

unserem Falle nachweislich noch nicht zutrifft.

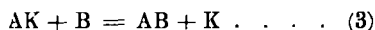
Ferner wendet sich Herr Riedel gegen die katalytische Theorie der Zwischenreaktionen, welche ebenfalls im Widerspruche mit der Thermodynamik sein soll. Auch diese Behauptung ist nicht zutreffend. Ist ein arbeitsfähiges System gegeben, so sagen zwar die Hauptsätze, daß ein Vorgang eintreten kann, nicht 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“²⁾ 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“¹⁾ 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“²⁾ 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 erwiesen³⁾, 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

¹⁾ Diese Zeitschrift 1903, No. 21.

²⁾ Diese Zeitschrift 1903, No. 11.

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

²⁾ 73. Naturforscherversammlung in Hamburg, 1901.

eigentlichen Erhärtungsreaktionen, und zwar mit sehr geringer Geschwindigkeit verlaufen.

Um nicht an dieser Stelle zu wiederholen, möchte ich auf meine diesen Gegenstand in ausführlicher Weise behandelnden Abhandlungen, „der Portland-Zement vom physikalisch-chemischen Standpunkte“, I. Teil: Über einige Reaktionen des Portland-Zementes⁴⁾, II. Teil: Über die Wirkung positiver und negativer Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Portland-Zementes⁵⁾, III. Teil: Über den Erhärtungsvorgang des Portland-Zementes⁶⁾; ferner: Erwiderung auf O. Rebuffats Abhandlung über die Konstitution des hydraulischen Zementes⁷⁾, Über die Frage nach der Konstitution des Portland-Zementes⁸⁾, Über einige Analogien zwischen dem Härtungsprozeß des Eisens und des Portland-Zementes⁹⁾, Über einige Reaktionen von Stoffen im festen Aggregatzustande¹⁰⁾ und über das „Umschlagen der Abbindezeit“ des Portland-Zementes (I.—III. Mitteilung¹¹⁾) u. a. m. hinweisen.

Endlich habe ich zusammenfassend die Ursachen, durch welche die Hydratationsgeschwindigkeit einiger anorganischer Reaktionen, besonders des Calciumoxydes, des Hemihydrates (Stuckgips) und der zweiten anhydridischen Modifikation des Calciumsulfates (Estrichgips) und des Portland-Zementes bei Gegenwart positiver und negativer Katalysatoren beeinflusst wird, angegeben¹²⁾.

Das Resultat war, daß die während der Hydrationsperiode vorhandenen positiven oder negativen Wirkungen dieser elektrolytischen Katalysatoren auf eine Löslichkeitsvermehrung und -verminderung der sich hydratisierenden Stoffe im Portland-Zement zurückzuführen sind. Auf Grund der in den erwähnten Abhandlungen beschriebenen Versuche muß gesagt werden, daß der sich hydratisierende und erhärtende Stoff, also auch der Portland-Zement in Lösung gehen muß, ehe die Reaktion mit dem Wasser erfolgt. Die Hydratation geht mit um so größerer Geschwindigkeit vor sich, je größer der Lösungsdruck dem Wasser gegenüber ist; daher hat Löslichkeitsvermehrung durch Zusätze Vergrößerung der Hydratationsgeschwindigkeit, Löslichkeitsverminderung Verringerung dieses Wertes zur Folge. Die eigentliche Hydrationsreaktion ist auch bei dem Portland-Zement eine exothermische. Als sekundäre Ursache ist dann nach Überschreitung der verschiedenen Löslichkeitsprodukte

die krystallinische Abscheidung aus der gesättigten Lösung anzusehen, welcher in der darauf folgenden, lang dauernden Erhärtungsperiode neben den mit geringer Geschwindigkeit verlaufenden Reaktionen eine gegenseitige Verwachsung und Verklammerung der Krystalle, welche auch etwaige nicht hydratisierte Bestandteile umfaßt, sich anschließt und nunmehr die erwünschte Verfestigung des Portland-Zementes zur Folge hat¹³⁾.

Die oben gekennzeichneten Beziehungen aber zwischen dem Betrage der Hydratationsgeschwindigkeit und Löslichkeitsvermehrung und -verminderung, deren Ursache im ersten Falle wahrscheinlich in der Bildung komplexer Ionen zu suchen ist, während im zweiten eine Kontraktion oder Kondensation des Lösungsmittels¹⁴⁾ zur Erklärung herangezogen werden könnte, werden vielleicht als Hilfsmittel benützt werden können, um auf die noch nicht völlig erledigte Frage, welche Verbindungen eigentlich bei der Hydratation des Portland-Zementes in Betracht kommen, die Antwort mit noch größerer Sicherheit als bisher geben zu können, womit dann zugleich die Frage nach der „Konstitution“ des Portland-Zementes ihrer Lösung nahe gebracht sein dürfte.

Über den Einfluß verdünnender Gase und des Druckes beim Schwefelsäure-Kontaktverfahren.

Im Referat über meinen Vortrag, Heft 24, pag. 567 findet sich eine mißverständliche Wiedergabe meiner Schlußausführungen. Ich habe nicht allgemein gesagt, daß „das Massenwirkungsgesetz für die Technik wenig wichtig ist“, sondern, daß der Einfluß der theoretischen Kenntnis des in seiner technischen Anwendung längst bekannten Massenwirkungsgesetzes auf die Entwicklung des Schwefelsäure-Kontaktverfahrens überschätzt worden sei, weil die zu lösenden Schwierigkeiten nicht auf theoretischem, sondern auf rein technischem Gebiete lagen, und die Technik in diesem speziellen Falle andere Wege, als die vom Gesetz gewiesenen, wandeln mußte, um an das Ziel zu gelangen.

Es muß weiter heißen:

$$\Sigma n \log. \text{nat. } C = K$$

anstatt

$$\Sigma n \log. \text{nat. } l = K$$

und

$$100 \frac{\text{SO}_2}{\text{SO}_2 + \text{SO}_3} = 100 \frac{\sqrt{\text{KO}_2}}{1 + \sqrt{\text{KO}_2}}$$

anstatt

$$\frac{\text{SO}_2}{\text{SO}_2 + \text{SO}_3} = 100 \frac{\sqrt{\text{KO}_2}}{1 + \sqrt{\text{KO}_2}}$$

Dr. Knietzsch.

⁴⁾ Zeitschrift Baumaterialienkunde 1900, V, 8 u. 9 und Tonindustriezeitung 1900.

⁵⁾ Zeitschrift Baumaterialienkunde 1900, V, 15, 16 und 23/24.

⁶⁾ Tonindustriezeitung 1903.

⁷⁾ Zeitschr. Baumaterialienkunde 1901, VI, 10. Gazz. chim. ital. t. XXX, II, 1900.

⁸⁾ Zeitschrift Baumaterialienkunde 1901, VI, 20.

⁹⁾ ibidem VII, 1902, 17.

¹⁰⁾ Chem.-Zeitung 1902, 26, 21.

¹¹⁾ Tonindustriezeitung 1902.

¹²⁾ Über die Ursachen der Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit einiger anorganischer Reaktionen durch positive und negative Katalysatoren. Zeitschrift anorg. Chem. 1902, 31, 4, 37.

¹³⁾ conf. meine Abhandlung: Über die zweite anhydridische Modifikation des Calciumsulfates. Zeitschrift für anorganische Chemie 1903, 36, 194.

¹⁴⁾ conf. Journ. Phys. Chem. 5, 1901, 556, 643.