$\frac{1}{10}$ n. Kalilauge gelöst und die Lösung nach der modifizierten Methode von Schmidt-Mülheim, Kutscher, Seemann, Loewi kolorimetrisch geprüft.

Anderweitige Versuche, bei welchen der Eiweissgehalt nicht nach den üblichen analytischen Methoden, sondern nur annähernd durch Bestimmung der Goldzahl¹⁾ der Lösung, welche Grösse dem Eiweissgehalt nahezu umgekehrt proportional ist, ermittelt wurde, hatten ganz ähnliche, zum Teil aber nicht in demselben Maasse einwandfreie Ergebnisse, weil die Dialyse nicht in der gleichen Weise unter Fernhaltung von Keimen durchgeführt war.

Es dürfte nicht schwierig sein, das beschriebene Verfahren zu einer Methode zur Messung der Stabilität kolloidaler Lösungen auszuarbeiten, eines, wie man zugeben wird, noch ziemlich unbestimmten Begriffes. Dass, wie hier, Elektrolyt unter Umständen konservierend auf Pseudolösungen wirken kann, war bereits Graham²⁾ bekannt und wird neuerdings mit besonderer Lebhaftigkeit von Jordis³⁾ verallgemeinert; man könnte diese interessante Verallgemeinerung vielleicht mittels der Adsorptionsmethode genauer untersuchen; denn, wie es nach den vorliegenden Versuchen den Anschein hat, ist

1) Zsigmondy, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 697 (1901); Schulz und Zsigmondy, Zeitschr. f. d. gesamte Biochemie **3**, 137 (1902).

2) Ann. der Chemie **135**, 76 (1865): „Peptisierungserscheinungen“.

3) Vers. d. Deutschen Bunsen-Ges. 1904; Sitzungsber. d. phys. med. Soz., Erlangen 1904.

der Grad der schützenden Elektrolytwirkung nicht nur sehr stark von der Art der Kolloide, sondern auch von der Konzentration des „Solbildners“ abhängig, derart, dass ein Optimum der Schutzwirkung existiert, über welches hinaus der Elektrolytzusatz fallend wirkt.

Vorerst aber liefern bereits die mitgeteilten primitiven Versuche neues Material zur Beantwortung der Frage, welche physikalische Bedeutung dem Kochsalzgehalt des Organismus zuzuschreiben ist. Es ist bekannt, dass der Salzgehalt der Körperflüssigkeiten zunächst den Zweck erfüllt, diese isotonisch mit dem flüssigen Zellinhalte zu machen; innerhalb einer Lösung zu geringen osmotischen Druckes würden die Zellwände zersprengt werden, ein Vorgang, der sich speziell beim Blute als Hämolyse kundgibt. Wie sich nunmehr zeigt, scheint die Anwesenheit des Kochsalzes des weiteren auch die Möglichkeit des Eiweisstransportes zu bedingen und somit eine entscheidende Rolle bei der Ernährung zu spielen; denn es leuchtet ein, dass bei seiner Abwesenheit das Serumweiß in ähnlicher Weise von den kolloidalen Gefässwandungen des Organismus adsorbiert werden würde, wie von den anorganischen Hydrogelen. „Weshalb im zirkulierenden Blute keine Spur von mechanischer Koagulierung vorhanden ist, obgleich es sicher einer genügend starken Bewegung ausgesetzt ist“, diese von Ramsden bereits aufgeworfene Frage, dürfte wohl in der angedeuteten Weise beantwortet werden können.

(Eingegangen: 28. November.)

ÜBER HYDRATATIONS- UND ERHÄRTUNGSVORGÄNGE. BEMERKUNGEN ZUR ARBEIT DES HERRN P. ROHLAND.

Von *Eduard Jordis*.

Die chemischen Grossindustriellen der Silikate bergen eine Reihe von Problemen, die in höchstem Maasse die Aufmerksamkeit des wissenschaftlichen Forschers verdienen und in letzter Zeit auch zum Teil gefunden haben, wie u. a. die Arbeiten Tammanns und seiner Schüler zeigen. Von diesen Problemen sind es namentlich zwei, die seit fast 100 Jahren viele Köpfe und Federn beschäftigten, nämlich die Fragen nach der „Konstitution“ der Tone und des Portlandzementes.

Beide technisch so wichtigen Körper zeigen die Eigentümlichkeit, dass verschiedene Proben sich ungleich verhalten, trotzdem sie analytisch gleiche Zusammensetzung haben. Ihre Unterschiede müssen also im molekularen Aufbau begründet sein. Beim Mangel von Methoden für die Bestimmung des Molekulargewichts fester

Stoffe lässt sich über das Molekulargewicht von Silikaten auf einfache Weise¹⁾ direkt nichts aussagen, man ist vielmehr auf die indirekte Methode angewiesen, aus den Reaktionen, die zu den Silikaten führen oder die an ihnen bemerkt werden, auf die Konstitution zurückzuschliessen. Man hätte damit auf anorganischem Gebiet ein Gegenstück zur Art der organischen Forschung. Im wesentlichen werden also die Gesichtspunkte der chemischen Dynamik für die Untersuchungen maassgebend sein.

Die Gesetze der physikalischen Chemie gelten nun aber immer nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen, so dass ihre Anwendung nur dann zu einwandfreien Schlüssen führt, wenn vorher genau festgestellt ist, dass auch in der Tat die Voraussetzungen zutreffen. Sonst führt

1) J. H. L. Vogt, diese Zeitschr. **9**, 853.

gerade der Vorzug der physikalischen Chemie, dass sie gestattet, umfangreiche Gebiete nach einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen, allzu leicht dazu, die Gesichtspunkte zu gross zu wählen, d. h. zu weit zu abstrahieren und nun natürlich auch Dinge vergleichen und zusammenstellen zu können, die nur rein äusserliche Ähnlichkeiten haben. Darin liegt aber eine grosse Gefahr! Denn der Forscher begnügt sich mit dieser ihn für seine Zwecke befriedigenden Beobachtungsweise, bei der er auf Widersprüche ja nicht stossen kann, und dadurch wird die quantitative Prüfung durch das Experiment bis ins Einzelne unterlassen, zumal wenn qualitative Untersuchungen die „Theorie“ scheinbar bestätigt haben. Diese fehlerhafte physikalisch-chemische Forschung hat unserer Wissenschaft, wie mir scheint, viele Gegner entstehen lassen; daher kann gar nicht genug auf diese eigentlich ja selbstverständlichen Dinge hingewiesen werden.

Herr P. Rohland ist nun schon seit Jahren bemüht, die Vorgänge bei der Erhärtung des Portlandzementes aus physikalisch-chemischen Gesichtspunkten darzustellen in durchaus richtiger Erkenntnis, dass dies der einzige Weg zum Ziel ist. Diese Erhärtung findet bekanntlich statt, nachdem der gebrannte, gemahlene und gelagerte Zement beim „Anmachen“ mit Wasser in Berührung gekommen ist. Seine Anschauungen über die dabei stattfindenden Vorgänge hat nun Herr P. Rohland in Nr. 48 des 10. Jahrganges dieser Zeitschrift zusammengefasst. Danach ist zweierlei zu unterscheiden: 1. eine Wasseraufnahme durch das Zementmehl (Hydratation) und 2. eine nachfolgende Erhärtung. In sehr verdienstvollen Untersuchungen hatte Herr P. Rohland früher gefunden, dass die Erhärtung schneller oder langsamer verläuft, wenn man dem Wasser beim Anmachen Salze zusetzt. Da nun das Abbinden ein freiwillig verlaufender Vorgang ist, so nahm Herr Rohland an, diese zum Teil in geringer Menge schon wirksamen Salze seien als Katalysatoren zu betrachten, welche nur die Reaktionsgeschwindigkeit änderten. Diese Aenderung kann offenbar bei der Hydratation oder bei der Erhärtung eintreten. Rohland nimmt ersteres an, indem durch die Zusätze zum Wasser der „Lösungsdruck“ des Portlandzementes, bezw. seines wirksamen Teiles in dem Wasser geändert wird und damit auch die Geschwindigkeit der Hydratation. Ueber die Einzelheiten dieses Vorganges spricht sich Rohland nicht aus. Dagegen vergleicht er die Erhärtung des Zementes mit dem Härten des Stahles. Beide Vorgänge seien qualitativ gleich, doch bestehe¹⁾ „ein quantitativer Unterschied in Bezug auf die

Dauer der Erhärtungsphase. Während sie bei dem Stahl nach relativ kurzer Zeit beendet ist, binnen welcher die Bildung der verdünnten Lösung Kohlenstoff-Eisen erfolgt, nimmt die Erhärtungsperiode des Portlandzementes keine eng begrenzte Zeit ein.“ Aber auch beim Portlandzement erfolge die Erhärtung durch Bildung einer verdünnten festen Lösung, scheinbar von Wasser in Portlandzement, analog wie beim Gips (S. 896).

So dankbar man nun auch die tatsächlichen Beobachtungen Rohlands aufnehmen und schätzen muss¹⁾, so schwerwiegende Bedenken habe ich gegen seine theoretischen Ausführungen. Diese auszusprechen habe ich bei meinen bisherigen Untersuchungen über Silikate vermieden, weil ich sie gleich durch Versuche stützen wollte. Da ich diese aber vor dem Jahre 1906 nicht beginnen kann, möchte ich die genannten Ausführungen Rohlands nicht solange unwidersprochen lassen.

Ich habe denselben nun das entgegengesetzte, was ich eingangs ausführte. Rohland hat in keiner Weise nachgewiesen, dass die Voraussetzungen gegeben sind, welche die Anwendung der angeführten Begriffe und Vergleiche gestatten, ganz abgesehen davon, dass Rohland, wie die im Zitat hervorgehobenen Worte zeigen, den Vorgang beim Stahl missverstanden hat. Ich nehme dabei an, dass „Erhärtungsphase“ nur ein Druckfehler ist.

Vor allem sind bei der Erhärtung von Zement nicht zwei, sondern mindestens vier Vorgänge zu unterscheiden, nämlich:

1. Die Zersetzungen, welche das Wasser am Zementmehl bewirkt.
2. Die Reaktionen der Zersetzungsprodukte aufeinander, besonders veranlasst durch das hydrolytisch entstandene $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
3. Die Hydratation, d. h. Aufnahme von Kristallwasser durch die vorhandenen Stoffe.
4. die Erhärtung der Reaktionsmasse.

Ob diese Vorgänge zeitlich getrennt oder gleichzeitig erfolgen, wie sie sich abspielen, welche Stoffe dabei reagieren und entstehen, wie viele dabei amorph bleiben, wie viele kristallinisch werden, darüber kann heute noch niemand irgend eine sichere Aussage machen. Nur das ist sicher, dass die Vorgänge, die sich abspielen, zahlreich und verwickelt sind.

Was soll nun angesichts dieser Tatsachen der Begriff „Lösungsdruck“ bedeuten, der doch offenbar dem Nernstschen Begriff der „Lösungstension“ nachgebildet ist und einen definierten Stoff oder ein definiertes Gemenge voraussetzt,

1) Chem.-Ztg. 28 (1904), 569.

1) Vergl.: Der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkt. 1903. Quandt & Händel, Leipzig; Zeitschr. f. anorgan. Chemie 41 (1904), 329; 31 (1902), 158.

während hier doch ein stetig sich änderndes Körpergemisch unbekannter Art vorliegt? Wie sollen ferner verdünnte Lösungen möglich sein, wenn der Zement im grossen Ueberschuss gegenüber dem Wasser ist?

Dagegen kann man zugeben, dass hier freiwillig verlaufende Reaktionen vorliegen, die zu einem Endzustand führen, also auch katalytisch beeinflussbar sind. Zu dem Begriff der Katalyse gehört aber, dass der Katalysator nur die Geschwindigkeit ändert, mit der ein System von einem Anfangszustand in einen Endzustand übergeht. Er mag Zwischenreaktionen eingehen, schliesslich aber soll der gleiche Endzustand wie ohne den Katalysator erreicht sein, und dieser selbst soll dabei keine wesentliche Aenderung erleiden.

Von alle dem trifft beim Zement nichts zu, denn die Salze, welche Herr Rohland anwendet, reagieren chemisch mit den Bestandteilen des Zementes, sind also am Schluss gar nicht mehr vorhanden. Aber auch das Endprodukt des Zementes ist ein anderes, denn seine Reaktionsprodukte mit den angeblichen Katalysatoren sind ja darin und „blühen aus“ an der Oberfläche, während die Ausblühungen bei reinen Materialien ausbleiben. Dass diese Salze an der Oberfläche auskristallisieren, wird nicht „mühe-los durch die gegenseitige molekulare Durchdringung, wie sie der festen Lösung eigentümlich ist, erklärt“ (S. 896), sondern dadurch, dass das Lösungsmittel Wasser nur an der Oberfläche verdunsten kann, folglich auch nur dort Kristalle zurückbleiben können, die sich fortdauernd durch Diffusion aus dem Innern vermehren müssen.

Nicht also Katalyse liegt vor, sondern chemische Reaktion, und der Vorgang muss so betrachtet werden, dass mehrere Säuren um mehrere Basen konkurrieren, wobei sich, wie die Versuche van't Hoff's mit den Meeressalzen zeigen, verschiedene Stoffe nach und nach entsprechend der Löslichkeit ausscheiden. Wie das nun in den einzelnen Fällen geschieht, wäre eben Sache derjenigen Detailforschung, welche durch unrichtige Anwendung der physikalisch-chemischen Gesichtspunkte verhindert worden ist.

Dass weiter die Parallele zwischen der Erhärtung des Zementes und dem Härten des

Stahls verfehlt ist, dürfte auf der Hand liegen. Beim Stahl handelt es sich um Phasengleichgewichte unter Ausscheidung von Stoffen aus übersättigten Lösungen, also nicht, wie Rohland annimmt, um verdünnte Lösungen. Dabei ist die Versuchstemperatur und die Geschwindigkeit der Abkühlung von massgebender Bedeutung. Beim Zement aber liegen chemische Reaktionen vor, die langsam oder schneller ablaufen und schliesslich zu einem Gemenge von Stoffen führen, die, wie die mikroskopischen Untersuchungen Le Chateliers und Toernbohms lehren¹⁾, teils aus verwachsenen Kristallen bestehen, teils durch amorphe feste Massen verkittet sind, das ist doch etwas ganz anderes als der Vorgang beim Stahl!

Auch hier hat die Forschung aufzuklären, woraus das Gemenge besteht und wie es entsteht. Und wenn sich in der Tat bestätigt, dass amorphe Massen Teile zusammenhalten, wie Leim zwei Bretter, dann mag der Begriff der „Adhäsionsenergie“ beide Erscheinungen so lange umfassen, bis es gelingt, ihre Gründe festzustellen. Vorerst aber hindert auch er quantitative Feststellungen, wenn man sich mit ihm begnügt.

Es ist mir sehr wohl bekannt, wie schwierig und zeitraubend quantitative Feststellungen auf diesen Gebieten sind. Dass sie aber an der Hand der physikalischen Chemie zu überraschenden Ergebnissen führen werden, davon bin ich vollkommen überzeugt.

Ich begnüge mich damit, diese wenigen Punkte aus der genannten Arbeit herauszugreifen. In derselben sind viele, wie mir scheint auch heterogene Dinge vereinigt, die im einzelnen zu besprechen, zu viel Raum erforderte. Ich habe überall die gleiche Empfindung, dass nämlich eine grössere Fülle folgerichtiger quantitativer Analysen ganz von selbst die Fülle theoretischer Betrachtungen und Vergleiche vermindern würde.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

(Eingegangen: 6. Dezember.)

¹⁾ Vergl. Zeitschr. f. angew. Chemie 16 (1903), 467.

LITERATURÜBERSICHT.

Wissenschaftliche Elektrochemie 1904.

Metallurgie 1 (22. 3. 04), 103—108. F. Glaser, Schmelzwärme- und spezifische Wärmebestimmungen von Metallen bei höheren Temperaturen.

ib. 1 (8. 4. 04), 121—128. Derselbe. Dasselbe. Verf. bestimmte die spezifische Wärme einer Anzahl von

Metallen bei verschiedenen Temperaturen und berechnete daraus die Schmelzwärme. Das Metall wurde in einem elektrischen Ofen erwärmt und die Temperatur des Ofens mittels eines Thermoelements gemessen. Der Ofen stand auf einem grossen Kalorimeter von einem Wasserwert von etwa 40 kg Wasser.