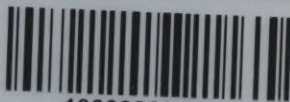




Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000294802

xxx

1200.

Entwicklung der
Zement-Forschung

——— nebst ———

neuen Versuchen
auf diesem Gebiet

von Dr. ing. Carl Unger

——— Cannstatt ———

oooooooooooooooooooo

Mit 7 Abbildungen

~~7. Nr. 25986~~



Stuttgart 1904 —
——— Verlag von
Konrad Wittwer

xxx

1200

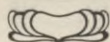
II 5337



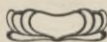
Akc. Nr.

4969/50

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.



Herrn Dr. Oskar Schmidt, Assistent an der Kgl. Bau-
gewerkschule in Stuttgart, der mich in liebenswürdigster
Weise mit Rat und Tat unterstützte, sei der beste Dank
===== ausgesprochen. =====



EINLEITUNG.

Es wurde in den letzten Jahren verschiedentlich die Frage aufgeworfen, ob es überhaupt noch einen Erfolg verspricht, die Zusammensetzung des Portlandzements nach rein chemischen Methoden zu erforschen. Diese pessimistische Auffassung wurde hervorgerufen durch die Anerkennung der Tatsache, dass trotz des eifrigsten Studiums auf analytischem, wie synthetischen Weg, das seit Generationen fortgesetzt wird, es nicht gelungen ist, in zweifelloser Weise festzustellen, welche Rolle die einzelnen Elemente des Portlandzements bei der Bildung und Erhärtung desselben spielen und dass heute noch die Meinungen der einzelnen Forscher sich ebenso schroff gegenüberstehen, wie vor Jahren.

Die physikalisch-chemischen Methoden, die schon mehrfach angewandt wurden, waren aber bis jetzt ebenso wenig im stand, einen erschöpfenden Einblick in das Wesen des Portlandzements zu verschaffen, weil hier dieselbe Schwierigkeit besteht, nämlich die verschiedenen neben einander laufenden Reaktionen auseinander zu halten.

Im Gegensatz zu der erwähnten Auffassung steht es, dass gerade in jüngster Zeit von zwei verschiedenen Seiten nach verschiedenen Gesichtspunkten, aber nach rein chemischen Methoden die Durchforschung des ganzen Gebiets in Angriff genommen wurde.

Die grosse Bedeutung dieser Arbeiten, deren Vollendung vielleicht erst in Jahren zu erwarten ist, veranlasst mich, schon hier auf die leitenden Gesichtspunkte derselben in kurzen Worten einzugehen.

Jordis und Kanter haben in der richtigen Erkenntnis, dass das Silizium überhaupt seither von der chemischen Wissenschaft als Stiefkind behandelt worden ist, es 1902 unternommen, die ganze Chemie der Kieselsäure und ihrer Salze zu studieren und es sind von diesen mühevollen Arbeiten allgemeine Aufschlüsse zu erwarten, die sich auch auf das Gebiet des Portlandzements übertragen lassen.

Andererseits hat der Amerikaner Richardson 1903 Mitteilungen über umfassende Versuchsreihen veröffentlicht, die sich auf die „Legierung“ der reinen und gemischten Silikate, Aluminate u. s. w. beziehen. Die Versuche sind teilweise schon ausgeführt und geben, wenn sie vollendet

sind, sicherlich eine schöne Ergänzung zu den erwähnten Untersuchungen von Jordis und Kanter.

Es soll nun durch die vorliegende Arbeit gezeigt werden, dass es noch einen einfacheren Weg giebt, um die Kenntnis des Portlandzements zu fördern. Die leitenden Gesichtspunkte bei der Durchführung der betreffenden Versuche sind kurz folgende:

Im Gegensatz zu früheren Versuchen, die sich zum weitaus überwiegenden Teil mit bloss gesintertem Material begnügten oder sich mangels geeigneter Wärmequellen damit begnügen mussten entsprechend dem in der Technik bei der Zementbereitung angewandten Verfahren, wurde hier prinzipiell die Erhitzung bis zum vollständigen Schmelzen getrieben, um alle Komponenten in reaktionsfähigen Zustand zu bringen. Zur Erreichung der entsprechenden, hohen Temperaturen wurde der elektrische Ofen dienstbar gemacht. Das Hauptaugenmerk wurde darauf gerichtet, in jedem Falle zu entscheiden, ob man es mit definierten Verbindungen zu tun hat, was bei früheren Versuchen häufig vernachlässigt wurde. Als besonderes Kriterium wurden alle auftretenden Kristallisationen studiert. Dabei ergab sich naturgemäss das Bestreben, die Zusammensetzung des Produkts allmählich zu vereinfachen, um alle unwesentlichen Faktoren auszuschneiden.

Es ist bei diesen Versuchen gelungen, einen Zement herzustellen, dessen Eigenschaften nur von seiner chemischen Zusammensetzung abhängig sind; dadurch wird es ermöglicht, allgemeine Regeln für die Beurteilung derartiger Produkte aufzustellen. Dabei ergaben sich Kristalle, die sich isolieren lassen, sodass sie der chemischen und mineralogischen Untersuchung viel leichter zugänglich sind, als z. B. die Kristalle, welche im gesinterten Portlandzement beobachtet worden sind.

Ferner wurde mit Sicherheit festgestellt, dass es möglich ist, derartig basische Silikate herzustellen, dass auf ein Molekül Kieselsäure drei Moleküle Calciumoxyd kommen, ohne dass der einwandfreie Nachweis gelungen wäre, dass ein Tricalciumsilikat ($3\text{CaO}, \text{SiO}_2^1$) existiert.

Eine weitere Versuchsreihe zeigt die Möglichkeit, die Tonerde des Zements durch andere Metalloxyde zu ersetzen. Es wurde hier ein kristallisierter Stoff beobachtet, der Calciumoxyd, Kieselsäure und Chromoxyd enthält bei einem molekularen Verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3:1$.

Die beobachteten Kristalle dürften sich auch als Ausgangsmaterial für das Studium der Erhärtung des Portlandzements eignen, doch soll diese Frage hier nur gestreift werden.

¹⁾ Wir wollen uns hier der alten binären Formeln bedienen, die sich auf diesem Gebiet vollkommen eingeführt haben und auch sehr bequem sind, da sie einen viel besseren Ueberblick gewähren.

I. TEIL.

Prinzipien der Zementforschung.

Kapitel 1.

Allgemeine Entwicklung bis Le Chatelier.

Es soll im folgenden an der Hand der Zementlitteratur gezeigt werden, welche Wege eingeschlagen wurden zur Erforschung des Zements und in wie weit dieselben zu allgemeingültigen Resultaten geführt haben und führen konnten. Im besonderen soll berücksichtigt werden, woher es kommt, dass über dieselben Gegenstände oft die verschiedensten Angaben gemacht wurden und auf welche Grundlage die verschiedenen einander widersprechenden Theorien über die Entstehung der im Zement vorhandenen Silikate und deren Hydratation gestellt sind.

*Jordis und Kanter*¹⁾ haben ein ziemlich vollständiges Verzeichnis der seither erschienenen Arbeiten veröffentlicht, das leider nicht sehr übersichtlich ist. Ihre sehr kurz gefassten Einwände, durch welche eine grosse Zahl dieser Arbeiten als ziemlich wertlos abgetan werden, sind ja grossenteils berechtigt, doch schiessen die Verfasser sicherlich über das Ziel hinaus, indem sie ihre oft herbe Verurteilung zu wenig begründen.

Hier sollen hauptsächlich diejenigen Arbeiten besprochen werden, deren Methoden und Resultate ein allgemeineres Interesse beanspruchen.

*Vicat*²⁾ war der erste, der im Gegensatz zu den tastenden Versuchen früherer Forscher ernstlich an das Studium der Eigenschaften des Zements heranging und die Fabrikation des „hydraulischen Kalks“ auf wissenschaftliche Grundlagen stellte. Er begann im Jahre 1812 seine Untersuchungen, die sich über einen Zeitraum von 14 Jahren erstreckten und auf die Analyse von 83 verschiedenen Kalksorten und deren Verhalten im Feuer und gegen Wasser. Als sicheres Resultat ergab sich,

¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1903. Heft 20 und 21.

²⁾ Recherches expérimentales sur les mortiers 1818
Résumé des connaissances actuelles etc. 1828.

„dass es keinen vollkommen hydraulischen Kalk giebt ohne
„Kieselsäure und dass jeder Kalk, den man als einen hydrau-
„lischen bezeichnen kann, durch die chemische Analyse eine
„gewisse Menge Ton ergibt, bestehend aus Kieselsäure und
„Tonerde in ähnlichen Verhältnissen, wie sie die gewöhn-
„lichen Tone enthalten.“

Zugleich stellte er durch Brennen verschiedener Mischungen von gewöhnlichem, gelöschtem Kalk und Ton künstlich hydraulischen Kalk her. Durch diese Untersuchungen gilt *Vicat* nicht nur als Vater der Zementforschung, sondern auch der Zementindustrie.

*Berthier*¹⁾ 1823 versuchte im Anschluss an die Resultate *Vicat's* in ziemlich primitiver Weise die etwa in den hydraulischen Kalken auftretenden Verbindungen synthetisch darzustellen. Er erhitzte bei offenbar verhältnismässig niedriger Temperatur Kreide und kolloidale Kieselsäure in verschiedenen Verhältnissen zusammen und fand bei Verwendung von 10 gr. Kreide und 4 gr. Kieselsäure ein abbindendes Produkt mit dem charakteristischen Verhalten des hydraulischen Kalks. Er schüttelt dieses mit überschüssigem Wasser und findet, dass sich ein Teil löst. Diesen spricht er als freies Calciumoxyd an; den Rest berechnet er zu 35% CaO und 65% SiO₃²⁾. Es ist auffallend, dass diese Zahlen ungefähr mit der Formel CaO, SiO₃ stimmt nach dem damaligen Stand der Chemie.

Weiterhin schliesst *Berthier* aus seinen Versuchen, dass Kalk und Tonerde eine Verbindung ergeben, die vom Wasser vollkommen zersetzt wird. Tonerde erhöht die Festigkeit, wenn sie ungefähr in gleicher Menge vorhanden ist, wie die Kieselsäure. Eisen und Mangan tragen nichts zur Erhärtung bei. Ein grösserer Gehalt an Mangan hindert das Abbinden, auch wenn die entsprechenden Mengen Kalk und Kieselsäure einen guten hydraulischen Kalk geben würde.

Im Jahr 1823 noch bestätigt *Vicat*³⁾ diese letzten Beobachtungen *Berthier's* vollständig an der Hand von eigenen Versuchen.

Rivot und *Chatoney*⁴⁾ 1856 verwenden zu ihren Versuchen, soweit sie sich auf Zement beziehen, englischen Portlandzement. Derselbe scheint sich einigermassen von dem heutigen unterschieden zu haben, denn *Rivot*, dem wir den chemischen Teil der Arbeit verdanken, findet

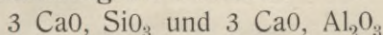
¹⁾ Annales de chimie et de physique 1823 2^e série t 22 p. 62, Jordis und Kanter (l. c. S. 1.) geben irrtümlicher Weise 1822 an.

²⁾ Le Chatelier (l. c. S. 12) berichtet auffallender Weise, *Berthier* habe die Löslichkeit des mit der Kieselsäure verbundenen Kalks zur Bestimmung der von ihm dargestellten Substanz benützt.

³⁾ Annales de chimie et de physique 1823, 2^e série t. 23 p. 69.

⁴⁾ Annales des mines 1856 5^e série t. 9 p. 505.

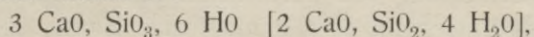
darin ziemlich grobe, verglaste Partien, die er absieht. Er glaubt einen Unterschied zwischen dem Gesiebten und dem Rückstand annehmen zu müssen, den die Analyse nicht zeigt¹⁾. Nach dem Vorgang *Berthier's* glaubt er mit überschüssigem Wasser den freien und den an Schwefelsäure gebundenen Kalk herausziehen zu können. Der Rückstand ergibt ihm mit einiger Annäherung die Formeln:



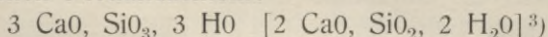
die erste entspricht nach der heutigen Auffassung dem Ausdruck $2 \text{ CaO}, \text{ SiO}_2$ ²⁾. Bei einem schnellbindenden natürlichen Zement von Vitry-le-Français kann er namentlich das Aluminat in keine Formel zwingen.

Abgebundene Mörtel untersucht er nach sorgfältiger Trennung der Füllmaterialien unter Abschätzung etwaiger Fehlerquellen. Resultate:
 „der Gehalt an Tonerde, Eisenoxyd und Magnesia sind
 „viel zu gering, um einen Einfluss auf das Abbinden und
 „die Beständigkeit der Mörtel zu haben. Das Hydrosilikat
 „ist sicher die einzige aktive Substanz und das Mittel der
 „14 Analysen muss seine Zusammensetzung mit einer sehr
 „grossen Annäherung geben.“

Für Schnellbinder findet er:



für gewöhnlichen Portlandzement:



Rivot selbst äussert einige Zweifel an der Genauigkeit der von *Berthier* und ihm angewandten Methode, mit Wasser den freien Kalk und den Gips herauszulösen, indem er die Möglichkeit zugiebt, dass das in grossem Ueberschuss zugefügte Wasser auch einen Teil desjenigen Kalks mit fortnimmt, der an Tonerde und Kieselsäure gebunden ist.

Trotzdem die Anwendung von Wasser und wasserhaltigen Reagentien bei der Untersuchung von Portlandzement schon seit 20 Jahren von den verschiedensten Autoren mit aller Entschiedenheit abgelehnt wurde, so finden sich doch auch in der neuesten Litteratur wieder ähnliche Methoden und ähnliche Resultate.

¹⁾ Bei den angegebenen Analysen scheint eine Verwechslung vorgekommen zu sein, insofern das Ungesiebte weniger Eisen (Gewicht!) enthält, als das Gesiebte sowohl, wie der Rückstand.

²⁾ *Jordis* und *Kanter* (I. c. S. 1) schreiben *Rivot* fälschlich die Formel $3 \text{ CaO}, \text{ SiO}_2$ zu.

³⁾ *Le Chatelier* (I. c. S. 12) und *Michaëlis* (I. c. S. 9) geben allgemein $3 \text{ CaO}, \text{ SiO}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$ als die *Rivot'sche* Hydrosilikatformel an, während *Rivot* selbst diese ausdrücklich auf die Schnellbinder beschränkt.

*Fremy*¹⁾ schliesst an die Versuche *Rivot's* an. Als Resultat giebt er an:

„das Abbinden ist auf zwei verschiedene chemische Reaktionen
„zurückzuführen: 1. auf die Hydratation der Calciumaluminat;
„2. auf einen puzzolanartigen Vorgang²⁾, nach welchem das
„Calciumhydroxyd sich mit den Silikaten verbindet.“

Es stützt dies darauf, dass es ihm in mehreren Versuchsreihen nicht gelang, ein Calciumsilikat oder ein Doppelsilikat von Tonerde und Kalk herzustellen, das die Erscheinung des Abbindens unter Wasser gezeigt hätte. Dagegen ist die Tonerde ein ausgezeichnetes Schmelzmittel für den Kalk, so dass er Mischungen von 93⁰/₁₀₀ CaO noch fast zum Schmelzen bringen konnte. Calciumaluminat nach den Formeln CaO, Al₂O₃; 2 CaO, Al₂O₃; 3 CaO, Al₂O₃ binden in Wasser ab und haben ausserdem die Eigenschaft, indifferente Substanzen, wie den Quarz zu verkitten. Die Eigentümlichkeit des Portlandzements, dass seine Herstellung eine sehr hohe Temperatur erfordert, erklärt er sich daraus, dass die Calciumaluminat desto besser abbinden, je höher sie erhitzt worden waren.

Da der Zement nach dem Brennen freien Kalk enthalten soll und auch die Zersetzung von Calciumaluminaten mit Wasser solchen liefern kann, so untersucht er alle möglichen Stoffe, ob sie nicht mit Kalk und Wasser als Puzzolane dienen können und er findet, dass es deren gar nicht viele giebt. Wirklich aktive Substanzen sind die Calciumsilikate, die genug Base enthalten, um mit Säuren Gallerte abzuschneiden. Indem er nun die Anwesenheit solcher Silikate im Zement als sicher annimmt, glaubt er diesen, wie dem freien Kalk die Rolle, die sie beim Abbinden des Zements spielen zugewiesen zu haben.

Einige Jahre später³⁾ beschränkt *Fremy* seine Theorie dahin, dass er das Abbinden nur noch einer „puzzolanartigen Reaktion“ zuschreibt.

Damit haben wir in Kürze die Entwicklung des Zementstudiums in Frankreich von *Vicat* bis *Le Chatelier* kennen gelernt. Diese Gruppe von Forschern musste im Zusammenhang behandelt werden, weil einer auf den andern aufbaut und mit Ausnahme von *Vicat* sich keiner darum kümmert, was in dieser Zeit von Angehörigen einer andern Nation gearbeitet wurde. Auch *Le Chatelier* nimmt auffallender Weise in seiner grundlegenden Arbeit, deren ausführliche Würdigung weiter unten folgen

¹⁾ Comptes rendus 1865. 60 p. 993

²⁾ Damit ist das Verhalten der „Puzzolane“ gemeint, die bei Zusatz von Kalkhydrat mit Wasser abbinden.

³⁾ Comptes rendus 67. 1868 p. 1205.

soll, nirgends Bezug auf einen deutschen Forscher, trotzdem sich parallel mit der französischen eine grosse deutsche Litteratur entwickelt hatte.

Ungefähr zu derselben Zeit, wie *Vicat's* erste Arbeit, erschien eine Abhandlung von *John*¹⁾, die sich mit jener sehr wohl vergleichen kann. Die Versuche *Guyton de Morveau's*²⁾, die auch *Vicat* beeinflussten, und *Döbereiner's*³⁾, sowie die eigenen Versuche ergaben, dass

„Kalk der Kieselkaliauflösung . . . auch die Kieselerde entziehe“ und er vermutete, dass diese Tatsache bei der Mörtelbildung eine Rolle spielen könnte. Eine Reihe von Analysen, die er an Mörteln von einem Alter von 100 und 600 Jahren und einem alt römischen Mörtel ausführte, zeigte, dass die Kohlensäure nie genügte, um allen Kalk zu neutralisieren,

„dass aber dagegen ein Teil des Kalks mit einem Teil Kieselerde oder mit Tonerde und etwas Eisenoxyd oder mit allen „dreien Substanzen zugleich wirklich chemisch, nach Art „natürlicher Erdkörper, verbunden sei.“

Damit war die damals allgemein herrschende Theorie, die eine „Regeneration des Kalksteins“ durch Kohlensäure annahm, widerlegt. Seine Theorie aber, die er aus den beobachteten Tatsachen entwickelt hatte, verwarf er wieder auf Grund des Versuchs, dass Bergkristalle, Saphire und Granaten, nachdem sie $\frac{1}{2}$ Jahr in Kalkbrei gelegen hatten, beziehungsweise 3 Stunden in Kalkbrei gekocht worden waren, nicht den geringsten Gewichtsverlust erlitten hatten. Dies brachte ihn dazu, den Zuschlägen überhaupt keine chemische Wirkung beizumessen und er dehnt dies auch im Gegensatz zu *Vicat* auf den tonhaltigen Sand und die Puzzolane aus. Eine Reihe von Analysen von Kalksteinen, die er vor und nach dem Brennen ausführte, bringt ihn dann dazu, den sich beim Brennen bildenden

„tafelspathartigen Verbindungen zwischen Kalk und Kieselerde, Tonerde, Eisenoxyd u. s. w., welche man das wahre „Cäment im Mörtel nennen möchte,“

eine wesentliche Rolle zuzuschreiben. Hievon ausgehend gelangte er dann dazu, ähnlich wie *Vicat*, durch Zusätze von Ton künstlichen hydraulischen Kalk herzustellen.

Die Arbeit *John's* scheint in Vergessenheit geraten zu sein, wenigstens beziehen sich die meisten späteren Forscher auf *Fuchs*. Seine

¹⁾ J. F. John. Ueber Kalk und Mörtel. 1819.

²⁾ Annales de chimie t XXXI p. 246.

³⁾ Allgemeines Journal für Chemie 10 S. 113.

Arbeiten¹⁾ stammen aus den Jahren 1829 und 1830. Er untersucht, welche Modifikationen der Kieselsäure als „Cemente“ dienen können. Als ein Cement bezeichnet *Fuchs* gemäss der ursprünglichen Bedeutung des Wortes einen Stoff, der mit Kalk in Wasser erhärtet. Er findet, „dass der Kalk auf nassem Wege mit Kieselerde und vielen „Silikaten, selbst mit solchen, die schon eine beträchtliche „Menge Kalk enthalten, Verbindungen eingeht und sie ge- „wissermassen aufschliesst.“

diesen Prozess nennt er nasse Zementation und er bezeichnet ihn als denjenigen, dem das Abbinden im Wasser zu verdanken ist. Den Beweis, dass sich eine Verbindung gebildet hat, findet er darin, dass gewisse für sich nicht gelatinierende Silikate, sowie die Kieselsäure selbst in einem gewissen Grade der Kohärenz mit Säuren eine Gallerte bilden, wenn sie mit Kalk gemengt eine Zeit lang im Wasser gelegen haben. Die Grenze der Kalkaufnahme scheint für die Kieselsäure durch den Wollastonit gegeben zu sein, wie er aus dem Verhalten dieses Silikats schloss.

Die synthetischen Versuche, die *Sefström*²⁾ mit seinen Schülern ausführte, wurden seinerzeit in ihrem Wert für die Mörtelchemie nicht erkannt, angeblich weil bei den von ihm angewandten Temperaturen alle hydraulische Eigenschaften verloren gehen sollten (*Heldt, Michaëlis* u. a.). Er arbeitete mit einem Gebläseofen und erreichte damit die Temperatur des schmelzenden Platins (1770⁰). Die Versuche wurden angestellt, um die Erscheinungen der Reduktion des Eisens zu untersuchen; leider wurde das Verhalten der Präparate zum Wasser nicht untersucht.

Es wurde hergestellt: $\dot{\text{C}}\text{a}^3 \ddot{\text{S}}\text{i}^2 [\text{CaO}, \text{SiO}_2]$ und $\dot{\text{C}}\text{a} \ddot{\text{S}}\text{i} [2 \text{CaO}, 3 \text{SiO}_2]$, von denen das letztere leichter schmilzt. Bei den Versuchen stark basische Silikate herzustellen bis zum „Silicias calcicus“ $\dot{\text{C}}\text{a}^3 \ddot{\text{S}}\text{i} [2 \text{CaO}, \text{SiO}_2]$ wurde ein Zerrieseln der Produkte beim Erkalten beobachtet. Da es ihm nur bei Zusetzen von Tonerde gelang, mehr Kalk zu binden, so schloss er daraus, dass die Tonerde hier als Säure aufzufassen sei. Um dies noch weiterhin zu zeigen, wurde auch eine Reihe von Calciumaluminaten hergestellt: $\dot{\text{C}}\text{a}^3 \ddot{\text{A}}\text{l}^2 [3 \text{CaO}, 2 \text{Al}_2\text{O}_3]$; $\dot{\text{C}}\text{a} \ddot{\text{A}}\text{l} [\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3]$ und $\dot{\text{C}}\text{a}^3 \ddot{\text{A}}\text{l} [3 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3]$, von denen das letzte nach einigen Monaten in Staub zerfiel.

¹⁾ „Ueber Kalk und Mörtel“ und „Ueber die Eigenschaften, Bestandteile und chemischen Verbindungen der hydraulischen Mörtel“ *Fuchs*, gesammelte Werke S. 97 und 132

²⁾ *Journal für technische und ökonomische Chemie* 10. 1831 S. 145 zuerst veröffentlicht 1827.

Da der Wollastonit nach *Fuchs* in Wasser keinen Kalk mehr aufnimmt und deshalb nicht mehr abbindet, so schliesst *Pettenkofer*¹⁾ daraus, dass der Kalk sich beim Brennen gar nicht oder nur in geringem Masse mit der Kieselsäure verbinden darf.

„Dies wird nur dann leicht verhindert werden können, wenn
„die Kieselsäure hinlänglich mit solchen basischen Körpern
„verbunden ist, zu welchen sie in hohen Temperaturen eine
„grössere Affinität, als zum Kalk besitzt. Als solche bezeichne
„ich als die vorzüglichsten Alkalien, dann Tonerde und
„Eisenoxyd.“

Die Alkalien sollen dann vom Wasser ausgewaschen werden und an deren Stelle soll der Kalk treten, um das zum Abbinden notwendige Calciumsilikat zu bilden. Dass der nach dieser Theorie als frei vorausgesetzte Kalk so wenig reaktionsfähig ist, wird dadurch erklärt, dass er von einer Decke von gesintertem Ton umgeben ist.

*August Winkler*²⁾ zeigt 1856, dass *Fuchs* nur mit Romanzement gearbeitet hat und schreibt im Gegensatz zu *Pettenkofer*, der die von *Fuchs* aufgestellte Erhärtungstheorie auch auf den Portlandzement ausdehnt, diesem eigene chemische Eigenschaften zu, wenn auch das Produkt, das beim Abbinden desselben entsteht, das gleiche ist, wie beim Romanzement. Ein Zement, der sich mit Wasser nicht erhitzt, enthält allen Kalk gebunden. Die *Pettenkofer'sche* Erklärung, dass der freie Kalk von gesintertem Ton umhüllt sei, widerlegt er unter Hinweis auf die dann unvermeidliche Bildung von Calciumaluminat. Er stützt dies auf eigene Versuche, indem er Kalk und Tonerde bzw. Eisenoxyd zusammen brennt. Ferner wies *Winkler* nach, dass das Wasser fortwährend Kalk aus dem Zement auswaschen kann, doch glaubt er, dass ein Stillstand eintreten würde, wenn die Verbindungen 3CaO , 2SiO_2 [CaO , SiO_2] und CaO , Al_2O_3 erreicht sind.

Auf die gleichen Formeln kommt er bei der Untersuchung der Verbindungen, die sich im erhärteten Portlandzement gebildet haben. Er zieht das Kalkhydrat mit einer Lösung von kristallisiertem, salpetersaurem Ammoniak in absolutem Alkohol heraus und bestimmt den Rest. Gelöst wurde dabei ausser dem Kalkhydrat noch etwas Tonerde. Die Gegenprobe auf die Genauigkeit des angewandten Reagens' ergibt

¹⁾ Dingler's polytechnisches Journal 152. 1849

Es ist interessant den berühmten M. v. Pettenkofer auch auf diesem Gebiet tätig zu sehen, wenn auch seine Arbeit nicht die Bedeutung hat die ihr sein Biograph *M. Gruber* (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18. 1904) beilegt.

²⁾ Journal für praktische Chemie 67. 1856 S. 444 und Dinglers polytechnisches Journal 175.

befriedigende Resultate, indem zwar Kalkhydrat leicht und vollständig gelöst wird, während Schlemmkreide nur Spuren von Kalk abgiebt und auch aus dem Portlandzement nur relativ wenig Kalk gelöst wird.¹⁾

Feichtinger ²⁾ 1859 nimmt an, dass die grösste Menge des Kalks im Zement frei ist. Er macht umfangreiche Versuche, um zu bestimmen, wie viel Wasser im abgebundenen Zement an Silikate und wie viel an Kalk gebunden ist. Das an Silikat gebundene, soll bei Temperaturen unter 300⁰ weggehen, das an Kalk gebundene erst bei höherer Temperatur. Ein vollkommenes Erhärten tritt nur durch folgende drei chemische Wirkungen ein: 1. Die Aufnahme des Wassers. 2. Die eigentliche Erhärtung, indem sich der Kalk mit der Kieselsäure und mit den vorhandenen Silikaten verbindet. 3. Ueberführung des bei der Erhärtung nicht gebundenen Kalks in kohlen sauren Kalk.

1864 bekämpft er die Theorie *Winkler's*, indem er angiebt, dass ein Zement, dem er durch kohlen saures Ammoniak den Kalk entzogen hatte, durch nachträgliches Zusetzen von CaO wieder die Fähigkeit erhält, zu erhärten, was nach der *Winkler'schen* Theorie nicht möglich sein soll.

Es entspinnt sich dann im folgenden Jahr ein langer Streit zwischen *Winkler* und *Feichtinger* darüber, ob im Zement eine grössere Menge von Kalk frei ist, oder nicht. Es ist dies eine Frage, die heute noch zur Diskussion steht.

1863 veröffentlichte *Zulkowsky* ³⁾ seine erste Arbeit über die hydraulischen Bindemittel. Seine Theorie gründet sich ebenfalls auf das Vorhandensein einer grösseren Menge von freiem Kalk im Zement. Da nun diese Frage noch für sich zu behandeln ist, so wird die Beschreibung seiner Versuche am besten an anderer Stelle ⁴⁾ im Zusammenhang folgen.

Heldt ⁵⁾ 1865 beginnt damit, dass er die einfachen Silikate studiert. Die auf feurigem Wege hergestellten Calciumsilikate ergeben ihm keine Erhärtung. Den geschmolzenen Produkten spricht er ausdrücklich jeden Wert ab, ohne sie untersucht zu haben. Auf nassem Wege erhält er

¹⁾ *Jordis* und *Kanter* (I. c. S. 1) schreiben *Winkler* die Ansicht zu, dass im Zement eine *Verbindung* 3—4 CaO, SiO₂ bestände und bezeichnen diese als jedem chemischen Grundsatz widersprechend. Diese Ansicht liegt aber *Winkler* fern, indem er schreibt: „Der chemische Vorgang“ besteht in dem Zerfallen eines Silikats das 3 bis 4 Aequiv. „Basis (Kalk und Alkalien) auf ein Aequiv. Säure (Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd)“ enthält“ wobei noch zu beachten ist, dass die Kieselsäure für *Winkler* die Formel SiO₃ hat.

²⁾ *Dinglers polytechnisches Journal* 152, 174, 176.

³⁾ Zeitschrift des niederösterreichischen Ingenieurvereins 1863.

⁴⁾ s. S. 22 und 26.

⁵⁾ *Journal für praktische Chemie* 94. 1865 S. 129 und 202.

dann durch Behandeln von Kalkhydrat mit konzentrierten kieselsauren Alkalien, eine erhärtende Verbindung von der Zusammensetzung: $5 \text{ CaO}, 2 \text{ SiO}_3$ [$5 \text{ CaO}, 3 \text{ SiO}_2$] ¹⁾, die er dann als „die in allen Wassermörteln wirksame Verbindung“ anspricht. Die Verbindung $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ ergibt ihm keine Erhärtung. Bezüglich der anderen Aluminate sagt er: „dass es für einen Mörtel ganz gleichgültig ist, ob derselbe „ $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}+1 \text{ Aequ. freien Kalk oder } \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ CaO}$, oder „ $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ CaO}+1 \text{ Aequ. freien Kalk oder } \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ CaO}$, „oder $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, 2 \text{ CaO}+1 \text{ CaO}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3, 4 \text{ CaO}$ enthält, „da hinsichtlich der Kohlensäure und Wassermenge, die „diese verschiedenen Verbindungen aufnehmen, kein Unterschied obwaltet. Nur in der Zeit der Aufnahme macht „sich eine Differenz bemerkbar.“

Michaëlis ²⁾ berechnet aus einer grossen Anzahl von Portlandzementen für die wesentlichen Faktoren Grenzwerte und erhält, indem er die Kieselsäure und die Sesquioxyde dem Kalk gegenüber setzt die Ausdrücke

$$10 \text{ SiO}_2 (\text{R}_2\text{O}_3), 20 \text{ CaO} \text{ und}$$

$$10 \text{ SiO}_2 (\text{R}_2\text{O}_3), 24 \text{ CaO}.$$

Diese Grenzen werden dadurch bestätigt, dass unterhalb derselben Zerfallen, oberhalb Treiben eintritt. Die Versuche früherer Forscher in Uebereinstimmung mit eigenen zeigen ihm, dass Kalk und Kieselsäure allein schon eine unter Wasser erhärtende Verbindung eingehen, für welche er mit *Heldt* die Zusammensetzung $5 \text{ CaO}, 3 \text{ SiO}_2+5 \text{ H}_2\text{O}$ annimmt. Ebenso ergeben Tonerde und Kalk auf nassem Wege vorzügliche hydraulische Verbindungen. Unter der Ueberschrift Erhärtungsprozess diskutiert er die verschiedenen Ansichten, er bekämpft die Theorien, die viel freien Kalk im Zement annehmen und neigt sich mehr der Ansicht *Winkler's* zu.

Erdmenger ³⁾ geht von der Idee aus, dass der Portlandzement „keine bestimmte mineralische Verbindung ist, sondern eine „durch Schmelzmittel aufgeschlossene Silikatverbindung.“ „Das Schmelzmittel ist der Kalk und der Zement bildet auf „diese Weise ein Kalkwasserglas, das durch Wasser zerlegt „wird. Die ausscheidenden Substanzen sind zum grossen Teil „gelatinöser Natur, welche durch die hohe Dichte des ur- „sprünglich unzerlegten Pulvers von vorn herein auf eine „ausserordentlich geringe Raumeinnahme fixiert werden und

¹⁾ Jordis und Kanter (l. c. S. 1) schreiben $5 \text{ CaO}, 2 \text{ SiO}_2$

²⁾ Journal für praktische Chemie 100. 1867. S. 257.

³⁾ Tonindustrie-Zeitung 1879. S. 5, 171, 179, 454.

„dadurch auf eine intensive und gegen Stoffentführung durch
„Wasser möglichst widerstandsfähige Verkittung hinwirken.“

Aus dieser einfachen Aufzählung von Resultaten, die von Forschern vor *Le Chatelier* erhalten wurden, geht schon hervor, dass die Versuchsmethoden, welche die einzelnen angewendet haben, nicht einwandfrei sind, sonst könnten sich nicht so viele widersprechenden Angaben finden. In vollständiger Uebereinstimmung wurde von allen Autoren ermittelt, dass durch das Brennen der vorher in Säuren unlösliche Ton in lösliche Form gebracht wird, dass also im Feuer chemische Reaktionen zwischen den einzelnen Bestandteilen eintreten. Es erwies sich nun als unmöglich, den Verlauf dieser Reaktionen zu verfolgen oder die verschiedenen entstehenden Produkte zu trennen. Die Versuche dem Zement durch Reagentien beizukommen, müssen als verfehlt bezeichnet werden. Durch Wasser und wasserhaltige Substanzen (*Berthier, Rivot, Feichtinger* u. a.) demselben bestimmte Anteile zu entziehen, ist, wie schon erwähnt, vollständig zu verwerfen. Das hat schon *Winkler*¹⁾ nachgewiesen, indem das Wasser fortwährend Kalk aus dem Portlandzement ausziehen kann. Dasselbe wurde von *Michaëlis* und später auch von *Le Chatelier* und einer ganzen Reihe von Forschern betont. Das von *Winkler* angewendete $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ in absolutem Alkohol verdient eher Beachtung, doch fehlt hier noch der Nachweis, dass einfache Silikate nicht von diesem Reagens angegriffen werden.

Es ist nun die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass man vom erhärteten Zement aus rückwärts schliessen kann, doch muss hier natürlich die grösste Vorsicht Platz greifen. So ergaben schon die Versuche, die von dieser Idee aus angestellt wurden, um die Zusammensetzung des erhärteten Zements zu bestimmen, widersprechende Resultate. *Winkler* hat z. B. mit erhärtetem Portlandzement gearbeitet; dabei besteht die Schwierigkeit, dass mit Sicherheit kein Zeitpunkt angegeben werden kann, wo die dem Erhärtungsprozess zu grunde liegenden Reaktionen abgeschlossen sind, ja es ist nicht einmal die Wasseraufnahme, die *Feichtinger* studierte, mit Sicherheit anzugeben wie später ausgeführt werden soll. *Heldt* und *Michaëlis* kommen zu ganz anderen Resultaten. Sie stellten künstlich eine erhärtete Substanz her, ohne beweisen zu können, dass diese auch im erhärteten Zement auftritt. Ausserdem entspricht der Weg, den *Heldt* eingeschlagenen hat keineswegs dem Erhärtungsvorgang im Zement. Auch bei anderen erhärteten Verbindungen, die schon hergestellt wurden, fehlt der eben erwähnte wichtige Nachweis.

¹⁾ l. c. S. 7.

Es lag nun nahe, die im Zement wirksamen Verbindungen synthetisch zu suchen. Auf diese Weise wurden die verschiedensten Resultate erhalten und es fehlt hier vor allem immer der Nachweis, dass tatsächlich die gesuchte *Verbindung* erzielt wurde. Weiterhin ist ein grosser Teil der wechselnden Ergebnisse darin zu suchen, dass in den meisten Fällen unterlassen wird, die Reinheit der Ausgangsmaterialien zu prüfen, was von grösster Wichtigkeit ist. Den wechselnden Einfluss der Versuchsanordnungen sieht man am besten daran, dass die meisten Forscher übereinstimmend angeben, dass die Aluminate Erhärtungseigenschaften besitzen, was von *Heldt* bestritten wird.

Die verschiedenen Erhärtungstheorien richten sich natürlich nach den jeweils als aktiv bezeichneten Bestandteilen des gebrannten Zements. Mit Recht sagt *Michaëlis*¹⁾:

„der Erhärtungsprozess kann nicht entwickelt werden, bevor
„wir uns nicht ein Bild von der Konstitution des gebrannten
„Zements entworfen haben.“

Aus diesem Grunde wird auch in der vorliegenden Arbeit das Hauptgewicht auf diese „Konstitution des gebrannten Zements“ gelegt. Wenn diese erst in unzweideutiger Weise festgestellt worden ist, wird sich darauf auch eine einwandfreie Erhärtungstheorie aufbauen lassen.



¹⁾ l. c. S. 9.

Kapitel 2.

Le Chatelier und die neueren Untersuchungen.

Mit *Le Chatelier*¹⁾ beginnt eine neue Epoche des Zementstudiums. Dieser Forscher hat mit seinen hervorragenden Untersuchungen geradezu Schule gemacht und diese bilden seither den Ausgangspunkt für alle späteren Arbeiten.

Le Chatelier geht

„von der vorgefassten Idee aus, dass alle Phänomene
„aus der gegenseitigen Reaktion bestimmter Verbindungen
„sich herleiten, wodurch andere bestimmte Verbindungen
„entstehen, die aber in veränderlichen Verhältnissen ge-
„mischt sein können.“

Seine Arbeitsweise bedeutet schon darin einen Fortschritt, als er an-
erkennt,

„dass man nicht nur vom chemischen und mineralogischen
„Standpunkt aus die verschiedenen Verbindungen des Kalks
„mit Kieselsäure und Tonerde studieren muss“,

sondern dass es auch nötig ist.

„die Gegenwart der einen und anderen im Zement zu er-
„kennen.

Er beschäftigt sich zuerst mit der Synthese einfacher Calciumsilikate: CaO , SiO_2 , dem Mineral Wollastonit in der Zusammensetzung entsprechend aber, wie *Bourgeois*²⁾ festgestellt hat, von anderer Kristallform. Das durch Schmelzen hergestellte Produkt wird von reinem Wasser nur unmerklich angegriffen, kann also keine Rolle bei der normalen Erhärtung des Zements spielen. In kohlenstoffhaltigem Wasser bindet es dagegen vollständig ab.

2CaO , SiO_2 , zerfällt beim Erkalten von selbst in Staub; diese Erscheinung ist nicht auf die Wirkung der atmosphärischen Luft zurückzuführen, indem dieses Silikat auch zerrieselt, wenn es direkt nach

¹⁾ Annales des mines II. 1887 p. 345.

²⁾ Annales de chimie et de physique [5^e serie] 29 (1883) p. 433.

dem Schmelzen unter Quecksilber gebracht wird; ebensowenig findet eine Zersetzung statt, denn sonst müsste sich freier Kalk bilden. Die Erklärung dieser Erscheinung findet *Le Chatelier* in einem Dimorphismus des Bicalciumsilikats. Vor Kohlensäure geschützt bindet es in 6 Monaten nicht ab, es kann also höchstens eine ganz untergeordnete Rolle bei der Erhärtung des Zements spielen.

Le Chatelier begnügt sich aber nicht damit, sondern er schliesst aus verschiedenen Analysen auf die Existenz eines Tricalciumsilikats und glaubt dieses auch auf einem Umwege dargestellt zu haben. (S.Kap.3).

Bezüglich der Aluminate bestätigt er die Versuche von *Fremy*. Er findet 3Aluminate ($\text{CaO, Al}_2\text{O}_3$; $2\text{CaO Al}_2\text{O}_3$; $3\text{CaO, Al}_2\text{O}_3$), die sehr rasch und unter Wärmeentwicklung abbinden und mit steigendem Kalkgehalt treiben.

Als wichtigste Neuerung aber hat *Le Chatelier* das mikroskopische Studium des Zements eingeführt. Schon *Winkler* hat das Mikroskop zu Rat gezogen, aber nur ganz nebensächlich. *Le Chatelier* erkannte ausser 4 verschiedenen kristallisierten Mineralien eine amorphe Masse im gebrannten Portlandzement, von denen uns hauptsächlich zwei interessieren: 1) farblose, pseudokubische Kristalle mit schwacher Doppelbrechung. 2) in den Zwischenräumen eine gefärbte Schmelze mit starker Doppelbrechung. Aus der Behandlung mit verdünnten Säuren und verdünntem Ammoniakwasser zeigt sich, dass No. 1 die Hauptrolle beim Erhärten spielt. Dieses Mineral war nicht geschmolzen, sondern hat sich durch eine Fällungsreaktion aus dem geschmolzenen Mineral No. 2 abgeschieden. Die Schmelze enthält die Hauptmenge des Eisens als Fe_2O_3 , während das Oxydul nur zufällig im Zement auftritt. Da ihm die Trennung, die er durch Reduktion der eisenhaltigen Anteile mittels Wasserstoff und Behandlung mit einem Magneten versuchte, nicht gelang, auch nicht durch Schwebeanalyse mittels *Quecksilberjodid*, so sieht er sich nach einem Material um, das nur das eine Mineral enthielte. Er findet, was er sucht, in den sogenannten „grappiers“, Rückständen beim Löschen von erstklassigem, hydraulischem Kalk, welche in Frankreich schon seit langem zur Zementfabrikation verwendet werden. Diese enthalten neben anderen Bestandteilen (CaCO_3 ; CaO ; Ca(OH)_2 ; CaO, SiO_2) harte Körner mit kristallinem Bruch, welche sich unter dem Mikroskop als fast ausschliesslich aus den Kristallen bestehend erweisen, welche auch den Hauptbestandteil des Portlandzements bilden. Als Mittelwerte von 4 Analysen derselben ergibt sich für die wichtigsten Faktoren:

| | | |
|----------------|--------------|-------------------------|
| SiO_2 | CaO | Al_2O_3 |
| 25,4 0/0 | 67,3 0/0 | 3,2 0/0 |

Die Aequivalente $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$ entsprechen dem Verhältnis 1 : 2,85. Daraus schliesst *Le Chatelier*, dass der Hauptbestandteil des Portland-Zements durch ein Calciumsilikat gebildet wird, das sich wenig von der Formel:

$$3 \text{ CaO}, \text{ SiO}_2$$

entfernt.

Das ist der springende Punkt in *Le Chatelier's* Untersuchungen. Seine Erhärtungstheorie gründet sich darauf, dass er das einzige hydratisierte Calciumsilikat, das er synthetisch erhalten konnte, von der Formel des Tricalciumsilikats ableitet, wodurch sich dann der Erhärtungsprozess im wesentlichen durch folgende Formel darstellen lässt:

$$3 \text{ CaO}, \text{ SiO}_2 + \text{Aq} = \text{CaO}, \text{ SiO}_2, 2,5 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ Ca(OH)}_2.$$

Ungefähr dieselbe Methode hat nun *Törnebohm*¹⁾ zu etwas verschiedenen Resultaten geführt und es wird aus einem Vergleich der beiden Arbeiten am besten hervorgehen, worauf diese Unterschiede zurückzuführen sind. Die mikroskopische Untersuchung zeigte ihm die gleichen Mineralien²⁾, wie *Le Chatelier*, er nennt sie Alit, Belit, Celit und Felit und einen „glasigen Rest“. Diese Bezeichnungen haben sich in der einschlägigen Litteratur eingeführt und sie sind auch so bequem, dass wir sie beibehalten wollen. Die oben als die wichtigsten bezeichneten Mineralien werden durch den Alit und den Celit vorgestellt. Den Alit beschreibt *Törnebohm* als rhombisch kristallisiert, aber mit hexagonalem Habitus. Seine Angaben über die Mineralien sind noch etwas ausführlicher, als diejenigen *Le Chatelier's*, stimmen aber im übrigen gut mit diesen überein. Um der chemischen Zusammensetzung der Bestandteile näher zu kommen, führt *Törnebohm* eine Reihe von Versuchsbrennungen aus, indem er einer „Normalmischung“ einige Procente verschiedener Substanzen zusetzt und deren Einfluss auf die entstehenden Kristalle beobachtet. Ein Klinker, der aus Normalmischung plus 4% CaCO_3 hergestellt war, zeigte sich als fast nur aus Alit und Celit bestehend.

Im folgenden diskutiert er die Theorien *Le Chatelier's* und obgleich er an der Möglichkeit, dass es ein Tricalciumsilikat geben könne, nicht zweifelt, glaubt er doch nicht, dass ein solches im Zement existiert. Dafür giebt er folgende Gründe an: Vor allen Dingen spricht gegen die Existenz des Tricalciumsilikats im Zement der niedrige Gehalt eines normalen Klinkers an Kieselsäure. Während im allgemeinen 26% SiO_2 das Maximum bedeutet, enthalten sämtliche von

¹⁾ Ueber die Petrographie des Portlandzements 1897.

²⁾ im wasserfreien Zement, nicht, wie Rohland (der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkte 1903) meint, im erhärteten!

Le Chatelier im Klinker angenommenen Verbindungen über 26% SiO₂. Eine Erklärung durch die Annahme, dass freier Kalk vorhanden sei (es müssten 19% sein!), weist er ebenso energisch zurück wie *Le Chatelier*. Die Annahme, die dieser Forscher später machte, dass ein Calciumaluminat (3 CaO, Al₂O₃) im Klinker vorhanden sei, ist ebenfalls nicht angängig, weil eine solche Menge (19%)¹⁾ der mikroskopischen Untersuchung nicht entgangen wäre.

Hiezu ist noch zu bemerken, dass diese Annahme *Le Chatelier's* im Widerspruch steht mit dessen eigenen mikrochemischen Reaktionen, die ergeben hatten, dass alle wichtigen Bestandteile des gebrannten Portlandzements Kieselsäure enthalten. Zum Schluss ergeben die 4 grappiers-Analysen, die *Le Chatelier* zu der Formel 3 CaO, SiO₂ führten, im Mittel 3,2% Al₂O₃, die, wie wir später sehen werden, keineswegs als Verunreinigung aufgefasst werden dürfen. Diese gewiss berechtigten Einwendungen führen zu dem Schluss, dass auch der Alit Tonerde enthalten muss. Um dies experimentell zu stützen, versucht *Törnebohm* den Alit durch Schwebeanalyse mittels Methylenjodid abzusondern. Er schreibt selbst, dass ein ganz befriedigendes Resultat nicht erreicht wurde. Trotzdem führt er zwei Analysen durch und berechnet daraus unter der willkürlichen Annahme, dass sein Produkt nur durch 10% Celit verunreinigt war und dass ausserdem alles Eisen diesem zuzuschreiben sei, die folgende Zusammensetzung für den Alit:

| | |
|--------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 19,48 % |
| Al ₂ O ₃ | 7,83 % |
| CaO | 67,60 % |
| MgO | 3,00 % |
| Na ₂ O | 0,90 % |
| K ₂ O | 1,19 % |

Diese Zahlen stimmen, wenn man CaO+MgO+Na₂O+K₂O einerseits und SiO₂+Al₂O₃ andererseits einander gegenüberstellt, recht gut auf die Formel:

$$x (3 \text{ CaO, SiO}_2) + 9 \text{ CaO, } 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ für } x = 9.$$

Die Grundlagen für diese Berechnung sind natürlich ausserordentlich unsicher, wodurch die Angabe von zwei Dezimalstellen zum mindesten auffällig erscheint und auch die Formel für den Alit, speziell was das Aluminat betrifft, das doch ganz ohne Analogie dasteht, hat keine

¹⁾ Die beiden Zahlenangaben beziehen sich auf einen von *Le Chatelier* angegebenen Normalzement, der 22% SiO₂ enthält.

Wahrscheinlichkeit für sich. *Törnebohm* selbst äussert Zweifel an seiner Formel, er schreibt:

„sie (die Formel) mag auch nur aufgefasst werden als ein „Versuch zu erklären, welche Rolle die Tonerde in der Zusammensetzung des Alits spielt, denn dass Tonerde darin „beteiligt ist, scheint, wie oben gezeigt wurde, nicht wohl „in Abrede gestellt werden zu können.“¹⁾

Die mikroskopischen Befunde, die auch von anderen im ganzen oder einzelnen bestätigt wurden (*Hauenschild*²⁾, *Feret*³⁾, *A. Mayer*⁴⁾, *Richardson*,⁵⁾ u. a.), bilden nun in der Folge die Unterlage für weitere Forschungen. So weit sich diese auf reine Spekulationen beziehen, die nicht durch entsprechende Versuche gestützt werden, sind sie natürlich wenig geeignet, einen weiteren Einblick in die bestehenden Verhältnisse zu gestatten. Insbesondere scheint es ein müssiges Unternehmen, für die mehr oder weniger hypothetische Zusammensetzung dieser Mineralien verwickelte Konstitutionsformeln beizubringen. Es würde zu weit führen, alle diese Arbeiten zu besprechen und es wird sich auch in den folgenden Kapiteln noch häufig Gelegenheit bieten, auf die eine oder andere näher einzugehen.

Hier sollen noch die in der Einleitung erwähnten Mitteilungen *Richardson's* betrachtet werden, der den Portlandzement unter dem Gesichtspunkt einer festen Lösung ansieht. Er schreibt:

„Leider sind keine Versuche gemacht worden, folgende drei „Arten von Klinkern synthetisch herzustellen und optisch „zu untersuchen: 1) Klinker, die aus reinen Chemikalien „bestehen, 2) solche, die ausser den einfachen Silikaten und „Aluminaten im Zement vermutete Doppelverbindungen ent- „halten, 3) Klinker, in denen die gleichen Bestandteile in „veränderlichen Verhältnissen vorhanden sind.

Seine Arbeiten, die unter diesen Gesichtspunkten ausgeführt werden, sind schon aus diesem Grunde sehr beachtenswert. Nach seinen Versuchen sind Bi- und Tricalciumsilikat kristallinisch und besitzen optische Eigenschaften, wodurch sie leicht zu unterscheiden sind. (Näheres im

¹⁾ den direkten Nachweis der Tonerde unter dem Mikroskop. S. S. 54.

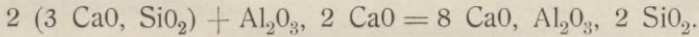
²⁾ Tonindustrie-Zeitung 1895, S. 239.

³⁾ Annales des ponts et chaussées 1890 t. XIX p. 313.

⁴⁾ Bulletin de la société des sciences de Bucarest Ann. IX. 6, 1901
Baumaterialien-Kunde 1901. S. 141. Tonindustrie-Zeitung 1902, S. 1895.

⁵⁾ Tonindustrie-Zeitung 1903, S. 941. Baumaterialien-Kunde 1903, S. 150

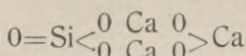
Kapitel über das Tricalciumsilikat). Bei der Darstellung der von anderen Forschern im Zement vermuteten Doppelverbindungen, zeigte sich, dass keine von diesen, weder in der Struktur, noch in den optischen Eigenschaften im geringsten mit irgend welchen Bestandteilen des Portlandzements übereinstimmt. Eine eigenartige, homogene Struktur zeigt ein Produkt folgender Zusammensetzung:



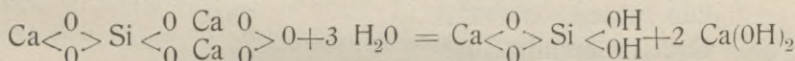
Da bei stärkster Vergrößerung das Silikat vom Aluminat nicht unterschieden werden kann, und auch das Vorhandensein einer Schmelze nicht zu konstatieren ist, so schliesst er auf eine feste Lösung. Auch aus anderen Versuchen ergibt sich der Schluss, dass Kieselsäure, Tonerde und Kalk in einander in den verschiedensten Verhältnissen löslich sind, doch muss genügend Kalk vorhanden sein. Einen Ueberblick über das endgültige Ergebnis dieser Arbeiten, kann man natürlich erst gewinnen, wenn die Versuche beendet sein werden.



sie *Kosmann* ¹⁾ als falsch, da ein Orthosilikat nicht in ein Metasilikat übergehen könne. Er schreibt deshalb das Tricalciumsilikat auch als Metasilikat:



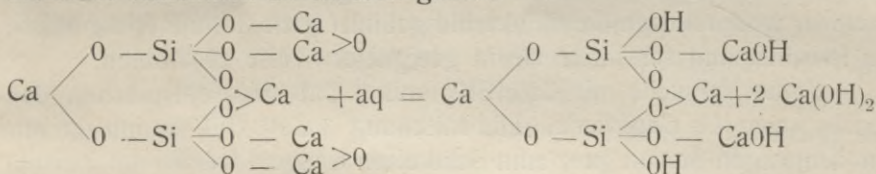
Zulkowsky ²⁾ lehnt die ganze Theorie ab, teils aus demselben Grund, teils wegen des Bedenkens, dass es keine „6 wertige (?) Kieselsäure“ giebt. Höchstens könnte aus Orthosilikat wieder ein Orthosilikat entstehen:



Dann aber enthielte es zu viel Wasser gegenüber den Resultaten seiner Versuche. Dabei stimmt aber die von ihm ermittelte Wassermenge recht gut auf die von *Kosmann* korrigierte *Meyer'sche* Gleichung. ³⁾

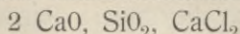
Hart ⁴⁾ leitet im Gegensatz zu *Zulkowsky* das Tricalciumsilikat von der durch *Schorlemmer* und *Roscoe* erwähnten Parakieselsäure ab unter Hinweis auf den Chondroit $\text{Mg}_3 \text{SiO}_5$ und den Andalusit $\text{Al}_2 \text{SiO}_5$.

Auf Grund seiner weiteren Untersuchungen an abgebundenem Zement ändert *A. Meyer* ⁵⁾ seine Strukturformeln, indem er Doppel-moleküle annehmen zu müssen glaubt:



Derartige Spekulationen sind natürlich mehr oder weniger unfruchtbar und es interessieren uns mehr die Versuche, die für oder gegen die Existenz des Tricalciumsilikats sprechen.

Le Chatelier ⁶⁾ versuchte als erster die Synthese des Tricalciumsilikats. Durch Zusammenbrennen von Kieselsäure und Kalk gelang ihm diese nicht; er erreichte immer nur ein Pulver, das unverbundenen Kalk enthielt, der sich bei Berührung mit Wasser durch starke Erhitzung und Löslichmachung kenntlich machte. Mit Chlorcalcium als Schmelzmittel und nachträglicher Behandlung mit Alkohol erhielt er ein kristallisiertes Calciumchlorosilikat von der Zusammensetzung:



¹⁾ Tonindustrie-Zeitung 1902 S. 1829

²⁾ Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel 1901.

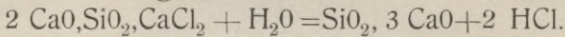
³⁾ Bezüglich der aufgenommenen Wassermenge als Kriterium S. S. 29

⁴⁾ Tonindustrie-Zeitung 1902 S. 345.

⁵⁾ l. c. " " 1902 S. 1894

⁶⁾ l. c. S. 12 S. auch: Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. 2 Auflage 1904.

Dieses behandelt er dann mit Wasserdampf in einer Temperatur über 450° (Dissoziationstemperatur des Kalkhydrats bei gewöhnlichem Druck), wodurch sich folgende Reaktion vollziehen soll:



Nach öfterer Wiederholung erhält er ein Produkt, das folgende Analyse ergab:

| | gefunden | berechnet für 3 CaO, SiO ₂ |
|--------------------------------------|----------|---------------------------------------|
| SiO ₂ (Rest) | 26,7 | 26,3 |
| CaO (titriert) | 72,1 | 73,7 |
| CaCl ₂ (Silbernitrat) 1,2 | | — |

Auf Grund dieser Analyse kann das Produkt nicht als Tricalciumsilikat bezeichnet werden, ebensowenig genügen hiezu die Eigenschaften desselben: die pulverige Masse zeigt keine Spur einer Kristallisation und erhärtet erst nach 8 Tagen in kochendem Wasser, sie verhält sich allerdings insofern anders, als die kalkärmeren Silikate. *Le Chatelier* ist selbst nicht durchaus überzeugt, dass er es hier mit einer definierten Verbindung zu tun hatte.

*Oddo*¹⁾ brachte verschiedene Silikatmischungen im elektrischen Ofen zum Schmelzen. Um die Anwendung von Graphittiegeln zu vermeiden, wodurch sich Calciumkarbid gebildet hätte, formte er die Masse zu Prismen und schichtete sie in geeigneter Weise zusammen.

Seine Versuche mit CaO, SiO₂ und 2 CaO, SiO₂ entsprechen den Erfahrungen *Le Chatelier's*. Die Mischung 3 CaO, SiO₂ konnte er nur an denjenigen Stellen ganz zum Schmelzen bringen, welche am meisten der Wirkung des Lichtbogens ausgesetzt waren. Noch rotglühend aus dem Ofen genommen wurde das Produkt im Exsikkator aufbewahrt. Die ganze Masse zerfiel in Staub bis auf ganz wenig kleine Stücke von porzellanartigem Aussehen.

Die Analysen zeigten, dass das Zerfallene eine Mischung von 1 mol. CaO und 1 mol. Calciumorthosilikat (2 CaO, SiO₂) war, die porzellanartigen Teile ergaben folgendes Resultat:

0,7734 g Substanz liefern 1,4788 g CaSO₄
 CaO 78,72⁰/₀
 SiO₂ 21,28⁰/₀

Weder die eine, noch die andere Partie zeigte mit Wasser ein Abbinden. Mit Salzsäure ergaben sie gelatinöse Kieselsäure.

Wird der Kalkgehalt noch weiter gesteigert, so findet mit Wasser ein Löschen statt.

Oddo schliesst aus diesen Versuchen,

¹⁾ Accademia dei Lincei, Rendiconti 1896 S. 5a V. S. 361.

„dass die Kieselsäure sich bei einem Ueberschuss von Kalk „nur so weit mit diesem verbindet, um das Orthosilikat „(2 CaO, SiO₂) zu bilden, während der übrige Kalk seine „Fähigkeit beibehält, mit Wasser zu löschen.“

Diese Versuche *Oddo's* sprechen nicht für die Existenz eines Tricalciumsilikats, andererseits sind aber seine Resultate, namentlich in Bezug auf die Zusammensetzung seiner Produkte zu unsicher um einen so weitgehenden Schluss zu erlauben. Es ist auffallend, dass seine Ergebnisse im Widerspruch stehen mit denen von *S. und M. B. Newberry*¹⁾, die fast allgemeine Zustimmung fanden. Diese Forscher suchten in erster Linie solche Fragen zu beantworten, welche für die Praxis der Zementfabrikation von Interesse sind. So stellten sie zur Berechnung einer Rohmischung aus den Analysen der Ausgangsmaterialien eine Formel auf, welche seither als „Amerikanische Formel“ dem „Hydraulischen Modul“ *Michaëlis'* gegenüber gestellt wird, der in ähnlicher Weise dazu dienen soll, das günstigste *Gewichtsverhältniss* zwischen Basen und Säuren anzugeben.

Die Proben für die synthetischen Versuche mit fast reinem Material (Quarz mit 99,10⁰/₀ SiO₂, kohlensaurer Kalk mit 99,7⁰/₀ CaCO₃) wurden „nach sehr sorgfältiger Mischung angefeuchtet, in Form „kleiner Kuchen in einem Fletscherschen Gebläseofen gebrannt „und zwar so, dass die Flammen in direkte Berührung mit „dem Brenngute kommen.“

Sämtliche Proben zeigten sich nach einer 4—5 stündigen Behandlung mit Dampf von 98⁰ völlbeständig, woraus auf die Abwesenheit von freiem Kalk geschlossen wurde.

Das nach der Formel 3 CaO, SiO₂ hergestellte Produkt zeigte sich nur ein wenig gesintert, ergab mit Wasser keine Erwärmung, band wenig in 1 Tag, war noch weich nach 7 Tagen, hart in 6 Wochen. Es verhielt sich insofern mehr wie hydraulischer Kalk als wie Portlandzement. Dagegen ergab ein Produkt, das nur 2⁰/₀ Al₂O₃ enthielt die Eigenschaften eines guten Portlandzements. Dies ist von grösster Wichtigkeit, denn, namentlich wenn keine genauen Analysen angegeben werden, liegt es nahe, auf eine solche Verunreinigung die Verschiedenheit der durch Synthese erhaltenen Resultate zu schieben.

Die Versuche wurden von *S. Newberry* und *M. Smith*²⁾ fortgesetzt und es ergaben sich daraus weitaus die bedeutendsten Resultate

¹⁾ Tonindustrie-Zeitung 1898 S. 878.

²⁾ „ „ 1903 S. 75

auf dem Gebiet des Tricalciumsilikats. Zunächst wurden die früheren Versuche mit gesintertem 3 CaO , SiO_2 wiederholt. Das Ausgangsmaterial war ziemlich rein, immerhin bekommen sie $0,88\%$ Al_2O_3 in ihr Produkt, das nur unvollkommene Erhärtung zeigte.

Anders verhielt sich ein Produkt, das nach dem Vorgang *Michaëlis*'¹⁾ im Knallgasgebläse geschmolzen worden war. Dieses bindet nämlich in Wasser langsam ab und erhärtet ebenso gut, wie der beste Portlandzement.

Die mikroskopische Untersuchung hatte folgendes Ergebnis:
„das geschmolzene Tricalciumsilikat besteht aus doppel-
„brechendem Material mit rechtwinkliger Spaltung und
„mit einem Auslöschwinkel zwischen gekreuzten Nikols
„parallel zu den Spaltungsrisen.“

Interferenzfarben waren nicht zu erhalten; eine Identität mit den von *Le Chatelier* zuerst beobachteten Kristallen war offenbar nicht festzustellen.

Rebuffat ²⁾, mit dessen Arbeiten wir uns noch zu beschäftigen haben werden (Kap. 4), hat ebenfalls die Darstellung des Tricalciumsilikats versucht, doch sind seine Versuche in dieser Beziehung ohne Belang, indem es ihm nicht gelungen ist, eine derartige Mischung im Schlössingofen bei Platinschmelzhitze zur Verglasung zu bringen. Die Erfolge der *Newberry* will er durch eine Aufnahme von Soda aus den Ofenwänden erklären. Auffallender Weise hatte *Rebuffat* aber auch keinen Erfolg bei Anwendung des Knallgasgebläses, das ihm nur ein verunreinigtes Produkt lieferte. Vielleicht war die Mischung nicht so sorgfältig hergestellt, wie bei den *Newberry*? Weitere Untersuchungen führen ihn dann dazu, das Tricalciumsilikat überhaupt in das Gebiet der Hypothese zu verweisen.

Zulkowsky ³⁾, der

„aus theoretischen Gründen von der Nichtexistenz einer
„Tricalciumverbindung überzeugt ist“,

machte doch einen Versuch zur Herstellung eines solchen. Das Produkt, das 10 Stunden im Segerofen gebrannt worden war, zerfiel an der Luft zu Staub. Mit Wasser erwärmte es sich nicht und band in 24 Stunden leicht; in Wasser versenkt zerfiel es in Schlamm. Aus der gebundenen Wassermenge schliesst er, dass das Produkt aus Kalk, Dicalciumorthosilikat und Dicalciummetasilikat bestand. Den Umstand, dass trotzdem keine Erwärmung eintrat, erklärt er durch Totbrennen des Kalks.

¹⁾ S. S. 34

²⁾ Gazzetta chimica italiana t. XXVIII II, Teil 1898.

³⁾ I. c. S. 19

Hart¹⁾ hatte einen Körper in Händen von der Zusammensetzung $3 \text{ CaO}, \text{SiO}_2$, bezweifelt aber selbst, dass er es mit einer einheitlichen schemischen Verbindung zu tun hatte.

A. Meyer²⁾ macht folgenden interessanten Versuch, um seine Tricalciumsilikattheorie zu stützen: da die im Portlandzement vermuteten Calcium- Aluminiumsilikate farblose Kristalle ergeben würde, so stellte er einen Zement her, der keine Tonerde enthielt, bezw. in dem die Tonerde durch ein anderes eine farbige Schmelze lieferndes Metalloxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3$ etc) ersetzt war. Er beobachtet in den erzielten Produkten farblose Kristalle, die er als identisch mit dem Alit erklärt. Leider sind in den bis jetzt erfolgten Mitteilungen keine Analysen, namentlich der Ausgangsmaterialien angegeben.

Richter³⁾ erreichte durch zweimaliges Umschmelzen einer Mischung von wasserfreiem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und CaCO_3 zu gleichen Teilen mit der entsprechenden Menge SiO_2 ein Produkt, das keine Reaktion⁴⁾ mehr auf freien Kalk zeigte. Dasselbe hatte folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|-------------------------------|----------------|-------|-------------|
| $3 \text{ CaO}, \text{SiO}_2$ | CaO | 73,68 | statt 73,55 |
| $3,025$ ⁵⁾ äq | SiO_2 | 26,27 | „ 26,44 |

Es war leicht gesintert und wurde sehr leicht an der Luft zersetzt, auch schon durch 95⁰/₀ igen Alkohol.

Richardson⁶⁾ verarbeitet seine Rohmischung mittels Schlemmens zu einem unfühlbaren Pulver. Dieses wird in Form kleiner Kuchen getrocknet und in einer Gasflamme von 6 cm Länge mit 1,76 kg Druck in 5 - 6 Stunden gebrannt. Die erreichte Temperatur lag zwischen 1650 und 1700⁰. Das Produkt war stark geschwunden, nach dem Abkühlen mürb, zerfiel aber nicht zu Staub. Unter dem Mikroskop zeigt es sich optisch wirksam und lässt sich von dem auf dieselbe Weise hergestellten Bicalciumsilikat, das ebenfalls nicht zerrieselt, leicht unterscheiden, indem letzteres helle Interferenzfarben ergibt im Gegensatz zum Tricalciumsilikat. Dieses stimmt in optischer Beziehung mit dem Alit, das Bicalciumsilikat mit dem Belit überein.

Alle diese Versuche machen es wahrscheinlich, dass ein Tricalciumsilikat existiert und die theoretischen Bedenken, die dagegen geltend gemacht wurden, lassen sich wohl nicht aufrecht erhalten.

Etwas anderes ist es natürlich, zu beweisen, dass dieses Silikat

¹⁾ l. c. S. 19

²⁾ Tonindustrie-Zeitung 1902 S. 1894

³⁾ l. c. S. 18

⁴⁾ S. S. 31

⁵⁾ nicht wie Richter angiebt 3,005!

⁶⁾ l. c. S. 16.

auch im Portlandzement auftritt und dieser Beweis ist bis jetzt noch nicht gelungen, er wird auch auf synthetischem Weg nicht leicht erbracht werden können; selbst die Uebereinstimmung des mikroskopischen Befunds zwischen dem Alit des Portlandzements und synthetischen Mineralien genügt noch nicht, da immer noch die bei den Silikaten so häufig auftretenden Isomorphien zu berücksichtigen wären.



Kapitel 4.

Der „freie Kalk“.

Als frei muss derjenige Teil des Kalkgehalts im Portlandzement angesehen werden, der in keiner Weise mit irgend einem anderen Bestandteil chemisch verbunden ist. Freier Kalk findet sich also nur in Form einer Zumischung und behält somit seine charakteristischen Eigenschaften bei, die sich in Form des sogenannten Treibens geltend machen werden. Da in der Litteratur häufig durch die Determinologie Missverständnisse vorgekommen sind, so scheint es nicht überflüssig, zu betonen, dass „lose gebundener“, „leicht abspaltbarer“ u.s.w. Kalk natürlich nicht als frei angesehen werden darf. Die Eigenschaften des freien Kalks können sich allerdings modifizieren, wenn sich dieser in Form einer festen Lösung vorfindet. Sehr fraglich ist es, ob solcher Kalk als frei angesehen werden darf, der sich etwa in dem sogenannten „totgebrannten“ Zustand im Zement befindet. Man versteht darunter die Eigentümlichkeit gewisser Kalksteine, nach einer zu intensiven Einwirkung des Feuers mit Wasser nicht mehr zu löschen. Meist tritt an dessen Stelle eine Art von Abbinden, die an den hydraulischen Kalk erinnert und es ist wohl die Ursache dieser Erscheinung in den Verunreinigungen durch SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 zu suchen, welche mit dem Kalk Verbindungen eingehen. Ob vollständig reines Calciumoxyd totgebrannt werden kann, ist noch nicht mit vollkommener Sicherheit festgestellt worden.

So alt wie die Zementforschung, ist nun auch die Frage, ob freier Kalk im Zement in grösserer Menge vorkommt oder nicht und es war schon im Vorhergehenden einige Male notwendig, auf einige Theorien, die freien Kalk voraussetzen, einzugehen und auf die Gründe, die dagegen sprechen. Es sollen im folgenden die wichtigsten dieser Theorien und Forschungen zum Nachweis von freiem Kalk besprochen werden, soweit sie noch nicht erwähnt wurden und im Anschluss daran diejenigen Arbeiten, welche die Bestimmung des Kalkhydrats im abgebundenen Zement als Grundlage benützen.

Von allen Theorien, welche freien Kalk voraussetzen, hat keine so viel Verbreitung gefunden, wie diejenige *Zulkowsky's*¹⁾, obgleich seine erste Veröffentlichung eigentlich wenig Beachtung fand. Allerdings haben sich seine Ansichten nach den neueren Forschungen wesentlich verändert.

Zulkowsky ging aus von den kalkreichen Hochofenschlacken, die beim Abkühlen zerrieseln, aber bei rascher Abkühlung durch Einleiten in Wasser zu einem groben Sand zerfallen, welcher im Gegensatz zum langsam abgekühlten Produkt hydraulische Eigenschaften besitzt (Granulieren). Diese beiden Produkte verhalten sich gegen Essigsäure ganz verschieden und *Zulkowsky* schliesst sich der Erklärung *Kosmann's*²⁾ an, dass ersteres die Orthosilikatkonstitution besitzt, während das zweite ein basisches Metasilikat vorstellt. Die Erhärtung der hydraulischen Modifikation wird wesentlich gefördert durch einen geringen Zusatz von Kalkhydrat, mit dem sie aber keine Verbindung eingeht. Dies beweist der Versuch, dass der gleiche Erfolg auch durch irgend eine alkalische Lösung erreicht wird, ohne dass diese den geringsten Verlust erleidet. Die Erhärtung selbst soll sich durch Quellung erklären, die durch die Alkalien gefördert wird.

Das dem Portlandzement ähnliche Verhalten gewisser Schlacken im Verein mit der Tatsache, dass ein Zement, dem durch Salzsäure ein Teil des Kalks entzogen wurde, noch abbinden kann, führt *Zulkowsky* nun zu dem Schluss,

„dass der Portlandzement auch nichts anderes sei, als eine „hochbasische Silikattonerdeschlacke *derselben Konstitution*, „wie die granulierten Hochofenschlacke.“

Der grössere Kalkgehalt führt zu der Annahme, dass freier Kalk in totgebranntem Zustand vorhanden sei, der die Quellung unterstützen soll. Die Versuche, diesen auf chemischem Wege nachzuweisen, schlugen fehl und er bezweifelt überhaupt die Möglichkeit, dies zu erreichen.

Um seine Theorie zu stützen, versuchte er, einige „Hydraulite“ rein darzustellen. Hydraulit nennt er jede Verbindung, welche die Eigenschaft hat, unter Wasseraufnahme zu erhärten. Hierbei begegnet er den grössten Schwierigkeiten, die in den unzulänglichen Versuchsmitteln zu suchen sind. Trotzdem die angewendeten Temperaturen häufig nicht ausreichten, genügten seine Schmelzgefässe nicht in Bezug auf Feuer- und Alkalibeständigkeit.

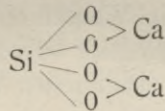
¹⁾ I. c. S. 8 und S. 19.

²⁾ Dinglers polytechnisches Journal Bd. 271.

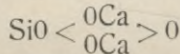
Die Untersuchung der Produkte erstreckte sich auf Erhärtung und Wasseraufnahme. Diese ermittelt er an kleinen Proben durch Glühen nach vorausgegangenem Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure.

In Uebereinstimmung mit *Newberry*¹⁾ und anderen stellt er fest, dass der Formel $2 \text{CaO}, \text{SiO}_2$ zwei verschiedenartige Verbindungen entsprechen, eine hydraulische und eine nicht hydraulische. Der Unterschied erklärt sich durch die verschiedene Konstitution der beiden:

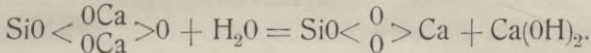
Die nichtaktive Modifikation ist das Orthosilikat:



Die aktive ist das basische Metasilikat



Unter der Einwirkung des Wassers vollzieht sich eine Reaktion nach folgender Gleichung:



Durch Versuche zeigt er, dass das hierbei entstehende Monosilikat praktisch kein Wasser aufnimmt, aber bedeutende Quellungserscheinungen zeigt, wodurch sich der Erhärtungsprozess erklären soll.

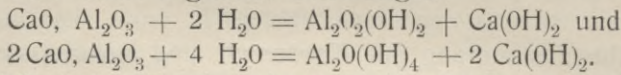
Zu dieser Gleichung führen ihn nicht nur theoretische Erwägungen und Analogien, sondern hauptsächlich die Wasseraufnahme im Vergleich mit anderen, ebenfalls denkbaren Reaktionen. Während seine Annahme nur 9,45% H_2O braucht, erfordern alle anderen Ableitungen bedeutend mehr Wasser.

Bei der experimentellen Prüfung seiner Theorie musste er nach zahlreichen Misserfolgen zu Schmelzmitteln seine Zuflucht nehmen. Er verwendete dazu 3,47% Borsäure. Nachdem er ermittelt hatte, dass das entsprechende Borat B_2O_3 , 4 CaO unter Abspaltung der halben Kalkmenge 2 H_2O aufnimmt, berechnet er den Hydratwassergehalt seines Produkts zu 7,43%. Der Versuch ergab nach 3 Tagen 6,97% Wasser, was als gute Uebereinstimmung zu bezeichnen ist. Andere Schmelzmittel (Baryt und Flussspat) hatten keinen Erfolg.

Von anderen Hydrauliten, die *Zulkowsky* studiert, interessieren uns hauptsächlich diejenigen, deren Anwesenheit im Zement vermutet werden kann. Bei den Aluminaten $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ und $2 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$, die

¹⁾ l. c. S. 21.

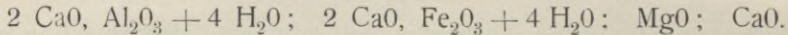
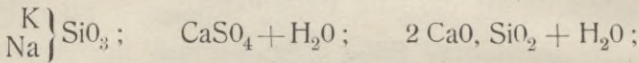
kräftige Hydraulite sind, bestimmt er die aufgenommene Wassermenge. Die Hydratisation erfolgt unter vollkommener Abspaltung des gesamten Kalks und zwar nach folgenden Gleichungen:



Das 3 basische Aluminat kommt nicht in Betracht, weil die zu seiner Herstellung notwendige Temperatur bei der Zementfabrikation nicht erreicht wird.

Von den Ferriten interessiert ihn hauptsächlich die Verbindung $2 \text{CaO, Fe}_2\text{O}_3$, die 4 Moleküle Wasser bindet.

Als Probe für diese Resultate berechnet er nun für einen Portlandzement die Menge des gebundenen Wassers unter Zugrundlegung der Formeln



Die experimentell gefundene Wassermenge stimmt nun sehr gut mit der berechneten überein und *Zulkowsky* glaubt, darin die beste Garantie zu haben für die Richtigkeit der von ihm aufgestellten Reaktionen.

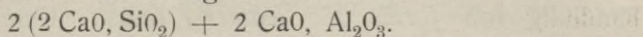
Es wird dieser wie überhaupt jeder Theorie, die freien Kalk im Zement voraussetzt, immer der schwere Vorwurf gemacht, sie stehe im Widerspruch mit den mikroskopischen Befunden *Le Chatelier's*, *Törnebohm's* u. a. Allerdings wäre zu erwarten gewesen, dass *Zulkowsky* zu diesen Ergebnissen Stellung genommen hätte, aber durch einen solchen Einwand werden doch seine Ergebnisse nicht ungültig gemacht. Obgleich nun z. B. *Richardson*¹⁾, der doch mit der Petrographie des Portlandzements sehr vertraut ist, angiebt, eine solche Menge freien Kalks könne dem Mikroskop nicht verborgen bleiben, schreibt *Törnebohm*²⁾ selbst, die Anwesenheit von freiem Kalk sei mikroskopisch nicht festzustellen, da derselbe isotrop ist. Ebensowenig ist der häufig wiederholte Versuch *Le Chatelier's*, wonach 10/100 frisch geglühter Kalk dem Zement beigemischt, ein deutliches Treiben zur Folge hat, im stande, die Ergebnisse *Zulkowsky's* umzustürzen, denn es handelt sich hierbei um einen anderen Zustand und eine viel weitergehende Verteilung des freien Kalks.

Viel eher geben folgende Punkte Grund zu Bedenken: Bei der Darstellung des Dicalciumferrits bekam *Zulkowsky* durch Verunreinigung des angewendeten Kalks 6,23/100 SiO_2 in sein Produkt. Dieses

¹⁾ l. c. S. 16

²⁾ l. c. S. 14.

zeigte nun eine grössere Härte, als alle anderen Ferrite. Noch auffallender ist dies bei einer Mischung nach der Formel:



Dieses Produkt wurde härter als alle anderen Hydraulite. *Zulkowsky* selbst rechnet diese Erscheinung unter die dunklen Punkte, misst ihr aber keinen Einfluss auf seine Theorie zu. Es läge doch nahe, zu vermuten, dass dabei entstehende Doppelsalze die guten Eigenschaften dieser Produkte bedingen. Er meint dies aber auf Grund seiner Studien nicht annehmen zu sollen, sondern er glaubt an die getrennte Existenz von Silikaten, Aluminaten und Ferriten. Dies widerspricht aber direkt der von *Le Chatelier* beobachteten Tatsache, dass alle im Klinker auftretenden Mineralien Kieselsäure enthalten (vergl. S. 27.)

Ein weiterer Punkt, auf den *Zulkowsky* selbst kurz hinweist, ist die Tatsache, dass er bei der Darstellung des Dicalciumsilikats das Schmelzen des Materials erzwingen musste, um einen Hydraulit zu erzeugen, während nach seinen Angaben der gewöhnliche Portlandzement, wenn er geschmolzen war, jede hydraulische Eigenschaft verliert.

Es sprechen aber auch ernsthafte Gründe gegen seine Versuchsmethode. Das wichtigste Kriterium bei der Beurteilung seiner Produkte ist die aufgenommene Wassermenge. Er hat wohl bei dieser Bestimmung nur kleine Mengen verwandt und die Einwirkung des Wassers bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt. Trotzdem muss auf die Versuche hingewiesen werden, welche gegen die Anwendung dieses Hilfsmittels sprechen.

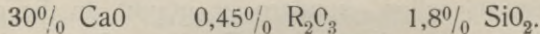
Auf der 22. General-Versammlung deutscher Portlandzement-Fabrikanten¹⁾ teilte *Michaëlis* einen Versuch aus dem Jahre 1876 mit, wonach ein Zement nach 4jähriger Einwirkung des Wassers zum zweiten Mal gepulvert mit Wasser wiederum abband und eine beträchtliche Härte erlangte. Dies lag an der Wirkung der bis dahin tot eingebetteten Zementkörner. In der gleichen Versammlung wurden andere Versuche von *Michaëlis* mitgeteilt, bei denen der Zement mit überschüssigem Wasser längere Zeit unter häufigem Umschütteln behandelt wurde. Die Wasseraufnahme ging bei enormer Volumzunahme z. B. bis zum 40fachen Gewicht des Zements. Ob da nun, wie *Gosslich* behauptete, viel Porenwasser dabei war oder nicht, jedenfalls kann man nur dann mit absoluter Sicherheit von einem Hydrat bestimmter Zusammensetzung sprechen, wenn man es in kristallisierter Form besitzt.

Zulkowsky bezweifelt, wie wir sahen, die Möglichkeit, den freien Kalk, den er im Zement voraussetzt, chemisch nachzuweisen. Es

¹⁾ Tonindustrie-Zeitung 1899. S. 785.

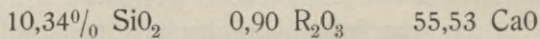
wurden aber eine grosse Anzahl Versuche zu diesem Zweck unternommen, deren Zusammenstellung sich in der mehrerwähnten Abhandlung von *Jordis* und *Kanter*¹⁾ findet. Unter Uebergang der wasserhaltigen Reagentien, die unbedingt zersetzend auf die Körper wirken, die man im Zement vermuten kann, sollen nur einige neuere Versuche erwähnt werden.

*Hart*²⁾ lässt eine 10⁰/₀ige alkoholische Jodlösung 4 Wochen unter Umrühren auf 1 g. Zement einwirken. Dadurch ging in Lösung



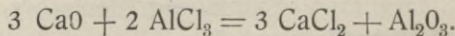
Der Rückstand löste sich klar in Salzsäure auf. Daraus schloss er „mit Sicherheit“, dass der Zement 30⁰/₀ freien Kalk enthielt. Wenn derselbe an Kieselsäure oder Tonerde gebunden gewesen wäre, so hätte sich der Rückstand nicht klar lösen können.

Bei einer weiteren Untersuchung³⁾ ergab sich, dass bei einer Einwirkung von 4 Monaten



gelöst worden waren. Unter Weglassung von R_2O_3 berechnet er aus der Differenz der beiden Resultate das molekulare Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 3$ und behauptet nun, dieser Rest bestehe aus einem Silikat von der Zusammensetzung $3 \text{ CaO}, \text{ SiO}_2$.

Wormser und *Spanjer*⁴⁾ verwenden scharf getrocknetes Aluminiumchlorid in absolutem Alkohol bei verschiedenen Konzentrationen. Dabei soll sich folgende Reaktion vollziehen:



Die Zersetzung schreitet fort mit wachsender Konzentration der der Lösung. Aus den Versuchen werden etwa die gleichen Schlüsse gezogen, die sich *Hart* erlaubt hat.

Auf der Generalversammlung des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten 1900⁵⁾ unterzieht *Michaëlis* diese beiden Methoden einer scharfen Kritik und lehnt sie ab unter dem Hinweis darauf, dass nach seinen Versuchen sowohl alkoholische Jodlösung, wie Aluminiumchlorid sogar den Marmor zersetzen, ganz abgesehen von der bei Jodlösung ganz unvermeidlichen Bildung von Essigsäure u. s. w. aus dem Alkohol.

¹⁾ I. c. S. I.

²⁾ Tonindustrie-Zeitung 1899. S. 659.

³⁾ " " 1899. S. 1569.

⁴⁾ " " 1899. S. 1785.

⁵⁾ " " 1900. S. 1312.

Um selbst geringe Mengen von freiem Kalk qualitativ nachzuweisen benützt *Richter*¹⁾ reines Phenolphthalein in einer Lösung von rektifiziertem Chloroform oder von absolutem Alkohol, der zweckmässig etwa 48 Stunden über entwässertem Na_2SO_4 getrocknet ist. Bester Portlandzement ergibt in einem verschlossenen Gefäss selbst nach monatelangem Stehen nicht die geringste Färbung, während mit der geringsten Menge Aetzkalks nach kurzer Zeit die rote Farbe erscheint, ebenso bei allen treibenden Produkten.

Da nun der Kalk im Zement auch kristallisiert sein kann, stellt er sich durch Glühen von völlig entwässertem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ kristallisierten Kalk her. Das Produkt zeigte kein Löschen, zerfiel unter Wasser in 24 Stunden zu einem grobkörnigen Pulver, das abband, wie Zement und volumbeständig war. Mit Phenolphthalein in Alkohol oder besser in Chloroform zeigte sich die rote Farbe. Er schliesst aus diesen Versuchen, dass aller Kalk im Zement gebunden sei.

Es können aber auch keine freien Calciumaluminat vorhanden sein, da auch diese die Rotfärbung zeigen.

*Rohland*²⁾ bezweifelt, wie *Zulkowsky*, dass sich die Frage, ob gebundenes oder freies CaO im Zement vorhanden ist, auf rein chemischem Wege beantworten lässt. Die seither dazu verwendeten Reagentien sind dazu nicht geeignet, indem sie nur durch das Vorhandensein von Hydroxylionen in Wirkung treten. Der Nachweis von freiem Kalk gelingt also nur bei Gegenwart von Wasser, die im Zement vorhandenen Silikate können aber schon durch geringe Wassermengen zersetzt werden. Trotzdem nimmt er eine grössere Menge freies CaO an und er kommt zu diesem Schluss auf Grund seiner Versuche mit positiven und negativen Katalysatoren. Es hatte sich nämlich ergeben, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzements durch verschiedene Katalysatoren in derselben Weise beschleunigt bzw. verzögert wird, wie diejenige des CaO .

Die Konstitution des Zements denkt er sich in der Weise, dass bei dem Sinterungspunkt eine verdünnte feste Lösung von freiem Calciumoxyd und den „übrigen Bestandteilen“ gebildet wird, ähnlich wie zwischen Kohlenstoff und Eisen. Diesen in fester Lösung befindlichen Substanzen müsste ein osmotischer Druck zuzuschreiben sein, aus dem sich die geringe Reaktionsgeschwindigkeit des Calciumoxyds dem Wasser gegenüber erklären liesse.

¹⁾ l. c. S. 32

²⁾ l. c. S. 25

Ljamin ¹⁾ brachte zwei Methoden, um im wasserhaltigen Zement das Kalkhydrat zu bestimmen, die ihm ziemlich gut übereinstimmende Resultate lieferten. Die erste besteht darin, dass das leichtere Kalkhydrat in einer Mischung von Methylenjodid und Benzol abgeschlämmt wird. Die zweite benützt zwei Hydratwasserbestimmungen bei 150⁰ und bei 480⁰, bei der ersten Temperatur sollen die Calciumhydrosilikate, bei der zweiten das Calciumhydroxyd das Wasser abgeben. Auffallend hoch war die Menge des auf diese Weise bestimmten Kalkhydrats. Die beiden Methoden wurden in der Generalversammlung des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten 1898 einer scharfen Kritik unterworfen.

Auch *Rebuffat* ²⁾, der seine Untersuchungen ebenfalls auf die Bestimmung des freien Kalkhydrats im abgeordneten Zement gründet, lehnt diese Methoden und die Resultate ab. Die Anwendung schwerer Lösungen ergibt Unsicherheiten, weil es nicht möglich ist, Substanzen von so feinem Korn zu trennen. Die andere Methode aber ist direkt falsch, indem das wasserhaltige Calciumsilikat erst bei lebhafter Rotglühhitze sein ganzes Wasser verliert. Die Uebereinstimmung erklärt sich also aus einem doppelten Fehler in plus.

Rebuffat benützt zur Bestimmung des Kalkhydrats eine 10⁰/₀ ige Zuckerlösung. Vorversuche zeigen ihm, dass eine solche nicht nur Magnesia nicht auflöst, sondern dass auch in dem Zustand der von ihm verwendeten Materialien weder Eisenoxyd, noch Tonerde gelöst werden.

Er behandelt mit dieser Lösung verschiedene Zemente und Kalke vor und nach dem Abbinden. Die wasserfreien Produkte scheiden sich deutlich in zwei Guppen: die hydraulischen Kalke und die schnellbindenden Zemente einerseits, die vom ersten Tage an fast den ganzen verfügbaren Kalk abgeben und die langsam bindenden Zemente andererseits, für welche die Kalkmenge fortwährend, bis etwa einen Monat nach Anfang der Versuche langsam wächst. Daraus ist zu schliessen, dass die langsam bindenden Zemente allen Kalk gebunden enthalten, der erst bei der Hydratation frei wird. *Rebuffat* vergleicht nun den abgegebenen Kalk mit der chemischen Analyse unter Anbringung einiger Korrekturen und unter Berücksichtigung des verschlackten Anteils, der an der Hydratation nicht teilnimmt, und zeigt daraus, dass in allen geprüften Zementen, daher in allen Zementen überhaupt, die Produkte der Bindung qualitativ dieselben sind, nämlich:

¹⁾ Protokoll des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten, 1898 S. 52

²⁾ I. c. S. 38.

Kalkhydrat, wasserhaltiges Calciumaluminat und ein wasserhaltiges Calciumsilikat, welches die Zusammensetzung des Bicalciumsilikats $2 \text{CaO}, \text{SiO}_2$ hat. Die Berechtigung der Berechnung des Calciumaluminats und zwar getrennt von dem Calciumsilikat leitet er aus seinen Versuchen mit Calciumaluminaten und Calciumsilikaten und beiden gemischt ab.

Rebuffat's Methode wurde von *Rohland*, *Feret* und *Michaëlis*¹⁾ angegriffen. Letzterer weist auf eigene Versuche mit Zuckerlösungen hin, aus denen sich ergibt, dass

- „1. je nach der Konzentration der Zuckerlösung (8⁰/₀ und „20⁰/₀) eine verschiedene Menge Kalk aus den verschiedenen „Produkten ausgezogen wurde.
- „2. je nach der Menge des Lösungsmittels eine verschiedene „Menge Kalk ausgezogen wurde.
- „3. Calciumaluminat in erheblicher Menge aufgelöst wurde.
- „4. aus den einmal mit Zuckerlösung behandelten Bindemitteln, „nach Trennung von der ersten Lösung und einigem Aus- „süssen, bei erneuter Behandlung mit Zuckerlösung beträcht- „liche Mengen von Kalk in Lösung geführt wurden.“

Unbedingt bestreitet er die Unlöslichkeit von Tonerde.

Wir sehen aus diesen Versuchen, dass die Untersuchung des wasserhaltigen Zements zu noch grösseren Unsicherheiten Anlass giebt. Es empfiehlt sich somit, die grösste Vorsicht anzuwenden beim Studium des abgebundenen Zements.



¹⁾ Tonindustrie-Zeitung 1899 S. 853

II. TEIL.

Schmelzversuche.

Kapitel 5.

Das Schmelzen als Grundlage der Untersuchungen.

Die Versuche wurden zum grössten Teil im Württembergischen Portlandzementwerk zu Lauffen a. N. ausgeführt und es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle dem Herrn Direktor *Grauer*¹⁾ für sein reges Interesse und den technischen Beamten des Werks für ihre Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Das erste Prinzip bei den gegenwärtigen Untersuchungen besteht darin, dass alle Präparate vollkommen geschmolzen waren, einerlei welche Zusammensetzung dieselben hatten. Es steht das im Gegensatz zu der noch heute weit verbreiteten Ansicht, dass ein geschmolzenes Produkt keine hydraulischen Eigenschaften mehr haben könne. Diese Ansicht gründet sich auf die Erfahrungen in der Praxis der Zementfabrikation, dass bei zu hoher oder zu anhaltender Hitze „totgebrannter Zement“ erhalten wird, d. h. ein Produkt, das nicht mehr oder nur noch unvollständig abbindet. Der Grund dieser allgemein bekannten Erscheinung ist eigentlich gar nicht in der Höhe der Temperatur zu suchen, sondern, wie wir sehen werden, vielmehr in der Zusammensetzung des Rohmaterials. Dass die eben erwähnte Anschauung, wonach man durch zu starkes Brennen „überbrannten Zement“ erhalten würde, auf einem Vorurteil beruht, wurde schon wahrscheinlich gemacht durch die Versuche, die *Michaëlis* im Jahre 1892²⁾ und 1893³⁾ veröffentlichte.

Dieser Forscher hat Zementmischungen verschiedener Zusammensetzung geschmolzen, indem er sie unter der Einwirkung des Knallgasgebläses zum Abtropfen brachte. Er erhielt dadurch Produkte von

¹⁾ Herr Direktor Grauer ist inzwischen am 11. Aug. 1904 gestorben.

²⁾ Tonindustrie-Zeitung 1892

³⁾ „ „ „ 1893.

Durch die angeführten Versuche, noch viel mehr aber durch die Versuche, die im folgenden beschrieben werden sollten, hat sich nun gezeigt, dass die charakteristischen Eigenschaften des Portlandzements durch den Schmelzprozess keineswegs verloren gehen. Wenn nun noch bewiesen werden kann, dass sich beim Schmelzen qualitativ dieselben Verbindungen bilden, die im gewöhnlichen Portlandzement auftreten und dessen Eigenschaften bedingen, so haben wir damit ein Hilfsmittel, das bei der Erforschung der Konstitution des Portlandzements viel mehr Erfolg verspricht, als alle Versuchsbrennungen, bei denen nur bis zur Sinterung erhitzt wird.

Nun ist vor allem der Begriff der Sinterung, wie er sich in der Praxis herausgebildet hat und bei der Definition¹⁾ des Portlandzements angewendet wird, durchaus kein feststehender. Man kann ihn bezeichnen als den Beginn des Schmelzens, die Masse wird weich, schwindet u. s. w. Jedenfalls ist das Sintern verknüpft mit einer chemischen Reaktion, wie ganz klar aus dem chemischen Verhalten vor und nach dem Brennen hervorgeht und wie es schon durch die ältesten Arbeiten gezeigt wurde.

Der Fortgang dieser chemischen Reaktion mit dem Brennprozess ist nun der Beobachtung schwer zugänglich. Bei der Fabrikation des Portlandzements kommt ausser der chemischen Zusammensetzung des Rohmaterials hauptsächlich in Frage: Dauer und Intensität des Brandes, Homogenität der Mischung, oxydierende oder reduzierende Wirkung des Feuers und Verunreinigungen durch Brennstoff. Diese Einflüsse wurden schon verschiedentlich studiert, z.B. von F. Meyer²⁾ (Mahlstadt), doch lassen sich solche Ergebnisse nur schwer verallgemeinern, weil es nicht zu unterscheiden ist, in wie weit die einzelnen Punkte in einem bestimmten Fall zur Geltung kommen.

Bei synthetischen Versuchen mit gesintertem Material zeigen sich die gleichen Schwierigkeiten, wenn auch nicht alle Faktoren zu gleicher Zeit mitsprechen. Auch darin ist häufig der Grund für die vielen widersprechenden Resultate zu suchen.

¹⁾ Bei der Generalversammlung des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten 1904 wurde folgende Definition angenommen: „Portlandzement ist ein hydraulisches Bindemittel „von nicht unter 3 spezifischem Gewicht, bezogen auf den geglähten Zustand und mit nicht „weniger als 1,7 Gewichtsteilen Kalk auf 1 Gewichtsteil Kieselsäure+Tonerde+Eisenoxyd „hervorgegangen aus einer innigen Mischung der Rohstoffe durch Brennen bis *mindestens* „zur Sinterung und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit“

Auf eine diesbezügliche Anfrage wurde auffallender Weise von einem Kommissionsmitglied erklärt, geschmolzener Zement falle nicht unter diese Definition.

²⁾ Protokoll des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten 1897 u. 1901.

Es ist weiterhin anzunehmen, dass beim Brennen sich die Reaktionen nur auf die Teile erstrecken, die sich in *flüssigem Zustand* befanden, da doch Reaktionen zwischen Stoffen in festem Zustand nicht wohl angenommen werden können. Wenn wir also die ganze Masse geschmolzen haben, so wissen wir wenigstens, dass sich alle Teile in *reaktionsfähigem Zustand* befunden haben und es werden dann die meisten der oben genannten Schwierigkeiten in Wegfall kommen, so dass ein Produkt resultieren wird, dessen Eigenschaften nur von seiner chemischen Zusammensetzung abhängig sind.



Kapitel 6.

Ausführung des Schmelzens.

Nachdem es so zum Prinzip erhoben war, in allen Fällen eine vollkommene Schmelzung zu erzwingen, galt es eine Methode ausfindig zu machen, dies zu erreichen. Da es sich zum Teil um sehr hochbasische Produkte handelte und demgemäss die höchsten erreichbaren Temperaturen angewandt werden mussten, so wurde von vornherein die Anwendung des elektrischen Ofens in Aussicht genommen. Hier stellten sich nun die ersten Schwierigkeiten ein. *Zulkowsky* war daran gescheitert, dass er keine alkali- und feuerfesten Gefässe oder Unterlagen finden konnte. Schamotte und Platin waren ausgeschlossen, da beide Materialien nicht entfernt die Temperatur des elektrischen Lichtbogens aushalten. Die Anwendung von Graphitunterlagen wurde bald aufgegeben wegen der unvermeidlichen Bildung von Calciumkarbid, ja es schienen sogar die Kohlenelektroden in dieser Richtung einen bösen Einfluss geltend zu machen. Auch im Widerstandsofen war die Anwendung von Kohle als Widerstandsmasse nicht anwendbar, da sich auch hier immer der Acetylengeruch bemerkbar machte. Auch die Anwendung des zu schmelzenden Materials selbst als Widerstandsmasse wurde versucht, da ja anzunehmen war, dass dieses bei einer höheren Temperatur leitend würde, aber auch dieser Versuch hatte ein negatives Resultat.

Die Lösung dieser Schwierigkeiten ergab sich dann in einfacher Weise, indem nur die strahlende Wärme des Lichtbogens ausgenützt wurde unter Vermeidung einer direkten Berührung mit dem Schmelzgut. Diese Hitze genügt ja vollkommen, um reines Calciumoxyd zum Schmelzen zu bringen. Als Unterlage diente das Material selbst und es wurden bei dem kleinen Laboratoriumsofen einfach die geschmolzenen Partien mit einer Zange nach dem Starrwerden herausgehoben und falls ein Zerriseln zu befürchten war, noch in weissglühendem Zustand von den anhängenden gesinterten Teilen befreit, wobei stets eine genügende Menge geschmolzenen Materials übrig blieb, um alle erforderlichen Untersuchungen mit Leichtigkeit damit ausführen zu können. Die Trennung des Geschmolzenen vom Gesinterten und Ungaren war

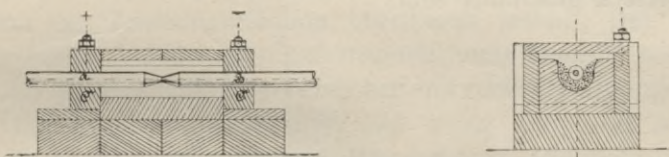
stets eine vollkommene, wie sich bei der Prüfung auf freien Kalk (s. S. 43) zeigte.

Die Konstruktion des bei Laboratoriumsversuchen benützten Ofens, der sich vielleicht auch für andere Schmelzversuche empfehlen dürfte, ist aus der untenstehenden Skizze ersichtlich:

Der Strom wird durch zwei Kohlensteine C übertragen, in welche die Elektroden aus besten Dochkohlen so eingepasst sind, dass sie leicht von Hand hin und her bewegt werden können. Diese primitive Reguliervorrichtung hat sich sehr gut bewährt. Ein Warmwerden oder Festfressen in den Kontaktstellen A und B ist nie vorgekommen und bei Vermeidung allzugrosser Verunreinigung hat sich auch nur äusserst selten in diesen Punkten eine Funkenbildung beim Einschalten gezeigt.

Im übrigen ist der Ofen aus Schamottesteinen einfach zusammengesetzt ohne irgend welches Bindemittel, wodurch ein sehr rasches und bequemes Reinigen möglich ist. Der Schmelzraum wird durch einen Formstein, ebenfalls von Schamotte, gebildet. Die in der Skizze angedeutete Abdeckung empfiehlt sich nur beim Schmelzen besonders kalkreicher Mischungen, doch besteht hiebei die Gefahr, dass dieselbe zum Schmelzen kommt und zu Verunreinigungen Anlass giebt.

Kleiner Versuchsofen.

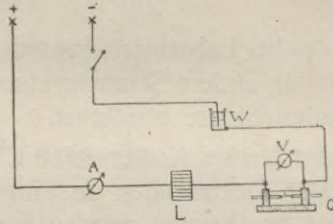


Die Anwendung von Magnesitplatten zum Abdecken empfiehlt sich nicht, obgleich sie der hohen Temperatur des Ofens standhalten würden; denn bei der einseitigen starken Erhitzung werden sie unfehlbar springen.

Ein derartiger Ofen wurde im chemischen Laboratorium der Königlichen Baugewerkschule zu Stuttgart aufgestellt, wo ein Teil der Versuche ausgeführt wurde. Dem Vorstand dieses Instituts Herrn Professor *Giessler* sei an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen bestens gedankt.

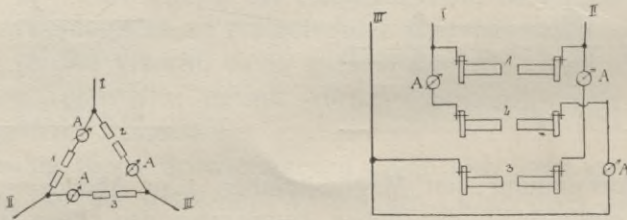
Der Strom wird dort von der Zentrale Stuttgart geliefert und hat eine Spannung von 220 Volt.

Die Schaltung wurde folgendermassen ausgeführt:



O ist der elektrische Ofen. Diesem wurde ein Widerstand L vorgeschaltet in Form einer Batterie von 100 Lampen à 1 Amp. nebeneinandergeschaltet, so dass die Stromstärke sich zwischen 0 und 100 A. von 1 zu 1 A. regulieren liess; gewöhnlich wurde mit 90 A. gearbeitet. Die Spannung zwischen den Elektroden betrug 110 V. W ist ein Wasserwiderstand, der es ermöglicht, den Lichtbogen zu ziehen, ohne einen Kurzschluss hervorzurufen in der Weise, dass der Wasserwiderstand allmählich ausgeschaltet wurde in demselben Masse, als der Lichtbogen verlängert wurde. Letzterer erreichte eine Länge von ungefähr 20 cm.

Für die Versuche in grösserem Massstab wurde nach den Angaben von Herrn Direktor *Grauer* nach dem gleichen Prinzip ein grosser Versuchsofen gebaut. Derselbe wurde mit 3phasenstrom von 2000 A. bei je 80 V. gespeist, der von 2 Dynamomaschinen geliefert wurde. Der Ofen besitzt 3 Elektrodenpaare stufenförmig angeordnet, die im Dreieck geschaltet sind:



Das Material wird kontinuierlich auf einer schiefen Ebene dicht an den Elektroden vorbeigeleitet. Die Beschickung erfolgt so, dass die Luft, die unten Zutritt, den Ofenraum passiert und mit hoher Temperatur austritt, zugleich das zutretende Material auf eine ziemlich hohe Temperatur vorwärmt, die genügen wird, um alle Kohlensäure zu verjagen.

Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde Betriebszeit entwickelt sich im Ofen eine enorme Hitze, so dass das Material auch bei dem höchsten Kalkgehalt beim Passieren des dritten Elektrodenpaares vollständig geschmolzen

ist und mit ziemlich kräftigem Strahl unten heraustritt, wo es dann rasch erstarrt und ebenfalls kontinuierlich herausgeschafft werden kann.

Die Gesamthöhe des Ofens beträgt 3,7 m, der Schmelzraum ist 38 cm. breit. Die Elektroden haben einen Durchmesser von 28 cm, sie werden von Hand mittelst Schrauben auf konstante Stromstärke reguliert. Der Grundriss beträgt 1,85:1,1 m. Der Ofen ist ganz aus Schamottesteinen aufgemauert, der Schmelzraum ist mit Magnesitsteinen ausgekleidet, die sich ganz vorzüglich bewährt haben. Die Böschung wurde aus Presssteinen von sehr hohem Kalkgehalt hergestellt und hielt sich durch den Betrieb des Ofens selbst in richtigem Abstand von den Elektroden. Zur Beobachtung des Schmelzprozesses sind Schaulöcher angebracht, so dass man die Materialzufuhr auf die richtige Geschwindigkeit regulieren kann. Es ist bezeichnend für die im Ofen herrschende Hitze, dass die Verschlüsse der Schaulöcher aus Gusseisen mehrmals zum Schmelzen kamen, obgleich sie doch ziemlich weit von der Wärmequelle entfernt sind.

Dieser Ofen hat bei den Versuchen in grösserem Massstab gute Dienste geleistet. Man kann in verhältnismässig kurzer Zeit eine Menge von 100 kg schmelzen und gewinnt dadurch einen viel leichteren Einblick in das Verhalten des betreffenden Materials, als bei Laboratoriumsversuchen mit kleinen Mengen, wo man immer noch den Zweifel hegen kann, ob sich die gewonnenen Resultate so ohne weiteres auf die Praxis der Zementfabrikation übertragen lassen. Der oben geschilderte kleine Versuchsofen tat ausgezeichnete Dienste bei Vorversuchen und bei synthetischen Versuchen mit reinem Ausgangsmaterial. Da der Ofenraum ein geringer ist und wenig Zeit zum Anwärmen braucht, so kann man in wenigen Minuten mit Leichtigkeit 100 g vollkommen reine Schmelze erzielen. Der Kraftverbrauch ist also ein äusserst geringer.

Es empfiehlt sich, bei Laboratoriumsversuchen das Material vorher auszuglühen, denn in der Hitze des elektrischen Lichtbogens entweicht die Kohlensäure mit solcher Heftigkeit, dass ein Zerstäuben und Verspritzen der Masse unvermeidlich ist. Zugleich entgeht man dadurch der unangenehmen physiologischen Wirkung der Kohlensäure, die sich bei den ersten Versuchen sehr bemerklich machte. Zu diesem Zweck wurde ein sogenannter Rösslerofen benutzt mit Schamottetiegel. Das Material wurde zuerst auf die gewünschte Zusammensetzung gebracht, dann ausgeglüht, noch einmal gut durchgemischt und endlich im elektrischen Ofen geschmolzen.

Die schon mehrfach erwähnte Gefahr der Verunreinigung durch die Bildung von Calciumkarbid kam bei diesen Versuchen im grossen und im kleinen vollkommen in Wegfall, weil das Schmelzgut während des Schmelzens garnicht mit den Elektroden in Berührung kam. Etwa losgerissene Kohlentheilchen werden durch den natürlichen Zug des Ofens mit fortgerissen.

Die in Kapitel 5 angeführten Gründe genügten, um das vollständige Schmelzen aller Versuchsmaterialien als Prinzip aufzustellen. Zugleich war aber auch die begründete Aussicht vorhanden, noch einen weiteren Vorteil durch diese Arbeitsweise zu erreichen. Es wurde durch *Le Chatelier, Törnebohm* u. a. festgestellt, dass der gesinterte Portlandzement aus kristallisierten Aggregaten zusammengesetzt ist. Die Entstehung dieser Kristalle ist nun so zu denken, dass im Sinterungspunkt „eine gewisse Beweglichkeit der Moleküle eintritt und beim „Zusammentreffen der einzelnen Komponenten diese sich „vereinigen“

und durch eine Fällungsreaktion abgeschieden werden. Ausdrücklich wird dies nur von *Le Chatelier* und *A. Meyer* betont. Damit ist aber ohne weiteres erklärt, warum die Kristalle so klein sind. Diese geringe Grösse der Kristalle (im besten Falle 0, 1 mm Kantenlänge, wie *Törnebohm*¹⁾ angiebt) bereitete *Törnebohm* die grössten Schwierigkeiten beim Versuch, dieselben zu trennen.

Wenn man nun die ganze Masse im Schmelzfluss hat, wo alle Komponenten gelöst d. h. in reaktionsfähigem Zustand sind, so werden sich erst beim Erkalten Kristalle aus dieser Lösung abscheiden und werden umso grösser werden können, je langsamer das Erkalten und damit das Abscheiden der Kristalle vor sich geht.

Es wurde nun zunächst die Darstellung einfacher Calciumsilikate im kleinen Versuchsofen in Angriff genommen, um zu untersuchen, ob sich diese Erwartung, dass grössere Kristalle, die der Untersuchung leichter zugänglich sind, gebildet werden, bestätigen würde. Es ist dies ja der übliche Weg, der auch bei dem Studium des Portlandzements immer eingeschlagen wurde, dass man von einfacheren Stoffen allmählich zu den komplizierteren fortschreitet.

Nun lag auch noch die Möglichkeit vor, dass sich keine Kristalle bilden würden, die sich von der Schmelze trennen lassen. Auch dann war noch Hoffnung vorhanden, eine Entscheidung zu treffen, ob bei diesen einfachen Calciumsilikaten charakterisierte Verbindungen vorherrschen, oder etwa isomorphe Mischungsreihen, indem im ersteren Fall eine sprungweise Aenderung der Eigenschaften bei allmählicher Veränderung der Zusammensetzung zu erwarten war.

¹⁾ l. c. S. 14

Kapitel 7.

Reine Calciumsilikate.

Zu sämtlichen synthetischen Versuchen wurden folgende Ausgangsmaterialien verwendet:

Calciumkarbonat mit 55,27% Glührückstand. 100 Teile geglühter Substanz enthielten 99,78 Teile CaO und eine Spur MgO bestimmt an 1,7525 g CaCO₃.

Analyse ¹⁾ der verwendeten Kieselsäure:

Subst. 0,9725 g

| | | |
|--------------------------------|----------|--------|
| SiO ₂ | 0,7458 g | 76,69% |
| Al ₂ O ₃ | 0,0084 g | 0,86% |
| Fe ₂ O ₃ | titriert | 0,33% |
| H ₂ O | 0,2105 g | 21,65% |

Analyse der Tonerde:

Subst. 0,7800 g

| | | |
|--------------------------------|----------------------------|--------|
| Al ₂ O ₃ | 0,3937 g | 50,49% |
| CaO | 0,0035 g | 0,45% |
| BaSO ₄ | 0,0193 g — SO ₃ | 0,85% |
| H ₂ O | 0,3888 g | 47,80% |

Die Tonerde war frei von Eisen.

Zusammenfassend sei gleich hier bemerkt, dass sich die Hoffnung grössere Kristalle zu erzielen, bei diesen Versuchen nicht bestätigt hat. Wenn sich Kristalle bildeten, so waren sie so klein, dass an ein Herauslösen derselben zum Zweck einer Untersuchung nicht zu denken war. Die Analyse des Gesamtprodukts giebt natürlich auch keinen Anhalt, dafür, ob wirklich bestimmte Verbindungen vorlagen, wohl aber scheint aus dem Verhalten hervorzugehen, dass wirklich 3 definierte Calciumsilikate existieren: CaO, SiO₂; 2 CaO, SiO₂; 3 CaO, SiO₂.

Als Reagens auf freien Kalk wurde nach dem Vorgang *Richter's* (s. S. 31) Phenolphthaleïn in absolutem Alkohol, der über Natrium destilliert worden war, verwendet. Zur Prüfung dieser Reaktion wurden folgende Versuche gemacht;

¹⁾ In Uebereinstimmung mit der Schreibweise wurde auch hier die alte Form gewählt.

Die Proben wurden mit dem Reagens in ein sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Glas gebracht und dieses luftdicht verschlossen. Ein durch Zusammenschmelzen von CaO und SiO_2 etwa im Verhältnis 3 $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ hergestelltes Präparat, von dem nicht anzunehmen war, dass es freien Kalk enthielte, ergab nach wochenlangem Stehen keine Spur einer roten Färbung. Frisch geglühter reiner Aetzkalk, zeigte schon nach wenigen Stunden Rotfärbung, trotzdem er nicht an der Luft und nur kurze Zeit im Exsikkator gestanden hatte. Ebenso nach einigen Tagen ein Produkt, das geringe Mengen freien Kalks enthielt, der sich an einem ganz geringen Treiben erkennen liess. Der qualitative Nachweis von freiem Kalk ist also offenbar auf diesem Wege möglich, weil die Reaktion auch eintritt, wenn das Wasser, soviel als überhaupt praktisch möglich, fern gehalten und dadurch einer Zersetzung der Silikate vorgebeugt wird.

Es wurde nunmehr das *Monocalciumsilikat* CaO, SiO_2 hergestellt:

| | titriert | berechnet |
|--------------|----------|-----------|
| CaO | 48,00% | 48,11% |

Oberfläche: glatt, glänzend; Bruch: kristallinisch. Das Pulver war vollkommen weiss und löste sich ohne Rückstand in verdünnter Salzsäure. Mit Wasser angerührt, erhärtete es sehr langsam. Nach 2 Wochen wurde die Probe in Wasser gelegt. Die Festigkeit nahm allmählich zu, war jedoch nach 8 Wochen noch gering (4,5 kg Zugfestigkeit). Es wurde fortwährend Kalkhydrat an das Wasser abgegeben. Die Erhärtung war wohl hauptsächlich durch die Kohlensäure der Luft bedingt, vor der es nicht geschützt wurde.

Bicalciumsilikat: 2 CaO, SiO_2 wurde mehrfach hergestellt:

| | titriert: | berechnet: |
|--------------|-----------|------------|
| CaO | 64,85 | 64,96. |

In glühendem Zustand aus dem Ofen genommen, war es sehr hart und kristallinisch. Beim Abkühlen zerfiel es bei sämtlichen Versuchen in ein zartes, weisses Pulver, das sich unter dem Mikroskop als feine, ganz unregelmässige Kristallsplitter auswies.

In der gleichen Weise, wie das Monocalciumsilikat behandelt erreichte es nach 8 Wochen (6 Wochen im Wasser) eine Festigkeit von 8 kg Zug, wobei es ebenfalls nicht vor der Kohlensäure der Luft geschützt worden war.

Es wurden nun noch einige Zwischenprodukte hergestellt, also wohl Mischungen der beiden eben erwähnten Silikate. Dabei machte sich schon ein geringer Gehalt an 2 CaO, SiO_2 deutlich bemerkbar,

indem ein Produkt mit 52 % CaO (statt 48,11% im Monocalciumsilikat) zwar nicht vollständig in Staub zerfiel, aber doch in mehrere Stücke zersprengt wurde.

Während das Monocalciumsilikat mit grosser Leichtigkeit, das Bicalciumsilikat unschwer zum Schmelzen zu bringen war, erfordert eine Mischung nach der Formel des *Tricalciumsilikats* $3 \text{ CaO}, \text{ SiO}_2$ eine längere Einwirkung des Lichtbogens. Selbst dann gelang es nur, die oberste Schicht wirklich zum Schmelzen zu bringen, während tiefer gelegene Partien nur gesintert waren. Alles Gesinterte zerfiel nach dem Abkühlen vollständig zu Staub und es blieb nur eine dünne Schale von geschmolzenem Material übrig die zur Untersuchung verwendet wurde.

| Analyse: | Gefunden | Berechnet |
|---------------------------|----------|-----------|
| Subst. 0,4976 g | | |
| SiO ₂ 0,1300 g | 26,29% | 26,44% |
| CaO 0,3640 g | 73,61% | 73,55% |

Fe₂O₃ und Al₂O₃ liess sich nur in Spuren nachweisen; aus der Analyse der Rohmaterialien berechnet konnten 0,23% vorhanden sein.

Das molekulare Verhältniss CaO:SiO₂ berechnet sich zu 3,018. Das Produkt kommt damit der theoretischen Zusammensetzung des Tricalciumsilikats noch etwas näher, als alle früher mitgeteilte Versuche.

Die mikroskopische Untersuchung eines Dünnschliffs zeigte, dass dieses Produkt vollkommen gleichmässig aus winzigen kristallinen Aggregaten zusammengesetzt ist. Es war jedoch nicht möglich, irgend etwas bestimmtes über die Kristallform auszusagen. Jedenfalls zeigen diese Kristalle nicht die geringste Aehnlichkeit mit den scharf umrissenen Kristallen, die *Le Chatelier, Törnebohm* u. a. als den wichtigsten Bestandteil des Portlandzements bezeichnen.

Mit Phenolphthalein in absolutem Alkohol zeigte sich nach wochenlangem Stehen eine äusserst geringe Rottfärbung, während das Zerrieselte, das ein Verhältnis CaO:SiO₂ = 2,980 hatte, keine Spur ergab. Die kalkärmeren Silikate wiesen der Reaktion mit Phenolphthalein zufolge ebenfalls keinen freien Kalk auf.

Mit Wasser band der nicht zerrieselte Anteil des Versuchs mit Tricalciumsilikat in 24 Stunden ab, zerfiel aber in Wasser gelegt in kurzer Zeit. Der zerrieselte dagegen hielt sich gut in Wasser und wurde ziemlich hart.

Eine weitere Rohmischung wurde sehr sorgfältig mittels Titrierens genau auf das richtige Verhältnis zwischen CaCO₃ und SiO₂ eingestellt,

Sie ergab nach dem Schmelzen wiederum 2 Anteile: Zerrieseltes und nicht Zerrieseltes.

Hier ergab sich ein noch grösserer Unterschied zwischen beiden Anteilen:

das nicht Zerrieselte enthielt 75,3% CaO

das Zerrieselte „ 71,5%

entsprechend einem molekularem Verhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ von 3,32 bzw. 2,72. Beide Teile ergaben diesmal eine äusserst schwache Rotfärbung mit Phenolphthalein in absolutem Alkohol.

Mit Wasser angerührt wurde das nicht Zerrieselte vollständig auseinander getrieben, während das Zerrieselte ein gutes Abbinden zeigte.

Diese Versuche mit reinen Calciumsilikaten bestätigen grösstenteils die früheren Resultate. In Bezug auf die Grösse der Kristalle müssen sie als nicht den Erwartungen entsprechend bezeichnet werden. Der Grund hievon ist wohl darin zu suchen, dass alle diese Produkte einen ausserordentlich hohen Schmelzpunkt besitzen, es ist also unmöglich, sie längere Zeit im Schmelzfluss zu halten und namentlich sie langsam abkühlen zu lassen. Die sonst häufig angewendeten Kunstgriffe zur Erzielung grösserer Kristalle versagen hier sämtlich. Das Einbetten in geschmolzene Hochofenschlacke oder in Sand und dergleichen führt nicht zum Ziel, da die Proben fast in demselben Moment, wo der Lichtbogen unterbrochen wird, auch schon erstarrt sind.

Es wurde deshalb zu einer anderen Methode gegriffen, die einfach auf der Idee beruht, dass grössere Massen, die geschmolzen werden, naturgemäss länger im Fluss bleiben und langsamer abkühlen. Zu diesem Zweck diente der oben beschriebene grosse Versuchsofen, der im Württembergischen Portlandzementwerk zu Lauffen a. N. gebaut wurde. Diese Versuche werden im nächsten Kapitel behandelt.

Hier sollen noch die Gründe folgen, warum es bei diesen synthetischen Versuchen im kleinen Versuchsofen unterlassen wurde, auch die mehrerwähnten Calciumaluminate herzustellen.

Die meisten Forscher setzen ohne weiteres voraus, dass neben den Calciumsilikaten auch Calciumaluminate im Zement entstehen und vollständig unabhängig von diesen reagieren, ohne weitere Gründe für diese Annahme beizubringen. Nur *Rebuffat*¹⁾ lässt sich auf eine Erörterung dieser Frage ein. Er beweist allerdings nur, dass das von ihm angenommene Calciumaluminat beim Abbinden unabhängig von Silikaten reagiert, indem ein wechselnder Gehalt von Tonerde keinen Einfluss hat auf das gebildete „rückständige“ Calciumsilikat. Damit wird aber die Frage nicht berührt, ob sich die Tonerde im

¹⁾ l. c. S. 22

Zement als Calciumaluminat neben einem Calciumsilikat findet oder ob ein Doppelsalz bzw. ein komplexes Salz vorliegt. *Rebuffat* hält diese Frage für irrelevant, sie scheint jedoch von grossem Interesse zu sein bei der Entscheidung über die Konstitution des Portlandzements und wird auch Einfluss haben bei der Aufstellung einer Erhärtungstheorie.

Es existieren nun eine Reihe von Tatsachen, die nicht dafür sprechen, dass freies Calciumaluminat im Portlandzement vorhanden ist. Diese Tatsachen sind noch lange nicht genügend gewürdigt worden. Zunächst zeigt sich bei allen in der Natur vorkommenden Silikaten, dass die Tonerde Neigung hat, am Aufbau der Kristalle teilzunehmen, wohl meist unter Bildung von Doppelsalzen¹⁾. Es wurden auch schon Theorien aufgestellt, welche eine direkte isomorphe Beimischung von Tonerde in manchen natürlich vorkommenden Silikaten voraussetzten.

Direkt gegen die Anwesenheit von freiem Calciumaluminat im Portlandzement spricht aber die Beobachtung *Le Chatelier's*²⁾ dass sämtliche im Zement anwesenden Mineralien sowohl Kalk, als auch Kieselsäure enthalten. Ferner teilt *Richter*³⁾ mit, dass die Calciumaluminat ohne Ausnahme mit Phenolphthalein in absolutem Alkohol eine rote Färbung ergeben, was bei gutem Portlandzement selbst nach monatelanger Einwirkung nicht zu beobachten war.

Die Herstellung von Calciumaluminaten hat also nur dann ein Interesse, wenn speziell der Erhärtungsvorgang des Zements untersucht werden soll. Denn für die bei der Erhärtung entstehenden Produkte mag es allerdings belanglos sein, in welcher Form sich die Tonerde im nicht hydratisierten Zement befunden hat.



¹⁾ Vergl. auch S. 58

²⁾ l. c. S. 12

³⁾ l. c. S. 31

Kapitel 8.

Versuche mit geschmolzenen Portland-Zement-Rohmassen.

Für alle diese Versuche wurden die Rohmaterialien benützt, die im Württembergischen Portlandzement-Werk zu Lauffen a. N. verwendet werden und zwar wurde die Mischung derart variiert, dass von niederkalkigen Produkten allmählich zu hochkalkigen fortgeschritten wurde. Zunächst handelte es sich um solche Mischungen, wie sie zur Zementfabrikation im Ringofen verwendet werden und zwar besonders kalkarme mit einem Gehalt bis zu 60⁰/₀ CaO im fertigen Produkt.

Das geschmolzene Material hatte eine glatte, glänzende, schwarzbraune Oberfläche, der Bruch war ausserordentlich feinkörnig von goldgelber Farbe. Bei der Analyse wurde, wie in der Technik üblich, Eisen und Tonerde zusammen als „R₂O₃“ bestimmt. Das Eisen wurde mittels Titrations doppelte bestimmt und zwar zuerst der Gesamteisen-gehalt, dann derjenige an Ferrosalz.

| | | |
|----------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Analyse: | SiO ₂ | 26,10 ⁰ / ₀ |
| | R ₂ O ₃ | 12,30 ⁰ / ₀ |
| | CaO | 58,00 ⁰ / ₀ |
| | MgO | 3,34 ⁰ / ₀ |

Die beiden Eisenbestimmungen ergaben bei allen geschmolzenen Produkten vollständig übereinstimmende Resultate, wodurch bewiesen ist, dass hier durchweg das gesamte Eisen in der Oxydulform vorliegt. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den in der Generalversammlung des Vereins deutscher Portlandzement-Fabrikanten 1903 von Löbell¹⁾ mitgeteilten Untersuchungen an gesintertem Portlandzement, die ergeben hatten, dass fast sämtliches Eisen in der Oxydform vorhanden ist.

Mit Wasser zeigte dieses Schmelzprodukt nur ein äusserst langsames und unvollkommenes Abbinden, dagegen waren andere Partien, die nur bis zur starken Sinterung gebrannt worden waren, ausgesprochene Schnellbinder.

¹⁾ Protokoll des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten 1903.

Es wurde nun der Kalkgehalt gemäss den Erfahrungen, die Michaëlis 1892 und 1893¹⁾ gemacht hatte, erhöht.

Mit dem Steigen des Kalkgehalts über 60% zeigte sich nun eine Veränderung in der Struktur der geschmolzenen Massen. Das äusserliche Ansehen war zwar dasselbe, beim Zerschlagen aber zeigte sich, dass sich allmählich ein anders gefärbter Kern herausbildete, der ziemlich scharf getrennt war. Dies beruht darauf, dass die inneren Partien sich langsamer abkühlten und länger flüssig geblieben waren. Da nun auch der Kalkgehalt hoch genug war, so bildeten sich im Innern Hohlräume, die mit ziemlich grossen, leicht mit blossem Auge wahrnehmbaren Kristallen ausgekleidet waren. Die äusseren Schichten zeigten, gemäss der raschen Abkühlung, wieder den feinkörnigen gelben Bruch.

In der chemischen Analyse kam dieser Unterschied deutlich zum Ausdruck. Es zeigte sich, dass der kristallinische Kern bedeutend mehr Kalk enthielt bei gleichem Gehalt an Kieselsäure. Es bestätigte sich also die Vermutung, dass ein höherer Kalkgehalt aufzuwenden sei, um einen höheren Gehalt an aktiven Bestandteilen zu erreichen. Dass gerade der kristallinische Anteil qualitativ der beste war, ging deutlich aus den weiter unten mitgeteilten Festigkeiten hervor.

Analyse des kristallinischen Kerns:

| | | |
|---|----------|---|
| <u>Substanz: 0,9680 g</u> | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,2285 g | <u>23,61⁰/₀</u> |
| <u>R₂O₃</u> | 0,0845 g | <u>8,73⁰/₀</u> CaO:SiO ₂ |
| <u>CaO</u> | 0,6410 g | <u>66,22⁰/₀</u> = 3,02 |
| <u>Mg₂P₂O₇</u> | 0,0431 g | <u>MgO</u> <u>1,61⁰/₀</u> |

Analyse der äusseren Partien:

| | | |
|---|----------|--|
| <u>Substanz: 1,1120 g</u> | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,2690 g | <u>24,20⁰/₀</u> |
| <u>R₂O₃</u> | 0,1440 g | <u>12,94⁰/₀</u> CaO:SiO ₂ |
| <u>CaO</u> | 0,6540 g | <u>58,81⁰/₀</u> = 2,62 |
| <u>Mg₂P₂O₇</u> | 0,1026 g | <u>MgO</u> <u>3,34⁰/₀</u> |

Der Kalkgehalt musste nun noch weiter gesteigert werden. Bei ungefähr 67% CaO war die ganze Masse kristallinisch erstarrt, die Drusen und die darin befindlichen Kristalle hatten sich bedeutend vermehrt und vergrössert. Die Farbe der Kristalle selbst schwankt zwischen rötlich gelb und grünlich und zwar häufig an demselben Klinker.

¹⁾ l. c. S. 34.

Bezüglich der Festigkeit der geschmolzenen Produkte zeigte sich, dass sie stetig mit dem Kalkgehalt wächst, also zugleich mit dem zunehmenden Gehalt an wohlausgebildeten Kristallen, die somit als der eigentlich aktive Bestandteil des Portlandzements zu betrachten sind.

Ein Maximum an Festigkeit stellt sich bei 67% CaO ein. Die hiebei erreichten Zahlen betragen

32 kg Zug, 398 kg Druck

nach 28 Tagen. Die Proben waren gemäss der Normen hergestellt.

Bei einer weiteren Erhöhung des Kalkgehalts bis zu 70% CaO zeigte sich wieder eine Veränderung der Struktur; sie war eigentümlich strahlig kristallinisch. Auch die Farbe wurde bedeutend heller. Die Drusen waren immer noch vorhanden und enthielten zwar wenige, aber besonders grosse Kristalle (bis zu 3 mm Kantenlänge). Die Abbindeproben und sonstige Reaktionen zeigten deutlich an, dass nunmehr freier Kalk auftrat. Es stellte sich immer deutlicher ein Treiben ein, das sich aber insofern von den gewöhnlichen „Kalktreibern“ unterschied, als die Proben von der Glasplatte abgebogen wurden und zwar manchmal in einer stark gekrümmten Kurve. Die Klinker verwitterten rasch, obgleich sie in verschlossenen Gefässen aufbewahrt wurden, während die anderen Produkte mit weniger Kalkgehalt sich monatelang unverändert zeigten.

Mit diesen Ergebnissen wurde diese Versuchsreihe abgebrochen, da von einer weiteren Steigerung des Kalkgehalts keine weiteren Beobachtungen zu erwarten waren.

Das wichtigste war nun die Untersuchung der in den Drusen abgeschiedenen Kristalle. Wie wir im ersten Teil sahen, war *Le Chatelier* nicht im stand, die von ihm beobachteten Kristalle einer direkten chemischen Analyse zu unterziehen; er wählte einen Umweg, indem er die Untersuchung der „grappiers“ auf seine Kristalle übertrug. *Törnebohm* gelangte durch sein Schlemmverfahren auch nicht zum Ziel und basierte die Zusammensetzung des Alits auf eine sehr anfechtbare Berechnung. Die Schwierigkeiten auf die diese beiden Forscher stiessen, liegen nun bei den gegenwärtigen Untersuchungen nicht entfernt in dem Masse vor, denn während die Kantenlänge der Kristalle nach *Törnebohm's* Angabe bei jenen Versuchen im besten Fall 0,1 mm betrug, lagen hier Kristalle vor mit einer Kantenlänge bis zu 3 mm. Ausserdem sind sie hier nicht nur durch die ganze Masse verteilt, sondern sie finden sich auch in grossen Agglomeraten in den Drusen isoliert.

Es wurden nun zur Untersuchung die schönsten Drusen ausgewählt und die Kristalle mit leichter Mühe herausgelöst. Diese Kristalle

lassen sich mit Sicherheit mit dem Alit *Törnebohm's* indentifizieren. Ihr Aussehen ist dasselbe, wie die von *Törnebohm* gebotenen Abbildungen sofort erkennen lassen.

Die mikroskopische Untersuchung verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Professor *Dr. A. Sauer* von der K. Technischen Hochschule zu Stuttgart, dem an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen sei. Er schreibt darüber:

„Die mikroskopische Untersuchung der gelbbraunen Schmelze „lässt erkennen, dass diese durchaus kristallin erstarrt ist, „ohne amorph-glasigen Rest, jedoch schon farbig aus zwei „verschiedenen Substanzen besteht, aus einer in mehr oder „weniger vollkommen hexagonal begrenzten Blättchen auf- „tretenden, schwach doppelbrechenden, farblosen Substanz „und einer gelblichbraun gefärbten, stark doppelbrechenden, „die mikrokristalline Aggregate bildet. In optischer Hinsicht „ist für die erstere bemerkenswert, dass sie mit hoher Licht- „brechung (weit höher als Kanadabalsam) eine niedrige Doppel- „brechung verbindet, in manchen Anteilen der Schmelze in „den auf der Basis liegenden hexagonalen Blättchen bei voller „Horizontaldrehung des Tisches sich zwischen gekreuzten „Nikols vollkommen isotrop verhält, in anderen schwache „Doppelbrechung zeigt, die fleckenförmig verteilt ist oder „felderförmig abwechselt. Die letztere Erscheinung dürfte „Spannungszustände anzeigen, wie sie vermutlich bei der „Erstarrung zu stande gekommen sind.“

Diese Angaben beziehen sich auf die Hauptmasse, die an Dünnschliffen untersucht wurde. Bei der Herstellung der Dünnschliffe wurde wasserfreies Glycerin verwendet, um eine Hydratation der Kristalle zu vermeiden, obgleich nach den Angaben *Törnebohm's* die Verwendung von Wasser zum Schleifen unbedenklich erscheint.

Das untersuchte Produkt zeigte nun schon in so fern eine Vereinfachung gegenüber den früheren Untersuchungen, als sich hier nur noch zwei scharf charakterisierte Bestandteile vorfinden, gegenüber den 5 Mineralien *Le Chatelier's* und *Törnebohm's*. In den farblosen Kristallen erkennen wir den Alit. Gegen die Identifizierung spricht allerdings, dass *Törnebohm* die Kristallform dieses Minerals als rhombisch bezeichnet, während oben hexagonale Ausbildung angegeben ist. Diese verschiedene Erklärung hängt wohl mit dem optisch anormalen Verhalten dieser Kristalle zusammen. Es darf hinzugefügt werden,

dass auch *Sauer* die bei den ersten Versuchen erhaltenen, weniger gut ausgebildeten Kristalle für rhombisch erklärte.

In der gelben, stark lichtbrechenden Zwischensubstanz erkennen wir mit Sicherheit den *Celit Törnebohm's*. Weitere Mineralien sind, wie schon erwähnt, nicht vorhanden. Aber auch schon bezüglich dieser zwei besteht einigermassen dieselbe Schwierigkeit, der sich auch *Törnebohm* gegenüber sah: Der *Celit* ist nämlich immer eng verbunden mit dem *Alit* und hat die Neigung, sich in den Rissen und Spalten dieses Minerals anzusiedeln. Eine Trennung beider ist also ziemlich schwer auszuführen.

Zunächst wurden nun einige Analysen gemacht an Produkten, die aus verschiedenen Rohmischungen nach dem Schmelzen abgetrennt waren, um zu untersuchen, ob sich irgend welche einfachen, konstanten Verhältnisse ergeben würden. Das Aufschliessen liess sich ohne jeden Rückstand mit verdünnter Salzsäure bewerkstelligen. Dann erfolgte Abscheiden der Kieselsäure mit konzentrierter Salzsäure und mehrmaligem Eindampfen. Die Analysen wurden dann in der gewöhnlichen Weise weiterverfolgt. Zur besonderen Bestimmung des Eisens wurde mit Kaliumpermanganat titriert.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf solche Kristalle, die aus den Drusen mechanisch herausgelöst worden waren und wohl noch geringe Verunreinigungen durch *Celit* zeigten.

| | | | |
|---|----------|----------------------------|---------------------------|
| 1.) <u>Substanz: 1,2130 g</u> | | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,2929 g | <u>24,15⁰/o</u> | |
| <u>R₂O₃</u> | 0,0928 g | <u>7,65⁰/o</u> | CaO: SiO ₂ |
| <u>CaO</u> | 0,8272 g | <u>66,82⁰/o</u> | = 2,99 |
| <u>Mg₂P₂O₇</u> | 0,0545 g | <u>MgO</u> | <u>1,63⁰/o</u> |
| 2.) <u>Substanz: 1,1320 g</u> | | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,3115 g | <u>23,61⁰/o</u> | |
| <u>R₂O₃</u> | 0,0985 g | <u>8,70⁰/o</u> | CaO: SiO ₂ |
| <u>CaO</u> | 0,7555 g | <u>66,73⁰/o</u> | = 3,05 |
| <u>Mg₂P₂O₇</u> | 0,0315 g | <u>MgO</u> | <u>1,01⁰/o</u> |
| 3.) <u>Substanz: 0,5350 g</u> | | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,1257 g | <u>23,50⁰/o</u> | |
| <u>FeO</u> | 0,0120 g | <u>2,28⁰/o</u> | CaO: SiO ₂ |
| <u>Al₂O₃</u> | 0,0205 g | <u>3,83⁰/o</u> | = 3,09 |
| <u>CaO</u> | 0,3602 g | <u>67,33⁰/o</u> | |
| <u>Mg₂P₂O₇</u> | 0,0343 g | <u>MgO</u> | <u>2,34⁰/o</u> |

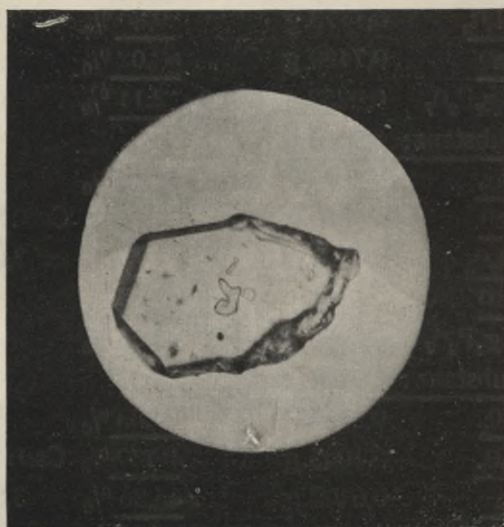
| | | | |
|---|----------|--------------------------|----------------------|
| 4.) <u>Substanz: 1,1964 g</u> | | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,2825 g | <u>23,61</u> % | |
| <u>FeO</u> | 0,0350 g | <u>2,92</u> % | CaO:SiO ₂ |
| <u>Al₂O₃</u> | 0,1173 g | <u>9,80</u> % | = 2,87 |
| <u>CaO</u> | 0,7420 g | <u>62,02</u> % | |
| <u>Mg₂P₂O₇</u> | 0,0252 g | <u>MgO</u> <u>2,11</u> % | |
| 5.) <u>Substanz: 1,3230 g</u> | | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,3090 g | <u>23,36</u> % | |
| <u>FeO</u> | 0,0310 g | <u>2,36</u> % | CaO:SiO ₂ |
| <u>Al₂O₃</u> | 0,0493 g | <u>3,73</u> % | = 3,09 |
| <u>CaO</u> | 0,8930 g | <u>67,50</u> % | |
| <u>Mg₂P₂O₇</u> | 0,0930 g | <u>MgO</u> <u>2,55</u> % | |
| 6.) <u>Substanz: 0,9841 g</u> | | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,2050 g | <u>20,83</u> % | |
| <u>R₂O₃</u> | 0,1005 g | <u>10,20</u> % | CaO:SiO ₂ |
| <u>CaO</u> | 0,6402 g | <u>65,26</u> % | = 3,38 |
| <u>Mg₂P₂O₇</u> | 0,0970 g | <u>MgO</u> <u>3,54</u> % | |
| 7.) <u>Substanz: 1,0110 g</u> | | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,2002 g | <u>19,80</u> % | |
| <u>R₂O₃</u> | 0,1011 g | <u>10,00</u> % | CaO:SiO ₂ |
| <u>CaO</u> | 0,6622 g | <u>65,50</u> % | = 3,57 |
| <u>Mg₂P₂O₇</u> | 0,1220 g | <u>MgO</u> <u>4,38</u> % | |

Die Analysen 6.) und 7.) wurden von der gesamten, kristallinischen Masse genommen, welche auch zu Abbindeproben verwendet wurde.

Die Analysen der Kristalle selbst (1.) bis 5.) zeigen nicht unerhebliche Abweichungen in allen Bestandteilen. Das molekulare Verhältnis CaO:SiO₂ ist im Durchschnitt gleich 3. Es lag nun nahe, in den wasserhellen Kristallen das vielgesuchte Tricalciumsilikat zu vermuten. Es wäre dann nicht nur das Eisen, sondern auch die gesamte Tonerde der gefärbten, stark lichtbrechenden Substanz, dem Celit zuzuweisen. Um dies zu untersuchen, wurde der folgende Versuch angestellt.

Aus einem sorgfältig hergestellten Präparat wurde mittels des Mikroskops ein grosser, vollständig wasserheller Kristall, der keine Spur von anhängendem Celit erkennen liess, ausgesucht. Solche Kristalle sind auf Seite 54 abgebildet, die mit Vergrösserung 1 : 100 aufgenommen wurden. Das Präparat wurde nun mit Cäsiumchlorid be-

handelt und zeigte nach wenigen Stunden die charakteristischen Würfel des Cäsiumalauns. Daraus geht unzweifelhaft hervor, dass der Alit jedenfalls kein reines Tricalciumsilikat ist.



Es ist aber auch nicht angängig, die Tonerde als Verunreinigung aufzufassen, denn die Reaktion mit Cäsiumchlorid war so deutlich, dass auf eine grössere Menge von Tonerde geschlossen werden musste.

Dies wurde durchaus bestätigt, als es gelang, eine vollkommene Trennung des Alit vom Celit zu bewerkstelligen. Zu diesem Zweck

wurde das sorgfältig ausgelesene Material durch leichtes Zerdrücken auf eine kleinere Korngrösse gebracht und dann in einem Scheidetrichter mit Methylenjodid unter Zusetzen von Benzol umgerührt und zwar so lange bis sich ein kleiner Teil zu Boden setzte. Dieser wurde abgezogen und zeigte sich der Hauptsache nach aus Celit bestehend. Das spezifische Gewicht wurde mit Hilfe der westphalschen Wage bestimmt und ergab sich für den schweren Teil zu 3,16. Der leichtere Teil hatte ein spezifisches Gewicht von 3,14 und bestand aus Alit mit nur ganz minimalen Beimischungen von Celit, wie sich nach der Reinigung mit Benzol unter dem Mikroskop konstatieren liess.

Dieses auf solche Weise gereinigte Material wurde einer Analyse unterworfen. Dieselbe ergab folgende Werte:

| | | |
|---|----------|--------------------------|
| <u>Substanz: 0,6780 g</u> | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,1636 g | <u>24,13 %</u> |
| <u>Al₂O₃</u> | 0,0580 g | <u>8,55 %</u> |
| CaO | 0,4410 g | 65,04 % |
| Mg ₂ P ₂ O ₇ | 0,0355 g | <u>MgO</u> <u>1,90 %</u> |

Eisen war nur in ganz geringen Spuren zu konstatieren.

Es ergibt sich daraus die Tatsache, dass der Alit die Hauptmenge der Tonerde enthält, wenn nicht die gesamte Menge, während der Celit sämtliches Eisen enthält. Es ist also durchaus nicht ohne weiteres selbstverständlich, wenn in der Praxis Eisen und Tonerde als gleichwertig gesetzt und mit einander in Rechnung gestellt werden, denn es findet jedenfalls beim Schmelzen eine glatte Trennung zwischen beiden Mineralien statt, indem sie die Eigenschaften der anderen Komponenten, denen sie sich beigesellen, sehr stark und zwar in verschiedener Richtung beeinflussen. Der Alit, der die Tonerde enthält, ist das aktive Element des Portlandzements und wird leicht vom Wasser zersetzt, während der Celit, der das ganze Eisen enthält, vom Wasser fast gänzlich unberührt bleibt und demgemäss als tote Zugabe zum Zement zu betrachten ist. Nur beim Brennprozess spielt das Eisen seine wichtige Rolle, indem es den Schmelzpunkt herabsetzt.

Nun wurden wohl schon wiederholt Produkte gebrannt, bei denen die ganze Tonerde durch Eisen ersetzt ist, und konstatiert, dass sie gut abbinden im Gegensatz zum Celit. Dazu ist zu bemerken, dass das Eisen das Aluminium gemäss der sonstigen Aehnlichkeit beider Elemente ersetzen kann, aber nur wenn es, wie dieses, dreiwertig ist. Nun enthält aber der Celit nur zweiwertiges Eisen und dürfte dadurch der Unterschied sich erklären lassen.

Der Vergleich der Analysen des gereinigten Materials und des ungereinigten lässt ferner noch erkennen, dass das erstere stets bedeutend weniger Magnesia enthält. Daraus wäre zu schliessen, dass die Magnesia keineswegs dem Kalk gleichwertig zu erachten ist, indem sie nur in geringem Masse diesen isomorph vertreten kann. Dies stimmt mit dem sonstigen Verhalten dieser beiden Stoffe vollständig überein.

Die zuletzt angeführte Analyse, welche die Zusammensetzung des Alits angiebt, hat einige Aehnlichkeit mit der von *Törnebohm* (s.S. 15.) mitgetheilten Zusammensetzung, doch darf das Resultat nicht als Wiederholung der Versuche dieses Forschers angesehen werden, indem es sich bei ihm um ein auf Grund von mehr oder weniger willkürlichen Voraussetzungen aufgestellte Rechnung handelt, die schon mehrfach einer abfälligen Kritik unterworfen wurde, während hier das direkte Resultat einer chemischen Analyse vorliegt.

Es soll nun noch der Versuch gemacht werden, an der Hand einer einfachen Rechnung die ungefähre Zusammensetzung des Celits zu bestimmen. Eine direkte Analyse des beim Schlemmen mit Methylenjodid erhaltenen schweren Anteils, wurde nicht unternommen, weil dieser zu gering war und ausserdem noch genügend Verunreinigung durch Alit enthielt, um eine Analyse als wertlos erscheinen zu lassen.

Das ungereinigte Material hatte folgende Zusammensetzung:

| | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| SiO ₂ | 23,36 ⁰ / ₀ |
| Al ₂ O ₃ | 3,73 ⁰ / ₀ |
| FeO | 2,36 ⁰ / ₀ |
| CaO | 67,50 ⁰ / ₀ |
| MgO | 2,55 ⁰ / ₀ |

Nehmen wir nun an, dass der Alit sämtliche Tonerde enthält, was die obigen Versuche sehr wahrscheinlich machen, so können wir aus der Analyse des gereinigten Alits

| | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| SiO ₂ | 24,13 ⁰ / ₀ |
| Al ₂ O ₃ | 8,55 ⁰ / ₀ |
| CaO | 65,04 ⁰ / ₀ |
| MgO | 1,90 ⁰ / ₀ |

unter Weglassung der Magnesia, den Teil der Kieselsäure *x* und des Kalks *y* berechnen, der im ungereinigten Material als Alit vorhanden ist:

$$8,55 : 24,13 = 3,73 : x$$

daraus $x = 10,52 \text{ SiO}_2$

ebenso $y = \frac{3,73 \times 65,04}{8,55} = 28,40 \text{ CaO.}$

Aus der Differenz mit der Gesamtmenge der Kieselsäure und des Kalks erhalten wir die Anteile des Celits wie folgt:

| | | | |
|-------|------------------|--------|------------------|
| 12,84 | SiO ₂ | 25,5% | SiO ₂ |
| 35,10 | CaO | 69,8% | CaO |
| 2,36 | FeO | 4,7% | FeO |
| 50,30 | | 100,00 | |

$$\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2,95$$

Diese Berechnung kann natürlich nur eine ganz grobe Annäherung ergeben und soll nur als Anhalt gelten für die Annahme, dass der Celit eine ganz ähnliche Zusammensetzung besitzen muss, wie der Alit und sich von diesem nur durch seinen Gehalt an Eisenoxydul an Stelle von Tonerde unterscheidet.

Aus allen diesen Versuchen geht mit grosser Sicherheit hervor, dass der Alit kein Tricalciumsilikat ist und obwohl an der Existenz dieses Stoffes kaum gezweifelt werden kann, tritt es doch nicht im Portlandzement auf, wohl aber eine ähnlich zusammengesetzte tonerdehaltige Verbindung.

Aber auch die Theorien, die freien Kalk im Portlandzement als notwendig voraussetzen, sind mit diesen Versuchen nicht in Einklang zu bringen. Der freie Kalk müsste denn als isomorphe Beimengung der Alitkristalle betrachtet werden, die Annahme aber, dass ein so kompliziertes Silikat, dessen Anwesenheit dann im Alit vorauszusetzen wäre, mit dem einfachen Calciumoxyd isomorph kristallisieren sollte, ist so gewagt, dass sie keiner weiteren Erörterung bedarf. Der freie Kalk müsste aber nach der Theorie des freien Kalks nach dem Schlämmen noch bei dem Alit gewesen sein, da dieser doch schon an und für sich einen Zement par excellence vorstellt, dabei hat das Calciumoxyd ein geringeres spezifisches Gewicht als der Alit.

Die Abwesenheit von freiem Kalk im Alit ist übrigens dadurch bewiesen, dass Phenolphthaleïn in absolutem Alkohol nicht die geringste Rotfärbung hervorbringt.

Kurz es würden sich nach einer Theorie, die freien Kalk voraussetzt, unentwirrbare Widersprüche ergeben.

Nachdem so die Zusammensetzung der Alitkristalle ziemlich festgestellt ist, tritt die Frage in den Vordergrund, wie man sich deren Konstitution denken soll. Die molekularen Verhältnisse der Bestandteile ergibt die Formel: 5 SiO₂, Al₂O₃, 14 CaO.

| | | | |
|------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| Diese Formel verlangt: | 302,0 | SiO ₂ | 25,4% |
| | 102,2 | Al ₂ O ₃ | 8,6% |
| | 784 | CaO | 66,0% |

Die Analyse ergab unter Weglassung der Magnesiä:

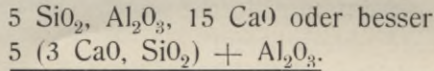
| | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| SiO ₂ | 24,7 ⁰ / ₀ |
| Al ₂ O ₃ | 8,7 ⁰ / ₀ |
| CaO | 66,6 ⁰ / ₀ |

mit guter Uebereinstimmung.

Die angegebene Formel erscheint wenig wahrscheinlich und es empfiehlt sich vielleicht mehr das molekulare Durchschnittsverhältnis

$$\text{CaO: SiO}_2 = 3$$

zu Grund zu legen. Damit erhalten wir die folgende Formel:



Die letztere Formel ergibt schon ein besseres Bild von der Konstitution der Alitkristalle. Diese Formel verlangt:

| | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| SiO ₂ | 24,2 ⁰ / ₀ |
| Al ₂ O ₃ | 8,3 ⁰ / ₀ |
| CaO | 67,5 ⁰ / ₀ |

was immer noch als recht befriedigende Uebereinstimmung zu betrachten ist, insbesondere da die Magnesia unberücksichtigt geblieben ist.

Eine weitere Erklärung für derartige Silikate beizubringen, begegnet überhaupt den grössten Schwierigkeiten, weil hier ganz allgemein Doppelsalzbildungen einerseits, isomorphe Vertretungen andererseits bei den in der Natur vorkommenden Silikaten eine grosse Rolle spielen.

Betrachten wir z. B. die Feldspäte, so sehen wir, dass sie vom reinen Kalifeldspat (Orthoklas) durch die Kalknatronspäte hindurch bis zum reinen Kalkfeldspat (Anorthit) eine physikalisch und optisch isomorphe Mischungsreihe bilden. Die einzelnen Spezies bedeuten nur herkömmlich unterschiedene, häufig auftretende Mischungsverhältnisse.

Noch verwickelter liegt die Sache bei den Augiten und Hornblenden. Hier herrschten lange Zeit hindurch grosse Meinungsverschiedenheiten über die Rolle der Tonerde, bis durch die Auffindung des Prismatin durch *Sauer* Licht in die Sache gebracht wurde.

Aehnliche Verhältnisse können nun auch beim Alit vorliegen und es wird wohl noch lange Zeit des Studiums beanspruchen, bis man eine vollständige Erklärung dieser Vorgänge findet. Der hiezu einschlagende Weg, der auch schon zum Teil experimentell beschritten wurde, beruht in kurzem auf folgender Ueberlegung:

Nachdem die Zusammensetzung des Alits, wie sie sich bei normalen Verhältnissen herausstellt, einigermaßen bekannt ist, kann man synthetisch vorgehen. Man geht dazu am besten von den für den Alit bestimmten Verhältnissen aus. Ein derartiges Produkt wurde im kleinen Versuchsofen hergestellt und zeigte sich vollkommen kristallisiert. Unter dem Mikroskop liessen sich wieder zwei verschiedene Substanzen unterscheiden, von denen die eine die Schmelze bildet, der erreichte Körper war also offenbar noch nicht einheitlich. Das weisse Pulver bindet gut ab und ergibt eine hohe Festigkeit.

Analyse:

| | | |
|---|----------|-------------------------------|
| <u>Substanz: 1,0490 g</u> | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,2305 g | <u>21,97⁰/o</u> |
| <u>Al₂O₃</u> | 0,1105 g | <u>10,53⁰/o</u> |
| <u>CaO</u> | 0,6965 g | <u>66,40⁰/o</u> |
| <u>Mg₂O₂O₇</u> | 0,0285 g | <u>MgO 0,98⁰/o</u> |

Da nun aber die im kleinen Versuchsofen hergestellten Produkte, wie oben ausgeführt wurde, sich nicht zur Isolierung einzelner wohl ausgebildeter Kristalle eignen, so wären die Versuche mit reinem Ausgangsmaterial im Grossen zu wiederholen. Dabei ist anzunehmen, dass sich ebenso, wie bei den Versuchen mit gewöhnlichen Portlandzementrohmassen, Drusen mit grösseren Kristallen ausbilden werden, die dann der mikroskopischen und analytischen Untersuchung zugänglich sind.

Auch derartige Versuche wurden im Württembergischen Portlandzement-Werk zu Lauffen a. N. begonnen, mussten aber wegen eingetretener Hindernisse leider abgebrochen und auf weiteres verschoben werden.

Durch Wiederholung dieser Versuche im Grossen mit den sich naturgemäss daraus ergebenden Variationen der Verhältnisse wird sich bald herausstellen, ob sich die Produkte bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen nähern, oder ob es sich um eine isomorphe Mischungsreihe handelt, bei der man dann auch leicht die massgebenden Faktoren bestimmen könnte.

Die verschiedenen Produkte wären dann auch auf ihr Verhalten dem Wasser gegenüber zu untersuchen. Wenn es dann gelingt, sichere Methoden zur Bestimmung der Hydratwassermenge und zur Untersuchung der beim Abbinden entstehenden Produkte ausfindig zu machen, so ist das ein sicherer Weg, um in die Vorgänge beim Abbinden einiges Licht zu bringen.

Als Resultat der geschilderten Untersuchungen können wir zusammenfassen, dass die Möglichkeit gezeigt wurde, durch Schmelzen des Versuchsmaterials in einem geeigneten Ofen und zwar in grösserem Massstab Kristalle zu erzeugen, die sich isolieren lassen und sich damit zur mikroskopischen und chemischen Untersuchung weit besser eignen, als alles seither vorliegende Untersuchungsmaterial.

Ferner hat sich gezeigt, dass die Theorien, welche die Existenz eines Tricalciumsilikats im Portlandzement voraussetzen, auf einem Irrtum beruhen und dass die Theorien, die eine grössere Menge freien Kalks im Portlandzement als notwendig annehmen, unhaltbar sind. Vielmehr ist der Träger der hydraulischen Eigenschaften des Portlandzements ein starkbasisches tonerdehaltiges Calciumsilikat, das sich beim Abbinden zersetzt.



Kapitel 9.

Verhalten gegen Radiumstrahlen.

Da das Studium der Radiumstrahlung vielfach die Hoffnung erweckte, in diesem Element ein neues analytisches Hilfsmittel zu besitzen, so wurde ein Versuch gemacht, wie sich der Zement diesen Strahlen gegenüber verhalten würde.

Es wurde mit 5 mg Radiumbromid RaBr_2 gearbeitet, das mit einem Glimmerblättchen bedeckt war, so dass die α = Strahlen abgehalten wurden und nur die β = und γ = Strahlen zur Wirkung kamen.

Die reinen Zementkristalle zeigten durchweg gar kein Leuchten. Dagegen waren unter den verschiedenen untersuchten Zementen einige, die ein deutliches, wenn auch schwaches Leuchten zeigten. Die chemische Analyse der verschiedenen Zemente konnte, wie dies auch zu erwarten war, keine Erklärung geben.

Nun ist es bekannt, dass alle Glasarten unter der Einwirkung der Radiumstrahlen mehr oder weniger zum Leuchten kommen. Es lag also die Vermutung nahe, dass die Hochofenschlacke, die ja viel mehr Aehnlichkeit mit dem Glas besitzt, als der Zement, ebenfalls leuchten würde. Damit wäre dann ein Mittel gefunden, um das Vorhandensein von Hochofenschlacke im Zement leicht und rasch zu konstatieren, da reiner Portlandzement kein Leuchten zeigt. Da es schwierig und umständlich ist, eine Beimengung von Hochofenschlacke im Zement nachzuweisen, wäre dies ein sehr willkommenes Kriterium gewesen.

Leider bestätigte sich diese Hoffnung nicht. Es wurden verschiedene Hochofenschlacken untersucht, wobei die einen deutliches Leuchten zeigten, die andern durchaus nicht.

Vielleicht lässt sich das verschiedene Verhalten der Zemente durch teilweise Hydratisierung erklären. Ein Präparat nämlich, das mit Wasser in Berührung gekommen war, zeigte gerade an dieser Stelle das Leuchten.

Die Sache wurde nicht weiter verfolgt, da keine grossen Ergebnisse davon zu erwarten waren, auch war das beobachtete Leuchten ein ausserordentlich Schwaches.

Weitere Untersuchungen auf dieser Richtung fallen in das Gebiet des Radiumstudiums und nicht in das der Zementforschung.

Kapitel 10.

Chromzemente.

Das „schlechte Verhalten“, das der Portlandzement häufig dem Meerwasser gegenüber zeigte, gab in der einschlägigen Litteratur den Anlass zur sogenannten Meerwasserfrage. Die Schuld wurde von verschiedenen Seiten auf den Gehalt an Tonerde geschoben und so wurden mehrfach Versuche angestellt mit Produkten, die an Stelle von Tonerde andere Metalloxyde enthielten z. B. die Oxyde des Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts, Chroms.

A. Meyer hat ähnliche Versuche gemacht, wie Seite 23 beschrieben wurde, aber zu anderem Zweck. Er glaubte dadurch nachweisen zu können, dass im Portlandzement ein Tricalciumsilikat besteht. Durch die ungenügenden Angaben muss aber hier der Verdacht bestehen, dass er nicht mit ganz reinem Material arbeitete. Dies wird noch bestätigt durch die folgenden Versuche, die durchaus andere Resultate ergeben haben.

Diese Versuche sollten hauptsächlich zeigen, ob in den Kristallen eine isomorphe Vertretung zwischen Tonerde und Chromoxyd möglich ist.

Es wurde bei den synthetischen Versuchen, die nach der für den Alit gefundenen Zusammensetzung ausgeführt wurden, in verschiedenen Mengen Chromoxyd zugesetzt, dann die Tonerde erst teilweise, zuletzt ganz weggelassen. Zugleich wurde auch der Kalkgehalt variiert. Dabei zeigte sich nun, dass bei einer Zusammensetzung von rund:

| | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| SiO ₂ | 24,5 ⁰ / ₀ |
| CaO | 69,0 ⁰ / ₀ |
| Cr ₂ O ₃ | 6,5 ⁰ / ₀ |

ein einheitliches Mineral entsteht von intensiv grüner Farbe. Es zerfällt beim Herausnehmen aus dem Ofen zu einem feinen Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als prachttvoll grün gefärbte, durchaus homogene Kristallsplitter ausweist, ohne jede farblose Beimischung. Herr Professor *Dr. A. Sauer* von der Kgl. Technischen Hochschule zu Stuttgart, welcher auch dieses Produkt mikroskopisch zu untersuchen, die Güte hatte, schreibt darüber:

„das feine Pulver ist in allen seinen Teilen von deutlich „kristalliner Beschaffenheit und besitzt eine recht gleich- „artige, homogene Färbung. Die winzigen, eckigen Bruch-

„stücke verraten nicht selten eine stängelige bis faserige „Struktur, wohl der Ausdruck einer lammelar blättrigen „Ausbildung der Kristallsubstanz im Querbruch. Sie er- „weist sich optisch als anisotrop, besitzt eine ausgesprochen „gesättigte, samaragdgrüne, dilute Färbung und verbindet „mit ihr einen deutlichen Pleochroismus, so dass der in der „Richtung der Faserung schwingende Strahl gelblichgrün, „der senkrecht dazu schwingende Strahl tief samaragdgrün „gefärbt erscheint, während auf der Fläche liegende Blätt- „chen keinen merklichen Farbenwechsel im Stauroskop bei „voller Horizontalrotation erkennen lassen und die tief „samaragdgrüne Färbung unverändert zeigen. Der Gesamt- „eindruck des Pulvers ist nach alledem der einer stofflich „und optisch einheitlichen Substanz.“

Dies wird auch dadurch bestätigt, dass der Gehalt an Kalk und Chromoxyd an enge Grenzen gebunden ist. Namentlich wenn der Kalkgehalt nicht hoch genug ist, kann diese Verbindung nicht entstehen, was man sofort an der Farbe des Produkts erkennt, die dann etwa auf derselben Stufe steht, wie diejenige des Ausgangsmaterials, während der oben beschriebene Stoff ein weit intensiveres Grün zeigt.

Dieses Calciumchromitsilikat zeigt dem Wasser gegenüber ein Verhalten, wie ein Portlandzement. Es bindet in 12 Stunden ab und erreicht im Wasser nach wenigen Tagen eine ziemlich gute Festigkeit. Nach 28 Tagen ergab eine Probe 18 kg Zugfestigkeit. Es ist dies sehr auffallend, da sonst zerrieselnde Produkte gar keine oder doch nur äusserst geringe Bindekraft zeigen.

Der ziemlich hohe Schmelzpunkt, der durch den bedeutenden Kalkgehalt bedingt ist, kann nicht unwesentlich herabgedrückt werden, wenn man an Stelle von Chromoxyd Kaliumbichromat oder noch besser Natriumbichromat verwendet. Bei der Anwendung des elektrischen Ofens ist dann der Zusatz eines Reduktionsmittels entbehrlich. Die Herabsetzung des Schmelzpunktes wird erkauft durch einen Gehalt an Na_2O von 2,5⁰/₁₀₀ bzw. K_2O von 3,7⁰/₁₀₀, der aber erfahrungsgemäss keinen schädlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Produkts ausübt.

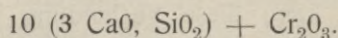
Analysen:

| | | |
|------------------------------------|----------|--|
| 1. Substanz: 1,0617 g | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,2670 g | <u>25,15⁰/₁₀₀</u> |
| <u>Cr₂O₃</u> | 0,0667 g | <u>6,28⁰/₁₀₀</u> CaO: SiO ₂ |
| <u>CaO</u> | 0,7500 g | <u>70,64⁰/₁₀₀</u> = 3,03 |
| | | <u>102,07</u> |

| | | |
|------------------------------------|----------|---|
| 2. <u>Substanz</u> : 0,4230 g | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,1080 g | 25,52 ⁰ / ₀ |
| <u>Cr₂O₃</u> | 0,0255 g | 6,03 ⁰ / ₀ CaO:SiO ₂ |
| <u>CaO</u> | 0,2975 g | 70,57 ⁰ / ₀ = 2,99 |
| | | 102,12 |
| 3. <u>Substanz</u> : 1,0000 g | | |
| <u>SiO₂</u> | 0,2587 g | 25,87 ⁰ / ₀ |
| <u>Cr₂O₃</u> | 0,0595 g | 5,95 ⁰ / ₀ CaO:SiO ₂ |
| <u>CaO</u> | 0,6888 g | 68,88 ⁰ / ₀ = 2,87 |
| | | 100,70 |

Da sämtliche Analysen über 100⁰/₀ ergeben, so erweckt es beinahe den Anschein, als ob das Chrom hier nicht 3 wertig, sondern 2 wertig sei. Dagegen spricht allerdings die Unbeständigkeit der Chromverbindungen.

Das molekulare Verhältniss der Komponenten führt zu folgender Formel:



Diese Formel erfordert:

| | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| SiO ₂ | 24,8 ⁰ / ₀ |
| CaO | 69,0 ⁰ / ₀ |
| Cr ₂ O ₃ | 6,2 ⁰ / ₀ |

was eine gute Uebereinstimmung ergibt.

Die Probe auf freien Kalk nach der früher beschriebenen Weise (S. 44) ausgeführt ergab auch hier nach wochenlanger Einwirkung des Phenolphthalein nicht die geringste Rotfärbung, trotzdem das Versuchsmaterial vorher mehrere Tage an der freien Luft gestanden hatte, so dass also ein etwa vorhandener Anteil an freiem Kalk sich mit Sicherheit hydratisiert hätte.

Bei Gegenwart von Tonerde scheinen nun andere Verhältnisse Platz zu greifen. Herr Professor *Sauer* schreibt über ein derartiges Produkt, das an einem Dünnschliff untersucht wurde:

„Es ist wohl auch grün gefärbt, besteht aber sehr deutlich „morphologisch, wie optisch, der Färbung, der Licht- und „Doppelbrechung nach aus zwei verschiedenen, kristallisierten „Substanzen, einer sehr hellgrünen, im Querschnitt lang- „leistenförmig ausgebildeten Substanz und einer anscheinend „fast dicht kristallinen, undurchsichtigen, grünen Masse, „welche eine Art Kitt zwischen der ersteren bildet.“

Dies ist also der gleiche Befund, wie bei den oben beschriebenen gewöhnlichen kristallisierten Zementklinkern, nur dass der rötlichbraune

Anteil hier durch einen grünen ersetzt ist. Die nahezu farblosen Kristalle enthalten hier mit Sicherheit Tonerde und es liegt die Vermutung nahe, dass dies auch der Fall war bei den farblosen Kristallen, die *A. Meyer* als Tricalciumsilikat anspricht. Die käufliche Kieselsäure enthält ja in der Regel grössere Mengen von Tonerde.

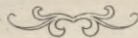
Auch diese Versuche weisen wieder darauf hin, dass der Portlandzement kein Tricalciumsilikat enthält, ebensowenig wie freien Kalk. Solche Versuche lassen sich auch unter Anwendung anderer Metalloxyde weiter verfolgen und werden z. B. bei Anwendung der richtigen Menge Eisen zur Synthese des Celits führen, für dessen Zusammensetzung ja schon durch die Berechnung auf Seite 56 und 57 ein wichtiger Anhalt geschaffen wurde.



Autoren-Verzeichnis.

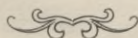
| | Seite |
|--|--------------------|
| Berthier | 2, 3, 10 |
| Bourgeois | 12 |
| Chatoney | 2 |
| Döbereiner | 5 |
| Erdmenger | 9 |
| Feichtinger | 8, 10 |
| Feret | 16, 33 |
| Framm | 35 |
| Fremy | 4, 13 |
| Fuchs | 5, 6, 7 |
| Gosslich | 29 |
| Grauer | 34, 40 |
| Gruber | 7 |
| Guyton de Morveau | 5 |
| Hart | 19, 23, 30 |
| Hauenschild | 16 |
| Heldt | 6, 8, 9, 10, 11 |
| Jex | 35 |
| John | 5 |
| Jordis | I. 1, 8, 9, 30 |
| Kanter | I. 1, 8, 9, 18, 30 |
| Kosmann | 19, 26 |
| Le Chatelier 2, 3, 4, 10, 12, 13, 14, 15 18, 20, 22, 28, 29, 42, 45, 47, 50, 51 | |
| Ljamin | 32 |

| | Seite |
|--|----------------------------|
| Löbell | 48 |
| Ludwig | 18 |
| Meyer, A. | 16, 18, 19, 23, 42, 64, 65 |
| Meyer, F. | 35, 36 |
| Michaëlis 6, 9, 10, 11, 21, 22, 29, 30, 33, 34 | |
| Newberry, M. B. | 21, 22, 27 |
| Newberry, S. | 21, 22, 27 |
| Oddo | 20, 21 |
| Pettenkofer | 7 |
| Rebuffat | 18, 22, 32, 33, 46 |
| Richardson | I. 16, 23, 28 |
| Richter | 18, 23, 31, 43, 47 |
| Rivot | 2, 3, 10 |
| Rohland | 14, 31, 33 |
| Roscoe | 19 |
| Sauer | 51, 52, 58, 62, 64 |
| Schorlemmer | 19 |
| Sefström | 6 |
| Smith | 21 |
| Spanjer | 30 |
| Törnebohm 14, 15, 16, 18, 28, 42, 45, 50, 51, 56 | |
| Vicat | 1, 2, 4, 5 |
| Winkler | 7, 8, 9, 10, 13 |
| Wormser | 30 |
| Zulkowsky 8, 19, 22, 26, 27, 28, 29, 31 38 | |



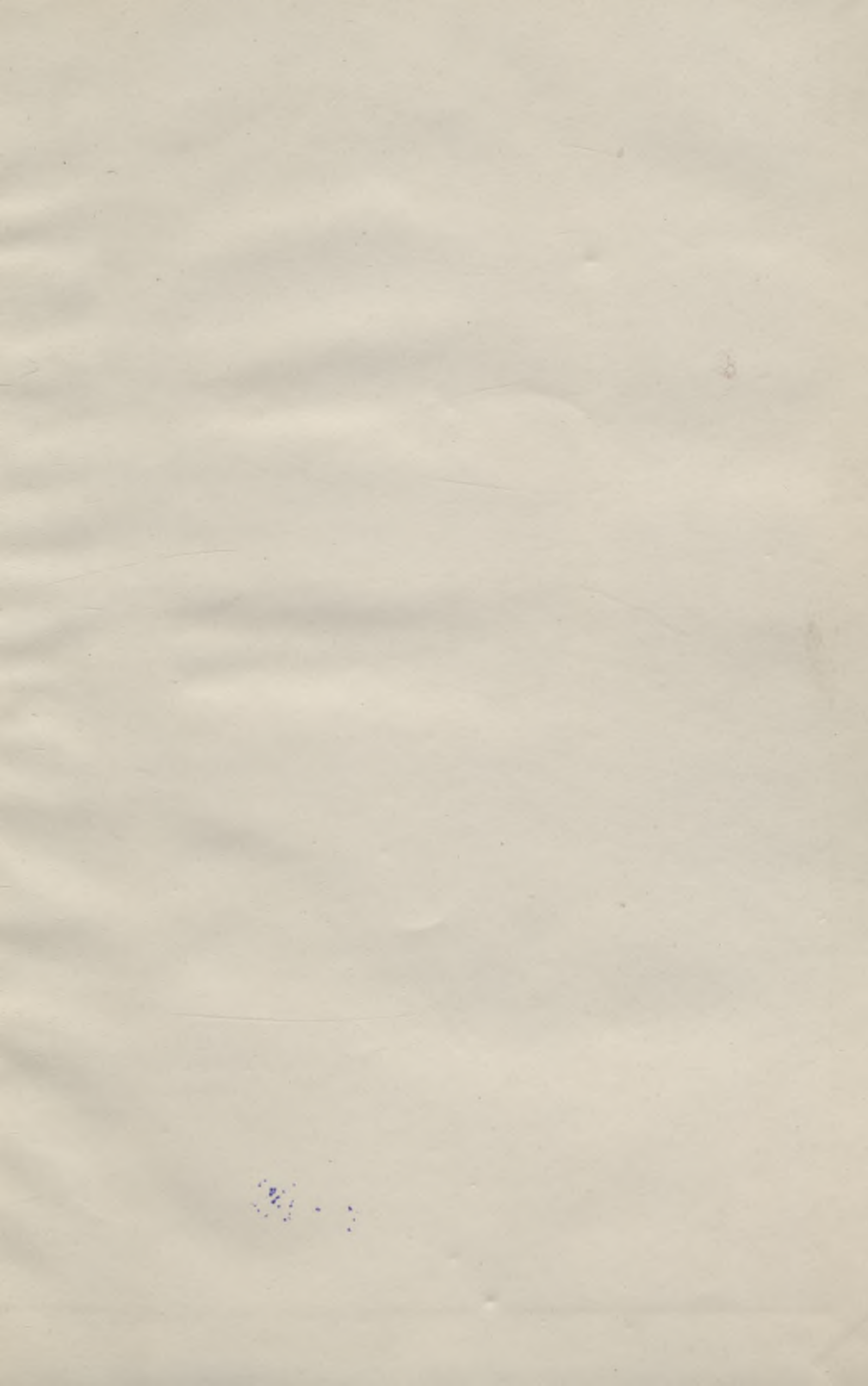
Inhalts-Verzeichnis.

| | Seite |
|--|-------|
| Einleitung | I—II |
| I. Teil. Prinzipien der Zementforschung | 1—33 |
| Kapitel 1. Allgemeine Entwicklung bis le Chatelier | 1—11 |
| Kapitel 2. Le Chatelier und die neueren Untersuchungen | 12—17 |
| Kapitel 3. Das Tricalciumsilikat | 18—24 |
| Kapitel 4. Der „freie Kalk“ | 25—33 |
| II. Teil. Schmelzversuche | 34—65 |
| Kapitel 5. Das Schmelzen als Grundlage der Untersuchungen | 34—37 |
| Kapitel 6. Ausführung des Schmelzens | 38—42 |
| Kapitel 7. Reine Calciumsilikate | 43—47 |
| Kapitel 8. Versuche mit geschmolzenen Portlandzement- Rohmassen | 48—60 |
| Kapitel 9. Verhalten gegen Radiumstrahlen | 61 |
| Kapitel 10. Chromzemente | 62—65 |
| Autorenverzeichnis | 66 |
| Inhaltsverzeichnis | 67 |



38-2

S-96



S. 51

S. 61

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

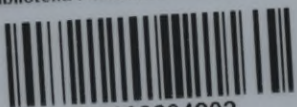
BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

L. inw.

5337

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000294802