

## Porenweite von Ultrafiltern.

Von *H. Bechhold, M. Schlesinger und K. Silbereisen*

unter Mitarbeit von *L. Maier und W. Nürnberger.*

(Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 30. Januar 1931.)

### Einleitung.

Erster Teil. Experimentelle Untersuchungen über die Porenmessung mit Flüssigkeitspaaren.

- I. Versuchseinrichtung.
  - a) Die verwendeten Filter . . . . . 173
  - b) Die Apparatur . . . . . 174
- II. Die Vorbehandlung (Trängung der Filter).
  - a) Grundsätzliche Fragen . . . . . 175
  - b) Ausführung der Trängung . . . . . 177
  - c) Hat die Trängung Einfluß auf die Porenweite? . . . . . 178
- III. Der Einfluß der Versuchsbedingungen auf das Meßergebnis.
  - a) Einfluß von Dauer und Art der Drucksteigerung . . . . . 180
  - b) Der Einfluß der „Unterlage“ . . . . . 182
  - c) Abhängigkeit der Meßergebnisse vom benutzten System . . . . . 184
  - d) Gleichzeitige Änderung mehrerer Versuchsbedingungen. — Umrechnung der Ergebnisse auf eine gemeinsame Bezugsmethode . . . . . 186

Zweiter Teil. Die Theorie der Meßmethode unter Berücksichtigung der Flüssigkeitsreibung. (Von M. Schlesinger.)

- a) Der Vorgang bei einer einzelnen Kapillare . . . . . 187
  - b) Diskussion der Filtermessung und experimentelle Illustration der Theorie . . . . . 191
- Anhang. Porenweite verschiedener Ultrafilter 193  
 Ergebnisse . . . . . 195  
 Zusammenfassung . . . . . 197

Zur Bestimmung der Porengröße von Filtern hat Bechhold<sup>1)</sup> zwei Methoden angegeben, die einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig sind. Es sind dies die Luftdurchblasmethode, auch Methode des „Blasendrucks“ genannt und die der „Durchflußgeschwindigkeit“. Erstere ermittelt die weitesten Poren eines Filters, indem der Druck gemessen wird, welcher erforderlich ist, um Luft durch die wassererfüllten Poren zu pressen. Die zweite Methode basiert auf dem Poiseuille'schen Gesetz und ermittelt aus der Durchflußzeit von Wasser bzw. dem Volumen des Filtrats in der Zeiteinheit die mittlere Porenweite.

<sup>1)</sup> Ztschr. phys. Chem. 60, 257 (1907); 64, 328 (1908).

Der Anwendbarkeit der Blasenmethode sind dadurch Schranken gesetzt, daß die hohe Oberflächenspannung Wasser/Luft = 73 dyn/cm bei engporigen Filtern verhältnismäßig hohe Drucke erfordert, bei denen dichte keramische Filter brechen und Ultrafilter mehr oder weniger deformiert werden und dadurch die Porenweite verändert wird.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war, eine Methode auszuarbeiten und zu prüfen, die es gestattet, bei verhältnismäßig kleinen Drucken den Meßbereich für Ultrafilter zu erweitern.

In ihrem Verlauf ergab sich die Notwendigkeit, die Grundlagen der Methode des Blasendrucks einer experimentellen und theoretischen Neuprüfung zu unterziehen, wodurch die Arbeit über den ursprünglichen Rahmen hinauswuchs.

Die Methode des Blasendrucks beruht auf der Anwendung der Cantor'schen Formel, die, wie später dargelegt wird, für Filtermessungen nur ein „Grenzgesetz“ darstellt. Sie lautet

$$d = \frac{4\sigma}{p}$$

wo  $d$  = Durchmesser der Pore,  $p$  = Druck und  $\sigma$  = Oberflächenspannung.

Man wird somit bei gleichem Druck um so engere Poren messen können, je kleiner die Oberflächenspannung der zur Trängung des Filters gewählten Flüssigkeit ist. Die Oberflächenspannung Wasser/Luft = 73 dyn/cm. Die geringste Oberflächenspannung unter den leicht zugänglichen Flüssigkeiten besitzt Äthyläther/Luft = 16,5. Die kleinste wassererfüllte Kapillare, durch die bei 1 Atm. Luft tritt, hat einen Durchmesser von rund  $2,9 \mu$  (kreisrunder Querschnitt vorausgesetzt). Sind die Poren mit Äthyläther erfüllt, so kann man somit bei einem Druck von 1 Atmosphäre noch Poren von  $0,655 \mu$  bestimmen. Das ist an sich wohl ein Vorteil. Für die Bestimmung der Porenweite von Ultrafiltern ist damit jedoch nicht viel erreicht, denn deren größte Poren haben einen weit kleineren Durchmesser; auch eignet sich Äthyläther nicht zur Trängung von Nitrozellulosefiltern.

Deshalb ging der eine von uns (Bechhold) dazu über, für die Messung der Porendurchmesser statt des Systems Luft/Flüssigkeit

Systeme flüssig/flüssig heranzuziehen. Es gibt Flüssigkeiten, die sich nicht miteinander mischen, die also eine Grenzfläche bilden, deren Grenzflächenspannung aber sehr niedrig ist. Als besonders geeignet erwies sich das System

#### Wasser/Isobutylalkohol.

Die Grenzflächenspannung Wasser/Isobutylalkohol ist von dem einen von uns (Silbereisen) für verschiedene Temperaturen bestimmt<sup>2)</sup> und ergab folgendes  $\sigma$  bei

3°	17°	22°	27°	32°	37°
1,61	1,78	1,85	1,86	1,84	1,80 $\sigma$ .

Gemäß der Cantor'schen Formel sollte daher dieses System bei gleichen Drucken die Messung ca. 40 mal engerer Poren gestatten, als das System Luft/Wasser.

Die neue Methode beruht also auf der Druckmessung beim Durchpressen von Wasser durch die mit Isobutylalkohol imprägnierte Ultrafiltermembran.

Doch haben wir noch zwei weitere Flüssigkeitspaare in die Untersuchung einbezogen.

#### Wasser/Normal-Butylalkohol.

In einer Arbeit von Stamm und Kraemer<sup>3)</sup> findet sich für Wasser/Normalbutylalkohol die überaus niedere Grenzflächenspannung von 0,4 dyn/cm. Ein solches System versprach die Erfassung noch ca. viermal kleinerer Poren, als Wasser/Isobutylalkohol. Die Messungen mit Wasser/Normalbutylalkohol an den gleichen Filtern unter Zugrundelegung des Wertes

$$\sigma = 0,4 \text{ dyn/cm}$$

zeigten jedoch Unstimmigkeiten gegenüber denen, die mit Wasser/Isobutylalkohol ausgeführt wurden. Auffallend war, daß für beide Messungen annähernd dieselben Drucke zum Durchpressen der wässrigen Phase benötigt wurden. Wir bestimmten daher von neuem die Grenzflächenspannung Normalbutylalkohol/Wasser nach der Steighöhenmethode in Kapillaren<sup>4)</sup> und fanden  $\sigma = 1,58$  bei 20°.

Daß es sich wirklich um reinen Normalbutylalkohol handelte, war durch Siedepunktskontrolle festgestellt worden. Unter Zugrundelegung dieses Wertes für die Grenzflächenspannung Wasser/Normalbutylalkohol ergab die Errechnung der Filterporen ähnliche Werte wie die Messungen

ausgeführt mit Isobutylalkohol/Wasser (vgl. Tabelle XII).

Normalbutylalkohol zeigte somit keine Vorzüge gegenüber Isobutylalkohol.

#### Glycerin/Isobutylalkohol.

Versuche, den Meßbereich auf noch engere Poren auszudehnen, führten zu der Verwendung des Flüssigkeitspaares Glycerin-Isobutylalkohol, dessen Grenzflächenspannung bei 1° nur 0,76, bei 5° 0,44, bei 13° nur 0,19 und bei 19° nur 0,04 dyn/cm ist [Silbereisen]<sup>4)</sup>. Theoretisch müßte man somit unter Verwendung dieses Flüssigkeitspaares noch 10—40 mal kleinere Poren-Durchmesser erfassen können d. h. Poren von einem Durchmesser  $< 1 \mu$ . Praktisch hat sich das System als unbrauchbar erwiesen, u. a. wegen der zu hohen Viskosität des Glycerins.

### Erster Teil: Experimentelle Untersuchungen über die Porenmessung mit Flüssigkeitspaaren.

#### I. Versuchseinrichtung.

##### a) Die verwendeten Filter.

Wir benutzten zu unseren Versuchen die folgenden Filterarten:

1. Bechhold-König'sche Ultrafiltertiegel und -schalen. Diese bestehen aus poröser Porzellanerde und erhalten an ihrer Innenfläche einen Überzug von Eisessigkollodium, der die Ultrafilterschicht darstellt<sup>5)</sup>. Der Überzug wird hergestellt mit einer Lösung von Kollodiumwolle in Eisessig und nachfolgender Koagulation in Wasser oder in Essigsäure/Wasser-Gemischen.

Zum Verständnis des nachstehenden seien folgende Ausdrücke erklärt.

Als Dichtfilter bezeichnen wir solche Filter, bei denen die Koagulation der Eisessig-Kollodiumlösung in Wasser erfolgte.

Als Lockerfilter bezeichnen wir solche, deren Koagulation in Essigsäure erzielt wird [vgl. Bechhold und Silbereisen<sup>6)</sup>]. — Koagulation des Eisessig-Kollodiums in 82proz. (Gewichtsprozent) Essigsäure gibt sehr poröse Filter; die Koagulation in 72proz. Essigsäure ergibt weniger poröse Filter und die in 62proz. erzeugten nähern sich bereits den Dichtfiltern. Man hat es demnach in der Hand, durch Veränderung der Konzentration der Eisessigkollodiumlösung

<sup>2)</sup> K. Silbereisen, Ztschr. phys. Chem. A. 143, 157 (1929).

<sup>3)</sup> Journ. phys. Chem. 30, 992.

<sup>4)</sup> Ztschr. phys. Chem. A. 143, 157 (1929).

<sup>5)</sup> Beschrieben von Bechhold und Gutlohn, Ztschr. angew. Chemie 1924, Heft 29, 494ff. — Diese Ultrafiltergeräte werden hergestellt von der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin, Wegelystr. 1.

<sup>6)</sup> Biochem. Ztschr. 199, 1ff. (1928).

sowieder Konzentration der Koagulationsflüssigkeit an Essigsäure jede erforderliche Porosität eines Filters zu erzielen.

Als stabilisierte Filter bezeichnen wir Filter, bei denen die Eisessigkollodiumlösung künstlich gealtert ist. Die Alterung geschieht durch 2 $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen bei 90—98° auf dem Wasserbade [vgl. Bechhold<sup>7)</sup> und Sierakowski].

Als denitrierte Filter werden solche Eisessigkollodiumfilter bezeichnet, die durch 1 bis 2stündiges Eintauchen in 2—4proz. frisch hergestellte Schwefelammonlösung denitriert waren. Durch die Denitrierung werden die Filterporen, wie später gezeigt wird, erweitert.

2. Membranfilter, Ultrafeinfilter und Zellfilter der Membranfiltergesellschaft G. m. b. H. in Göttingen. Die beiden ersten Arten bestehen aus Nitrozellulose; die Ultrafeinfilter sind viel engporiger als die Membranfilter; die Zellfilter sind denitriert und bestehen aus Zellulose.

3. Keramische Filter. Als solche dienen uns die Bechhold-König'schen Porzellanschalen und Tiegel, ausnahmsweise auch bakteriologische Filter.

#### b) Die Apparatur.

Für die Messungen wurde die in Fig. 1 dargestellte Apparatur konstruiert. Sie dient in

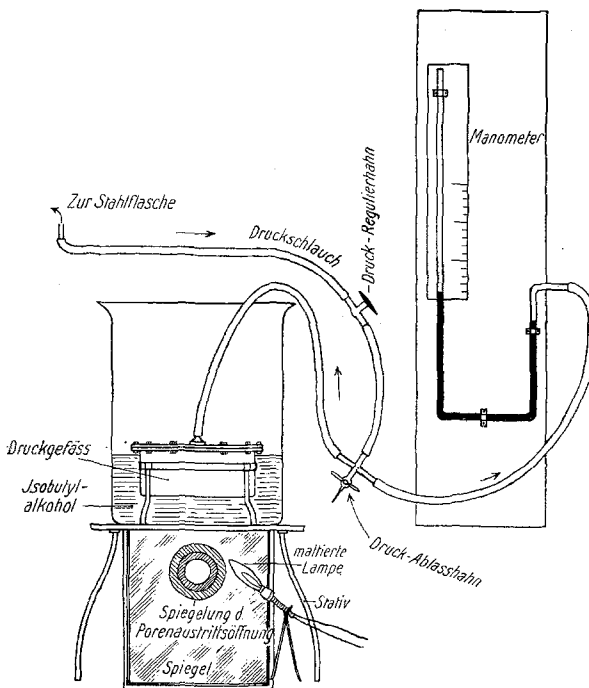


Fig. 1

erster Linie zur Bestimmung der Poren von Ultrafiltermembranen, welche auf Bechhold-König'schen Zylindertiegeln hergestellt sind, die also eine poröse Porzellanerdefläche als Unterlage besitzen. Sie können aber ebensogut für andere scheibenförmige Ultrafilter verwendet werden. Die Apparatur ist nach unseren Angaben angefertigt von Herrn Mechaniker Dietrich, Frankfurt a. Main.

Ein zylindrisches Messinggefäß mit aufschraubbarem Deckel (Fig. 1a) hat einen Boden mit kreisförmigem Ausschnitt von etwa 3 cm Durchmesser. In dieses Druckgefäß wird der Zylindertiegel mit der Ultrafiltermembran eingesetzt und durch den Deckel und zwischengelegte Gummidichtungen fest an den Boden angepreßt. Der Deckel des Druckapparates wird mit den Schrauben luftdicht abgeschlossen. Durch den Deckel führt eine Röhre, die mittels eines Dreiwegstücks einerseits an das offene Manometer angeschlossen wird, andererseits mit einer Druckluft-Stahlflasche in Verbindung steht (vgl. Fig. 1). Ein Druckregulierhahn an der Stahlflasche ermöglicht gleichmäßige Drucksteigerung. Der Druckapparat sitzt in einem mit Isobutylalkohol gefüllten Becherglase. Der Austritt der Wassertröpfchen aus der Membran bzw. der keramischen Unterlage wird durch einen Spiegel beobachtet. Eine mattierte Lampe sorgt für geeignete Beleuchtung der Austrittsstelle der Tröpfchen. Die Bildung der Wassertröpfchen verfolgt man mittels einer Lupe.

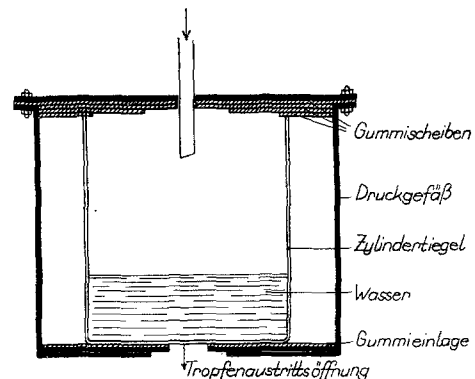


Fig. 1a

Zur Ausführung einer Messung wird zunächst der Tiegel mit der Ultrafiltermembran (beide mit Isobutylalkohol getränkt) mit Wasser gefüllt und in den Druckapparat gebracht. Derselbe wird nun luftdicht zugeschraubt und mit dem Schlauch, der zum Manometer und der Druckflasche führt, verbunden. Sodann wird er in das mit Isobutylalkohol gefüllte Becherglas gebracht,

<sup>7)</sup> Ztschr. f. Hygiene 106, 580 (1926).

und die Messung kann erfolgen. Luftblasen, die sich am Boden des Gefäßes in der Vertiefung des Ausschnittes angesammelt haben, entfernt man durch Wegsaugen mit einer gebogenen Glasröhre.

Das Manometer, an welchem der Druck abgelesen wird, ist eine etwa 200 cm hohe, U-förmig gebogene offene Glasröhre; sie ist oben trichterförmig erweitert zum Einfüllen des Quecksilbers.

Man gibt nun langsam durch Öffnen des Sperrhahnes Druck aus der Stahlflasche und beobachtet den Austritt der Wassertröpfchen am Boden des Tiegels; an einer Skala werden dann die Drucke abgelesen. Bei unseren Versuchen haben wir im allgemeinen zwei Druckwerte abgelesen. Jenen, bei welchem die erste Blase (Tröpfchen) bemerkt wurde und den, bei welchem der Durchtritt an so vielen Stellen auftrat, daß man diese einzeln nicht mehr beobachten konnte. Den letzteren Zustand nennen wir „allgemeine Durchlässigkeit“<sup>8)</sup>, womit natürlich nicht gemeint ist, daß schon sämtliche Poren oder auch nur ihr größter Teil sich am Durchtritt beteiligen.

Die Berechnung der Porengröße erfolgt unter Anwendung der Formel<sup>9)</sup>:

$$d = \frac{4\sigma}{p} = \frac{4\sigma}{9,81 \cdot 1,033 \cdot p \cdot 10^5}$$

Bei letzterer Formel ist  $d$  der Durchmesser in cm,  $\sigma$  die Grenzflächenspannung in dyn/cm (für Iso-

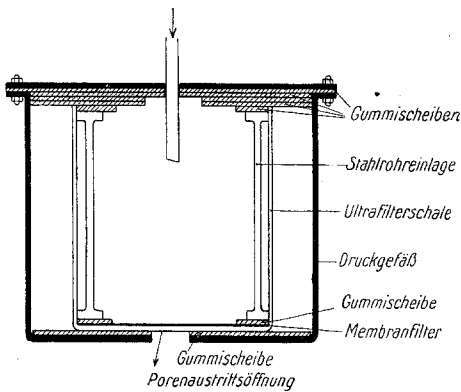


Fig. 1 b

butylalkohol/Wasser = 1,8) bei Zimmertemperatur und  $p$  der Druck in Atmosphären. Die gefundene Zahl ist mit einem der auf S. 186 angegebenen Korrekturfaktoren zu multiplizieren.

<sup>8)</sup> Nicht zu verwechseln mit dem mittleren Durchmesser sämtlicher Poren, der auf diese Weise nicht zu ermitteln ist.

<sup>9)</sup> Vgl. Bechhold und Schnurmann, Ztschr. phys. Chemie, A. 142, 1 ff. (1929).

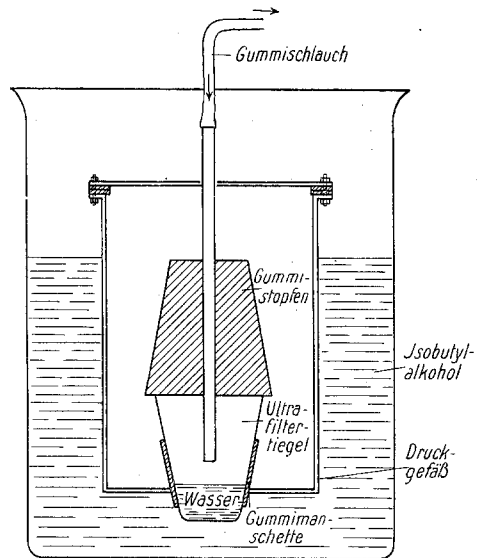


Fig. 1 c

Bei der Messung von anderen Ultrafilterscheiben oder von Membranfiltern oder dgl. läßt sich die beschriebene Anordnung ebenfalls verwenden, indem man eine Stahlrohr- oder Bronzerohreinlage in die Filterschale oder an Stelle des Porzellantiegels bringt (Fig. 1 b). Statt Zylindertiegel lassen sich auch die kleinen konischen Tiegel (Fig. 1 c) einsetzen.

## II. Die Vorbehandlung (Trängung) der Filter.

### a) Grundsätzliche Fragen.

Der maximale Druck in den Blasen, die durch eine Kapillare in eine Flüssigkeit getrieben werden, ist nur in zwei Grenzfällen gut definiert und

gleich  $\frac{4\sigma}{d}$ . Erstens, wenn die Kapillare einen all-

seitig scharfen Rand besitzt; in diesem Falle ist der Druck unabhängig davon, ob die Flüssigkeit die Kapillarwand benetzt oder nicht. Zweitens aber, wenn die Kapillare durch die Flüssigkeit vollkommen benetzt wird; dann ist der Druck völlig unabhängig von der Beschaffenheit des Randes. Da von einem allseitig scharfen Rand der Filterporen keine Rede sein kann, so ist die notwendige Vorbedingung jeder Filtermessung die vollkommene Benetzung der Porenwände durch die Flüssigkeit, in welche die zweite Phase durchgepreßt werden soll. Diese Bedingung, die Schwierigkeit der einwandfreien Feststellung ihrer Erfüllung, würde für die ganze Frage der Filtermessungen eine sehr gewichtige Schwierigkeit bedeuten, käme uns hier nicht eine wohlbekannte Erscheinung zu Hilfe: die Hysterese

der Benetzung. Wir wissen, daß im allgemeinen auch solche Flüssigkeiten, die gegenüber einer festen Wand einen endlichen Randwinkel besitzen, sich als vollkommen benetzend verhalten, wenn die Wand mit der Flüssigkeit vorher eine gewisse Zeit in Berührung war. Man erhält z. B. auch bei Flüssigkeiten, welche Glas nicht vollkommen benetzen, in Glaskapillaren dem vollen Betrag der Oberflächenspannung entsprechende Steighöhen, wenn nur die Kapillare vorher eine Zeit lang mit der Flüssigkeit erfüllt war. Für die Filtermessung aber ergibt sich hieraus die Arbeitsregel, daß die Filterporen vor der Messung mit jener Flüssigkeit erfüllt und genügende Zeit in Berührung gelassen werden müssen, gegen welche das Durchpressen der zweiten Phase erfolgen soll. Dies erreichen wir durch die „Tränkung“ des Filters.

Das oben Gesagte bezieht sich sowohl auf das Durchpressen von Luft, als auf das Arbeiten mit zwei flüssigen Phasen. Im letzteren Falle tritt aber noch die Vorfrage an uns heran, mit welcher Flüssigkeit wir das Filter tränken und welche wir hindurchpressen sollen. Ausschlaggebend für die Antwort sollte der Umstand sein, welche von beiden Flüssigkeiten das Filtermaterial „besser“ benetzt. Die einwandfreie Entscheidung dieser Frage ist allerdings nicht leicht. Direkte Versuche sprechen dafür, daß — insbesondere an Nitrozellulose — die alkoholische Phase die besser benetzende ist:

Trocknet man z. B. ein Eisessigkollodium- oder ein Membranfilter, das in Wasser aufbewahrt war, rasch mit einem Tuche oder Filterpapier ab und setzt einen Tropfen Wasser darauf, so bleibt dieser mit nicht sehr spitzem Randwinkel stehen, während ein Tropfen Isobutylalkohol (mit Wasser gesättigt) sich ausbreitet.

Ein weiterer Versuch war der folgende: Die Innenfläche eines Reagenzglases wurde mit einem Eisessigkollodiumüberzug versehen und in demselben Isobutylalkohol über Wasser geschichtet. Nun wurde ein ebenfalls mit Eisessigkollodium überzogener Glasstab eingetaucht und an die Wand gedrückt. In dem so entstandenen kapillaren Spalt stellte sich die Grenzfläche deutlich tiefer; der Alkohol war also in dem kapillaren Spalt vordrungen. Wurde der Versuch mit nicht überkleideten Glasgeräten wiederholt, so war die Richtung des Effektes entgegengesetzt.

Das Ergebnis dieser Tastversuche wird auch durch folgende Überlegung gestützt: Es war zu erwarten, daß die nahen Homologen eines Lösungsmittels der Nitrozellulose auch die größere

Benetzungsaffinität zu derselben besitzen dürften.

Hier müssen wir nun allerdings eine Beobachtung anführen, die das Gegenteil zu beweisen scheint:

Stellt man eine Schale mit einem „Dichtfilter“-Überzug, der mit Isobutylalkohol imprägniert ist, mit Wasser gefüllt über Nacht hin, so bemerkt man, daß sogar unter dem minimalen hydrostatischen Druck von wenigen Zentimetern, Wasser durch das Ultrafilter tritt.

Bei dem eingehenden Studium dieser Erscheinung zeigte sich, daß dieselbe nicht mit einer ungenügenden Tränkung des Filters erklärt werden konnte. In diesem Falle — wenn also der Durchtritt des Wassers nur durch Poren erfolgt, die trotz der Tränkung mit Wasser erfüllt geblieben waren — müßte das Filtrat frei von Isobutylalkoholtropfen sein. Wurde aber bei Ausführung des Versuchs dafür gesorgt, daß während seiner Dauer kein Isobutylalkohol verdampfen konnte (unter einer Glasglocke, die ein Gefäß mit Isobutylalkohol enthielt), so waren stets sowohl im Filtrat Isobutylalkoholtropfen zu finden, als sich auch im Filtrans eine Isobutylalkoholschicht angesammelt hatte. Für die beschriebene Erscheinung bleibt demnach kaum eine andere Erklärungsmöglichkeit, als die Annahme einer Verdrängung des Isobutylalkohols durch das Wasser (Schultze'sche Verdrängung) an der Porenwand, was mit einer besseren Benetzung des Filters durch Isobutylalkohol unvereinbar ist. Daß die gleichen Beobachtungen auch an keramischen Filtern (Porzellanschalen, Chamberland- und Berkefeldkerzen) gemacht wurden, nimmt weniger Wunder, da bei diesen die bessere Benetzung durch Wasser theoretischen Erwartungen oder anderweitigen Erfahrungen nicht widerspricht.

Wenn wir nun trotz der letzt beschriebenen Beobachtung in allen unseren Versuchen an sämtlichen Filterarten die alkoholische Phase als Tränkungsflüssigkeit wählten, so geschah dies nicht allein auf Grund der geschilderten, für die bessere Benetzbarkeit von Nitrozellulose durch Isobutylalkohol sprechenden Versuche und Überlegungen. Einerseits sprach die dadurch ermöglichte größere Einfachheit der Versuchseinrichtung dafür, die spezifisch schwerere Flüssigkeit zum Durchpressen zu wählen. Andererseits haben wir schon S. 175 darauf hingewiesen, daß wir jede Filtermessung, wo wir nicht volle Sicherheit für die vollkommene Benetzung des Filters durch die Tränkungsflüssigkeit haben (und diese Sicherheit haben wir, außer wenn wir etwa

Glasfilter mit dem System Wasser/Luft messen, eigentlich niemals) als die Ausnutzung einer Hysterese-Erscheinung, eines metastabilen Zustandes auffassen müssen. Es ist daher im allgemeinen die Vorbedingung jeder Messung, daß deren Bedingungen, insbesondere ihre Dauer, so gewählt sei, daß während derselben dieser metastabile Zustand noch unvermindert anhält. Daß dies bei einer gegebenen Meßart der Fall ist, muß stets empirisch durch die beliebige oftmalige, volle Reproduzierbarkeit ihrer Ergebnisse bewiesen werden. Nun lag zur Zeit, als die Beobachtung über den spontanen Durchtritt des Wassers gemacht wurde, schon eine große Reihe von Messungen vor, die mit dem System Wasser/Isobutylalkohol, und zwar unter Benutzung des Alkohols als Tränkungsflüssigkeit ausgeführt waren, und bezüglich ihrer sicheren Reproduzierbarkeit nichts zu wünschen übrig ließen. Wir hatten daher keinen Grund die schon vielfach bewährte Vorgangsweise wegen der genannten Beobachtung zu verlassen. Doch weist dieselbe nachdrücklich auf die begrenzte Beständigkeit des Zustandes hin, der die Vorbedingung unserer Messungen ist, und auf die Wichtigkeit der Regel

„genügend“ ausgiebig zu tränken und „genügend schnell“ zu messen.

b) Die Ausführung der Tränkung.

Alle Ultrafilter werden bekanntlich in Wasser aufbewahrt. — Wir haben also bei der Tränkung in erster Linie dafür Sorge zu tragen, daß das Wasser in sämtlichen Filterporen vollkommen durch die gewünschte Flüssigkeit (meist Isobutylalkohol) ersetzt wird. Das Flüssigkeitspaar Wasser/Isobutylalkohol muß vor seiner Verwendung gesättigt sein (Wasser gesättigt mit Isobutylalkohol; Isobutylalkohol gesättigt mit Wasser). Die Sättigung erfolgt am besten bei der Temperatur, bei der auch die Messung vorgenommen wird. In unserem Falle wurde bei Zimmertemperatur (20° C) gesättigt. Ein Scheidetrichter wurde zu gleichen Teilen mit beiden Flüssigkeiten gefüllt häufig und kräftig durchgeschüttelt. Nach etwa 48 Stunden wurden die beiden entmischten Phasen verwendet.

Zur Tränkung der Filter beschränken wir drei Wege:

1. Einlegen der Filter in Isobutylalkohol während 15 Stunden.

Tabelle I.

Art der Tränkung	Art des Filters	Drucke in cm Hg bei denen Wasserdurchtritt erfolgt
A. einständ. Durchsaugen von Isobutylalkohol; 15ständ. Stehenlassen u. abermals einständ. Durchsaugen . . . . .	5 proz. Dichtfilter	38 —60,8
B. 15ständ. Liegen in Isobutylalkohol ohne Durchsaugen . . . . .	5 proz. Dichtfilter, dasselbe Individuum wie A	30,4—60,8
a . . . . .	10 proz. Dichtfilter	45,6—76
b . . . . .	10 proz. Dichtfilter, dasselbe Individuum wie a	6,8—38
a . . . . .	5 proz. Dichtfilter + 1½ Proz. H <sub>2</sub> O zur Ausgangslösung	38 —68,4
b . . . . .	dasselbe Individuum wie a	4,6—30,4

a = vollkommene Durchtränkung wie bei A. b = unvollkommene Durchtränkung wie bei B.

Tabelle II. Vergleichsmessung desselben Dichtfilterindividuums mit und ohne Zwischentränkung.

Filter gemessen gegen Wasser/Isobutylalkohol.

Art der Tränkung	Art des Filters	Druck in cm Hg	Porenzahl
Zwischentränkung . . . . .	6 proz. Dichtfilter	53	ca. 2 Poren
1. Propylalkohol . . . . .		68	10 Poren
2. Isobutylalkohol . . . . .		106	30 Poren
		136,8	30 Poren
Tränkung nur mit Isobutylalkohol; einständiges Durchsaugen, 15ständiges Stehenlassen, einständiges Durchsaugen . . . . .	6 proz. Dichtfilter, dasselbe Individuum wie oben	74,5	ca. 6 Poren
		76	10 Poren
		83,6	sehr viele
		98,8	allg. Durchlässigk.

2. Kombination von 1. mit vor- und nachherigem einstündigen Durchsaugen von Isobutylalkohol mittels der Wasserstrahlpumpe.

3. Einführung eines „Zwischen-Tränkungsmittels“, einer Flüssigkeit, die sowohl mit Wasser, als mit Isobutylalkohol in jedem Verhältnis mischbar ist. Als solches erwies sich n-Propylalkohol als besonders geeignet. Die Filter wurden somit, zweimal nach 2. behandelt, zuerst mit Propylalkohol und dann nochmals mit Isobutylalkohol.

Tabelle I enthält die Zusammenstellung einiger Messungen, die jeweils an dem gleichen Filter einmal nach der Vorbehandlung nach 1. dann nach 2. gewonnen wurden. Bei dem nach 1. vorbehandelten Filtern erfolgt der Durchtritt bei weit niedrigeren Drücken; das einfache Einlegen in Isobutylalkohol ist daher zur Tränkung unzureichend.

In Tabelle II ist die vergleichende Messung desselben, einmal nach 2. dann nach 3. vorbehandelten Filters mitgeteilt. Es ist ersichtlich, daß sich bei beiden Behandlungsarten annähernd die gleichen Druckwerte ergeben. Der sicherste Weg zur völligen Durchtränkung des Filters bleibt also zwar die Verwendung eines Zwischen-Tränkungsmittels, doch ist auch das 15stündige Ein-

legen in Isobutylalkohol, kombiniert mit vor- und nachherigem einstündigen Durchsaugen völlig ausreichend. Diese Art der Tränkung haben wir auch bei allen unseren weiteren Versuchen verwendet.

c) Hat die Tränkung mit Isobutylalkohol und anderen Alkoholen Einfluß auf die Porenweite?

Zur Prüfung der Frage, ob der zur Tränkung der Membran verwandte Isobutylalkohol einen Einfluß auf die Membran ausübt, wurden Quellungsversuche an Eisessigkollodiumfiltern vorgenommen.

Die Versuchsanordnung war folgende: In eine Petrischale wurden Eisessigkollodiumlösungen in dünner Schicht eingegossen, mit Wasser koaguliert, die Membran abgezogen und gut ausgewaschen. Durch eine sehr feine Schere wurden aus den Membranen kleinste Löcher ausgeschnitten oder ausgestanzt und deren Größe mikroskopisch bestimmt. Daraufhin wurde auf das Filterloch Isobutylalkohol getropft und längere Zeit (48 Stunden) einwirken lassen. Das Filterloch wurde abermals ausgemessen. Nach abermaligem 48stündigen Auswaschen in Wasser wurde die Größe der Löcher wiederum bestimmt.

Tabelle IIIa.

Mikroskopische Messung eingeschnittener Löcher an Eisessigkollodiumfiltern, vor und nach Tränkung mit Isobutylalkohol und nach Wiederwässerung der Filter. 1 Teilstrich = 15  $\mu$ .

Art des Filters	Lochanzahl	vor der Tränkung	nach der Tränkung	nach Wiederwässerung
		mit Isobutylalkohol. Teilstriche	mit Isobutylalkohol (15 Stdn.) Teilstriche	(48 Std.) Teilstriche
3 proz. Dichtfilter . . . . .	1	40	33	32
8 proz. stabil. Dichtfilter . . . . .	1	50	35	36
	3	10, 18, 25	geschlossen, 14, 20	13, 21
10 proz. Dichtfilter . . . . .	1	35	27	27
	3	19, 16, 17	16, 13, 16	17, 12, 16
10 proz. Dichtfilter, denitriert . . . . .	1	19	16	15
	2	13, 22	12, 21	14, 23
10 proz. Dichtfilter . . . . .	1	45	38	37
10 proz. Dichtfilter, denitriert . . . . .	1	40	29	29

Es zeigte sich, daß infolge Quellung der Membran durch Isobutylalkohol die Löcher der verschiedenen Filtertypen um rund 20 Proz. enger wurden. Die denitrierten Filter zeigten meist eine weit geringere Quellung, als die nitrierten (siehe Tab. IIIa). Noch auffallender ist der Unterschied bei den denitrierten Zellfiltern gegenüber nitrierten Membranfiltern (s. Tabelle IV).

Eine Entquellung bei Wiederwässerung trat jedoch nicht ein. Der Quellungseffekt ist somit irreversibel.

Eine andere Versuchsanordnung war folgende: In eine wie vorher hergestellte 10proz. Eisessigkollodiummembran wurde ein Loch gestanzt, das mikroskopisch ausgemessen wurde, dann wurde das ganze Filter nach der Tränkung bis zu 48 Stunden in Isobutylalkohol, Normalbutylalkohol und Propylalkohol gelegt, gemessen und dann wieder gewässert. Der Unterschied gegenüber der vorigen Versuchsanordnung ist folgender: Tropft man den Alkohol nur auf das Loch, so kann das Filter-

material nicht ausweichen, die Wirkung der Quellung wird somit stärker in Erscheinung treten als bei dieser zweiten Versuchsanordnung, die den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Die Ergebnisse dieser Methode zeigt Tabelle IIIb.

Tabelle IIIb.

	Versuch I mm	Versuch II mm
<b>Isobutylalkohol</b>		
Loch vor der Quellung . . .	0,53	0,66
nach 24 Std. in Isobutylalkohol	0,51	0,64
nach 48 Std. in Isobutylalkohol	0,51	0,64
nach 24 Std. Wasser . . . . .	0,51	0,64
nach 48 Std. Wasser . . . . .	0,51	0,64
<b>Normalbutylalkohol</b>		
Loch vor der Quellung . . .	0,55	0,45
nach 24 Std. in Isobutylalkohol	0,51	0,42
nach 48 Std. in Isobutylalkohol	0,51	0,42
nach 24 Std. Wasser . . . . .	0,51	0,42
nach 48 Std. Wasser . . . . .	0,51	0,42
<b>Propylalkohol</b>		
Loch vor der Quellung . . .	0,45	0,60
nach 24 Std. in Propylalkohol .	0,40	0,54
nach 48 Std. in Propylalkohol .	0,40	0,54
nach 24 Std. Wasser . . . . .	0,40	0,54
nach 48 Std. Wasser . . . . .	0,40	0,54

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß in Isobutylalkohol die Poren der Eisessigkollodiumfilter je nach der Versuchsanordnung auf 70 bis 96 Proz. des ursprünglichen Porendurchmessers schrumpfen. Für Normalbutylalkohol und Propylalkohol ergeben sich ähnliche Werte.

Nach der an zweiter Stelle beschriebenen Methode ausgeführte Versuche an Membran- und Zellafiltern (s. Tab. IV) ergaben im wesentlichen das gleiche<sup>10)</sup>.

Tabelle IV.

Mikroskopische Messungeingeschnittener Löcher an Membran- und Zellafiltern.

Art des Filters	Lochgröße vor Tränkung mit Isobutyl- alkohol	Lochgröße nach Tränkung mit Isobutyl- alkohol (15 Std.)	Nach Wieder- wässerung (48 Std.)
	Teilstriche	Teilstriche	Teilstriche
Membranfilter	38	13	13
Membranfilter	38	24	25
Zellafilter	12	11	11
Zellafilter	39	37	37

<sup>10)</sup> In einzelnen Fällen zeigte es sich, daß „Ultrafeinfilter“ in Isobutylalkohol sich stark deformierten, während andere Ultrafeinfilter der gleichen Sendung sich ganz normal verhielten. Wie die „Membranfilter G. m. b. H.“ mitteilt, sind beide Sorten aus dem

Sofern man also die an ausgeschnittenen Löchern gemachten Erfahrungen auf die Filterporen übertragen darf, läßt sich der Einfluß der Tränkung auf die Porenweite folgendermaßen darstellen: Bei Zellafiltern ist die Tränkung ohne Einfluß; bei Nitrozellulosefiltern (Eisessigkollodium- und Membranfiltern) hingegen verringert sie die Porengröße merkbar. Da aber die Änderung irreversibel ist, werden die am getränkten Filter erhaltenen Meßergebnisse durch das Zurückbringen des Filters in Wasser nicht geändert.

### III. Der Einfluß der Versuchsbedingungen auf das Meßergebnis.

Wäre der Druck, den wir an unserem Apparat bei beginnendem Durchtritt der Blasen oder Tröpfchen ablesen, tatsächlich identisch mit dem maximalen Drucke, der bei Bildung dieser Blasen und Tröpfchen in denselben auftritt, so ließe sich aus dem abgelesenen Druckwert der Durchmesser unserer Filterporen — als Kreiskapillaren gedacht — nach der Formel  $\frac{4\sigma}{p}$  unmittelbar berechnen. Der so berechnete Wert wäre dann unabhängig von den Bedingungen des Versuchs: vom benutzten System, von der Art der Drucksteigerung usw. Sehr zahlreiche Versuche zeigten uns nun, daß im Gegensatz zu dieser Forderung im allgemeinen jede Abänderung der Ausführungsbedingungen der Messung deren Ergebnis ändert. Andererseits zeigte sich aber auch, daß diese Abhängigkeit eine durchaus gesetzmäßige war und daß durch eine gegebene Änderung der Versuchsbedingungen, nicht nur an demselben Filter, immer wieder die gleiche Änderung des Ergebnisses reproduziert werden konnte, sondern auch die Messungsergebnisse an anderen Filtern, und zwar ziemlich weitgehend unabhängig von der Porenweite, in gleicher Richtung und im gleichen Verhältnis geändert wurden. Wir gelangten daher zu einer Reihe empirischer Umrechnungsfaktoren, mit deren Hilfe wir auf Grund einer einzigen Messung angeben konnten, welches Ergebnis alle übrigen von uns studierten Meßarten bei demselben Filter geben würden.

Die Ursache all dieser Befunde liegt nun offenbar in dem Umstande, daß — infolge der durch den Reibungswiderstand bewirkten Ver-

gleichenen Ausgangsmaterial und in gleicher Weise hergestellt. Die Verschiedenheit der Eigenschaften läßt sich nicht erklären.



zögerung<sup>11)</sup> — in dem Augenblick, da an der beobachteten Fläche die ersten wahrnehmbaren Tropfen auftreten, in unserem Apparat der zum Durchtritt eben ausreichende Druck (der maximale Blasendruck) schon überschritten ist. Wir messen mit unserem Apparat also nicht die maximalen Blasendrucke, wohl aber Drucke, die mit denselben in gesetzmäßiger Weise zusammenhängen. — Im zweiten Teile dieser Arbeit sollen diese Zusammenhänge einer theoretischen Erörterung unterzogen und so weit als möglich quantitativ formuliert werden. Hier aber wollen wir auf Grund unseres Versuchsmaterials eine rein empirische Darstellung geben zunächst dessen, wie die Änderung jeweils einer einzigen Versuchsbedingung bei Konstanthaltung der übrigen das Meßergebnis an dem gleichen Filter beeinflusst, und dann zeigen, wie sich durch Vereinigung der gewonnenen Erfahrungen die Umrechnung aller Ergebnisse auf eine als gemeinsames Bezugssystem gewählte Meßart bewerkstelligen läßt.

#### a) Einfluß von Dauer und Art der Drucksteigerung.

Seite 177 haben wir die Gründe dargelegt, die uns verbieten die Dauer unserer Messungen über eine gewisse Zeit hinaus auszudehnen. Innerhalb dieser Grenze — die mit 1—2 Stunden nach unseren Erfahrungen eher zu eng angegeben ist — steht es uns aber frei die Versuchsdauer durch die verschieden schnelle Änderung des Druckes beliebig zu variieren. Im folgenden soll der Einfluß derartiger Änderungen auf das Meßergebnis betrachtet werden.

In Tabelle V sind einige Versuche zusammengestellt, in welchen ein Druck von gewisser Höhe plötzlich auf das Filter gesetzt und dann längere Zeit konstant gehalten wurde. Sie führt unmittelbar vor Augen, daß zwischen dem Erreichen des zum Durchtritt ausreichenden Druckes und dem Durchtritt selbst stets eine gewisse Zeitspanne liegt, daß wir also bei unseren Messungen — wo im allgemeinen der Druck während dieser Zeit weiter gesteigert wird — immer zu hohe Drucke finden müssen, und zwar um so mehr, je schneller die Drucksteigerung ist.

Was nun die Arten der Drucksteigerung selbst anbelangt, die wir bei unseren Messungen

systematisch angewendet haben, so beschränkten wir uns hierin auf zwei Vorgangsweisen: die erste, welche wir die „Schnellmethode“ nennen, besteht in einer kontinuierlichen Steigerung des Druckes, um ca. 20 cm Hg in der Minute; bei der anderen, der „Stufenmethode“ wurde der Druck stufenweise gesteigert und jede Stufe eine gewisse Zeit konstant gehalten. Die durchschnittliche Drucksteigerung war bei der Stufenmethode 5—10 mal langsamer als bei der Schnellmethode.

Tabelle V.

Einfluß der Einwirkungsdauer eines konstanten Druckes auf den Durchtritt von Wasser durch die mit Isobutylalkohol getränkte Ultrafiltermembran.

Art des Filters	Atm. Druck (konstant)	Dauer des Druckes in Min.	Zahl der Poren, durch welche Wasser tritt
3proz. Dichtfilter . .	0,04	0—3	0
	0,04	3	ca. 30
	0,04	15	
6proz. Dichtfilter . .	0,04	0—30	0
	0,04	30	ca. 15
	0,04	45	ca. 35
	0,04	55	ca. 50
	0,04	90	ca. 100
6proz. Dichtfilter, dasselbe wie oben	0,08	0—2	0
	0,08	2	sehr viele
	0,08	15	
10proz. Dichtfilter . .	0,04	0—50	0
	0,04	50	ca. 15
	0,04	80	ca. 40
	0,04	120	sehr viele
	0,04	140	
10proz. Dichtfilter, dasselbe wie oben	0,02	0—180	0
	0,02	180	ca. 10
	0,02	240	

Einem Vergleich der beiden Methoden bei Verwendung des Systems Wasser/Isobutylalkohol dient Tabelle VI. Selbstverständlich wurden die vergleichenden Messungen stets am gleichen Filter, in beiden Fällen mit oder ohne Unterlage ausgeführt.

Wir sehen aus der Tab. VI, daß man bei der Stufenmessung übereinstimmende Drucke erhält, die rund 1,2—1,3 mal kleiner sind, als die bei kontinuierlicher Drucksteigerung gefundenen. Daß es sich wirklich um die Meßart handelt, und daß nicht etwa eine Veränderung der Poren infolge der längeren Druckeinwirkung erfolgt, wurde in der Weise geprüft, daß ver-

<sup>11)</sup> Auf die Wichtigkeit dieses Umstandes wurde unsere Aufmerksamkeit durch zahlenmäßige Ausrechnungen von Dr. Erbe gelenkt, die den Durchtritt von Flüssigkeiten durch einzelne Kapillaren von den für Filterporen in Frage kommenden Dimensionen betrafen.

Tabelle VI

Art des Filters	Schnellmessung		1. Stufenmessung			2. Stufenmessung			3. Stufenmessung			
	Gesamteinwirkungszeit in Min.	Durchtrittsbeginn Druck in cm/Hg	Steigerung	Gesamteinwirkungszeit in Min.	Durchtrittsbeginn Druck in cm/Hg	Steigerung	Gesamteinwirkungszeit in Min.	Durchtrittsbeginn Druck in cm/Hg	Steigerung	Gesamteinwirkungszeit in Min.	Durchtrittsbeginn Druck in cm/Hg	Stufenmessung Schnellmessung
Ultrafeinfilter geicht 4', mit Unterlage gemessen	6	1. 69,9-95,7 2. 65,4-101,1	Je 10 cm/Hg bei 3 Minuten Belastung	17	57,8	Je 10 cm/Hg bei 10 Minuten Belastung	53	57	—	—	—	1,2
Membranfilter geicht 0,5 $\mu$ , ohne Unterlage gemessen	ca. 1 1/2	1. 16-17,9 2. 15,5-16,5	Je 5 cm/Hg bei 3 Minuten Belastung	6	12,5	Je 5 cm/Hg bei 10 Minuten Belastung	11	12,55	nur bei 10 cm/Hg, 90 Minuten Belastung	91	12,55	1,3
Membranfilter geicht 0,8 $\mu$ , ohne Unterlage gemessen	1/2	1. 5,17-7 2. 5,5-6,3	Je 1 cm/Hg bei 3 Minuten Belastung	15	4,6	Je 1 cm/Hg bei 10 Minuten Belastung	51	4,3	—	—	—	1,2
Membranfilter grob, ohne Unterlage gemessen	1/2	1. 3-3,2 2. 3,12-3,19	Je 1/2 cm/Hg bei 3 Minuten Belastung	13	2,51	Je 1/2 cm/Hg bei 10 Minuten Belastung	42	2,3	Je 1/2 cm/Hg bei 15 Minuten Belastung	63	2,3	1,3

Die 4 Messungen der Tabelle III sind nur 4 Beispiele aus insgesamt 14 Messungen innerhalb des Druckgebietes von 0-2 Atm. Sämtliche Messungen weisen denselben Gang auf, weshalb wir auf vollständige Wiedergabe hier verzichten. Der Mittelwert aller Faktoren dieser 14 Messungen beträgt 1,3.

Tabelle VII

Art des Filters	Schnellmessung		1. Stufenmessung		2. Stufenmessung	
	Gesamteinwirkungszeit in Min.	Durchtrittsbeginn Druck in cm/Hg	Steigerung	Gesamteinwirkungszeit in Min.	Durchtrittsbeginn Druck in cm/Hg	Steigerung
Zellafilter mit Einlage, ohne Unterlage gemessen	1/2	1. 6,8 2. 6,8	Je 1 1/2 cm/Hg bei 3 Min. Belastung	14	6,8	Je 1 1/2 cm/Hg bei 6 Min. Belastung
Zellafilter grob, ohne Unterlage gemessen	1/2	1. 5,3 2. 5,35	Je 1 cm/Hg bei 3 Min. Belastung	16	5,3	—
Zellafilter mit Einlage, mit Unterlage gemessen	1/2	1. 5,3 2. 5,4	Je 1 cm/Hg bei 3 Min. Belastung	15	5,3	—
Zellafilter mit Einlage, ohne Unterlage gemessen	1/2	1. 50,2 2. 49,4	Je 10 cm/Hg bei 3 Min. Belastung	14	47,9	—

schiedene Filter nach der Stufenmessung wieder bei kontinuierlicher Drucksteigerung gemessen wurden. Es ergaben sich dieselben Werte wie sie vorher durch kontinuierliche Drucksteigerung gefunden waren.

Besonders bemerkenswert ist der Umstand, daß das Verhältnis der mittels Schnell- und Stufenmessung erhaltenen Drucke von der absoluten Höhe des Druckes, also von der Porenweite selbst unabhängig ist.

Tabelle VII gibt den Vergleich von Schnell- und Stufenmessung für das System Luft/Isobutylalkohol wieder. Sie zeigt, daß bei diesem System die Variierung der Drucksteigerung ohne merklichen Einfluß auf das Ergebnis ist.

#### b) Der Einfluß der Unterlage.

Um festzustellen, welchen Einfluß die keramische Unterlage auf das Meßergebnis ausübt, bestimmten wir die Drucke an Membran- und Zellafiltern vergleichend mit und ohne keramische Unterlage. Dabei bedienten wir uns der gleichen Methodik und Apparatur mit der Abänderung, daß das Filter direkt (ohne Porzellantiegel) auf dem Gummiring am Boden des Druckapparates aufgelegt, ein Gummiring darübergelegt und auf diesen der Einsatzring aufgesetzt wurde (s. Fig. 1b). Im übrigen wurde in der üblichen Weise verfahren. Dies läßt sich nur bei nicht zu dichten Filtern durchführen, da für die dichteren Filter zu hohe Drucke erforderlich sind, durch die sich das Filter ausbuchtet und schließlich reißt. Ein Vorteil der Messung ohne Unterlage liegt in der leichteren und genaueren Beobachtungsmöglichkeit des Flüssigkeitsdurchtritts durch die Membran. Bei Beobachtung der Tröpfchenbildung an der keramischen Unterlage ist eine gewisse Übung zur Erfassung des Momentes erforderlich, bei dem das erste

Tröpfchen erscheint, da sich ein einzelner kleiner Tropfen nur wenig von der hellen Unterlage abhebt. Wird hingegen die Ultrafiltermembran unmittelbar im kreisrunden Ausschnitt beleuchtet, so erscheint sie vor dem Durchtritt der durchzupressenden Flüssigkeit matt-opaleszent. Im Moment, da die Flüssigkeit in die Membran eindringt, verändert sich diese Stelle in milchig-weiß, bis schließlich die ganze Fläche undurchscheinend weiß wird.

Auf Grund unserer zahlreichen Messungen können wir sagen, daß alle Filter bei einem Durchmesser der belasteten Scheibe von 35 mm eine Druckbelastung von 0,2 Atm. aushalten, ohne zu reißen. Doch ließen sich viele Filter noch bis zu einer Druckbelastung von 0,26 Atm. messen, ein Filter hielt sogar den Druck von 0,38 Atm. aus.

Ein und dasselbe Filterindividuum, einmal „mit Unterlage“, das andere Mal „ohne Unterlage“ gemessen, zeigt verschiedene Werte, und zwar ist für die „Ohne-Unterlage“-Messung ein geringerer Druck erforderlich um Wasserdurchtritt zu erzielen. Da jedes Filter bei der Messung ohne Unterlage sich etwas wölbt, so lag die Vermutung nahe, daß durch diesen Vorgang eine Veränderung seiner Struktur durch Dehnung hervorgerufen werde. Versuche ergaben aber, daß dies nicht der Fall ist.

Je ein und dasselbe Filterindividuum wurde zuerst in der üblichen Weise auf dem Porzellantiegel also „mit Unterlage“, dann „ohne Unterlage“ und nachher wieder „mit Unterlage“ gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VIII zusammengestellt und zeigen, daß in der zweiten Messung mit Unterlage bei den dichteren Filtern der ursprüngliche Wert wieder erhalten wird, was nicht der Fall sein könnte, wenn eine Dehnung bei der Messung ohne Unterlage eingetreten wäre. Bei den weiteren Filtern war eine gewisse Dichtung festzustellen.

Tabelle VIII.

Bezeichnung	1. Messung mit Unterlage Druck in cm Hg	2. Messung ohne Unterlage Druck in cm Hg	3. Messung mit Unterlage Druck in cm Hg
1. Membranfilter fein . . . .	15,3—16,5	9,9—11,7	14,3—16,3
2. Membranfilter mittel . . . .	15,3—18,8	6,8— 8,7	16,5—18,5
3. Membranfilter mittel . . . .	17,1—19,8	8,1— 9,8	18,7—21,8
4. Membranfilter grob . . . .	7,6—11,2	3,1— 5	13,7—16,5

Um die zahlenmäßige Beziehung der „Mit-Unterlage“- zur „Ohne-Unterlage“-Messung festzustellen, wurde eine größere Reihe von Messungen ausgeführt, deren Ergebnis in den Tabellen IX a und IX b zusammengestellt sind.

Die beiden Tabellen zeigen, daß wir bei der „Ohne-Unterlage“-Messung ca. halb so hohe Drucke für den Wasserdurchtritt benötigen wie bei der Messung mit Unterlage. — Dafür liegen mehrere Gründe vor: Der Austritt der Flüssigkeit

wird durch das Milchig-Werden der Membran früher erkannt, als im anderen Falle, wo sich erst verhältnismäßig größere Tröpfchen bilden müssen, um sichtbar zu werden. —

Ferner erfolgt bei der „Ohne-Unterlage-Messung“ der Austritt direkt nach dem Passieren der Membran, während im anderen Falle noch die keramischen Filterkanäle gefüllt werden müssen.

Tabelle IXa.

Vergleichsmessung: Mit und ohne Unterlage. Schnellmeßmethode Wasser/Isobutylalkohol (mit Isobutylalkohol getränkt, H<sub>2</sub>O durchgedrückt).

Bezeichnung	Mit Unterlage Druck in cm Hg	Ohne Unterlage Druck in cm Hg	Faktor Druck ohne Unterlage Druck mit Unterlage (für die niedr. Drucke)
Membranfilter geeicht 0,3 (5 Filterindividuen) . . . . .	41 —60	15,3—31,8	2,6
Zellfilter feinst mit Einlage . . . . .	24,1—37,2	10,7—12	2,3
Membranfilter geeicht 1—2 . . . . .	22 —27	10,4—11,3	2,1
Membranfilter fein . . . . .	15,3—16,5	9,9—11,7	1,5
Membranfilter geeicht 0,8 . . . . .	18 —22	9,8—10,1	1,8
Membranfilter fein . . . . .	17,3—19,9	8,2— 9,7	2,1
Membranfilter mittel . . . . .	17,1—19,8	8,1— 9,8	2,1
Membranfilter geeicht 0,3 . . . . .	16,5—17,3	7,8— 9	2,1
Membranfilter mittel (4 Filter- individuen) . . . . .	14,4—19,7	6,2— 8,7	2,2
Membranfilter geeicht 3 . . . . .	11 —14,5	5,2— 5,8	2,1
Zellfilter grob . . . . .	9,2—11,2	4 — ?	2,3
Membranfilter geeicht 3 . . . . .	7,7— 8,4	3,7— 5	2,1
Membranfilter grob . . . . .	7,6—11,2	3,1— 5	2,5

Mittelwert = 2,14

Tabelle IXb.

Vergleichsmessung: Mit und ohne Unterlage. Stufenmessung Wasser/Isobutylalkohol (mit Isobutylalkohol getränkt, H<sub>2</sub>O durchgedrückt).

Bezeichnung	Mit Unterlage Druck in cm Hg	Ohne Unterlage Druck in cm Hg	Faktor Druck ohne Unterlage Druck mit Unterlage (für die niedr. Drucke)
Membranfilter geeicht 0,5 μ . . . . .	28 —31,8	16 —?	1,75
Membranfilter geeicht 0,5 μ . . . . .	29 —32	16,5—17,1	1,75
Membranfilter geeicht 0,3 μ . . . . .	25 —28	13,7—14,3	1,82
Membranfilter mittel . . . . .	11 —13	6,3— 6,6	1,74
Membranfilter geeicht 0,3 μ . . . . .	24 —26	12,8—13,4	1,87
Membranfilter geeicht 0,5 μ . . . . .	21,5—23	11,5—12,5	1,87

Mittelwert = 1,80

Tabelle X. Luft/Isobutylalkohol mit und ohne Unterlage.

Bezeichnung	Messung mit Unterlage Druck in cm Hg	Messung ohne Unterlage Druck in cm Hg	Faktor Druck ohne Unterlage Druck mit Unterlage (für die niedr. Drucke)
Membranfilter geeicht 0,8 μ . . . . .	115—125	51 —?	2,2
Membranfilter geeicht 1 μ . . . . .	78— 90	31 —50	2,5
Membranfilter mittel . . . . .	56— 72	23 —30	2,4
Membranfilter geeicht 3 μ . . . . .	48— 56	21,5—36	2,2
Membranfilter geeicht 3 μ . . . . .	48— 62	20 —?	2,4

Mittelwert = 2,34

Tabelle X zeigt den Einfluß der Unterlage bei Benutzung des Systems Luft/Isobutylalkohol. Wegen der hohen Drucke, die zum Durchpressen

von Luft erforderlich sind, konnten nur ganz weitporige Filter verwandt werden ( $\sigma$  Isobutylalkohol/Luft = 23).

c) Abhängigkeit der Meßergebnisse vom benutzten System.

Im folgenden geben wir eine Darstellung unserer vergleichenden Messungen, die wir jeweils am gleichen Filter unter Benutzung je zweier Phasenpaare ausgeführt haben. Die erhaltenen Druckwerte können hierbei natürlich nicht, wie in den früheren Fällen, unmittelbar verglichen werden, sondern — entsprechend der Cantor'schen Formel — erst nach Division mit den zugehörigen Grenzflächenspannungen. Die in unseren folgenden Tabellen angegebenen Verhältniszahlen (die Faktoren  $k$ ) sind auf diese Weise gewonnen.

Tabellen XIa und b zeigen nun Vergleichsmessungen von Membranfiltern mit den Systemen Wasser/Isobutylalkohol und Luft/Isobutylalkohol. Tabelle XIa ist gemessen nach der Schnellmeßmethode, Tabelle XIb durch Stufenmessung.

Selbstverständlich wurden die Messungen unter gleichen Verhältnissen ausgeführt, d. h. ein und dasselbe Filter wurde entweder beide Male mit oder beide Male ohne Unterlage gemessen.

Bei Berechnung des größten Porendurchmessers nach der Cantor'schen Formel würden wir demgemäß im Mittel bei Benutzung des Sy-

Tabelle XIa.

Die mit \* bezeichneten Werte sind Messungen ohne Unterlage, alle übrigen sind mit Unterlage ausgeführt.

Vergleichsmessung Wasser/Isobutylalkohol und Luft/Isobutylalkohol. Schnellmeßmethode (mit Isobutylalkohol getränkt und Wasser bzw. Luft durchgedrückt).

Bezeichnung	Meßsystem Wasser/Isobutyl- alkohol Druck in cm Hg	Meßsystem Luft/Isobutyl- alkohol Druck in cm Hg	k für die niedrigsten Drucke	k für die höchsten Drucke
Membranfilter geeicht 0,3 $\mu$ . . .	29 —31,8	100 —115	3,7	3,5]
Membranfilter geeicht 0,3 $\mu$ . . .	22,2—23,7	70 —80	4	3,8]
Membranfilter geeicht 0,3 $\mu$ . . .	20 —22	61 —72	4,1	4
Membranfilter geeicht 0,8 $\mu$ . . .	18 —22	115 —125	2	2,2
Membranfilter geeicht 0,3 $\mu$ . . .	15,3—16	74 —80	3,9	2,3
Membranfilter . . . . .	15,2—18,9	45 —52	4,3	4,6
Membranfilter mittel . . . . .	15 —19,3	56 —72	3,4	3,3
Membranfilter mittel . . . . .	14,4—21	42 —55	4,4	4,6
Membranfilter geeicht 3 $\mu$ . . . .	11 —14,5	48 —62	2,9	2,9
Membranfilter feinst . . . . .	10,7—13,7	22,7—23	5,8	6
Membranfilter geeicht 0,8 $\mu$ . . .	9,8—10,1*	51 —?*	2,6	—
Membranfilter mittel . . . . .	7,8— 9	28 —50	3,5	2,3
Membranfilter geeicht 3 $\mu$ . . . .	7,7— 8,4	48 —56	2	1,9
Membranfilter mittel . . . . .	6,9— 8,4*	23 —30*	3,8	3,5
Membranfilter geeicht 3 $\mu$ . . . .	5,2— 5,8*	20 —?*	3,3	—
Membranfilter geeicht 0,5 $\mu$ . . .	5,2— 6,3*	22,2—?*	3	—
Membranfilter mit Einlage . . . .	5,2— 7	18,4—37,5	3,6	2,3
Membranfilter . . . . .	4,9— 6,9	37,2—45	1,7	1,9
Membranfilter geeicht 3 $\mu$ . . . .	3,7— 5	21,5—36	2,2	1,7
		Mittelwert	3,4	2,6

Tabelle XIb.

Vergleichsmessung: Wasser/Isobutylalkohol und Luft/Isobutylalkohol. Stufenmessung (mit Isobutylalkohol getränkt und Wasser bzw. Luft durchgedrückt).

Bezeichnung	Unter- lage	H <sub>2</sub> O/Isobutylalkohol Drucke in cm Hg	Luft/Isobutylalkohol Drucke in cm Hg	k für die niedrigsten Drucke
Membranfilter geeicht 0,3 $\mu$ . . .	mit	15,3—17	61—72	3,18
Membranfilter mittel . . . . .	mit	11,5—13,7	56—72	2,6
Membranfilter geeicht 0,5 $\mu$ . . .	mit	28	115—125	3,14
Membranfilter geeicht 0,5 $\mu$ . . .	ohne	16,5—17,1	73—80	2,87
Membranfilter geeicht 0,5 $\mu$ . . .	ohne	16 —?	68—?	2,98
			Mittelwert	2,95 = 3

stems Luft/Isobutylalkohol 3,4 mal (Schnellmethode) bzw. 3,0mal (Stufenmethode) höhere Werte erhalten, als mit dem System Wasser/Isobutylalkohol. Die Unterlage hat auf dieses Verhältnis keinen wesentlichen Einfluß. Berechnen wir den Mittelwert der Verhältniszahlen für die mit bzw. ohne Unterlage vorgenommenen vergleichenden Messungen getrennt, so ergibt sich bei der Schnellmethode 3,4 bzw. 3,2, und bei der Stufenmethode 3,0 für beide Fälle. Auffallend ist wieder das Fehlen eines Ganges der Verhältniszahlen mit der Dichtigkeit des Filters.

Der Mittelwert der für die „allgemeine Durchlässigkeit“ berechneten Zahlen (2,6) weicht auch nur wenig von der obigen ab. Derselbe hat natürlich wegen der unzulänglichen Definition der „allgemeinen Durchlässigkeit“ geringere Bedeutung.

Zur vergleichenden Messung mit zwei Flüssigkeitspaaren zogen wir als neues System, das Paar Wasser/Normalbutylalkohol heran. Bei diesem ergaben sich entsprechend seiner wenig verschiedenen Grenzflächenspannung (siehe S. 173) auch ähnliche Druckwerte, wie bei dem System Wasser/Isobutylalkohol. — Die Ergebnisse zeigt Tabelle XII.

Tabelle XII.

Bezeichnung	Unterlage	Meßsystem Isobutylalkohol/Wasser Drucke in cm Hg	Meßsystem Normalbutylalkoh./Wasser Drucke in cm Hg
Membranfilter fein . . . . .	ohne	13 — 15	7,8— 9,9
Membranfilter mittel . . . . .	ohne	6,7— 9,2	7 — 9
5proz. Eisessigkollod.-Dichtfilter . .	mit	83,6—114	93,2—114
6proz. Eisessigkollod.-Dichtfilter . .	mit	56,7— 76	37,5— 63,5
7proz. Eisessigkollodium-Dichtfilter	mit	72 —114	43,2— 62,5
7proz. Eisessigkollodium-Dichtfilter	mit	91,2—114	59,8— 73
9proz. Eisessigkollodium-Dichtfilter	mit	108,5—119,7	106,5—122,3

Vergleichsmessungen

Luft/Isobutylalkohol und Luft/Wasser.

Schließlich untersuchten wir noch die Beziehung zwischen dem Meßergebnis

Luft/Wasser und Luft/Isobutylalkohol.

Wegen der hohen Drucke für die Luft/Wasser-Messung kommen für die Versuche nur ganz weite

Filter in Betracht, die aber andererseits so fest sein müssen, daß sie ohne Unterlage gemessen werden können; denn die Unterlage ist meist engerporiger als die weitporigen Filter. Die Ergebnisse der drei Messungen sind folgende (s. Tab. XIII): (Sämtliche drei Filter sind ohne Unterlage gemessen.)

Tabelle XIII.

Art des Filters	Luft/Isobutylalkohol Drucke in cm Hg	Luft/Wasser Drucke in cm Hg	k (für die niedr. Drucke)
	Poren (errechneter Durchmesser in $m\mu$ )		
Zellafilter mit Einlage . . . . .	6,1—9,1 (7640—11500 $m\mu$ )	18,5—23,8 (9290—12000 $m\mu$ )	1,04
Zellafilter mit Einlage . . . . .	4,6—12,2 (5750—15330 $m\mu$ )	10,7—18,5 (12000—20570 $m\mu$ )	1,3
Zellafilter mit Einlage . . . . .	5,4—7,6 (6120—12960 $m\mu$ )	15,4—23,1 (9600—14400 $m\mu$ )	1,1
	Mittelwert: 1,15		

Beide Messungen geben also für die weitesten Poren praktisch ähnliche Werte, die mit Wasser gemessenen erscheinen etwas größer<sup>12)</sup> als die mit Isobutylalkohol, was sich teilweise aus der viermal größeren Viskosität des Isobutylalkohols gegenüber Wasser ergibt.

Messungen mit dem System Glycerin/Isobutylalkohol.

Hier erwähnen wir auch unsere Versuche mit dem System Glycerin/Isobutylalkohol (siehe S. 173), die wegen der Viskosität des Flüssigkeitspaares erfolglos bleiben mußten, aber dennoch manches Interessante boten. Das Auffallendste war, daß der Durchtritt des Glycerins nicht in Tropfen erfolgte, sondern stets nur vom Filter ausgehende

<sup>12)</sup> Da es sich um Zellafilter handelt, kommt hierbei eine Änderung der Quellung bei Überführung von Wasser in den Alkohol nicht in Frage (S. 178).

Schlieren im Isobutylalkohol auftraten, als ob die geringe Grenzflächenspannung nicht ausreichte aus dem durchtretenden Glycerin Tropfen zu formen. Zunächst war der eigentliche Austritt bzw. das Ausfließen des Glycerins nicht zu bemerken; doch war durch eine zunehmende Anreicherung des Glycerins am Boden des Glasgefäßes festzustellen, daß tatsächlich Glycerin hindurchging. Versuche, durch geeignete Färbung der Glycerinphase das Austreten derselben der Beobachtung zugänglich zu machen, scheiterten. Als dann die Versuche bei  $+5^{\circ}$  wiederholt wurden, zeigten sich dann bei seitlicher Aufsicht ab und zu schwer erkennbare Schlieren, die mit dem Austritt des Glycerins identisch zu sein schienen. Durch geeignete Anordnung der Beleuchtung und Beobachtung bestätigte sich diese Vermutung, und es war nun möglich, den Beginn des Austritts von Glycerin an der Entstehung einer Schliere zu beobachten. Dazu wurde das Druckgefäß nur etwa bis zur halben Höhe des Becherglases in dasselbe gestellt und von vorne unter dem Boden des Druckgefäßes und somit unter dem Boden des Filters hinweg gegen eine mattierte Milchglasplatte gesehen, in der sich das Licht einer seitlich befindlichen Lampe spiegelte. Diese Beobachtung des Schliereffektes erfordert einige Übung. — Die bisher zur Schlierenbeobachtung benutzten Behelfe<sup>13)</sup>, zumal der große Toeplersche Apparat und die Anordnungen, bei denen Schlieren zwischen einer Lichtquelle und einem Schirm auf letzteren projiziert werden, sind für unsere Zwecke in der Handhabung zu un bequem oder von einer allzugroßen Empfindlichkeit.

Die Messungen erfolgten in der Weise, daß Glycerin und Isobutylalkohol bei  $+5^{\circ}$  miteinander gesättigt, die zu messenden Filter ebenfalls bei dieser Temperatur mit der alkoholischen Phase getränkt und aufbewahrt wurden. Alle Apparateile wurden ebenfalls im Kühlschrank bei  $5^{\circ}$  vorgekühlt und schließlich das Becherglas mit der Isobutylalkoholphase und dem zusammengesetzten Druckgefäß bis zur Temperaturkonstanz darin aufbewahrt. Zur Ausführung der Messung wurde dann das Becherglas in ein größeres Becherglas gestellt, das mit Wasser von  $5^{\circ}$  gefüllt war, welches durch Eisstückchen dauernd auf dieser Temperatur gehalten wurde. Wenn die alkoholische Phase völlig klar und schlierenfrei war, wurde Druck aus der Stahlflasche aufgesetzt und das Entstehen der 1. Schliere in der vorher beschriebenen Weise beobachtet.

<sup>13)</sup> Monatshefte für Chemie 50, 269 (1928); Wegscheiderfestschrift S. 312.

d) Gleichzeitige Änderung mehrerer Versuchsbedingungen. — Umrechnung der Ergebnisse auf eine gemeinsame Bezugsmethode.

In unseren bisherigen Untersuchungen haben wir uns auf die Feststellung des Einflusses beschränkt, den die Änderung einer einzelnen Versuchsbedingung bei Konstanthaltung der übrigen auf das Meßergebnis ausübt. Zahlenmäßig hatten wir diesen Einfluß als das Verhältnis der auf die beiden Arten erhaltenen Drucke bzw. der aus ihnen berechneten Durchmesser ausgedrückt, das wir auch „Faktor“ nannten. In allen Fällen fanden wir den Faktor weitgehend unabhängig von der Porenweite selbst. Wir durften daher stets aus unseren an einer Reihe verschiedener Filter gewonnenen Einzelbeobachtungen den Mittelwert bilden und jedem Wechsel in einer Versuchsbedingung eine derart gewonnene Zahl zuordnen. Im folgenden seien diese Zahlen nochmals zusammengefaßt:

Tabelle XIV.

1. Schnellmethode → Stufenmethode.		
Wasser/Isobutylalkohol	1,3	
Luft/Isobutylalkohol	1	
2. Messung mit Unterlage → ohne Unterlage.		
Wasser/Isobutylalkohol		
Schnellmethode	2,1	
Stufenmethode	1,8	
Luft/Isobutylalkohol	2,3	
3. Wasser/Isobutylalkohol → Luft/Isobutylalkohol → Luft/Wasser.		
Schnellmethode		
mit Unterlage	3,2	
ohne Unterlage	3,4	1,2
Stufenmethode	3,0	

Durch die mitgeteilten auf die Änderung jeweils einer Bedingung bezüglichen Zahlen sind wir jedoch offenbar auch in der Lage, den Einfluß einer gleichzeitigen Änderung mehrerer Versuchsbedingungen zu errechnen. Wir brauchen uns hierzu nur die Änderung durch die schrittweise Variierung je einer Bedingung hergestellt zu denken und erhalten dann durch Multiplikation der einzelnen zugehörigen Faktoren den „Gesamtfaktor“  $k$ , der dem Einfluß der ganzen kombinierten Änderung entspricht. Der Weg, auf welchem wir uns die Änderung ausgeführt denken, kann natürlich über verschiedene Zwischenstufen führen, wodurch aber das Endergebnis nicht berührt werden darf. Daß diese Forderung — wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt (Tabelle XV) — bei Benutzung unserer Zahlen erfüllt ist, halten wir für einen wichtigen Beweis ihrer Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit.

Tabelle XV.

1. Weg.	2. Weg.
<p>Wasser/Isobutylalkohol mit Unterlage ↓ Schnellmessung <math>k = 2,1</math></p> <p>Wasser/Isobutylalkohol ohne Unterlage ↓ Schnellmessung <math>k = 3,4</math></p> <p>Luft/Isobutylalkohol ohne Unterlage ↓ Schnellmessung <math>k = 1</math></p> <p>→Luft/Isobutylalkohol ohne Unterlage <math>k = 7,1</math></p>	<p>Wasser/Isobutylalkohol mit Unterlage ↓ Schnellmessung <math>k = 1,3</math></p> <p>Wasser/Isobutylalkohol mit Unterlage ↓ Stufenmessung <math>k = 1,8</math></p> <p>Wasser/Isobutylalkohol ohne Unterlage ↓ Stufenmessung <math>k = 3,0</math></p> <p>→Luft/Isobutylalkohol ohne Unterlage Stufenmessung <math>k = 7,0</math></p>

Wir sind somit auf Grund des Gesagten in der Lage, mit verschiedenen Meßarten erhaltene Ergebnisse miteinander zu vergleichen, indem wir dieselben mit Hilfe unserer Faktoren auf eine gemeinsame, als Bezugsmethode gewählte Meßart umrechnen.

Als Bezugsmethode wählen wir nun zweckmäßig diejenige, deren nach Cantor berechnete Ergebnisse den wahren Werten der Porenweite am nächsten stehen dürften. Da — wie schon auf S. 180 betont — der gemessene Druck immer höher als der maximale Blasendruck ist, werden wir uns demnach für jene Methode zu entscheiden haben, welche die größten Werte für den Porendurchmesser liefert. Dies wäre die Methode Luft/Wasser. Doch da uns bezüglich dieser nur wenige Vergleichsmessungen zur Verfügung stehen, und auch bei Nitrozellulosefiltern die Benetzung durch Isobutylalkohol stabiler scheint, so halten wir die Meßart „Luft/Isobutylalkohol ohne Unterlage“ für die am besten geeignete Bezugsmethode, deren Ergebnisse sich übrigens von jenen des Systems Luft/Wasser nur um 10—20 Proz. unterscheiden.

### Zweiter Teil. Die Theorie der Meßmethode unter Berücksichtigung der Flüssigkeitsreibung.

(Von M. Schlesinger.)

Im ersten Teile dieser Arbeit wurde mehrfach darauf hingewiesen, daß der bei der Filtermessung abgelesene Druck im allgemeinen immer höher ist als der „maximale Blasendruck“, aus welchem nach der Cantor'schen Formel der Porenradius errechnet werden kann. Es wurden auch Versuche angeführt, aus denen unmittelbar hervorgeht, daß nach Überschreiten des Cantor'schen Druckes stets noch eine gewisse Zeit bis zum Bemerkbarwerden des Durchtritts vergehen muß, während welcher der Druck natürlich weiter steigen kann. Die Ursache dieser Verzögerung

ist offenbar der Reibungswiderstand, welcher sich in den Filterporen dem Durchtritt entgegenstellt. Die Aufgabe der nachfolgenden Ausführungen ist es nun, die Rolle des Reibungswiderstandes bei dem Vorgang der Filtermessung zu besprechen und so weit als möglich quantitativ zu formulieren. Wir werden hierbei einerseits gewisse Aufschlüsse über die Bedeutung der bei der Filtermessung sich ergebenden Zahlen erhalten, andererseits aber zu einer Formel gelangen, die unter gewissen Bedingungen eine von den Versuchsbedingungen unabhängige Ermittlung des Porendurchmessers und gleichzeitig eine Berechnung der Porenlänge gestattet, einer Größe, die bisher der direkten Messung nicht zugänglich war.

Wir beschränken unsere Überlegungen zunächst auf eine einzelne Kapillare und wollen dann die gewonnenen Aufschlüsse auf den Vorgang der Filtermessung übertragen. Zum Schluß sollen einige zur Illustration der Theorie ausgeführte Versuche mitgeteilt werden.

#### a) Der Vorgang bei einer einzelnen Kapillare.

Wir betrachten eine Kreiskapillare, deren Radius  $r^{14)}$  und deren Länge  $l$  beträgt. Sie taucht mit einem Ende in die Flüssigkeit I, während das andere mit einem Behälter für eine Phase II (Gas oder mit I nicht mischbare Flüssigkeit) in Verbindung steht. In letzterem kann der Druck beliebig gesteigert und an einem Manometer abgelesen werden. Die Viskositäten der beiden Phasen seien  $\eta_1$  und  $\eta_2$ , ihre Grenzflächenspannung  $\sigma$ . Bei welchem Druck wird die Phase II durch die Kapillare treten?

Um einen Durchtritt der Phase II zu ermöglichen, muß der Druck zur Überwindung des maxi-

<sup>14)</sup> Wir rechnen hier mit dem Radius  $r$ , statt mit dem Durchmesser  $d$ , um nicht in Konflikt mit dem Ausdruck  $d$  für das Differential zu kommen.



malen Druckes in den sich bildenden Blasen — nach Cantor beträgt er bei Vernachlässigung des hydrostatischen, neben dem Oberflächendruck  $\frac{2\sigma}{r}$  — überdies zur Aufrechterhaltung der Strömung, also zur Überwindung des Reibungswiderstandes in der Röhre genügen. Dennoch wird man praktisch, selbst bei verhältnismäßig engen Kapillaren, den zum Durchtritt eben ausreichenden Druck mit  $\frac{2\sigma}{r}$  identifizieren können, und zwar aus folgendem Grund:

Der „maximale“ Druck  $\frac{2\sigma}{r}$  herrscht in der sich bildenden Blase nur in dem Augenblick, da ihr Radius jenem der Kapillare gleich ist; sowie die Blase wächst, nimmt der Oberflächendruck in derselben ab. Nur für einen verschwindend kleinen Bruchteil der Strömung ist also der Überschub des Druckes im Behälter über den vollen Betrag  $\frac{2\sigma}{r}$  maßgebend und daher braucht dieser Überschub nur sehr gering zu sein. Sowie die Blase wächst, befördert ein immer zunehmender Bruchteil des Druckes, schließlich praktisch der ganze Druck, die Strömung. Erst wenn die Blase abgerissen ist, wird zur Bildung der neuen Blase für einen Augenblick wieder der ganze Druck zur Leistung von Oberflächenarbeit notwendig. Wichtig ist es, natürlich auch tatsächlich den zum Durchtritt eben ausreichenden Druck zu messen, was experimentell wohl am schnellsten und sichersten auf die Weise erfolgt, daß man denselben zunächst etwas überschreitet und dann den Druck soweit senkt, daß durch eine weitere geringe Erniedrigung die Strömung zum Stillstand gebracht wird.

Das eben genannte Verfahren läßt sich aber auf Filtermessungen nicht übertragen. Einerseits sind nämlich oft — insbesondere bei Verwendung von Flüssigkeitspaaren — die Strömungen so gering, daß man ein Aufhören der Strömung, nachdem diese einmal begonnen hatte, nicht scharf erkennen könnte. Aber selbst wenn man Luft durch weite Filter strömen läßt, findet man beim Senken des Druckes niemals ein Aussetzen des Durchtritts bei einem gut definierten Druckwert, sondern die Strömung hält, immer schwächer werdend, spurenweise selbst bis zum völligen Ausschalten des Druckes an. Ob dieses Verhalten auf Eigentümlichkeiten der Benetzung, auf Verdrängungserscheinungen beruht oder auf der Ausbildung von Druckreservoirs in Filterhohlräumen, müssen wir dahingestellt sein lassen.

Jedenfalls bleibt für die Ausführung der Filtermessung keine andere Wahl, als den Druck so lange ansteigen zu lassen, bis eben ein Durchtritt bemerkbar wird, und den Wert, bei dem dies eintritt, zur Berechnung der Porenweite zu verwenden.

Wir wollen daher im folgenden untersuchen, wie sich für unsere Kapillare der Einfluß der Reibung bei dieser Ausführungsart des Versuches geltend macht.

Um die Cantor'sche Formel bei unserer Betrachtung anwenden zu können, muß entweder die Röhre einen allseitig scharfen Rand besitzen oder durch die Flüssigkeit vollkommen benetzt werden; da bei Filtern die erste Voraussetzung niemals erfüllt sein kann, machen wir die letztere Annahme. Im Fall einer benetzenden Flüssigkeit stimmt nun — bei Außerachtlassung der hydrostatischen Komponente — der maximale Druck in den sich bildenden Blasen mit jenem überein, der eben genügt, um den kapillaren Aufstieg zu verhindern, bzw. zu überwinden, und beträgt ebenfalls  $\frac{2\sigma}{r}$ . Unsere Kapillare wird also zu Beginn des Versuches vollkommen mit Flüssigkeit I erfüllt sein, und wird es auch so lange bleiben, bis der Druck  $\frac{2\sigma}{r}$  erreicht ist. Erst nachdem dieser überschritten ist, wird die Phase II in die Röhre einzudringen beginnen. Wir wollen zunächst berechnen, zu welcher Zeit bzw. bei welchem Druck sie deren Ende erreicht.

Hierzu müssen wir noch die Art festlegen, auf welche die Drucksteigerung erfolgt. Wir können diese stufenweise oder kontinuierlich vor sich gehen lassen. Wir wählen für unsere Betrachtung den theoretisch übersichtlichen kontinuierlichen Anstieg, um so mehr, da man sich die stufenweise Steigerung offenbar immer durch eine stetige von entsprechender Geschwindigkeit ersetzt denken kann, ohne hierdurch einen größeren Fehler, als den durch die Höhe der Stufen von vornherein vorgesehenen zu begehen. Wir nehmen also an, daß während an dem in I mündenden Kapillarende konstant der Druck 0 herrscht, der Druck  $p$  im Behälter für Phase II von der Zeit  $t = 0$ , da sein Wert ebenfalls 0 ist, angefangen, mit der konstanten Geschwindigkeit  $\frac{d p}{d t} = A$  ansteigt.

Wir greifen für unsere Betrachtung einen Augenblick heraus, zu welchem die Phase II

schon in die Kapillare eingedrungen ist und in derselben den Weg  $x$  zurückgelegt hat.

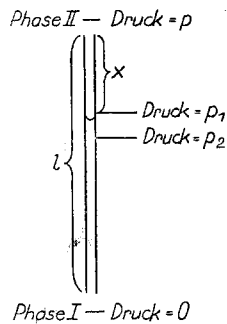


Fig. 2

Zu dieser Zeit besteht am oberen Ende des Filters der Druck  $p = A t$ . Dieser Druck fällt aber längs der Kapillare nicht stetig bis zu dem Werte 0 ab, sondern erleidet an der Grenzfläche einen Sprung vom Betrage  $\frac{2\sigma}{r}$ . Den Druck an der oberen Seite der Grenzfläche nennen wir  $p_1$ , an der unteren  $p_2$ .

Das Poiseuille'sche Gesetz<sup>15)</sup> ergibt für das in der Zeit  $dt$  in die Pore eintretende Volum der Phase II

$$dv = \frac{(p - p_1) \pi r^4 dt}{8 \eta_2 x} \quad (1)$$

für das gleich große austretende Volum der Phase I

$$dv = \frac{p_2 \pi r^4 dt}{8 \eta_1 (l - x)} \quad (2)$$

<sup>15)</sup> Der Ansatz setzt voraus, daß die Anwesenheit einer Grenzfläche im strömenden System die Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes nicht berührt. Diese Annahme wird auch bei Behandlung der Geschwindigkeit des Aufstieges in kapillaren Röhren — eines vollkommen analogen Problems — gemacht und ist für diesen Fall experimentell sichergestellt (siehe Freundlich, Kapillarchemie, S. 129, 1922). Der Ansatz bleibt auch unverändert bestehen, wenn Phase II ein Gas, ihr Volum also mit dem Druck veränderlich ist. Das Gesetz für die Strömung eines Gases in engen Röhren lautet ebenso wie das Poiseuille'sche:  $v = \frac{(p - p_1) \pi r^4 t}{8 \eta l}$ , wo aber unter  $v$

das bei dem Druck  $\frac{p + p_1}{2}$  gemessene Volum der durchgetretenen Gasmenge zu verstehen ist (siehe z. B. Chwolson, Lehrbuch der Physik I, S. 515, Braunschweig 1902).  $\frac{p + p_1}{2}$  ist nun in unserem Falle

der in dem von Luft erfüllten Abschnitt  $x$  der Kapillare herrschende durchschnittliche Druck,  $dv$  bedeutet also in 1. das von der eintretenden Luftmenge jeweils tatsächlich eingenommene Volum, das dem Volum der ausgetretenen Flüssigkeit gleich sein muß.

Durch Vergleich von 1) und 2) erhalten wir unter Benützung der Beziehung  $p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{r}$

$$\frac{p - p_2 - \frac{2\sigma}{r}}{\eta_2 x} = \frac{p_2}{\eta_1 (l - x)}$$

und hieraus für  $p_2$ :

$$p_2 = \frac{p - \frac{2\sigma}{r}}{1 + \frac{\eta_2 x}{\eta_1 (l - x)}}$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung 2

$$\text{wird } dv = \frac{\left(p - \frac{2\sigma}{r}\right) \pi r^4 dt}{8 \eta_1 l + 8 (\eta_2 - \eta_1) x}$$

Setzen wir für  $dv$  den Wert  $r^2 \pi dx$  ( $dx =$  Verschiebung der Grenzfläche während des Zeitelements  $dt$ ) und für  $p$  den Wert  $A t$  ein, so erhalten wir

$$8 \eta_1 l dx + 8 (\eta_2 - \eta_1) x dx = r^2 A t dt - 2 r \sigma dt \quad (3)$$

Das Vordringen der Grenzfläche in der Kapillare beginnt — wie erwähnt — erst, nachdem der Druck  $\frac{2\sigma}{r}$  überschritten hat, d. i. die Zeit

$\frac{2\sigma}{rA}$  verstrichen ist; die Zeit, da sie am Ende der Kapillare angelangt ist, nennen wir  $T$ . — Die Integration von Gleichung 3 hat demnach bezüglich  $t$  zwischen den Grenzen  $\frac{2\sigma}{rA}$  und  $T$ , bezüglich  $x$  zwischen 0 und  $l$  zu erfolgen und ergibt nach einiger Umformung:

$$\frac{r^2 A}{2} T^2 - 2 r \sigma \cdot T + \left[ \frac{2\sigma^2}{A} - 4 (\eta_1 + \eta_2) l^2 \right] = 0 \quad (4)$$

Die Auflösung dieser Gleichung nach  $T$  ergibt für die bis zum Erreichen des Kapillarendes verflossene Zeit:<sup>16)</sup>

$$T = \frac{2\sigma + \sqrt{8A(\eta_1 + \eta_2)l^2}}{Ar}$$

und für den zu dieser Zeit erreichten Druck  $P = AT$ :

$$P = \frac{2\sigma + \sqrt{8A(\eta_1 + \eta_2)l^2}}{r}$$

oder noch etwas umgeformt

<sup>16)</sup> Phase II, die zur Zeit  $\frac{2\sigma}{Ar}$  in die Kapillare eingetreten war, kann ihr Ende natürlich nur zu einem späteren Zeitpunkt erreichen. Physikalische Bedeutung hat daher nur die Lösung mit positivem Vorzeichen vor der Wurzel.

$$P = \frac{2\sigma}{r} \left( 1 + \frac{2l}{\sigma} \sqrt{A \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}} \right) \quad (5)$$

Formel 5 stellt uns also den Druck dar, bei welchem die Phase II am Ende der Kapillare angelangt ist.

Jetzt müssen wir uns noch darüber Rechenschaft zu geben versuchen, welche Zeit nunmehr bis zur Bildung eines eben sichtbaren Bläschens (Tröpfchens) der Phase II vergehen muß. Ist diese Zeit so kurz, daß während derselben keine praktisch in Betracht kommende Drucksteigerung erfolgt, so ist unsere Aufgabe mit Formel 5 gelöst. Ist aber ein beträchtlicher Teil des bei Sichtbarwerden des ersten Bläschens abgelesenen Druckes durch diesen letzten Abschnitt des Vorgangs bedingt, so ist eine exakte Behandlung unmöglich, schon aus dem Grunde, daß hierzu die Größe des „eben sichtbaren“ Bläschens nicht gut genug definiert ist. Wir wollen uns daher nur annähernd über die in Frage kommenden Zeiten orientieren.

Tabelle XVI.

Porenradius in $\mu$	Druck in Atmosphären	$5,2 \cdot 10^{-7}$ ccm Luft treten durch in Sek.
5	0,091	0,0094
2	0,23	0,15
1	0,46	1,2
0,5	0,91	9,4

Porenradius in $\mu$	Druck in Atmosphären	$5,2 \cdot 10^{-7}$ ccm Wasser treten durch in Sek.
0,5	0,070	$6,1 \cdot 10^3$
0,2	0,18	$9,4 \cdot 10^4$
0,1	0,35	$7,6 \cdot 10^5$
0,05	0,70	$6,1 \cdot 10^6$

In den letzten Kolonnen der Tab. XVI ist die Zeit in Sekunden angegeben, welche nach dem Poiseuille'schen Gesetz zum Durchtritt des zur Bildung einer mit bloßem Auge gerade sichtbaren Blase (Tropfens) von 0,1 mm Durchmesser nötigen Volums ( $5,2 \cdot 10^{-7}$  ccm) von Luft bzw. Wasser durch Kapillaren von 2 mm Länge und dem in den Tabellen genannten Radius erforderlich ist. Als treibender Druck wurde zur Rechnung jeweils derjenige herangezogen, der nach der einfachen Cantor'schen Formel bei dem gegebenen Radius zur Überwindung des maximalen Oberflächendruckes im Falle des Systems Luft/Isobutylalkohol bzw. Wasser/Isobutylalkohol nötig ist. Der tatsächliche Druck am Anfang

der Kapillare ist allerdings, wie auch Formel 5 lehrt, höher als der angenommene, andererseits wird er aber — wie auf S. 188 geschildert — erst voll als treibender Druck wirksam, wenn der Blasenradius auf ein vielfaches des anfänglichen gestiegen ist. Man kann daher die in den Tabellen gegebenen Zahlen als orientierende Werte annehmen und aus denselben folgende Schlüsse ziehen:

a) Kapillaren bis zu Durchmessern von  $1-2 \mu$  herab können bei Verwendung von Luft als Phase II nach der angenommenen Methode gemessen werden. Die nach Erreichen des Kapillarendes durch die Luft zur Bildung einer sichtbaren Blase erforderliche Zeit beträgt hier höchstens bis zu einigen Sekunden, so daß man den bei Erscheinen der ersten Blase abgelesenen Druck mit jenem von Formel 5 identifizieren darf. Die Berechnung des Kapillarradius kann in diesem Falle nach der Formel

$$r = \frac{2\sigma}{p} \left( 1 + \frac{2l}{\sigma} \sqrt{A \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}} \right) \quad (6)$$

$$\text{oder } d = \frac{4\sigma}{r} \left( 1 + \frac{2l}{\sigma} \sqrt{A \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}} \right)$$

erfolgen.

b) Einzelne Kapillaren, deren Durchmesser wesentlich unter  $1 \mu$  liegt, zu messen ist so unmöglich, selbst bei Benutzung von Luft, geschweige denn bei Verwendung einer Flüssigkeit als Phase II.

Denn, wenn auch die in Tabelle XVI angegebenen Zeiten durch das weiter fortschreitende Ansteigen des Druckes abgekürzt werden, so wird andererseits aus eben diesem Grunde der bei Sichtbarwerden des ersten Tröpfchens abgelesene Druck stets bedeutend, ja um ein Vielfaches höher sein, als der in Formel (5) vorausgesetzte. Wegen der völlig unsicheren Definition des „dem Auge eben bemerkbaren“ Bläschens kann dieser Druck überhaupt nicht mehr die Grundlage einer quantitativen Berechnung bilden. Übrigens zeigt ein Blick auf Tabelle XVI, daß z. B. für einen Durchmesser von  $0,1 \mu$ , bei einem Drucke, der das 100fache des Cantor'schen, nämlich 70 Atmosphären beträgt, noch immer fast ein Tag erforderlich wäre, um die Bildung eines einzigen sichtbaren Wassertröpfchens zu ermöglichen.

Wie sich diese Verhältnisse bei der Filtermessung gestalten, bei der Zusammenwirkung einer großen Anzahl enger Kapillaren, soll im folgenden Abschnitt erörtert werden.

## b) Diskussion der Filtermessung und experimentelle Illustration der Theorie.

Über den Bau und die Wirkungsweise unserer Filter machen wir uns das folgende schematische Bild: Wir betrachten das Filter als ein System geradliniger Kreiskapillaren. Ihre Länge ist mindestens gleich der Dicke des Filters, wahrscheinlich aber größer und von vornherein unbekannt. Der Radius der Filterkapillaren ist untereinander verschieden und nimmt von einem maximalen Wert bis auf kleine Bruchteile desselben ab. Während Kapillaren von größtem Radius, die „Maximalporen“ in verhältnismäßig geringer Zahl über das Filter verstreut sind, nimmt die Anzahl der Poren mit abnehmender Weite zu und erreicht bei einem gewissen Wert des Radius ein Maximum.

Von der Weite der in größter Anzahl vorhandenen Poren hängt im wesentlichen die Durchlässigkeit des Filters für eine homogene Flüssigkeit ab, ebenso der unverdünnte Durchtritt kolloid gelöster bzw. suspensierter Teilchen. Für die Größe jener Partikel aber, die eben noch spurweise in das Filtrat übergehen können, ist die Größe der Maximalporen maßgebend. Während man aus Flüssigkeitsgehalt und Flüssigkeitsdurchlässigkeit auf die Weite der in größter Anzahl vorhandenen Poren bzw. auf die „durchschnittliche“ Porenweite schließen kann, soll die Methode des Blasendruckes die Größe der Maximalporen bestimmen. Indem wir die Ergebnisse des vorigen Abschnitts auf die Filtermessung übertragen, sehen wir, daß dies nur unter gewissen Bedingungen der Fall ist.

Eine unmittelbare Messung der in geringer Anzahl vorhandenen größten Poren eines Filters wird dort möglich sein, wo dieselben — wie auf S. 190 erörtert — noch einzeln genügend schnell die zur Sichtbarkeit nötige Menge durchlassen, wo also der Durchmesser die Grenze von  $1-2 \mu$  (Messung mit Luft vorausgesetzt) nicht unterschreitet. Für Filter dieser Dimensionen läßt sich die Gleichung 6 unmittelbar übertragen und man wird in diesem Falle, wenn man die Messung desselben Filters entweder bei zwei verschiedenen Geschwindigkeiten der Drucksteigerung oder mit Hilfe von zwei verschiedenen Phasenpaaren ausführt, aus den nach 6 gebildeten zwei Gleichungen sowohl die Weite als die Länge der maximalen Poren berechnen können.

Weiter folgt aus Gleichung 6, daß, wenn — wie bisher — zur Rechnung die Cantor'sche For-

mel  $r = \frac{2\sigma}{P}$  benützt wird, man den Wert des

Radius im allgemeinen zu niedrig, und zwar um so niedriger finden muß, je schneller einerseits die Drucksteigerung und andererseits je höher die Viskosität und je niedriger die Oberflächenspannung der benutzten Flüssigkeit ist. Die mit den verschiedenen Messungsarten erzielten Ergebnisse werden jedoch durch konstante, von der Porengröße unabhängige Umrechnungsfaktoren miteinander verbunden sein.

Die eben erwähnten von Gleichung 6 geforderten Regelmäßigkeiten wurden aber, wie sich aus dem ersten Teil der Arbeit ergibt, auch bei engeren Filtern und bei Verwendung von Systemen Flüssigkeit/Flüssigkeit gefunden. Einen Versuch, dieselben zu erklären, werden wir im folgenden machen, indem wir nun zur Diskussion der Messung von Filtern übergehen, durch deren einzelne Kapillaren kein sichtbarer Durchtritt mehr möglich ist.

Auch hier werden natürlich im Verlauf der Messung zuerst die maximalen Poren mit Phase II erfüllt, der Durchtritt durch dieselben bleibt jedoch unsichtbar. Wegen des ständig ansteigenden Drucks füllen sich aber auch immer engere und engere Poren des Filters, die in schnell zunehmender Anzahl vorhanden sind, und die ersten sichtbaren Tropfen oder Bläschen, bei deren Erscheinen wir den Druck ablesen, werden durch das Zusammenwirken einer sehr großen Zahl solcher engerer Poren entstanden sein.

Da nun die Zahl der Poren mit abnehmendem Radius rasch zunimmt, kann man annehmen, daß hauptsächlich das Hinzutreten einer Porengruppe von bestimmtem Radius — die genügend zahlreich ist — zum Auftreten der ersten Tropfen führt. Unter dieser Annahme kann Gleichung 6 auch auf die hier behandelten Fälle übertragen werden; aber sie ergibt nun nicht mehr Länge und Weite der größten Poren, sondern zeigt diese Werte für eine andere Porengruppe an, die sich freilich nicht streng definieren läßt. Denn mit zunehmender Dichte des Filters verschiebt sich voraussichtlich der Durchmesser der für die Messung maßgebenden Poren von Werten, die noch der maximalen Porenweite naheliegen, zu solchen, die der mit der Methode der Durchflußgeschwindigkeit gemessenen „durchschnittlichen“ Porenweite entsprechen.

Nach dem Gesagten können die für weitporige Filter und für Systeme Luft/Flüssigkeit abge-

leiteten Schlüsse, wenn auch nicht mehr streng, auf engere Filter und Systeme Flüssigkeit/Flüssigkeit ausgedehnt werden. Der Abfall des für die Porenweite nach Cantor berechneten Wertes bei Messung desselben Filters mit Luft/Flüssigkeit und Flüssigkeit/Flüssigkeit wird noch stärker sein als nach Formel 6 zu erwarten, da im letzteren Falle ja eine andere Gruppe von engeren Poren zur Messung gelangt als im ersten. Die auch hier gefundene Konstanz der Umrechnungsfaktoren muß damit erklärt werden, daß die oben erwähnte „Verschiebung“ der mittels Flüssigkeit/Flüssigkeit tatsächlich gemessenen Porengruppe — wenigstens im geprüften Bereich — doch nicht sehr groß ist, so daß das Verhältnis der entsprechenden Porenweite, zu der mittels Luft gemessenen „maximalen“ nicht stark geändert wird<sup>17)</sup>.

Den Nutzen, den Formel 6 für die Messung und Charakterisierung von Filtern verspricht, läßt sich in folgendem zusammenfassen:

a) Bei genügend weiten Filtern scheint es durch die Formel möglich, für den Durchmesser der größten Poren zu Werten zu gelangen, die von der Art der Messung (Schnelligkeit der Drucksteigerung, benutztes System) unabhängig sind. Gleichzeitig erhält man Angaben über die Länge dieser Poren.

b) Bei Filtern, deren Porenweite eine vom benutzten System abhängige Schwelle unterschreitet, wird es unmöglich einzelne Poren und damit die in geringer Anzahl vorhandenen maximalen Poren zu messen. Bei diesen Filtern dürfte man bei Messung mit demselben System und verschiedenen Geschwindigkeiten der Drucksteigerung durch Anwendung von Formel 6 zu konstanten Werten für die Weite und Länge von Porengruppen kommen, deren Durchmesser zwischen dem maximalen und dem durchschnittlichen liegt. Mit Änderung des Systems insbesondere bei Übergang von Flüssigkeit/Flüssigkeit auf Luft/Flüssigkeit werden sich aber auch die nach 6 berechneten Werte ändern, da andere Porengruppen zur Messung gelangen.

Zur Illustration der Vorgänge bei einer einzelnen Kapillare haben wir das in Fig. 3 dargestellte Modell konstruiert. Die Kapillare A

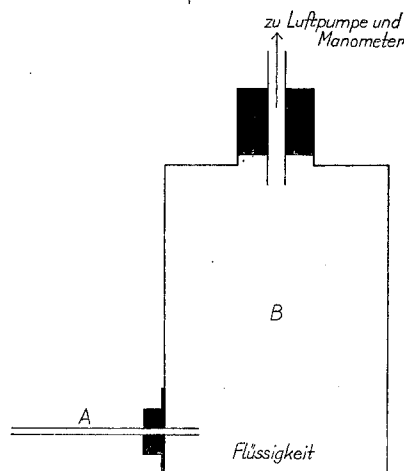


Fig. 3

war zu Anfang immer vollkommen mit Flüssigkeit erfüllt. Nun wurde in B durch die Wasserstrahlpumpe konstant ansteigender Unterdruck erzeugt. Sowohl bei Verwendung von Wasser als von Isobutylalkohol und bei verschiedenen Geschwindigkeiten des Druckanstieges lief der Vorgang erwartungsgemäß ab. Zunächst rührte sich die Flüssigkeit in der Kapillare nicht, dann als der am Manometer ständig verfolgte Unterdruck den Wert  $\frac{2\sigma}{r}$  erreichte, setzte sich der Meniskus in immer rascher werdende Bewegung und langte am inneren Ende der Röhre stets ungefähr bei dem nach Gleichung 5 errechneten Druck an. Von diesem Augenblick an drangen Luftblasen in solcher Menge in B ein, daß der Unterdruck anstatt weiter zu steigen, fast bis zu dem Werte  $\frac{2\sigma}{r}$  herabsank.

Einige Versuche zur Prüfung von Formel 6 an Filtern haben wir mit Luft/Wasser und Luft/Isobutylalkohol an einer Chamberland L<sub>1</sub>-Kerze ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle XVII zusammengefaßt.

Sie demonstrieren gut die auf S. 191 angeführten Schlüsse über den Einfluß der Schnelligkeit des Druckanstiegs und der Art der Flüssigkeit auf die nach Cantor berechneten Werte. Die Konstanz der (aus je zwei Geschwindigkeiten) nach Formel 6 berechneten Zahlen kann in Anbetracht der nur mangelhaften Regulierbarkeit des Druckanstiegs und anderer experimenteller Schwierigkeiten als annehmbar bezeichnet werden. Der für die Porenlänge erhaltene Wert (ca. das dreifache der Filterdicke) scheint recht plausibel.

<sup>17)</sup> Mittels Luft-Flüssigkeit konnte in unseren Versuchen die Grenze von  $1\mu$  niemals unterschritten werden, so daß wir die mit diesem System gemessenen Werte immer als maximale Poren ansprechen dürfen.

Tabelle XVII.

System	Druckanstieg in cm Hg pro Sek.	Druck bei Be- ginn d. Blasen- austritts in cm Hg	Durchmesser	Durchmesser	Porenlänge
			nach Cantor	nach Formel (6)	
			$\mu$	$\mu$	mm
Luft/Wasser . . . . .	1,90	38,8	5,7	6,9	7,1
$\sigma = 72,8$ . . . . .					
$\eta_1 = 0,01$ . . . . .	0,20	34,0	6,5		
Luft/Isobutylalkoh. . . . .	2,56	22,3	3,2	7,8	6,6
$\sigma = 22,9$ . . . . .	0,29	13,1	5,3		
$\eta_1 = 0,04$ . . . . .	0,023	10,5	6,6	7,3	5,0

**Anhang.**  
**Porenweite verschiedener Ultrafilter.**

Im Laufe der mitgeteilten Untersuchungen gelangte eine sehr große Zahl verschiedenartiger Filter zur Verwendung. Insbesondere waren die Herstellungsbedingungen der Eisessigkollodiumfilter, in der Absicht Filter von möglichst genau reproduzierbarer Durchlässigkeit zu erhalten, vielfach variiert worden. Wir haben daher auch bezüglich des Einflusses der Herstellungsbedingungen auf die Porenweite und über die Porenweite verschiedener Filterarten überhaupt eine Reihe von Erfahrungen sammeln können, die in unseren der Meßmethode geltenden Ausführungen keinen Platz fanden und nun hier in Kürze erwähnt werden mögen.

Über den Einfluß der Konzentration der Eisessigkollodiumlösung und der Koagulation in Wasser oder verschieden verdünnter Essigsäure auf die Durchlässigkeit der Filter wurde in bereits veröffentlichten Arbeiten<sup>18)</sup> berichtet.

Notwendig erscheint es, noch darauf hinzuweisen, daß es für die Herstellung von Filtern vergleichbarer Porosität erforderlich ist, bei der Imprägnierung der Tiegel von der gleichen Ausgangslösung auszugehen.

Besonders gut reproduzierbar ist die Durchlässigkeit der hergestellten Filter, wenn man durch Einwiegen der gleichen Menge Kollodiumlösung in dem Tiegel für gleiche Dicke des Überzuges sorgt. Einige diesbezügliche Versuche zeigt Tabelle XVIII<sup>19)</sup>.

Tabelle XVIII. (Druckrhythmus  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde.)

Art des Filters	Einheitsbelag von Eisessigkollodium in g, bezogen auf die Gesamtlösung	Druck in cm Hg	Bemerkungen
4 proz. Dichtfilter . . . . .	7	6,1—14,4	} Ausgangslösung A
4 proz. Dichtfilter . . . . .	7	6,1—15,2	
5 proz. Dichtfilter . . . . .	7	7,6—19	
5 proz. Dichtfilter . . . . .	7	9,1—18,2	} Ausgangslösung B
5 proz. Dichtfilter . . . . .	13	6,1	
5 proz. Dichtfilter . . . . .	13	5,3	} Ausgangslösung C
10 proz. Dichtfilter . . . . .	13	7,6	
10 proz. Dichtfilter . . . . .	13	4,6—7,6	} Ausgangslösung D
4 proz. Lockerfilter . . . . .	3,2	3,8	
(in 72 proz. Essigsäure koag.) . . . . .	3,2	3,8	} Ausgangslösung E
10 proz. Lockerfilter . . . . .	12,3	11,4	
(in 72 proz. Essigsäure koag.) . . . . .	12,3	10,6	

Messungen an gleichen Filtertypen ausgeführt, bei denen jedoch die Filter mit gleichprozentigen Ausgangslösungen verschiedener Herkunft imprägniert wurden, gaben bei Ermittlung der Porengröße keine übereinstimmenden Meßwerte. Der Grund hierfür dürfte zum Teil in dem verschiedenen Alter der Lösungen zu suchen sein, dessen Einfluß sich auch in einer mit der Zeit fortschreitenden Abnahme ihrer Viskosität bemerkbar macht. Zum Teil dürfte die

Ungleichartigkeit des Ausgangsmaterials, der Nitrozellulosen, dafür verantwortlich sein.

<sup>18)</sup> Bechhold und Gutlohn, Ztschr. angew. Chem. 1924, Heft 29, 494 ff.; Bechhold und Silbereisen, Biochem. Ztschr. 199, 1 u. ff.

<sup>19)</sup> In den Tabellen XVIII—XXI handelt es sich stets um mittels Wasser/Isobutylalkohol, Stufenmethode (mit Unterlage) erhaltene Druckwerte. Die Zahlen sind daher unmittelbar vergleichbar, weshalb von einer Umrechnung abgesehen ist.

Tabelle XIXa.

Art des Filters		Bemerkungen
stabilisiert	nicht stabilisiert	
A 3 proz. Dichtfilter 19—26,6 cm Hg	A 3 proz. Dichtfilter 91,2—92 cm Hg	Je 2 Filter auch bei gleichprozentigen sind verschiedene Individuen. Die Symbole A—C charakterisieren verschiedene Eisessigkolloidium-Ausgangslösungen. Die Filter wurden gegen Wasser/Isobutylalkohol bei normalem Druckrhythmus und Zimmertemperatur gemessen.
B 3 proz. Dichtfilter 22,7—30,4 cm Hg	B 3 proz. Dichtfilter 51,7—68,4 cm Hg	
B 8 proz. Dichtfilter 53—76 cm Hg	B 8 proz. Dichtfilter 114—152 cm Hg	
C 8 proz. Dichtfilter 12,9—22,8 cm Hg	C 8 proz. Dichtfilter 140 cm Hg und mehr	

Tabelle XIXb. (Versuch von J. Sichert-Modrow.)

2,8 proz. Dichtfilter Einwage 5,7 + 0,6 g 54—137 cm Hg 47—<152 cm Hg	2,8 proz. Dichtfilter Einwage 5,7 g 72—<152 cm Hg 76—<152 cm Hg 2,8 proz. Dichtfilter ohne Einwage 86—<152 cm Hg 109—<152 cm Hg	Diese Daten beziehen sich auf je zwei verschiedene Filterindividuen für jeden Versuch
---	--	---

Tabelle XX.

Art des Filters	Einheitsbelag von Eisessigkolloidium in g	Zusatz von H <sub>2</sub> O in Proz.	Druck in cm Hg	Bemerkungen
I				
5 proz. Dichtfilter . .	13	3	15,2—34,2	Je zwei Filter, auch die gleichprozentigen, sind verschiedene Individuen
5 proz. Dichtfilter . .	13	kein Zusatz	3 — 7,6	
5 proz. Dichtfilter . .	5,7	3	12,2—53	
5 proz. Dichtfilter . .	5,7	kein Zusatz	3—6,1	
II				
3 proz. Dichtfilter . .	kein Einheitsbelag	1,5	4,6— 6,1	
3 proz. Dichtfilter . .	kein Einheitsbelag	3	3,8	
6 proz. Dichtfilter . .	kein Einheitsbelag	1,5	6,1— 7,6	
6 proz. Dichtfilter . .	kein Einheitsbelag	3	3,8—11,4	

Der Einfluß der Zeit auf die Eisessigkolloidiumlösung kann ausgeschaltet werden mit Hilfe der künstlichen Alterung von Eisessigkolloidiumlösung, die durch 2 $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 90—98° auf dem Wasserbad erzielt wird. Dieser Vorgang hat zur Folge, daß die Viskosität der Lösungen bedeutend abnimmt und man bei der üblichen Herstellungsart weit dünnere Membranen erhält.

Doch ist nicht dieser Umstand die Ursache für die sehr stark erhöhte Durchlässigkeit, der auf diese Weise hergestellten sog. stabilisierten Filter, da man den Unterschied auch bei Vergleich mit gleich dicken (aus der gleichen Menge Lösung hergestellten) gewöhnlichen Ultrafiltermembranen erhält (Tabelle XIXa und b). Offenbar wird durch das Stabilisieren auch die innere Struktur der Membran verändert

und daher rührt die zwei- bis vierfache Zunahme der Porenweite.

Weitere Variationen bei der präparativen Herstellung von Eisessigkolloidiumfiltern bestanden darin, daß versucht wurde, durch Zusätze von 1 $\frac{1}{2}$ —3 Proz. Wasser zur Eisessigkolloidiumlösung vor deren Koagulation, Änderungen in der Porosität der Membranen zu erzielen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle XX.

Aus Rubrik I obenstehender Tabelle ist zu erkennen, daß die Durchlässigkeit bei Zusatz von 3 Proz. H<sub>2</sub>O zur Ausgangslösung auf etwa  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{20}$  der ohne Zusatz von Wasser gemessener gleichprozentiger Filter sinkt. Rubrik II zeigt hingegen, daß eine Abstufung des Wasserzusatzes von 1 $\frac{1}{2}$  Proz. auf 3 Proz. keinen sehr erheblichen Unterschied bedingt. (Rubrik I und II dürfen

nicht miteinander verglichen werden, da I Filter mit Einheitsbelage, II ohne solchen sind).

Eine Lockerung der Membranen wurde auch erreicht, durch die von H. Karplus vorgeschlagene Denitrierung der Filter, wie Tabelle XXI zeigt. Hinweise in dieser Richtung gaben bereits Versuche von Leonard Smith<sup>20)</sup> bei der Filtration von Eiweißlösungen.

### Einfluß der Denitrierung.

Tabelle XXI.

Prozentgehalt der Eisessigkollodiumlösung Prozent	Lockerfilter (kocaguliert in 82 Proz. Essigsäure) stabil. Druck in cm Hg	Das gleiche Filter nach der Denitrierung Druck in cm Hg
6	7,6—12,2	5,3—6,8
8	19—38	22,8—30,4
10	41,8—60,8	37,6—45,6

Die Vergleichsmessung erfolgte derart, daß zuerst das stabilisierte Lockerfilter mit Isobutylalkohol getränkt und danach gemessen wurde. Alsdann wurde dasselbe Filter denitriert<sup>21)</sup>, mit Wasser gut ausgewaschen, mit Isobutylalkohol wiederum getränkt und abermals gemessen.

Messung der Veränderung der Porosität von Filtern durch Zusätze von Weichmachungsmitteln, wie Elaol, Manol, Triazetin usw., (die wir der I. G. Farbenindustrie verdanken), zur Eisessigkollodiumlösung mißlingen. Bei der Kocagulation der Membranen bzw. beim Auswaschen derselben wurden die Zusätze wieder herausgelöst. Auch Versuche durch Zusatz von Albumin oder Gelatine die Porosität zu verändern, scheiterten.

### Ergebnisse.

Der Ermittlung der Porenweite dichter Filter mittels der Methode des Blasendruckes ist bei Verwendung von Luft/Flüssigkeit dadurch eine Grenze gesetzt, daß man die Filter nicht beliebig hohen Drucken aussetzen kann, wegen der Gefahr der Deformation oder des Bruches. Nehmen wir die obere Grenze des zulässigen Druckes zu zwei Atmosphären an, so können mit dem System Luft/Wasser ( $\sigma = 73$  dyn/cm) Poren unter  $1,5 \mu$  Durchmesser nicht

mehr gemessen werden<sup>22)</sup>. Nun nimmt aber nach der Cantor'schen Formel der zum Durchtritt von Luftblasen eben ausreichende Druck proportional der Oberflächenspannung der verwendeten Flüssigkeit ab. So läßt sich die theoretische untere Grenze der meßbaren Porenweiten mit Hilfe des Systems Luft/Isobutylalkohol ( $\sigma = 23$  dyn/cm) auf  $0,45 \mu$  und bei Verwendung des Systems Luft/Äthyläther ( $\sigma = 16$  dyn/cm) — das aber für Nitrozellulosefilter also für die meisten Ultrafilter nicht anwendbar ist — auf  $0,32 \mu$  herabsetzen. Flüssigkeiten von noch geringerer Oberflächenspannung gegen Luft gibt es nicht, wohl aber kennen wir Paare nicht mischbarer Flüssigkeiten, die eine viel geringere Grenzflächenspannung besitzen. So beträgt die letztere für das System Wasser/Isobutylalkohol  $1,8$  dyn/cm, und für das System Glycerin/Isobutylalkohol gar (bei  $5^\circ$  C) nur  $0,44$  dyn/cm. Es bestand also die Aussicht durch Übertragung der Methode des Blasendruckes auf Systeme Flüssigkeit/Flüssigkeit, deren Anwendbarkeit auf 10 ja 40fach engere Poren als bisher ausdehnen zu können, was für Größenbestimmungen mittels Filtration insbesondere auch für die Erforschung von subvisiblen Virus von großer Bedeutung wäre. Diese Erweiterung der Methode des Blasendruckes war das praktische Ziel und der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit.

Nun zeigte sich aber bald, daß die auf die Einführung der Systeme Flüssigkeit/Flüssigkeit gesetzten Hoffnungen sich nur zum Teile erfüllten: Der zum Durchtritt einer Blase nötige Druck wurde zwar für Flüssigkeitspaare niedriger Grenzflächenspannung geringer, aber längst nicht im selben Maße, wie nach der Cantor'schen Formel zu erwarten war, also nicht der Grenzflächenspannung proportional. Dieses scheinbare Versagen der Cantor'schen Formel veranlaßte uns die Grundlagen der Methode einer experimentellen und theoretischen Prüfung zu unterziehen, um hierbei einerseits den Einfluß der Versuchsbedingungen auf das Meßergebnis festzulegen, andererseits über die Beziehung der Meßergebnisse zur tatsächlichen Porenweite Aufschluß zu gewinnen.

<sup>20)</sup> Unveröffentlichte Versuche aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

<sup>21)</sup> Die Denitrierung erfolgte durch Einlegen von Eisessigkollodiumfiltern in eine 2proz. Schwefelammonlösung über 1—2 Stunden. Die Schwefelammonlösung muß frisch sein, um ein Ausscheiden des Schwefels in der Membran zu verhindern.

<sup>22)</sup> Begnügt man sich mit der Beobachtung kleinerer Filterausschnitte (z. B. von einigen qmm), so kann man in entsprechend geformten Druckgefäßen ohne Gefahr des Bruchs auch wesentlich höhere Drucke aufsetzen. Doch haben wir gegen die Verwendung hoher Drucke zur Messung von Gallertfiltern das prinzipielle Bedenken, daß deren Poren durch den Druck deformiert werden.



Als Hauptursache aller Unstimmigkeiten ergab sich hierbei der Reibungswiderstand, der sich dem Durchtritt der Flüssigkeiten durch enge Poren entgegenstellt und dessen Einfluß denjenigen der Grenzflächenspannung um so stärker überwiegt, je geringer letztere ist. Auch zeigte sich der Einfluß des Reibungswiderstandes viel größer, wenn sich das Filter bei der Messung auf einer keramischen Unterlage befand. [Bei Ultrafiltermembranen (z. B. bei Papierfiltern mit Eisessigkollodium getränkt nach Bechhold, bei Membranfiltern und dgl.) kann zum Schutz gegen Durchbiegung statt der neuerdings von uns verwendeten porösen Porzellantiegel<sup>23)</sup> wie schon früher von Bechhold angegeben [Ztschr. f. physikal. Chemie **60**, 257 ff. (1907) und **64**, 328 ff. (1908)] eine durchlochte Metallplatte oder ein Drahtnetz benutzt werden, die keine merkliche Verzögerung des Durchtritts der zweiten Phase bedingt und weit höhere Drucke aushält. Auf diese Weise wurden mit Luft/Wasser die Ultrafilter mit Papiereinlage gemessen und auf solchen Messungen basieren auch die Angaben der Membranfiltergesellschaft, die Porenweiten bis zu  $0,3 \mu$  herab angeben; dazu sind Drucke von 10 Atm. erforderlich. Gegen die mit so hohen Drucken gewonnenen Ergebnisse besteht jedoch wie gesagt der Einwand einer Deformation der Filterstruktur.] Der Einfluß des Reibungswiderstandes erwies sich auch abhängig von dem Umstande, ob die Drucksteigerung schnell und kontinuierlich oder langsamer und stufenweise vorgenommen wurde. Andererseits zeigte sich aber, daß dieser Einfluß der Reibung mit Hilfe von empirischen Umrechnungsfaktoren, die für eine gegebene Meßart konstant und gut reproduzierbar sind, in Rechnung gezogen werden kann. Und da die mittels der Meßart Luft/Isobutylalkohol ohne Unterlage bestimmten Drucke nach der Cantor'schen Formel Werte für die Porendurchmesser berechnen lassen, die der Wahrheit annähernd entsprechen<sup>24)</sup>, so setzen uns die

<sup>23)</sup> Für präparative und analytische Zwecke besitzt die poröse keramische Unterlage überaus große Vorzüge; bei der Bestimmung der Porenweite bedingt sie eine Komplikation.

<sup>24)</sup> Wir ziehen diesen Schluß aus der Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Schnelligkeit der Drucksteigerung (S. 182) sowie aus der annähernden Übereinstimmung mit den nach der Methode Luft/Wasser (S. 185) erhaltenen Werte, trotz der großen Unterschiede in Oberflächenspannung und Viskosität. Bei Vergleich dieser Angaben mit Tabelle XVII auf S. 193 muß in Betracht gezogen werden, daß im Falle der Ultrafiltermembranen die Porenlänge viel geringer ist als bei der 3 mm dicken Chamberlandkerze.

erwähnten Umrechnungsfaktoren in die Lage, die richtigen Werte der Porenweite auch mit Hilfe der übrigen Meßarten festzustellen.

Von unmittelbarer praktischer Bedeutung sind zwei Ergebnisse unserer experimentellen Arbeit: Einerseits lernten wir den Einfluß der keramischen Unterlage kennen und in Rechnung ziehen, mit der die Bechhold-König'schen Filter untrennbar verbunden sind. Zweitens gelang es durch den Übergang auf das System Isobutylalkohol/Wasser die untere Grenze des Meßbereiches — wenn auch nicht auf  $1/12$ , wie nach dem Verhältnis der Grenzflächenspannungen zu erwarten — so doch auf  $1/4$  gegenüber der Meßart Luft/Isobutylalkohol herabzusetzen. Während mit Luft/Isobutylalkohol bei zwei Atmosphären (mit keramischer Unterlage) Poren bis zu  $1 \mu$  Durchmesser gemessen werden können, ist dies mit Wasser/Isobutylalkohol (ebenfalls mit keramischer Unterlage) bis  $0,25 \mu$  herab möglich. — Bei Ersatz der keramischen Unterlage durch ein Drahtnetz können mit Wasser/Isobutylalkohol bei zwei Atmosphären noch Porenweiten von ca.  $0,14 \mu$  gemessen werden.

Auch die mitgeteilten theoretischen Entwicklungen sind in zweifacher Hinsicht von Interesse. Sie führten zur Aufstellung einer Formel, welche die Abhängigkeit der aus dem abgelesenen Drucke nach Cantor berechneten Porenweiten von der Schnelligkeit der Drucksteigerung und dem benutzten System ausreichend erklärt. Diese Formel gestattet unter gewissen Voraussetzungen für die Porenweite und die der Messung bisher nicht zugängliche Porenlänge Angaben zu erhalten, die von den Versuchsbedingungen unabhängig sind. Ferner brachten diese Entwicklungen die Erkenntnis, daß die unmittelbare Messung einzelner Poren, also insbesondere der wenigen maximalen Poren, nur mit dem System Gas/Flüssigkeit und nur dann möglich ist, wenn deren Weite die Grenze von ca.  $0,5 \mu$  übersteigt. — Grund: Die Zeit, welche zum Durchtritt der zur Bildung einer einzigen gerade erkennbaren Blase erforderlichen Luftmenge nötig wäre, ist zu groß. Sie beträgt z. B. bei  $0,14 \mu$  Porendurchmesser bereits ca. 1 Stunde bei sechs Atmosphären (kreisrunder Querschnitt, also günstigste Bedingungen vorausgesetzt).

Wir müssen somit die Frage aufwerfen, was die eigentliche Bedeutung der mit Hilfe der erwähnten Umrechnungsfaktoren erhaltenen Werte sei. Hierüber geben insbesondere die Erörterungen von S. 192 Aufschluß: Da unserer Umrechnungsfaktoren letzten Endes

stets einen Vergleich mit der Meßart „Luft/Isobutylalkohol ohne Unterlage“ darstellen, in deren Anwendungsbereich die einzelnen maximalen Poren noch zweifellos unmittelbar gemessen werden, und da diese Faktoren sich unabhängig erwiesen haben von der Porenweite selbst, so bedeuten die durch ihre Anwendung aus den Ergebnissen anderer Meßarten erhaltenen Zahlen ebenfalls die Durchmesser der maximalen Poren des Filters. Doch muß beachtet werden, daß auf diesem mittelbaren Wege zwar das Gebiet festgelegt wird, in welchem die größten Poren des Filters liegen, aber keine sichere Gewähr mehr erlangt werden kann, daß nicht dennoch vereinzelte Poren von noch größerem Durchmesser vorhanden sind.

Schließlich sei noch erörtert, inwieweit unsere Untersuchungen das Verständnis der Siebwirkung der Filter fördern und welche Bedeutung sie für die Größenbestimmung mittels Filtration besitzen.

Siebversuche an Gebilden, die wir auf anderen Wegen nachmessen konnten, insbesondere an Bakterien haben ergeben<sup>25)</sup>, daß ein Porendurchmesser 8—15mal größer sein muß als der betreffende Keim um ihn durchzulassen. Dieses Mißverhältnis wird weniger verwunderlich, wenn wir unsere Berechnungen der Porenlänge in Betracht ziehen, die sich bei Chamberlandkerzen dreimal, bei Filtermembranen (gefolgert aus den Vergleichsmessungen Luft/Isobutylalkohol und Luft/Wasser) gar fünf- bis zehnmal größer als die Dicke des Filters ergab. — Denken wir uns eine Pore von  $1\mu$  so vergrößert, daß sie 1 mm Durchmesser hat, so wird die Pore 3—10 Meter lang sein.

Man kann sich so unschwer vorstellen, daß an den vielfachen Biegungen und Knicken des gewundenen Weges, den die Pore durch das Filter nehmen muß, auch Gebilde hängen bleiben, deren Größe nur einen Bruchteil des Porendurchmessers beträgt.

Im übrigen hängt die Bedeutung unserer der Ermittlung der maximalen Porenweite gewidmeten Untersuchungen auf die Auswertung von Filtrationsversuchen davon ab, welche Bedeutung wir den größten Poren des Filters für den Filtrationsprozeß beimessen dürfen. Dazu müssen wir zweierlei in Betracht ziehen: 1. die unmittelbare Rolle der maximalen Poren selbst; 2. ihre Bedeutung als eine das Filter charakterisierende Größe.

Partikel, welche nur die wenigen größten Poren zu passieren vermögen, gelangen in das

Filtrat in ungeheurer Verdünnung. Nur für Teilchen, die in so starker Verdünnung noch nachweisbar oder wirksam sind, haben die maximalen Poren unmittelbare Bedeutung. Ausschlaggebende Wichtigkeit besitzen sie bei der Filtration lebender, vermehrungsfähiger Keime, wo das Filtrat schon bei Übertritt eines einzigen Keims als infiziert gelten muß und eine Infektion vermitteln kann.

Für die Anwendung auf diese Fälle ist zu fordern, daß die maximalen Poren durch unmittelbare Beobachtung bestimmt seien, eine Forderung, deren Erfüllung bei bakteriologischen Filtern noch auf kein Hindernis stößt.

Betrachten wir aber die maximale Porengröße als eine für das Filter charakteristische Angabe und benützen sie zur Klassifizierung der Filter, so dient diesem Zweck der mittels der Umrechnungsfaktoren erhaltene mittelbare Wert eben so gut, wie der durch direkte Beobachtung gewonnene. Und sofern die maximale Porengröße das Filter wirklich charakterisiert, also auch die Verteilungskurve der übrigen Poren genügend bestimmt, so müssen sich auf Grund von Siebversuchen an Teilchen bekannter Größe empirische Relationen herstellen lassen, bei deren Anwendung die maximalen Porenweiten die Grundlage einer Teilchengrößenbestimmung mittels Filtration bilden können. Über derartige Versuche soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

\* \* \*

Diese Untersuchung wurde durch Unterstützung der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“ ermöglicht, die auch einem unserer Mitarbeiter (L. Maier) ein Forschungsstipendium gewährte. Ferner verdankt W. Nürnberger eine Unterstützung der Liebig-Stipendienstiftung. Wir sprechen hierfür unseren besten Dank aus. Ebenso haben wir Herrn Dr. Hans Karplus zu danken, der durch vielfache Anregungen die Durchführung der Untersuchung förderte.

#### Zusammenfassung.

1. Zur Bestimmung der größten Poren eines Filters wurde bisher der Druck gemessen, welcher genügt, um Luft durch ein mit Flüssigkeit erfülltes Filter zu drücken. In vorliegender Arbeit wurde versucht dieses Prinzip auf Flüssigkeitspaare mit niederen Grenzflächenspannungen zu übertragen. Es wurde eine Apparatur konstru-

<sup>25)</sup> Ztschr. f. Hyg. 112, 413—420 (1931).

iert, welche derartige Messungen mit Systemen flüssig/flüssig gestattet.

2. Bei Flüssigkeitspaaren ermäßigt sich jedoch der zum Durchtritt durch enge Poren erforderliche Druck in geringerem Maße, als nach dem Verhältnis der Grenzflächenspannungen zu erwarten wäre. Die Ursache dieser Erscheinung ist der Reibungswiderstand in den Poren, dessen Einfluß um so mehr hervortritt, je geringer die Grenzflächenspannung ist. So erhält man bei Übergang von dem System Luft/Isobutylalkohol ( $\sigma = 23 \text{ dyn/cm}$ ) auf Wasser/Isobutylalkohol ( $\sigma = 1,8 \text{ dyn/cm}$ ) eine Erniedrigung der erforderlichen Drucke — und damit der unteren Grenze des Meßbereiches — nur auf  $1/4$ , statt auf  $1/12$ . — Das System Glycerin/Isobutylalkohol ( $\sigma = 0,04 \text{ dyn/cm}$ ) erweist sich wegen des völligen Überwiegens des Reibungsfaktors neben der Grenzflächenspannung als unbrauchbar.

3. Nicht nur das benutzte System, sondern auch das Vorhandensein oder Fehlen einer keramischen Unterlage und die Art der Drucksteigerung sind von starkem Einfluß auf das Meßergebnis.

4. Doch konnten durch vergleichende Messungen konstante, von der Porenweite unabhängige Umrechnungsfaktoren ermittelt werden, mit deren Hilfe die mittels verschiedener Meßarten gewonnenen Zahlen auf die gleiche als Bezugsmethode gewählte Meßart bezogen werden können. Als Bezugsmethode wählten wir die Methode Luft/Isobutylalkohol ohne Unterlage.

5. Die aus den Ergebnissen der Meßart Luft/Isobutylalkohol (ohne Unterlage) nach der Formel  $d = \frac{4\sigma}{p}$  berechneten Zahlen entsprechen annähernd den wahren Werten der Porenweite.

6. Der nach dieser Methode, bei beginnendem Durchtritt von Luft abgelesene Druck entspricht bis zu ca.  $0,5 \mu$  herab unmittelbar den einzelnen größten Poren des Filters.

7. Durch Umrechnung auf diese Meßart mittels der erwähnten Faktoren und Anwendung der Cantor'schen Formel ergibt sich ebenfalls das

Gebiet, in dem die maximalen Poren des Filters liegen. Die Weite der Maximalporen der dichtesten Filter, die auf diese Weise noch der mittelbaren Bestimmung zugänglich sind, beträgt  $0,25 \mu$  (Wasser/Isobutylalkohol mit keramischer Unterlage bei zwei Atmosphären) bzw.  $0,14 \mu$  (bei Drahtnetzunterlage).

8. Die quantitative Berücksichtigung der Flüssigkeitsreibung führt an Stelle des Cantor'schen Ausdruckes  $d = \frac{4\sigma}{p}$  zu der Formel

$$d = \frac{4\sigma}{p} \left( 1 + \frac{2l}{\sigma} \sqrt{A \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}} \right).$$

Diese erklärt den Einfluß des benutzten Systems und der Schnelligkeit der Drucksteigerung auf das Versuchsergebnis. Ferner gestattet sie unter gewissen Voraussetzungen für die Porenweite und die der Messung bisher nicht zugängliche Porenlänge Angaben zu gewinnen, die von den Versuchsbedingungen unabhängig sind.

9. Die Länge der Poren ergibt sich bei einer Chamberlandkerze als das dreifache, für Filtermembranen als das fünf- bis zehnfache der Filterdicke.

10. Es wird die Bedeutung einer der Messung vorangehenden genügenden Durchtränkung des Filters erörtert. Es werden die Methoden der Tränkung geprüft und ihr Einfluß auf die Porenweite durch Modellversuche studiert. Die Abnahme der Porenweite von Nitrozelluloseultrafiltern in Normalbutyl-, Isobutyl- und Propylalkohol beträgt ca. 10—30 Proz.; da die Änderung in Wasser irreversibel ist, so ist sie für den Vergleich von Messung und Filtration ohne Bedeutung. Denitrierte Ultrafilter erleiden keine Änderung.

11. Es werden Erfahrungen mitgeteilt über die Herstellung von Eisessigkollodium-Ultrafiltern von gut reproduzierbarer Durchlässigkeit, sowie über den Einfluß verschiedener Einwirkungen auf die Porosität der Filter.