

Ventilator Tourenzahl 1490 pro Minute,  
Eintrittsstutzen-Vakuum 93 mm, Temperatur 23°,  
Austrittsstutzen-Druck 142 mm, Temperatur 25°,  
Temperatur vor Hahnmesser 30°,  
Hahnmesserstellung links 7, Druckdifferenz 450 mm,  
Austrittsstutzenleitung 450 Durchm., gedrosselt durch  
den Meßschieber auf 96500 qmm, wobei 2,6 mm  
Druckdifferenz entstanden,  
Barometerstand 730 mm,  
Gasanalysen vor der Austrittsdrosselung ergaben  
im Mittel 0,7425 Proz. schweflige Säure, nach  
der Reichschen Methode mittels  $\frac{1}{100}$  N.-Jod-  
lösung bestimmt.  
Zeitdauer für die Zuführung der 20 kg schwefliger  
Säure 23 Minuten 6 Sekunden.

Mithin entstand folgende Rechnung:

$$1 \text{ cbm SO}_2 \text{ wiegt bei } 25^\circ \text{ und } 730 \text{ mm B.} \\ 2,8689 \quad 730 \\ 1 + 0,00366 \cdot 25 \cdot 760 = 2,525 \text{ kg.}$$

Verbraucht wurden 20 kg = 17,92 cbm; diese  
waren vorhanden in 0,7425-proz. Form, mithin  
in 1067,4 cbm in 23 Min. 6 Sek. Mithin sind  
gefördert pro Minute 46,2 cbm.

Ein Kontrollversuch ergab folgende Zahlen:

Ventilator Tourenzahl 1460 pro Minute,  
Eintrittsstutzen-Vakuum 93 mm, Temperatur 23°,  
Austrittsstutzen-Druck 142 mm, Temperatur 25°,  
Temperatur vor Hahnmesser 30°,  
Hahnmesserstellung links 7, Druckdifferenz 375 mm,  
Austrittsstutzenleitung 450 Durchm., gedrosselt durch  
den Meßschieber auf 96500 qmm, wobei 2,5 mm  
Druckdifferenz entstanden,  
Barometerstand 730 mm,  
Gasanalysen ergaben im Mittel 0,692 Proz. SO<sub>2</sub>,  
Zeitdauer für die Zuführung der 20 kg schwefliger  
Säure 25 Minuten 17 Sekunden.

Hieraus berechnet ergaben sich 45,3 cbm Gas  
pro Minute. Bei 1490 Touren würden 46 cbm her-  
auskommen.

Man sieht hieraus, daß die Resultate sich  
in genügender Übereinstimmung halten.

Wäre das Meßgas einem in die Apparatur  
eingebauten Ventilator zugeführt worden, so  
hätte man sein Volumen abzuziehen von dem  
gefundenen Gasquantum. Wird die Messung  
mit einem Gase verschiedenen spezifischen  
Gewichts gemacht, so ist dies zu berück-  
sichtigen, so wird z. B. bei sonst gleichen  
Verhältnissen ein Gas mit dem doppelten  
spezifischen Gewicht nur in halber Menge  
gefördert.

Es braucht wohl nicht erst darauf hinge-  
wiesen zu werden, daß die gleiche Meßmethode  
auch für Flüssigkeiten anwendbar ist, mögen  
diese in offenen oder geschlossenen Leitungen  
fließen, wenn man ein gemessenes Quantum  
einer „Meßflüssigkeit“ in konstantem Strome  
sich mit ihr vermischen läßt und das Ge-  
misch analysiert. Letztere Methode erinnert  
an das Verfahren von Dr. Perl und Kur  
(Chem.-Ztg. 1888, S. 1109) zur Volumen-  
bestimmung von Gefäßen.

## Zwischenreaktionen.

Von A. Skrabal.

Unter obigem Titel brachte Herr Riedel<sup>1)</sup>  
eine Abhandlung, in welcher er sich gegen  
die Idee des „beweglichen Gleichgewichtes“  
und die zur Erklärung gewisser katalyti-  
scher Vorgänge aufgestellte „Theorie der  
Zwischenreaktionen“ wendete.

Herr Riedel betrachtet das bewegliche  
Gleichgewicht „Flüssigkeit—Dampf“, welches  
darauf fußt, daß in der Zeiteinheit ebenso-  
viel Flüssigkeit verdampft, als Dampf nieder-  
geschlagen wird, und sagt: „Nach thermo-  
dynamischer Denkweise repräsentiert aber  
das Gebilde ein Perpetuum mobile. Wenn  
ein Stoff freiwillig aus dem Zustande A in  
den Zustand B übergeht, so vermehrt sich  
seine Entropie. Der umgekehrte Vorgang  
müßte dann von einer Entropieverminderung  
begleitet sein. Das ist hier ausgeschlossen,  
da er ja von selbst eintreten soll, Vorgänge  
dieser Art aber nur unter Entropievermehrung  
vor sich gehen können“. Nun ist aber zu  
bedenken, daß die beiden entgegengesetzten  
Vorgänge voneinander nicht unabhängig,  
nicht hintereinander, sondern neben-  
einander verlaufen, und daß im Falle des  
Gleichgewichtes zufolge des einen Vorganges  
die Entropie in demselben Maße wächst, als  
sie zufolge des anderen abnimmt, daß also  
— das charakteristische Kennzeichen des  
Gleichgewichtes — nach jedem Augenblicke  
die algebraische Summe der Entropieverände-  
rungen gleich Null ist. Ein derartiges Gleich-  
gewicht steht nicht im Widerspruche mit  
den Gesetzen der Energetik, ebensowenig  
wie ein reversibler Kreisprozeß, bei welchem  
auch nach jedem Augenblicke die algebraische  
Summe der Entropieveränderungen Null ist  
und welcher ebenfalls nichts anderes ist als  
die kontinuierliche Aufeinanderfolge von ver-  
schiedenen Gleichgewichtslagen. Das beweg-  
liche Gleichgewicht repräsentiert daher kein  
Perpetuum mobile, und die Thermodynamik  
spricht nicht gegen die Möglichkeit des-  
selben.

Wenn aber eine Theorie, sei sie nun die-  
jenige des „beweglichen Gleichgewichtes“  
oder irgend eine andere, mit den auf induk-  
tivem Wege gefundenen Gesetzen nicht im  
Widerspruche steht und anderseits viele Er-  
scheinungen „plausibel“ macht, so hat sie  
den Beweis ihrer Existenzberechtigung er-  
bracht — mehr wird von keiner Theorie  
verlangt — und braucht erst dann fallen  
gelassen zu werden, bis eine neuere und  
bessere aufgestellt worden ist, was in

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1903, Heft 21, S. 492.

unserem Falle nachweislich noch nicht zutrifft.

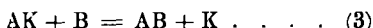
Ferner wendet sich Herr Riedel gegen die katalytische Theorie der Zwischenreaktionen, welche ebenfalls im Widerspruche mit der Thermodynamik sein soll. Auch diese Behauptung ist nicht zutreffend. Ist ein arbeitsfähiges System gegeben, so sagen zwar die Hauptsätze, daß ein Vorgang eintreten kann, nicht aber, daß er eintreten muß, noch sagen sie über die Geschwindigkeit des Vorganges etwas Bestimmtes aus. Die Hauptsätze werden daher auch nicht verletzt, wenn durch irgend einen Umstand, durch welchen der Energiegehalt des Systemes nur unerheblich verändert wird, die Geschwindigkeit des Vorganges merklich vergrößert erscheint. Ein derartiger Umstand kann nun ganz wohl die Gegenwart eines Katalysators sein, wenn letzterer durch geschwinder verlaufende Zwischenreaktionen einen neuen Weg schafft, auf welchem die Abnahme der „freien Energie“ des gegebenen Systemes rascher erfolgen kann. Betrachten wir die Reaktion



so wird der Vorgang offenbar dann beschleunigt vor sich gehen, wenn, trotz der geringen Konzentration des Katalysators K, die beiden Reaktionen



und



in Summe rascher verlaufen als die Reaktion (1). Allerdings muß, was Ostwald betont, der raschere Verlauf der beiden Zwischenreaktionen (2) und (3) durch Messung festgestellt werden, damit der vollgültige Beweis erbracht erscheint. Es werden auf jeden Fall alle drei Reaktionen gleichzeitig verlaufen, häufig wird aber der Umsatz nach (2) und (3) so rasch erfolgen, daß wir von dem Umsatz nach Reaktion (1) absehen können.

Herr Riedel stützt sich ganz besonders auf die Autorität Ostwalds, welcher Letzterer mit Nachdruck auf die Unwahrscheinlichkeit, welche die Theorie der Zwischenreaktionen enthält, hingewiesen haben soll. Daß Ostwald nicht dieser Ansicht ist, glaube ich aus seinem Vortrag „Über Katalyse“<sup>2)</sup> entnehmen zu können. Ostwald sträubt sich weniger gegen diese Theorie, als gegen den Unfug, welcher mit ihr getrieben wird, und welcher entweder darin besteht, daß man alle Katalysen im Sinne der Zwischenreaktionentheorie zu erklären sucht, oder daß man ihre Gültigkeit annimmt, ohne den

unter den vorhandenen Bedingungen rascheren Verlauf der Zwischenreaktionen gemessen zu haben.

Es ist daher über die „Theorie der Zwischenreaktionen“ dasselbe wie über die Idee des „beweglichen Gleichgewichtes“ zu sagen.

Wien, am 4. Juni 1903.

## Über die Frage nach der „Konstitution“ des Portland-Zementes.

Von Privatdozent Dr. P. Rohland.

Zunächst möchte ich mir gestatten, auf eine Bemerkung von E. Jordis und E. Canter in ihrer Abhandlung über „die geschichtliche Entwicklung der Theorien über die Konstitution von Portland-Zement“<sup>1)</sup> zurückzukommen. Dieselben haben nämlich einen Satz aus dem Auszuge meiner Antrittsvorlesung über „den Einfluß der physikalisch-chemischen Gesetze auf einige Aufgaben und Probleme der anorganischen Chemie“<sup>2)</sup> herausgegriffen und offenbar in dem Sinne nicht aufgefaßt, wie er aufgefaßt werden muß.

Dieser Satz lautet wörtlich:

„Auf Reaktionen zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande mit sehr geringer Geschwindigkeit beruhen die Vorgänge im erhärtenden Portland-Zement; die Leistungsfähigkeit ein und desselben Produktes ist in vielen Fällen von dem Grade seiner mehr oder weniger feinen Zerteilung abhängig; es ist bereits erwiesen<sup>3)</sup>, daß Zementkörner, welche ein Sieb von 900 Maschen auf 1 qcm nicht mehr passieren können, für die Hydratations- und Erhärtungsreaktion nicht in Betracht kommen.“

Schon die Worte: „mit sehr geringer Geschwindigkeit“ und weiterhin „für die Hydratations- und Erhärtungsreaktion“ hätten auf die richtige Bedeutung des Satzes führen können, denn einmal existieren Portland-Zemente mit sehr verschieden großer Hydratationsgeschwindigkeit; und ferner beziehen sich selbstverständlich diese Reaktionen zwischen Stoffen in der festen Formart gar nicht auf die Hydratationsphase des Portland-Zementes, in welcher der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit eben ein sehr variabler sein kann — es hängt das mit dem Werte der Lösungstension des Portland-Zementes dem Wasser und elektrolytischen Salzlösungen, welche zugleich „katalytische“ sind, gegenüber zusammen (s. weiter unten), sondern auf die sich daran schließende Erhärtungsperiode, während welcher nach der Wasserbindung durch das in fester Lösung mit den siliciumhaltigen Bestandteilen des Portland-Zementes befindliche Calciumoxyd und die letzteren nebenher die

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1903, No. 21.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1903, No. 11.

<sup>3)</sup> Büsing und Schumann, der Portland-Zement und seine Anwendung im Bauwesen. 2. Aufl.

<sup>2)</sup> 73. Naturforscherversammlung in Hamburg, 1901.