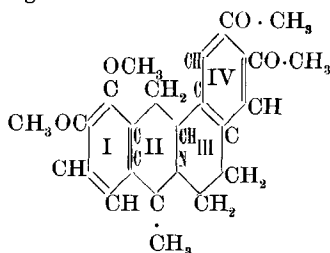


Eine umfassende Experimentalstudie über die Konstitution des Corydalins, welche G a d a m e r in Gemeinschaft mit O. H a a r s<sup>24)</sup> ausführte, endigte mit der Klarlegung der Konstitution, soweit dieselbe durch den Abbau ermittelt werden kann. Demnach ist dem Corydalin die folgende Formel zuzuschreiben, in welcher nur die Stellung der beiden Methylgruppen im Kern I noch definitiv festzulegen ist:



Im Laufe der Untersuchungen konnte außerdem die Existenz verschiedener isomerer Corydaline bewiesen werden, deren Eigenschaften eine große Übereinstimmung mit den Isomerieverhältnissen der Weinsäure erkennen lassen; so wurden bei der Reduktion des Dehydrocorydalins zwei isomere inaktive Corydaline erhalten, deren eines dem Typus der Traubensäure entspricht, während das andere der Mesoweinsäure analog ist. Das letztere konnte in die zwei optischen Antipoden, das l- und d-Corydalin, zerlegt werden.

Das B e r b e r i n wird seit einiger Zeit als bitteres Tonicum in Form des Phosphates und Sulfates mit großem Erfolg bei Darmkatarrhen verwendet. Wegen seiner engen Beziehung zum Cotarnin und den Corydalisalkaloiden ist es häufig als leicht erhältliches Ausgangsmaterial für experimentelle Untersuchungen der genannten Basen verwendet worden. Mit Hilfe der in der organischen Synthese äußerst vielseitig anwendbaren G r i g n a r d -schen Reaktion wurden die Gruppen des Berberins und seiner Reduktionsprodukte, des Cotarnins und des nahe verwandten Hydrastinins um eine Anzahl von homologen Derivaten durch die ergebnisreichen Arbeiten von M. F r e u n d<sup>25)</sup> bereichert. Die Annahme, daß die sowohl in dem aus Berberinsalzen dargestellten Berberinal als auch in dem Cotarnin und Hydrastin vorhandene Aldehydgruppe mit G r i g n a r d -schen Lösungen in Reaktion treten müsse, fand bei der praktischen Ausführung volle Bestätigung. Unter den erhaltenen Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Phenyl-, Benzyl- und Naphtylverbindungen kommen die Benzyl derivative den natürlichen Alkaloiden wie P a p a v e r i n, L a u d a n o s i n, am nächsten. Da das Studium der Einwirkung der G r i g n a r d -schen Lösungen auch auf die Derivate von Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin und ähnlichen Substanzen ausgedehnt werden soll, ist noch manches schöne Resultat auf dem Gebiet der Alkaloidsynthese zu erwarten.

Zur Aufklärung der in der Literatur verbreiteten irrthümlichen und sich oft widersprechenden Angaben über die Natur und die Verteilung der in einigen S o l a n a c e e n vorkommenden mydriatisch

wirkenden Alkaloid e stellte E. S c h m i d t<sup>26)</sup> mit mehreren Schülern in umfassenden mit reichem analytischem Material versehenen Arbeiten eine Reihe von Untersuchungen an, deren Ergebnis eine klare Übersicht über die wichtigen Bestandteile der verschiedenen Stammpflanzen in bezug auf die Alkaloidverteilung in den einzelnen Organen gestattet. Insbesondere konnten die Pflanzen, welche als typische Hyoscyamin- oder Scopolamin-Pflanzen betrachtet werden müssen, schärfer charakterisiert werden. (Schluß folgt.)

## Über die Hydratation des Portlandzementes.

(Der Einfluß mehrerer Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit.) <sup>1)</sup>

Von Privatdozent Dr. P. ROHLAND.

Es ist eine für alle chemischen Reaktionen gültige Regel<sup>2)</sup>, daß bei Gegenwart von zwei oder mehreren Katalysatoren in bezug auf die Geschwindigkeiten, mit welchen erstere verlaufen, ihre Wirkung theils additiv ist, theils die Katalysatoren sich gegenseitig abschwächen — in manchen Fällen so, daß die schließliche Gesamtwirkung gleich Null ist —, und daß sie sich in ihrer Wirkung über die Summierung hinaus steigern können. Gerade bei den Hydratationsreaktionen lassen sich zahlreiche Beobachtungen nach dieser Richtung hin machen; von ihnen aber sind von hoher, technischer Wichtigkeit die Hydratationsreaktion des Calciumoxyds, des Calciumsulfats und des Portlandzements. Theoretisch kann jeder Stoff als Katalysator, sei es als positiver, sei es als negativer, bei irgend welcher chemischen Reaktion auftreten; bei den erwähnten drei Hydratationsreaktionen sind die „katalytischen“ Substanzen in ganz vorwiegender Weise Elektrolyte. Daraus hat sich dann auch eine zureichende Erklärung für die Beschleunigung und Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch solche Stoffe ableiten lassen, welche darin besteht, daß diese Vorgänge eine Vergrößerung und Verringerung der Löslichkeit des sich hydratisierenden Stoffes als Ursachen erkennen lassen.

Auf Grundlage meiner Versuche möchte ich nunmehr einige Beispiele anführen, bei welchen die Hydratationsgeschwindigkeit der Portlandzements durch die Gegenwart mehrerer Katalysatoren geändert, beschleunigt oder verzögert wird. Gerade diese Tatsachen werden zur Erklärung des sog. Umschlages der Abbindezeit des lagernden Zements, wie es schon vielfach beobachtet worden ist, herangezogen werden müssen. Allerdings wird die Mannigfaltigkeit der dabei in Frage kommenden katalytischen Substanzen eine nicht geringe sein können.

In welcher Weise positive Katalysatoren die Hydratationsgeschwindigkeit des Portland-

<sup>26)</sup> Ar. d. Pharmacie **243**, 303ff., Apothekerztg. 1905, 669.

<sup>1)</sup> Conf. P. Rohland über die Hydratation des Portland-Zements, diese Zeitschrift **16**, 44 (1903).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Chem. **38**, 510 (1901).

<sup>24)</sup> Ar. d. Pharmacie **243**, 147ff.

<sup>25)</sup> Berl. Berichte **37**, 4673; **38**, 2653.

zements beeinflussen können, geht aus folgenden Versuchen hervor:

## Zement: U

| tpC | tL  | H <sub>2</sub> O-Verwendg. | %L | %PC | ϑ    | B.B.   |
|-----|-----|----------------------------|----|-----|------|--------|
| 14° | 15° | 25,9                       | 0  | 0   | 415' | 14—15° |

Es hatte sich durch anderweitige Versuche herausgestellt, daß Natriumcarbonat sich als positive, d. h. beschleunigende katalytische Substanz betätigt. Es ist nun wohl ausgeschlossen, daß in qualitativer Beziehung eine Änderung dieser Eigenschaft eintritt, wenn auch in quantitativer bei den verschiedenen Portlandzementen, und zwar je nach ihrer Konstitution, nach den in ihnen enthaltenen Verbindungen Verschiebungen in ihrer Wirksamkeit zu gewärtigen sind. Diese Tatsache fand auch bei dem Zement U bei Verwendung von Natriumcarbonat Bestätigung:

| tpC                             | tL      | H <sub>2</sub> O-Verwendg. | %L   | %PC   | ϑ    | B.B.        |
|---------------------------------|---------|----------------------------|------|-------|------|-------------|
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 15° 16° | 25,9%                      | 3,99 | 1,381 | 105' | 15° aq frei |

Die Hydratationsgeschwindigkeit des Zements wird demnach durch die Anwesenheit von etwas über 1% Natriumcarbonat ganz bedeutend beschleunigt, die Hydratationszeit um 310' verkürzt.

Während schwefelsaure Salze sich bei der Hydratation des Portlandzementes im Gegensatz zu ihrem Verhalten bei der des Hemihydrats und der zweiten anhydridischen Modifikation des Calciumsulfats als negative Katalysatoren erweisen, zeigt Aluminiumsulfat die entgegengesetzte Eigenschaft; es wirkt als beschleunigende katalytische Substanz; doch wird es in dieser Beziehung noch von dem Aluminiumchlorid übertroffen, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist; die Prüfung geschah an demselben Portlandzement mit einer „Abbindezeit“ von 415'

|   | tpC | tL  | H <sub>2</sub> O-Verwendg. | %L   | %PC   | ϑ   | B.B.            |
|---|-----|-----|----------------------------|------|-------|-----|-----------------|
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 15° | 15° | 25,9%                      | 3,99 | 1,381 | 70' | 14—15° aq. frei |
| AlCl <sub>3</sub>                               | 14° | 15° | 25,9%                      | 3,99 | 1,381 | 37' |                 |

Es hat den Anschein, daß Aluminiumsalze, überhaupt, ziemlich unabhängig von ihrem elektro-negativen Bestandteil, also auch die Aluminate, eine beschleunigende Tendenz bei der Hydratation besitzen.

Die nächstfolgenden Versuche sollten nunmehr auf die Frage Antwort geben, in welcher Weise zwei positive Katalysatoren, die zu gleicher Zeit zur Anwendung kommen, wirksam sind. Um das Resultat gleich vorweg zu nehmen, so wurde die Erwartung, daß ein reine additive Wirkung erkennbar sein würde, daß das Gesamtergebnis, welches selbstverständlich in einer Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit bestehen müßte, in einem einfachen Zusammenlegen der katalytischen Wirkungen bestehen würde, nicht bestätigt. Gemäß dem vorher erwähnten Gesetz von den Beziehungen der katalytischen Wirkung und den vorhandenen Mengen bzw. Konzentration des Katalysators läßt sich berechnen, daß bei Verwendung der gleichen Mengen von Natriumcarbonat und Aluminiumchlorid, wie in dem

vorhergehenden Einzelfalle die Hydratationszeit des langsam bindenden Portlandzementes von 415' auf etwa 87' sinken müßte. Indessen steigert sich die Wirkung dieser beiden positiven Katalysatoren über die einfache Summierung hinaus; die Hydratationszeit sinkt bis auf 5—6'.

|                                 | tpC | tL  | H <sub>2</sub> O-Verwendg. | %L   | %PC   | ϑ    | B.B.   |
|---------------------------------|-----|-----|----------------------------|------|-------|------|--------|
| AlCl <sub>3</sub>               | 15° | 14° | 25,9%                      | 1,99 | 0,695 | 5—6' | 14—15° |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 15° | 14° | 25,9%                      | 1,99 | 0,695 |      |        |
| aq frei                         |     |     |                            |      |       |      |        |

Welchem Umstande diese Tatsache zu verdanken ist, läßt sich bis jetzt nicht erkennen.

Die vorstehenden Tabellen sind in der Weise angeordnet, daß in der ersten Kolonne die Temperatur des verwendeten Zementes, in der zweiten die des Wassers bzw. der verwendeten Lösung notiert worden ist; es folgt die Wasseraufnahme des verwendeten Zements in Prozenten, die Konzentration des zugesetzten Katalysators einmal in bezug auf die Lösung, sodann in bezug auf den Zement; mit ϑ ist die Hydratationszeit, in Minuten ausgedrückt, verzeichnet; sie stellt die Mittel mehrerer Beobachtungen dar; unter den Bemerkungen ist die jeweilige Zimmertemperatur angegeben.

Zu denjenigen schwefelsauren Salzen, welche statt der erwarteten verzögernden Tendenz eine beschleunigende katalytische Wirkung besitzen, ist auch der Alaun zu zählen;

|   | tpC | tL  | H <sub>2</sub> O-Verwendg. | %L   | %PC   | ϑ    | B.B.   |
|---|-----|-----|----------------------------|------|-------|------|--------|
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 15° | 14° | 25,9                       | 0    | 0     | 415' | 14—15° |
| + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | 16° | 15° | 25,9                       | 3,99 | 1,381 | 110' | —      |
| + 12 aq   |     |     |                            |      |       |      |        |

Die eine seiner Komponenten macht eine stark beschleunigende, die andere eine schwach verzögernde Beeinflussung geltend, so daß als Gesamtwirkung eine verminderte Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit erscheint.

Substituiert man in dem vorher erwähnten Falle, in welchem zwei Katalysatoren zu gleicher Zeit wirksam sind, Natriumcarbonat durch Aluminiumsulfat, während Aluminiumchlorid bleibt, so erhält man ein ganz ähnliches Resultat: auch hier geht die Wirkung der beiden Katalysatoren über die einfache Summierung hinaus; der zu diesem Versuche verwendete Portlandzement war der gleiche wie im ersten Falle:

|   | tpC | tL  | H <sub>2</sub> O-Verwendg. | %L   | %PC   | ϑ    | B.B.   |
|---|-----|-----|----------------------------|------|-------|------|--------|
|   | 14° | 15° | 25,9                       | 0    | 0     | 415' | 14—15° |
| AlCl <sub>3</sub>   | 15° | 16° | 25,9                       | 3,99 | 1,381 | 37'  | —      |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                     | 15° | 15° | 25,9                       | 3,99 | 1,381 | 70'  | —      |
| AlCl <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 16° | 15° | 25,9                       | 1,99 | 0,695 | 35'  | —      |

Bei einfacher Addierung der beiden positiven katalytischen Wirkungen hätte die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit geringer sein müssen, die Hydratationszeit hätte etwa 59' betragen. Wenn aber die Differenz zwischen der voraus berechneten und der tatsächlich stattgehabten Beschleunigung im ersten Falle größer als im zweiten ist, so muß das auch hier noch nicht er-

kannten Umständen zugeschrieben werden. Dem Schwefelsäureion kann die Schuld daran nicht zugemessen werden, da seine verzögernde Tendenz sowohl bei seiner Verwendung als einzelner Katalysator, wie auch in Gemeinschaft mit dem Aluminiumchlorid zum Ausdruck gelangen kann.

Während also bei Verwendung von zwei positiven Katalysatoren ihre Wirkung über die Summierung derselben hinaus sich steigert, tritt bei Gegenwart zweier negativer Katalysatoren die zweite Möglichkeit der anfangs erwähnten Gesetzmäßigkeit ein; die Katalysatoren schwächen sich gegenseitig, so daß nicht die erwartete Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit bemerkbar wird. Allerdings hängt es ferner ab von der Natur der sich hydratisierenden Stoffe; gerade das entgegengesetzte Verhalten zeigen negative Katalysatoren bei der Hydratation des Stuckgipses wie bei der des Portlandzementes. Als Verzögerer bei letzterem Vorgange wurden als negative Katalysatoren Borax und Kaliumdichromat gewählt; freilich ist Borax für sich allein ein negativer Katalysator von weit stärkerer Intensität als Kaliumdichromat; selbstverständlich bei Verwendung gleicher Konzentrationen, die Prüfung der Wirkungen beider geschah zunächst an einem „schnellbindenden“ Zement.

|   | tpc | tL  | H <sub>2</sub> O-Verwendung | %L   | %PC   | $\vartheta$ | B.B. |
|---|-----|-----|-----------------------------|------|-------|-------------|------|
|   | 17° | 18° | 25,9%                       | 0    | 0     | 7—8'        | 17°  |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 17° | 18° | 25,9%                       | 3,99 | 1,381 | 70'         |      |
| Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | 16° | 18° | 25,9%                       | 3,99 | 1,381 | 540'        |      |
| + 10 aq                                       |     |     |                             |      |       |             |      |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 18° | 18° | 25,9%                       | 1,99 | 0,695 | 240'        |      |
| +   |     |     |                             | 1,99 | 0,695 |             |      |
| Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> |     |     |                             |      |       |             |      |
| + 10 aq                                       |     |     |                             |      |       |             |      |

Wäre hier eine einfache Addition der beiden negativen katalytischen Wirkungen erfolgt, so müßte eine bedeutende Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit eintreten, die Hydratationszeit müßte etwa 300' betragen. Dagegen tritt eine ziemlich starke Schwächung ein.

Die Resultate bei gleichzeitiger Gegenwart eines negativen und eines positiven Katalysators waren die folgenden, als Verzögerer wurde Kaliumdichromat gewählt; dem Kaliumdichromat tritt als positiver Katalysator Natriumcarbonat zur Seite. Die Wirksamkeit des ersten Katalysators würde allerdings an einem „schnellabbindenden“ Portlandzemente geprüft; während die des zweiten an einem „Langsam binder“ festgestellt wurde. Die Ergebnisse waren die folgenden:

|   | tpc | tL  | H <sub>2</sub> O-Verwendung | %L   | %PC   | $\vartheta$ | B.B. |
|---|-----|-----|-----------------------------|------|-------|-------------|------|
| Cement U:1                                      | 16° | 17° | 25,9%                       | 0    | 0     | 7—8'        | 16°  |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : | 17° | 17° | 25,9%                       | 3,99 | 1,381 | 70'         | 17°  |
| Cement F:                                       | 18° | 17° | 25,9%                       | 0    | 0     | 220'        | —    |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :               | 18° | 18° | 25,9%                       | 3,99 | 1,381 | 7—8'        | 15°  |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 17° | 17° | 25,9%                       | 1,99 | 0,695 | 47'         | 17°  |
| +   |     |     |                             | 1,99 | 0,695 |             |      |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                 |     |     |                             |      |       |             |      |

Zunächst ist zu konstatieren, daß Kaliumdichromat nicht in gleich intensiv starker Weise nach der negativen Seite hinwirkt wie Natriumcarbonat nach der positiven; es ist demnach

auch nicht zu erwarten, daß bei Verwendung gleicher Mengen beider Katalysatoren Kompensation der Wirkungen eintritt. Indessen ist die Beeinflussung des negativen Katalysators auf die Hydratationsgeschwindigkeit nicht groß; statt den Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen, welcher ohne die Gegenwart beider Katalysatoren vorhanden war, wird die Hydratationszeit trotz des Kaliumdichromates nur um geringes erhöht. Die Prüfung der Wirkungen beider Katalysatoren geschah an einem schnellabbindenden Zement; ein analoges Resultat würde bei Anwendung eines Langsambinders zu erwarten sein.

Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, daß die größte Mannigfaltigkeit in der Wirkungsweise mehrerer Katalysatoren vorhanden ist.

## II.

Schließlich ist noch die Frage der Beachtung wert, in welchem Verhältnis der Betrag der schon vorhandenen Hydratationsgeschwindigkeit und der Einfluß der Katalysatoren auf dieselbe stehen; da ergibt sich dann als grundlegende Regelmäßigkeit, daß die Wirkung des Katalysators um so kleiner ist, je größer der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit an und für sich schon ist.

Folgende Versuche, zunächst mit positiven Katalysatoren, und zwar mit Natriumcarbonat und Aluminiumsulfat, mögen dieses Verhalten illustrieren:

|                                   | tpc | tL  | H <sub>2</sub> O-Verwendung | %L   | %PC   | $\vartheta$ | B.B. |
|-----------------------------------|-----|-----|-----------------------------|------|-------|-------------|------|
|                                   | 18° | 19° | 25,9%                       | 0    | 0     | 415'        | 18°  |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : | 18° | 19° | 25,9%                       | 3,99 | 1,381 | 105'        |      |
| aq frei.                          |     |     |                             |      |       |             |      |
|                                   | 18° | 17° | 25,9%                       | 0    | 0     | 220'        |      |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : | 18° | 18° | 25,9%                       | 3,99 | 1,381 | 7—8'        |      |
|                                   | 18° | 18° | 25,9%                       | 0    | 0     | 170'        |      |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : | 18° | 18° | 25,9%                       | 3,99 | 1,381 | 8'          |      |

Die Differenzen sind: 310', 212', 162', wodurch das oben erwähnte Gesetz Bestätigung findet.

Die Versuche mit Aluminiumsulfat hatten das gleiche Ergebnis:

|   | tpc | tL  | H <sub>2</sub> O-Verwendung | %L   | %PC   | $\vartheta$ | B.B. |
|---|-----|-----|-----------------------------|------|-------|-------------|------|
|   | 18° | 19° | 25,9%                       | 0    | 0     | 415'        |      |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : | 18° | 19° | 25,9%                       | 3,99 | 1,381 | 70'         |      |
|   | 18° | 18° | 25,9%                       | 0    | 0     | 220'        | 18°  |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : | 18° | 18° | 25,9%                       | 3,99 | 1,381 | 15'         |      |
|   | 19° | 19° | 25,9%                       | 0    | 0     | 170'        | 19°  |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : | 19° | 19° | 25,9%                       | 3,99 | 1,381 | 8—9'        |      |
|   | 15° | 16° | 25,9%                       | 0    | 0     | 7—8'        | 25°  |
|   | 18° | 18° | 25,9%                       | 7,40 | 2,733 | 3'          | 18°  |

Die entsprechenden Differenzen sind hier:

345', 205', 171', 5'

Besonders bemerkenswert ist, daß in dem letzten Falle trotz der stärkeren Konzentration des positiven Katalysators im Vergleich zu den anderen die Beeinflussung derselben auf die Hydratationsgeschwindigkeit eine ganz geringe ist.

Bestätigt fand sich diese Gesetzmäßigkeit zwischen dem schon vorhandenen Betrage der Hydratationsgeschwindigkeit und dem Grade der

Beeinflussung durch den positiven Katalysator auch am Aluminiumchlorid:

|                     | tpc | tL  | H <sub>2</sub> O-Ver-<br>wendung | %L   | %PC   | $\theta$ | B.B. |
|---------------------|-----|-----|----------------------------------|------|-------|----------|------|
|                     | 18° | 19° | 25,9%                            | 0    | 0     | 415'     |      |
| AlCl <sub>3</sub> : | 17° | 17° | 25,9%                            | 3,99 | 1,381 | 37'      | B.B. |
|                     | 19° | 19° | 25,9%                            | 0    | 0     | 170'     | 19°  |
| AlCl <sub>3</sub> : | 17° | 16° | 25,9%                            | 3,99 | 1,381 | 23'      |      |

Differenzen: 378' und 147'.

Nicht mit derselben Sicherheit läßt sich eine ganz ähnliche Gesetzmäßigkeit in bezug auf den Grad der Wirkung der negativen Katalysatoren und der schon vorhandenen Hydratationsgeschwindigkeit aufstellen, wenigstens in bezug auf die „schnellbindenden“ Zemente, welche zunächst geprüft wurden; es liegt das daran, daß hier die Differenzen zwischen den Beträgen der v o r h a n d e n e n Hydratationsgeschwindigkeiten der erwähnten Zemente sehr gering sind. Aber immer hin läßt sich die Regel erkennen, daß je kleiner der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit ist, die Beeinflussung der negativen Katalysatoren um so stärker zum Ausdruck kommt; wie folgende Versuche es darlegen:

|   | tpc  | tL   | H <sub>2</sub> O-Ver-<br>wendung | %L   | %PC   | $\theta$ | B.B. |
|---|------|------|----------------------------------|------|-------|----------|------|
|   | 25°  | 25°  | 20%                              | 0    | 0     | 2'       | 27°  |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : | 25°  | 25°  | 20%                              | 1,9  | 0,5   | 60'      |      |
|   | 20,3 | 20,3 | 23%                              | 0    | 0     | 7—8'     |      |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : | 19,2 | 18,0 | 23%                              | 1,63 | 0,490 | 105'     |      |

Differenzen: 58', 97'.

Neben Kaliumdichromat ist Borsäure als negativer Katalysator wirksam, und zwar in intensiver Weise wie tetraborsaures Natrium. Der Grund davon mag darin zu suchen sein, daß Borax hydrolytisch gespalten ist, und zwar  $\frac{1}{10}$ -n. Normallösung zu etwa 0,5%, Natriumhydroxyd aber als positiver Katalysator den verzögernden Einfluß von Borsäure etwas hemmt. Die Versuche mit Borsäure hatten folgendes Ergebnis:

|                                  | tpc  | tL   | H <sub>2</sub> O-Ver-<br>wendung | %L   | %PC   | $\theta$ | B.B. |
|----------------------------------|------|------|----------------------------------|------|-------|----------|------|
|                                  | 20,3 | 20,2 | 23%                              | 0    | 0     | 7—8'     | 21°  |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : | 19,5 | 19,5 | 23%                              | 1,03 | 0,309 | 290'     | 25°  |
|                                  | 18,0 | 18,5 | 23%                              | 0    | 0     | 13'      | 18°  |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : | 18,0 | 18,5 | 23%                              | 1,31 | 0,40  | 300'     | 19°  |

Differenzen: 282' und 287'.

Endlich möchte ich noch erwähnen, daß auch die Hydratation sehr kalkreicher H o c h o f e n s c h l a c k e n, welche H. Z u l k o w s k i<sup>3)</sup> als stark basische Silikate ansieht, einer katalytischen Beeinflussung zugänglich sind. Rasch abgekühlt, erhalten sie hydraulische Eigenschaften; ihre sonst sehr geringe Hydratationsgeschwindigkeiten wird durch positive Katalysatoren, als welche hier Kalk oder Kalkmilch sich betätigen, beschleunigt. Zum Vergleiche möge hinzugefügt sein, daß die Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzementes durch Calciumchlorid in geringer Konzentration verzögert, in größerer beschleunigt wird<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> Chem. Industr. **24**, 290 (1902).

<sup>4)</sup> Cf. P. R o h l a n d, Über die Hydratation des Portland-Zementes. Diese Z. **16**, 622 (1903).

Es ist also in bezug auf die Wirksamkeit der positiven und negativen Katalysatoren eine deutliche Übereinstimmung vorhanden: Der Einfluß derselben auf die Hydratationsgeschwindigkeit macht sich am stärksten geltend, wenn der Betrag der letzteren an und für sich schon klein ist, es werden demnach gerade auf „langsambindende“ Portlandzemente sowohl positive wie negative Katalysatoren am nachhaltigsten einwirken. Ist also ein Portlandzement fabriziert worden, welcher dann in ein und einer halben Stunde „abbindet“, so wird hier zur Verzögerung der Abbindezeit ein negativer Katalysator, etwa das Dihydrat des Gipses, in geringer Menge nötig sein, als wenn der hergestellte Portlandzement etwa nur eine halbe Stunde Abbindezeit besitzt. Allerdings hat es den Anschein, daß gerade bei ganz rasch „abbindenden“ Zementen ein negativer Katalysator in geringer Menge eine größere Beeinflussung relativ ausübt, als in größerer.

Ich habe schon früher<sup>5)</sup> mehrfach Versuche angegeben, welche die Entscheidung der Frage bezweckten, ob ein Katalysator in der festen oder in der gelösten Formart die stärkere katalytische Kraft besitzt; das Resultat war, daß der Katalysator in dem festen Aggregatzustande in viel geringerem Masse wirksam ist als ein gelöster: es ist dieses Verhalten auch sehr erklärlich, denn mögen die Ursachen der Vergrößerung und der Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Katalysatoren sein, welche sie wollen, so wird jedenfalls doch im gelösten Zustande eine innigere Berührung mit dem Portlandzemente erreicht werden als im festen.

Auch der nachfolgende Versuch, mit einem negativen Katalysator, dem B o r a x, hat diese Tatsache bestätigt:

|   | tpc | tL  | H <sub>2</sub> O-Ver-<br>wendung | %L   | %PC  | $\theta$ | B.B. |
|---|-----|-----|----------------------------------|------|------|----------|------|
| Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> } | 17° | 17° | 28,5%                            | 0    | 0    | 10'      | 17°  |
| + 10 aq, fest }                                 | 17° | 17° | 28,5%                            | 0    | 2,43 | 28'      |      |
| gelöst }  | 18° | 18° | 28,5%                            | 1,23 | 2,43 | 300'     |      |

Also gerade Versuche mit positiven oder negativen Katalysatoren, einmal im gelösten und dann im festen Aggregatzustande, sind Beweis für die schon ausgesprochene Behauptung, daß die Tatsache, daß die Hydratationsgeschwindigkeit eines wasserbindenden Stoffes katalytisch im positiven und negativen Sinne beeinflusst wird, auf seinen variablen Lösungsdruck in diesen Lösungen, welche zugleich elektrolytische sind, zurückzuführen ist. Wenn man aber auch die Vergrößerung der Lösungstension des sich hydratisierenden Stoffes als Ursache der Beschleunigung seiner Hydratationsgeschwindigkeit oder die Verringerung des Lösungsdruckes als Ursache der Verzögerung der ersteren noch nicht als zureichenden Grund anerkennen will, so kann man weitergehend die mit großer Wahrscheinlichkeit bestehende Vermutung aussprechen, daß die letzte Ursache der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit in der Bildung komplexer Ionen, der Verringerung derselben in einer Kontraktion oder Kon-

<sup>5)</sup> Der Portlandzement vom phys. chem. Standpunkt. Quandt u. Händel, Leipzig, 1903.

densation der Lösungsmittels für die Fälle, welche mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes nicht erklärt werden können, zu suchen ist.

Was gerade die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit, welche parallel mit der Vergrößerung des Lösungsdruckes geht, anbetrifft, so erscheint die als letzte Ursache angegebene Bildung von komplexen Ionen besonders einleuchtend, wenn man die oben erwähnten Versuche über den Wirkungsgrad positiver und negativer Katalysatoren im gelösten und festen Aggregatzustand in Betracht zieht. Denn es ist selbstverständlich, daß die Bildung komplexer Ionen in größerer Konzentration erst dann erfolgen kann, wenn sich eine größere Menge des positiven Katalysators aufgelöst hat; ist aber einmal komplexe Ionenbildung erfolgt, so muß zur Herstellung der chemischen Gleichgewichte von neuem der positive Katalysator in Lösung gehen.

Wird aber ein Katalysator gleich im gelösten Zustand angewendet, so kann die Bildung komplexer Ionen sogleich von statten gehen, daher stammt das schnelle Anwachsen des Betrages des Lösungsdruckes und die damit im Zusammenhang stehende Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit.

Aber auch für die Vermutung, daß die Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit mit einer Kondensation des Lösungsmittels in Verbindung steht, kann durch obige Versuche gestützt werden; denn auch diese Kontraktion muß mit dem Anwachsen der Menge des negativen Katalysators in der Lösung zunehmen, es erfolgt das aber in viel schnellerem Maße bei Anwendung eines gelösten Katalysators als eines in festem Aggregatzustande.

Im allgemeinen können nicht alle Veränderungen der Löslichkeiten des sich hydratisierenden Stoffes, wie schon früher erwähnt, auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes, mit Hilfe der allgemeinen Löslichkeitsbeziehungen zwischen Elektrolyten<sup>6)</sup>, nach denen Stoffe, welche eines der Ionen des festen Stoffes aus der Lösung entfernen, die Löslichkeit erhöhen, während solche, welche ein Ion mit dem festen Stoffe gemeinsam haben, dieselbe erniedrigen, erklärt werden. In einem besonderen Falle, bei der Hydratation des Portlandzements, kann aber der Satz Anwendung finden<sup>7)</sup>, daß der Betrag des Lösungsdruckes eines Stoffes bei Gegenwart eines zweiten, mit einem gemeinschaftlichen Ion behafteten, sinkt. Da wohl alle Portlandzemente mit geringer Hydratationsgeschwindigkeit Calciumsulfat enthalten, so muß durch Zusatz eines anderen schwefelsauren Salzes, wie Kaliumsulfat oder Natriumsulfat, die Löslichkeit des Calciumsulfates verringert werden; demnach muß durch Zusatz von Kaliumsulfat oder Natriumsulfat die Hydratationsgeschwindigkeit verzögert werden, wie das auch der Versuch zeigt. Wenn hier wiederum Aluminiumsulfat, welches im Gegensatz zu diesen schwefelsauren Salzen die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigt, eine Ausnahme bildet, so könnte das auf die Gegenwart des Aluminiumions, dessen beschleunigender Einfluß den verzögernden des  $\text{SO}_4$ -Ions überwiegt, zurückgeführt werden.

Dagegen üben die Sulfate des K, Na, Al usw. auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats, des Calciumsulfats (Stuckgips) und seiner anhydridischen Modifikation (Estrichgips) einen beschleunigenden Einfluß aus, hier läßt sich die Bildung eines komplexen Ions, eines Derivates einer Ditetrahydroxylschwefelsäure, als Ursache der Beschleunigung und Löslichkeitsvergrößerung vermuten.

Ohne Zweifel hängen nun auch die Wirkungen mehrerer Katalysatoren, mögen sie sich addieren oder sich über die Summierung hinaus verstärken oder sich gegenseitig abschwächen, mit den Änderungen der Löslichkeit des sich hydratisierenden Stoffes zusammen, wenn auch hier die Löslichkeitsbeziehungen sehr kompliziert und nicht in der Weise übersichtlich sind, wie bei der Anwendung eines positiven oder negativen Katalysators. Ganz besonders schwierig dürften sich aber diese Löslichkeitsverhältnisse bei dem Portlandzement gestalten, bei dem vermutlich auch noch Kieselsäure kolloidal abgespalten wird.

Obgleich die Hydratation des Portlandzementes zu den Fällen zu zählen ist, bei denen eine Reaktion nach tieferem Eindringen in ihren Verlauf aus der Reihe der unter dem Namen „Katalyse“ zusammengefaßten Vorgänge gestrichen werden kann<sup>8)</sup>, so gelingt doch einstweilen ihre Darstellung unter Berücksichtigung dieses Begriffes am besten.

## Schwefelbestimmung im Pyrit.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. d. 15./I. 1906.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Lunge und Stierlin<sup>1)</sup> „Zur Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbaryumfällung bei Gegenwart störender Substanzen“, wird die Frage aufgeworfen, ob in Anbetracht der vielen Fehler, welche die Methode, den Schwefel, namentlich in Kiesen, mittels der Chlorbaryumfällung zu bestimmen, mit sich bringt, nicht eine andere Bestimmungsmethode erwünscht sei, bei der „ein in der Rückstandsflüssigkeit völlig unlöslicher Niederschlag entsteht, der keinerlei Fremdkörper mit zu Boden reißt“. In diesem Zusammenhang wird der Ersatz durch die Chlorstrontiummethode verworfen; und weiter heißt es: „Von den Benzidin-Sulfatmethoden wird es von ihren eigenen Urhebern kaum behauptet werden können, daß sie genauer als die Baryumsulfatmethode seien.“

Als einer der Urheber der Benzidinmethode<sup>2)</sup> muß ich hier Einspruch erheben; ich behaupte allerdings, daß gerade für den Fall der Schwefelbestimmung im Pyrit, diese Methode jede andere nicht nur an Einfachheit und Schnelligkeit, sondern auch an Genauigkeit übertrifft. Damit will ich nicht gesagt haben, daß die Baryummethode keine ge-

<sup>8)</sup> Cf. W. Richards, Z. physik. Chem. **40**, 385 (1902).

<sup>1)</sup> Diese Z. **18**, 1921 (1905).

<sup>2)</sup> Diese Z. **16**, 617 u. 818 (1903).

<sup>6)</sup> W. Ostwald, Grundriß, 3. Aufl.

<sup>7)</sup> W. Nernst, Theoretische Chemie, 3. Aufl.