

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 233 – 236

Aufsatzeit

3. Dezember 1918

## Über neuere Zementforschung.

Von Dozent Dr. K. ENDELL, Berlin.

Vortrag (mit Lichtbildern), gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 28. 9. 1918 in der Sitzung der Fachgruppe für anorganische Chemie.

Es gibt wohl nur wenige Industrien, die ihren Aufschwung und ihre heutige mächtige Stellung so sehr der praktischen Erfahrung des Fabrikbetriebs verdanken wie die Zementindustrie. Demgegenüber ist der Anteil der chemischen Forschung am Aufblühen dieses Industriezweiges verhältnismäßig gering. Dabei ist die Zahl der seit Anfang des vorigen Jahrhunderts von verschiedenen Seiten angestellten Untersuchungen über das Zementproblem außerordentlich groß. Eine kritische Sichtung dieses umfangreichen Materials, wie sie in kleinem Maßstabe von E. Jordis und H. Kanter\*) vor 15 Jahren versucht wurde, wird eine lohnend eAufgabe der Zementindustrie sein.

Unter der kurzen Bezeichnung Zement versteht man heute meist nur den Portlandzement und seine jüngeren Geschwister, den Eisenportlandzement und den Hochofenzement. Da es zur Zeit keine chemisch-exakte Definition für Zement gibt, muß man sich mit den staatlich anerkannten Begriffserklärungen begnügen:

1. **Portlandzement** ist ein hydraulisches Bindemittel mit weniger als 1,7 Gewichtsteilen Kalk auf einen Gewichtsteil löslicher Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) + Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), hergestellt durch feine Zerkleinerung und innige Mischung der Rohstoffe, Brennen bis mindestens zur Sinterung und Feinmahlen. (Deutsche Zementnormen, Fassung vom Dezember 1909.)
2. **Eisenportlandzement** ist ein hydraulisches Bindemittel, das aus mindestens 70% Portlandzement und höchstens 30% Hochofenschlacke besteht. (Deutsche Normen vom März 1909.)
3. **Hochofenzement** ist ein hydraulisches Bindemittel, das bei einem Mindestgehalt von 15 Gewichtsteilen Portlandzement vorwiegend aus basischer Hochofenschlacke besteht, die durch schnelle Abkühlung der feuerflüssigen Masse gekörnt ist. Hochofenschlacke und Portlandzement werden miteinander fein gemahlen und innig gemischt. (Deutsche Normen vom Dezember 1917.)

Aus diesen Begriffserklärungen ist zu entnehmen, daß der Zement ein nach festgelegten Regeln hergestelltes Produkt ist, von dem als Qualitätsware auch ganz bestimmte Eigenschaften verlangt werden dürfen. Im Werdegang und bei der Verarbeitung des Zements lassen sich verschiedene Abschnitte unterscheiden, die mehr oder weniger Gegenstand der Zementforschung geworden sind. Es sind im wesentlichen Untersuchungen über

- A. Rohstoffe.
- B. Konstitution des Portlandzementklinkers.
- C. Vorgänge beim Abbinden und Erhärten.
- D. Chemische Widerstandsfähigkeit des abgebundenen Zements.

Im folgenden will ich versuchen, eine Übersicht der Zementforschung der letzten 10 Jahre zu geben, soweit dies in der kurzen Zeit möglich sein wird. Vieles war schon Jahrzehnte früher bekannt, wenn auch zum Teil unter anderen Namen. Wie schon Jordis feststellen konnte, sind frühere Ergebnisse erstaunlich schnell vergessen und nach Jahren wieder neu entdeckt worden. Ein (am Schluß dieser Arbeit abgedrucktes) Literaturverzeichnis, auf welches sich die eingefügten Zahlen beziehen, das auf Vollständigkeit allerdings keinen Anspruch erhebt, mag demjenigen, der sich für das eine oder andere Gebiet näher interessiert, als Wegweiser dienen.

\*) E. Jordis und H. Kanter. Die geschichtliche Entwicklung der Theorien über die Konstitution von Portlandzement. Angew. Chem. 16, 463 ff. [1903]. (Literaturbearbeitung von 150 Nummern).

Da die zum Teil recht komplizierten Forschungen an vielen Stellen von verschiedenen Beobachtern angestellt, nicht immer die gleichen Resultate ergeben haben, wird mein Referat hinsichtlich der Auswahl der Ergebnisse etwas subjektiv gefärbt sein. Solange die Zementforschungen nicht zu einer sicheren Lösung des Problems geführt haben, wird eine völlig objektive Darstellung kaum möglich sein.

### A. Rohstoffe.

Die Rohstoffe, aus denen der Zement früher ausschließlich hergestellt wurde, waren Kalk und Ton sowie ihre Zwischenglieder, Kalkmergel und Tonmergel. Auf Grund der chemischen Analyse wurde die Rohmischung gemäß den Bedingungen der Normen eingestellt. Da die Zusammensetzung der beiden Komponenten Kalk und Ton innerhalb gewisser Grenzen schwanken konnte, wenn nur in der Mischung das richtige Verhältnis von  $\text{CaO}$ :  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewährleistet war, so erübrigten sich besondere Untersuchungen über die Eignung dieser oder jener Kalke und Tone. Eine systematische Monographie der Zementrohmaterialien gibt es nur für die Vereinigten Staaten von Nordamerika\*.

Ganz anders verhält es sich mit der Hochofenschlacke, deren Bedeutung für die Zementindustrie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts erkannt wurde. Ihre Bildungsbedingungen und Eigenschaften sind durch zahlreiche Arbeiten des letzten Jahrzehnts wesentlich geklärt worden. Im Hochofen treten die Eisenerze, die Tonerde und Kieselsäure enthalten, mit dem zugesetzten Kalkstein derartig in Wechselwirkung, daß flüssiges Eisen und Kalktonerde-silicate entstehen. Diese Silicate, die Hochofenschlacken, sind leichter als das Eisen und schwimmen als schützende Decke auf ihm; durch ein besonderes Stichloch werden sie abgelassen.

Die chemische Zusammensetzung der Hochofenschlacken ist naturgemäß von derjenigen der verhütteten Eisenerze und der Art des erschmolzenen Eisens abhängig. Für die Herstellung von Zement eignen sich nur die beim Gießerei-Roheisenbetrieb abfallenden Schlacken, die in den letzten Friedensjahren 3 Mill. t jährlich betrugen. Ihre mittlere Zusammensetzung ist nach A. Gutmann<sup>1</sup>), die der Portlandzemente nach F. Framm (E. <sup>2</sup>) folgende:

Tabelle 1.

|   | Mittlere Zusammensetzung in Gewichts% der |                 |                      |                 |
|---|---|-----------------|----------------------|-----------------|
|   | Gießereiroheisenschlacken                 | Hochofenzemente | Eisenportlandzemente | Portlandzemente |
| $\text{SiO}_2$ . . . .                          | 27—25                                     | 24—30           | 20—26                | 17—26           |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 8—20                                      | 10—17           | 9—15                 | 5—14            |
| $\text{CaO}$ . . . .                            | 44—52                                     | 46—55           | 54—60                | 56—68           |
| $\text{MgO}$ . . . .                            | 0,5—5                                     | 0,5—5           | 0,6—5                | 0,5—4           |
| Sulfidschwefel                                  | 1—2,8                                     | 0,8—2           | 0,2—1,3              | 0,0—0,6         |
| $\text{SO}_3$ . . . .                           | 0—1,5                                     | 0,5—2,5         | 0,8—2,7              | 0,8—3,3         |

Die Lage der Gießereiroheisenschlacken und der Zemente ist im Konzentrationsdiagramm des Dreistoffsystems Kalk-Tonerde-Kieselsäure in Fig. 1 (folgt im nächsten Heft) dargestellt.

Wenn diese Gießereiroheisenschlacke langsam erkaltet, zerrieselt sie bei etwa  $500^\circ\text{C}$  zu feinem Pulver, das zementtechnisch wertlos ist. Dies Zerrieseln beruht auf der molekularen Umlagerung eines Hauptgefügebestandteiles, der dem Calciumorthosilicat nahesteht. Wird die Schlacke dagegen durch kaltes Wasser oder Luft abgeschreckt, so hat sie die Eigenschaft, in Gegenwart von Kalk und Wasser zu erhärten. Passow<sup>3, 4</sup>) konnte unter dem Mikroskop nachweisen, daß die so abgeschreckte Hochofenschlacke glasig und fast völlig optisch isotrop ist, während die langsam erstarrende krystallinisches Gefüge besitzt. Durch das Abschrecken wird die Bildung von Kry stallen, die wohl zu den Melilithen gehören, verhindert.

Auch die Konstitution anderer Hochofenschlacken, die weder zerrieseln noch granuliert werden, sondern als Stückschlacke, einem Basalt ähnlichen Gestein, erstarren und als Gleisschotter und Betonzuschlag verwandt werden, wurde aufzuklären versucht, ohne daß bisher völlige Klarheit erreicht wurde.<sup>1, 2, 5, 7—12</sup>)

**B. Konstitution des Portlandzementklinkers.**

Werden die Rohstoffe, Kalk und Ton oder Hochofenschlacke in dem richtigen Mischungsverhältnis bis zur Sinterung gebrannt, so entsteht der Portlandzementklinker. Den Brennvorgang kann man in zwei Phasen zerlegen:

1. Das Austreiben der Kohlensäure aus dem Kalk durch Dissoziation des Carbonats oberhalb 800° C unter gleichzeitiger Reaktion mit der Kieselsäure und Tonerde des Tons im festen Zustand.
2. Die Entstehung der Gefügebestandteile des Portlandzementklinkers bei weiterer Temperatursteigerung bis etwa 15—1600° durch Sinterung, d. h. teilweise Schmelzung der Reaktionsprodukte.

Systematische Versuche (von J. W. Cobb<sup>4</sup>) haben erwiesen, daß  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die als trockene Pulver auf Temperaturen von 800—1200° erhitzt werden, bereits im festen Zustand miteinander in Reaktion treten. Das Fortschreiten dieser Reaktionen verfolgte Cobb durch Ermittlung der in n-HCl löslichen gewordenen  $\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mengen. So war in äquimolekularer Mischung von gefälltem  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  nach 28 stündigem Erhitzen auf 800° keine Kohlensäure mehr festzustellen, während die in n-HCl lösliche  $\text{SiO}_4$ -Menge 2,5% betrug. Nach einstündigem Erhitzen auf 1100° gingen bereits 5,8%, nach einstündigem Erhitzen auf 1200° 14,4%  $\text{SiO}_4$  in Lösung. Dabei war die auf 1200° erhitzte Masse noch völlig locker. Es bildet sich also Kalksilicat im festen Zustand aus den reinen Komponenten bei Temperaturen, die weit unterhalb der Eutektiken liegen (1426° zwischen  $\text{CaSiO}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , 1440° zwischen  $\text{CaSiO}_3$  und  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ <sup>5</sup>). Ganz analoge Versuche führte Cobb auch mit Kalksilicaten anderer molekularer Zusammensetzung, ferner mit Kalkaluminaten, Natriumsilicaten und Natriumaluminaten, sowie mit Mischungen der drei bzw. vier Komponenten  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  mit gleichem Erfolge aus. Durch eigene Versuche konnte ich Magnesia-, Zink-, Bariumsilicate und -aluminate im festen Zustand herstellen.<sup>16</sup>

Diese sicher festgestellten Reaktionen, für die man wohl Diffusion im festen Zustand als Ursache annehmen muß, spielen bei der Bildung des Portlandzementklinkers eine große Rolle. Das unzureichende, noch nicht gesinterte Brenngut, das bereits zum großen Teil in n-HCl löslich ist, wird aus so entstandenen Silicaten und Aluminaten gebildet. Bei weiterer Temperatursteigerung beginnt dann zunächst ein ternäres oder quaternäres Eutektikum zu schmelzen, das die noch festen Bestandteile zu resorbieren bestrebt ist. Diesen Vorgang bezeichnet man als die Sinterung des Portlandzementrohmebles.

Nach Beobachtungen mittels Erhitzungskurven von L. J. Sesser und E. Dittler<sup>7</sup>) tritt beim Sintern des Rohmehles zwischen 1250 und 1380° zunächst ein wärmebindender Vorgang, also Schmelzung eines Eutektikums, ein. Erst bei weiterer Temperatursteigerung findet unter starker Wärmeabgabe die Krystallisation des charakteristischen Hauptgefügebestandteiles statt (Nachweis durch direkte Beobachtung im Erhitzungsmikroskop und exothermen Effekt der Erhitzungskurve). Die Temperatursteigerung beim Brennen des Portlandzements wird bekanntlich während des Sinterprozesses unterbrochen und nicht bis zur völligen Schmelzung, die erst bei etwa 1800° eintreten würde, getrieben. Die gesinterten Klinker werden rasch abgekühlt, wodurch das beim Sintern entstandene Reaktionsprodukt fixiert wird.

Wenn Sie sich diesen Werdegang des Klinkers vergegenwärtigen, so können Sie vielleicht die Schwierigkeiten ermessen, die bei allen Forschungen über seine Konstitution zu überwinden sind. Selbst wenn man von den Beimengungen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , Alkalien,  $\text{SO}_3$  absieht, und nur die Reaktionsprodukte des ternären Systems Kalk-Tonerde-Kieselsäure berücksichtigt, sind alle Ableitungen mit Vorsicht aufzunehmen, da ja keine Gleichgewichte eintreten, sondern Ungleichgewichte künstlich geschaffen werden.

Immerhin war es zunächst nötig, ein Konzentrationstemperaturdiagramm der reinen ternären Schmelzen  $\text{CaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  aufzustellen. An Teilen dieser großen Aufgabe haben verschiedene Forscher gearbeitet, (A. <sup>8</sup>, B. <sup>1, 6, 11—31, 17</sup>) am ausführlichsten die Mitarbeiter des Geophysikalischen Laboratoriums in Washington. Zur Erreichung dieses Ziels wurden in diesem mit reichen Mitteln ausgestattetem Institut in 10 Jahren etwa 7000 Erhitzungsversuche in Platin- oder Iridiumtiegeln mit nachfolgenden eingehenden optischen Prüfungen der Schmelzprodukte ausgeführt. (Fortsetzung folgt.)

**Schutz von Arzneimitteln, bestimmtes Verfahren.**

Von Dr. E. FERTIG, Leverkusen b. Köln a. Rh.

Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 28./9. 1918 in der Sitzung der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

(Eingeg. 12/10. 1918.)

**I.**

Wenn auch das von mir angekündigte Thema schon früher behandelt wurde, wie z. B. von Dr. Ephraim (Angew. Chem. **25**, 2629 [1912]), so glaube ich, daß es aus noch anzuführenden Gründen richtig ist, es gerade jetzt wieder zu besprechen und auf die damals gemachten Anregungen zurückzukommen.

In § 1 des Patentgesetzes heißt es unter 2., daß vom Patentschutz ausgenommen sind:

„Erfindungen von Nahrungs-, Genuß- und Arzneimitteln sowie von Stoffen, welche auf chemischem Wege hergestellt werden, soweit die Erfindungen nicht ein bestimmtes Verfahren zur Herstellung der Gegenstände betreffen.“

Darüber, was mit den Worten „bestimmtes Verfahren“ gemeint ist, herrscht Klarheit. Mit diesem Punkt hat sich der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands bereits auf seiner Generalversammlung vom September 1884 (Chem. Industr. **1884**, Nr. 10, S. 318) beschäftigt. Es wurde bei dieser Gelegenheit in einer Resolution niedergelegt, was man unter einem bestimmten Verfahren versteht. Das bestimmte Verfahren ist charakterisiert worden als „die Anwendung einer oder mehrerer miteinander verbundener chemischer Reaktionen auf einen bestimmten Fall zur Erreichung eines bestimmten gewerblichen Zweckes mit bestimmten Mitteln oder deren Ersatzmitteln“. Auf diesem Standpunkt steht die Industrie auch heute noch. Die Patentierung einer Idee ist unzulässig, da § 1, Ziffer 2 des Patentgesetzes ein bestimmtes Verfahren vorschreibt. Ein Patentanspruch ist derart zu fassen, daß er ein neues bestimmtes Verfahren scharf zum Ausdruck bringt. Dazu gehört die Kennzeichnung des bestimmten technischen Vorgangs oder der Vorgänge, soweit sie durch ein allgemeines Merkmal gegenüber bekannten Vorgängen zusammengehalten werden, die für die Wahl der benutzten Produkte und das Wesen des Anmeldungsgegenstandes maßgebend sind. Die Folgen der Unbestimmtheit des Verfahrens sind bekannt. Es fehlt ihm die Patentfähigkeit schon deswegen, weil es nicht geeignet ist, eine gewerbliche Verwertung zu gestatten, und weil es auch nicht möglich ist, der Vorschrift des § 20 des Patentgesetzes gemäß, die Erfindung derart zu beschreiben, daß danach ihre Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint. Außerdem unterliegt ein solches Patent der Nichtigkeitsklärung und ist tatsächlich unwirksam (Kent, Kommentar zum Patentgesetz I, S. 67, 63).

Zu erwähnen ist hier noch der Unterschied zwischen Verfahren und Methode. Hier ist jedoch die Grenze nicht scharf. Ist es z. B. noch eine Methode oder schon ein Verfahren, wenn man zur Darstellung eines neuen Esters aus einer Säure den Ersatz des typischen Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe der Säure durch ein bestimmtes Alkyl beansprucht? Jeder weiß, was damit gemeint ist, und wie man verfahren muß. Eine derartige Angabe ist für den Fachmann doch im Grunde genau dasselbe, als wenn das Verfahren dahin gekennzeichnet wird, daß man die betreffende Säure in bekannter Weise oder nach den üblichen Verfahren mit einem bestimmten Alkohol verestert.

**II.**

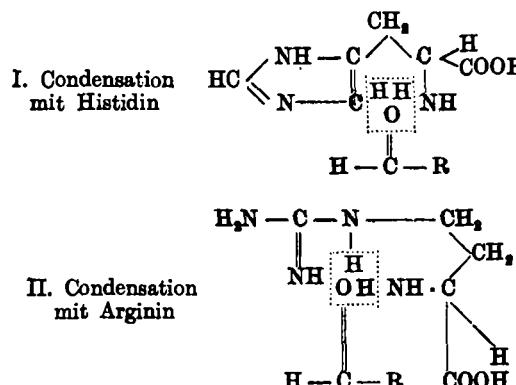
In einer Beziehung ist jedoch diese Frage noch zu erörtern, nämlich in folgender:

Es gibt Fälle, in denen Verfahren zur Patentierung angemeldet werden, deren Patentfähigkeit sich weniger auf Originalität selbst gründet, als auf die Verwertung der auf ihrer Stoffnatur beruhenden Eigenschaften der im Anspruch genannten Verbindungen. Hier wurde gelegentlich die Meinung vertreten, daß ein solches Patent sich auf den Schutz dieser Eigenschaften oder, mit anderen Worten, der Stoffe selbst bezieht und sonach nicht mehr gewährbar sei. Handelt es sich nun bei solchen Anmeldungen um ein bekanntes ähnliches Verfahren zur Herstellung von neuen Stoffen, die aber bekannte ähnlichen analog sind, jedoch neue und überraschende, technisch wertvolle Eigenschaften besitzen, so muß hierfür doch der Grundsatz des technischen Effekts für ein Analogieverfahren maßgebend sein, der ein solches Verfahren zu einem patentfähigen macht. Es kann hier nicht davon die Rede sein, daß in solchen

Cellulose hydrolytisch gespalten, die Spaltungsprodukte bilden unter Wasserabgabe und Polymerisation oder Kondensation Huminsäure. Letztere geht unter Verlust von Kohlensäure und Wasser in Kohle über.

In einer früheren Abhandlung über „Erdöl und Steinkohle“ ist von mir nachgewiesen, daß die Steinkohle neben Mineralstoffen, geringen Mengen von Stickstoffverbindungen, Alkoholen, Säuren und Kohlenwasserstoffen als Hauptbestandteil zwei Arten von polycyclischen gesättigten Sauerstoffverbindungen enthält, deren Sauerstoff sich in Brückenbindung vorfindet: einerseits aus Harz-, Fett- und Wachsstoffen des Urmaterials stammende asphaltartige Stoffe (Carboide), andererseits aus der Cellulose stammende Produkte; diese wurden als polymerisierte (verharzte) Furanderivate angesprochen, ohne daß hierfür schon ein vollgültiger Beweis erbracht wurde. Durch vorliegende Untersuchung wird die damalige Annahme bestätigt. Die Furanverbindungen der Kohle sind es, welche bei der trockenen Destillation Phenole liefern, die Carboide sind zur Phenolbildung nicht befähigt.

Es bleibt noch übrig, auf die stickstoffhaltigen Huminsäuren einzugehen. Sie entstehen synthetisch, wie bereits angegeben, durch Einwirkung von Salzsäure auf Kohlenhydrate bei Gegenwart von Amidosäuren. Dabei bildet sich aus dem Kohlenhydrat intermediär ein Aldehyd der Furanreihe. Der Sauerstoff der Aldehydgruppe tritt mit Amidowasserstoff oder anderen labilen Wasserstoffatomen unter Wasserbildung aus. Die Umsetzung verläuft nach  $R \circ x a. s^2$ ) in zwei Richtungen, je nach Art der verwendeten Amidosäure: entweder es entsteht ein neuer Ring (hydrierter Pyridinring), so z. B. bei Anwendung von Histidin (Formel I), oder der Stickstoff verbleibt zum Teil in offener Kette, z. B. bei Vorliegen von Arginin (Formel II).



R bezeichnet in den Formeln den Furankern.

Die gewonnenen Produkte sind nach Maillard<sup>3)</sup> identisch mit den stickstoffhaltigen natürlichen Huminsäuren.

Bei den erörterten nahen Beziehungen zwischen Huminsäuren und Kohle wird man schließen müssen, daß aus Huminsäuren nicht nur die sauerstoffhaltigen Bestandteile der Steinkohle, sondern auch die stickstoffhaltigen Anteile entstanden sind. Diese werden daher zum Teil einen (hydrierten) Pyridinring enthalten, der vielleicht noch mit einem Furankern verbunden ist, teils werden sie eine Amid- oder Imidgruppe in offener Kette aufweisen.

Erstere Verbindungen liefern bei der trockenen Destillation der Steinkohle Pyridinbasen, letztere Ammoniak, die beide auch beim Erhitzen von natürlichen Huminsäuren entstehen.

[A. 159.]

## Über neuere Zementforschung.

Von Dozent Dr. K. ENDELL, Berlin.

Vortrag (mit Lichtbildern), gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 28. 9. 1918 in der Sitzung der Fachgruppe für anorganische Chemie.

(Schluß v. S. 284.)

Das ternäre System erwies sich als reichlich kompliziert. Das Gleichgewichtsdiagramm, das die Stabilitätsbeziehungen der Komponenten und Verbindungen bei Atmosphärendruck darstellt, ist in Fig. 1 (s. S. 239) dargestellt.

Die Feldergrenzen wurden durch ständige Anwendung der Phasenregel festgelegt. In dieses Diagramm sind die Gebiete der Zemente und Hochofenschlacken (Tabelle 1, S. 233) eingetragen.

Dieses Konzentrationsdreieck stellt die Projektion einer Schmelzfläche dar. Errichtet man in möglichst vielen Punkten dieses Grunddreiecks die dazu gehörenden Schmelztemperaturen als Ordinaten, so erhält man ein Raummodell, an dem man die Schmelztemperaturen jeder beliebigen Mischung von Kalk, Tonerde und Kieselsäure ablesen kann. Umwandlungen in festen krystallisierten Gemischen kommen in einem Gipsmodell freilich nicht zur Darstellung.

Das Konzentrationstemperaturmodell des ternären Systems hat im allgemeinen das Aussehen eines Gebirges; Berggipfel sind die Schmelzpunkte der Komponenten oder der bei ihrem Schmelzpunkt stabilen Verbindungen. Der kontinuierliche Abfall auf beiden Seiten eines jeden Berges stellt die Schmelztemperaturen einer stabilen Komponente oder Verbindung im ternären System dar. Die Täler zwischen den Bergen entsprechen den Grenzkurven; die Punkte, an denen die Flüsse der Täler sich vereinigen, sind eutektische Punkte.

Aus der Neigung der Schmelzflächen im Raum kann man die Krystallisationsfolge beim Abkühlen oder Erhitzen ablesen, falls ein Gleichgewichtszustand eintritt. Unter dieser Voraussetzung würde eine Schmelze, die in das Feld der Portlandzementklinker fällt, im wesentlichen als Gemisch folgender Verbindungen erstarren:

$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  mit etwas  $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$  und möglicherweise etwas freiem  $\text{CaO}$ . Das Endprodukt der Krystallisation wird durch kleine Unterschiede im Kalkgehalt stark beeinflußt.

Erhitzt man umgekehrt eine in das Zementfeld fallende Mischung der Oxyde Kalk, Tonerde und Kieselsäure, so kann sich bei genügender Steigerung der Temperatur und entsprechender Zeit das aus dem Modell zu folgernde Gruppierung einstellen. Wird dagegen das Gleichgewicht nicht erreicht, was beim Sintern des Zementrohmeßes wahrscheinlich ist, so lassen sich die möglichen Phasen nicht voraussagen. Auch müßte der Einfluß der natürlichen Beimengungen wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , Alkalien und  $\text{SO}_3$  erforscht werden, welche die Feldergrenzen der reinen Schmelzen stark verschieben können. Hat man doch bereits Anhaltspunkte dafür, daß geringe Zusätze  $\text{FeO}$  oder  $\text{MnO}$  zum Kalkorthosilicat das Zerrieseln verhindern ( $^{17}\text{A}^{10}$ ).

In Deutschland wurden im Auftrage des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten im Kgl. Mater.-Prüf.-Amt in Lichtenfelde von E. Stern<sup>2)</sup> und E. Wetzel<sup>11)</sup>, sowie von E. Jänecke<sup>12)</sup> in Hannover zahlreiche Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Portlandzements vorgenommen, die zum Teil die amerikanischen Arbeiten bestätigten. Im Material-Prüfungs-Amt wurden die Gefügebestandteile im auffallenden Licht besonders eingehend geprüft. Diese dort sorgfältig ausgearbeitete Methode, die zwar keine Identifizierung der Klinkerminerale nach optischen Eigenschaften zuläßt, ermöglicht trotzdem die Anwendung verhältnismäßig hoher Vergrößerungen.

Die bisher genannten Forscher haben sämtlich nicht gentigend große Schmelzen hergestellt, daß an ihnen mechanische Eigenschaften, also in erster Linie die Druckfestigkeit nach den Normen ermittelt werden konnten. Dagegen stellte im Fabriklaboratorium der Rüdersdorfer Zementfabrik F. Killig<sup>13)</sup> die reinen Kalkaluminate in gentigender Menge her und fand die recht hohen Druckfestigkeiten der tonerdeichen Mischungen bestätigt. Seine Beobachtung, daß das Tricalciumaluminat treibt und daher keine Druckfestigkeit besitzt, läßt es als unwahrscheinlich erscheinen, daß diese Verbindung im Zement vorkommt. Dies widerspricht wieder den Ansichten der amerikanischen Forscher.

In Zukunft wird es daher nötig sein, stets so große Mengen darzustellen, daß mechanische Eigenschaften ermittelt werden können, wie dies in letzter Zeit in dem Bureau of Standards in Washington auch geschehen zu sein scheint<sup>14)</sup>. Erst wenn auch solche Beobachtungen in genügender Menge vorliegen, wird man der Aufklärung der Klinkerkonstitution näher kommen.

### C. Vorgänge beim Abbinden und Erhärten.

Wird der sehr fein gemahlene Klinker mit Wasser vermischt, so bindet er ab und erhärtet sowohl an der Luft wie unter Wasser zu einem steinernen Gebilde.

Die dabei stattfindenden Vorgänge sind durch eingehende mikroskopische Beobachtungen besonders von H. Ambronn und seinen Schülern<sup>4, 7, 8, 15)</sup> aufgedeckt worden. Die Präparate waren in folgender Weise hergestellt. Die auf den Objektträger gebrachte Menge des möglichst fein gemahlenen Klinkers von etwa 0,0005 g wird mit 2–3 Tropfen Wasser gut zerrührt und sofort mit einem Deckgläschchen bedeckt. Die Ränder des Präparates werden mit Paraffin und Eisenlack luftdicht abgeschlossen. Zur Einführung der

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1917, I, 972.

<sup>3)</sup> Eben daselbst.

Farbstofflösungen werden mit einem scharfen Messer zwei sich gegenüberliegende 2 mm breite Kerben in die Paraffindichtung gemacht, an der einen Seite die Tropfspritze angesetzt und an der anderen mit Fließpapierstückchen gesaugt. Zur Beobachtung genügt im allgemeinen eine 3—400 fache Vergrößerung, bisweilen ist auch Dunkelfeldbeleuchtung mit Paraboloidkondensor wünschenswert.

Zur Identifizierung der beim Anmachen mit Wasser sich bildenden Verbindungen dienen folgende Farbstofflösungen: Für den Kalknachweis Alizarinorange und Alizarin krystallisiert, beide in ammoniakalisch-wässriger Lösung, 0,1 g auf 50 ccm; für Tonerde Cyanin und Chromotrop 2 R gleicher Konzentration. Das Reagens auf gebundene Kieselsäure ist Essigsäure, auf freie Kieselsäure neutrale Methylenblaulösung.

2—3 Stunden nach dem Anmachen sind rings um die Klinkerkörnchen sechseckige hexagonale Plättchen zu erkennen, die aus Calciumaluminat bestehen und frei von Kieselsäure sind. Fast gleichzeitig mit diesen treten in großer Zahl feine spitze Nadeln auf, die

kittet, und deren Bildung so lange fortschreiten kann, als Kalk, aufgeschlossene Kieselsäure und Wasser zur Verfügung stehen.

Die beim Abbinden freiwerdende, ganz erhebliche Krystallisationswärme ist mehrfach untersucht und in Beziehung zur Druckfestigkeit gesetzt worden, jedoch mit ziemlich geringem Erfolg<sup>1, 2, 3</sup>).

Die beim Erhärten auftretenden Volumveränderungen sind nach L. Jesser<sup>10</sup> außer von der Korngröße und dem Wasserzusatz auch noch von der Wasserdampftension der umgebenden Luft abhängig. Die Vorgänge sind zum Teil reversibel. Für ihre Messung wird sich der von A. Guttman<sup>11</sup> konstruierte Zementkomparator recht gut eignen.

#### D. Chemische Widerstandsfähigkeit des abgebundenen Zements.

Die gefährlichsten Feinde des abgebundenen Zements im Mörtel und Beton sind sulfathaltige Wässer (Abwässer, Moorwässer und besonders Meerwasser). Beim Meerwasser wirken chemische und mechanische Einflüsse zusammen. Chloride sind von unterordneter Bedeutung.

Wie andere poröse Steine wird auch poröser Zementmörtel in sulfathaltigen Wässern durch ein in den Poren auskrystallisierendes Salz zerstört. Die Aufnahme des  $\text{SO}_4$ -Radikals führt in vielen Fällen zum Zerfall des erhärteten Zementkörpers. Dieser Zerfall, dem eine starke Dehnung des Zementkörpers vorausgeht, beruht auf der unter Schwefelsäureaufnahme erfolgenden Bildung einer sprengend wirkenden Verbindung. Eine genaue Angabe über die Zusammensetzung dieser Verbindung („Zementbacterillus“ nach W. Michaelis) läßt sich jedoch bis jetzt trotz zahlreicher Forschungen nicht machen. Das künstlich dargestellte Kalktonerdesulfat, für das die einzelnen Forscher verschiedene Zusammensetzungen angeben, wird durch Kochsalz, Magnesiumsalz und durch Seewasser zersetzt. Seine Entstehung im Meerwasser erscheint daher unwahrscheinlich.

Allgemein sind folgende Tatsachen bestätigt: Die Treiberscheinungen von Zement in sulfathaltigen Wässern nehmen mit dem Gehalt an Tonerde zu. Tonerdefreie Zemente, also Calciumsilicate, zeigen dagegen keine Treiberscheinungen. Langes Ablagern der abgebundenen Zementkörper an der Luft vor Einwirkung der Sulfatlösungen wirkte

dem Treiben entgegen. Dies mag mit der fortschreitenden Carbonatisierung des Kalkhydrats zusammenhängen, das teils als solches beim Abbinden entsteht, teils sich bei Zersetzung leicht zerstörbarer Kalkaluminate und Kalksilicate unter dem Einfluß der Luftkohlensäure bilden kann.

Bemerkenswert ist ferner, daß beim Lagern in magnesiahaltigen Lösungen eine anscheinend äquivalente Menge Kalk des Zements durch Magnesia ersetzt wird. Dies deutet auf einen Basenaustausch nach Art der Zeolith oder Permutite hin. Von der Aufstellung zeolithähnlicher Konstitutionsformeln für Zement, wie es Scheibler (C<sup>12</sup>) versucht, sind wir freilich noch weit entfernt.

Überblicken wir zum Schluß die vielen Bemühungen zahlreicher Forscher, die sich die Klärung des Zementproblems zum Ziel gesetzt haben, so ist das Ergebnis gering. Wohl liegen schöne Beobachtungen vor über die Konstitution des Klinkers sowie über die Vorgänge beim Abbinden und Erhärten. Doch kann man noch nicht von einer klaren Lösung des Zementproblems sprechen.

Soviel aber steht heute fest, daß nur systematische Versuche, die in einem chemisch, physikalisch, mineralogisch und prüfungs-technisch wohl ausgestatteten Laboratorium durchgeführt werden, den noch ausstehenden Aufgaben gerecht werden können. Es wird eine lohnende Aufgabe des kürzlich gegründeten Wissenschaftlichen Ausschusses der Deutschen Zementindustrie sein, hierfür die nötigen Mittel zur Verfügung zu stellen und die geeigneten Mitarbeiter zu finden. Die dadurch er-

#### SCHMELZDIAGRAMM

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

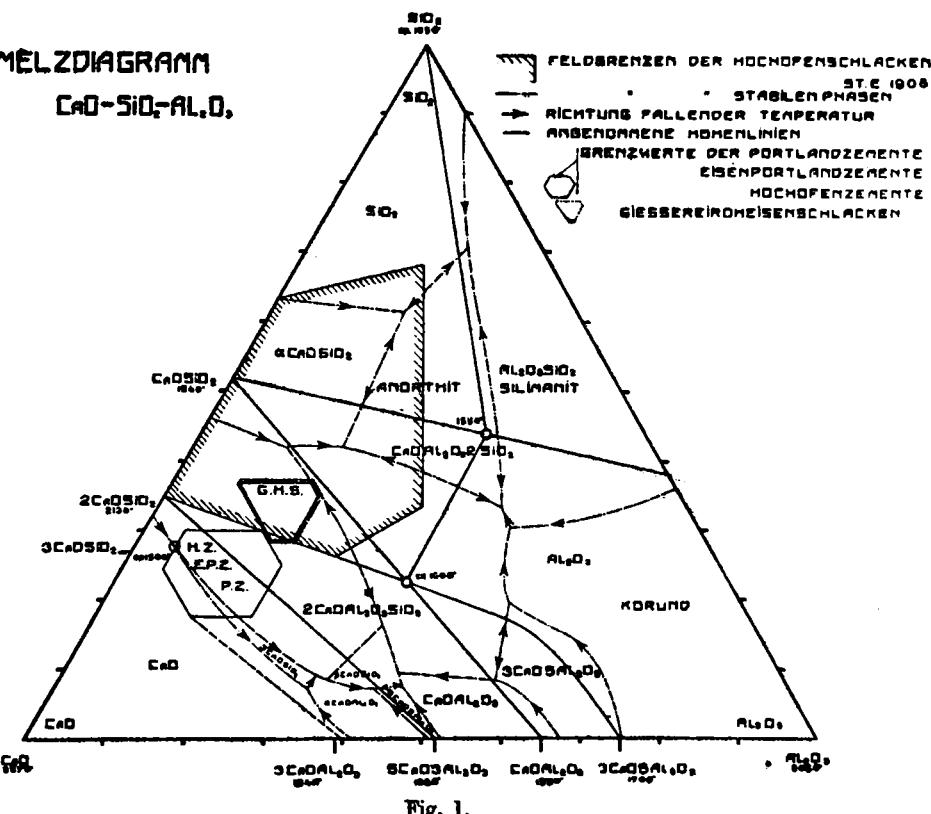


Fig. 1.

teils viele Klinkerkörnchen umgeben, teils zu Strahlenkränzen vereinigt im Sehfeld zerstreut liegen. Es sind dies Calciumsilicate.

Nach Verlauf von 3—4 Tagen kommen vereinzelt auch große hexagonale Krystalle von Kalkhydrat zum Vorschein, die sich allmählich an der Luft zu Calciumcarbonatsphärolithen umlagern. Gleichzeitig mit diesen Kalkhydratkristallen beginnt die Ausscheidung einer Gelmasse. Diese nimmt zunächst die Form kleiner Tröpfchen an, die sich besonders längs der feinen Kalksilicatnadeln festsetzen, jedoch bald über das ganze Präparat verbreiten. Allmählich vereinigen sich die Tröpfchen zu einer zusammenhängenden Masse, die gleichmäßig sämtliche Bestandteile des Präparates umhüllt. Diese Gelmasse bildet sich auf Kosten der Kalksilicatnadeln und besteht gleichfalls aus Kalksilicat.

An Hand eigens dazu hergestellter Versuchsschmelzen ist nachgewiesen worden, daß die mit Wasser entstehenden Neubildungen nicht einfach hydratisierte, im Klinker fertig vorliegende Verbindungen sind. Sie entstehen vielmehr ganz neu aus den mit Wasser sich zersetzenen Gefügebestandteilen des Klinkers. Die quantitative Zusammensetzung dieser Neubildungen bzw. ihre chemische Formel scheint mir entgegen den mehr optimistischen Schlüssen einzelner Beobachter noch nicht aufgeklärt.

Soviel aber kann man wohl als feststehend annehmen:

Das Abbinden der Zemente ist ein Krystallisationsvorgang, hervorgerufen durch die Bildung von Calciumaluminatplättchen und Calciumsilicatnadeln. Der Erhärtingsprozeß beruht auf der Abscheidung einer Gelmasse, bestehend aus Kalksilicat, welche die Krystalle ver-

zielten Fortschritte werden der Zementindustrie in erster Linie wieder zugute kommen. Außerdem verspreche ich mir davon eine Förderung der chemischen Wissenschaft. [A. 169.]

**Wichtigste Literatur über Zementforschung seit 1908.**  
(Vollständigkeit wurde nicht erstrebt.)

**Zeichenklärung.**

- St. u. E. = Zeitschrift Stahl und Eisen, Düsseldorf.  
T. Z. = Tonindustriezeitung, Berlin.  
Zementchemie = Zentralblatt für Chemie und Analyse der hydraulischen Zemente, Halle.  
Z. P. = Protokoll der Verhandlungen des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten E. V. Berlin.  
Eisen P. Z. = Bericht über die Tätigkeit der Prüfungsanstalt des Vereins deutscher Eisenportlandzementwerke E. V. Düsseldorf.  
P. Z. = Portlandzement.  
H. S. = Hochofenschlacke.

A. R o h s t o f f e. (Überwiegend Hochofenschlacke.)

1. H. Passow, Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie. Würzburg 1908. 72 Seiten. (Ausführliches Literaturverzeichnis bis 1907, enthaltend 229 Nummern.)
2. W. Mathesius, Die Zusammensetzung der H. S. in graphischer Darstellung. St. u. E. 1908, Nr. 32.
3. H. Passow, Schmelzversuche zum Nachweis des Einflusses der chemischen Zusammensetzung auf die Hydraulizität der H. S. St. u. E. 1909, 1267 ff.
4. H. Passow, Wert der mikroskopischen Untersuchung für die Beurteilung der H. S. St. u. E. 1910, 989 ff.
5. H. Fleißner, Eisenhochofenschlacken, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung. Halle 1911.
6. E. C. Eckel, Portlandrohzentimentmaterialien und -Industrie in den Vereinigten Staaten. Bull. Nr. 522 U. S. Geol. Survey 1913, 1—401.
7. F. W. Rüsb erg, Mineralogisch-chemische Untersuchungen an Olivin- und Melilithkrystallen in H. S. Diss. Münster 1912, 60 Seiten.
8. A. Guttmann, Eisenportlandzement, Taschenbuch über die Erzeugung und Verwendung des. Düsseldorf 1914.
9. A. Guttmann, Unterscheidungsmerkmale beständiger und zerklüfteter Stückschlacke. Eisen-P. Z. 1913, 8.
10. K. Endell, Über die Frage des Zerfalls von H. S. Hochofenzkommision. Bericht Nr. 34 [1914].
11. H. Burchartz und O. Bauer, Versuche mit H. S. Mitteilg. Materialprüfungsamt, Berlin 1916, Heft 4 u. 5.
12. W. Harnickel und R. Durrer, Beitrag zur Kenntnis der H. S. St. u. E. 1917, 221—223.

- B. Konstitution des Portlandzementklinkers.
1. S. Habanitsch, Neuere Zementforschungen. Berlin 1908.
  2. E. Stern, Das Kleingefüge des P. Z. Mitteilg. Materialprüfungsamt, Berlin 1909, 7—16.
  3. S. Hilpert und W. Kohlmeyer, Über Calciumferrite. Berlin. Ber. 42, 4592 [1909].
  4. J. W. Cobb, Über die Synthese komplexer Silicate. J. Soc. Chem. Ind. 29, 69—74, 250—259, 335—336, 399—404, 608—614, 799—802 [1910].
  5. C. Goslich, Über Oxydationsstufen des Eisens im P. Z. und seinen Rohstoffen. Z. P. 1910, 238—246.
  6. E. Dittler und K. Herold. Der Einfluß der Kieselsäure auf einige Calciumaluminate bei höheren Temperaturen. Zementchemie 1910, 55—65.
  7. E. Dittler und L. Jesser, Über einige thermochemische Versuche an sinternden Portlandzementrohmhähnen. Zementchemie 1910, 71—78.
  8. L. Jesser, Über Mineralbildungen während des Schmelzens. Zementchemie 1911, 1—6, 65—69.
  9. E. S. Shepherd und G. A. Rankin, Vorläufiger Bericht über das ternäre System Kalk-Tonerde-Kieselsäure. Eine Untersuchung über die Konstitution des P. Z.-Klinkers. Z. anorg. Chem. 71, 19—64 [1911].
  10. G. A. Rankin, Endgültiger Bericht. Z. anorg. Chem. 92, 213—296 [1915].
  11. E. Wetzel, Arbeiten zur Ermittlung der Konstitution des P. Z. Z. P. 1911—1914. (4 Berichte.)
  12. E. Jänecke, Über die Konstitution des P. Z. Z. P. 1912 bis 1914 (3 Berichte).
  13. F. Killig, Kalkaluminate und ihre Einwirkung auf hydraulische Bindemittel. Z. P. 1913.
  14. M. V. Gläsner, Zur Petrographie des P. Z. Z. P. 1913.
  15. K. Endell, Über Konstitutionsbetrachtungen und Sinterung des P. Z.-Klinkers. 1914.

16. K. Endell, Über Kornvergrößerung und Sinterung. Silicatztschrift 1914.
17. P. H. Bates, Die Konstitution des P. Z. Concrete Cement Age. 1913 u. 1914.

**C. Vorgänge beim Abbinden und Erhärten.**

1. W. Michaelis, Der Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel. Z. P. 1909 und Dresden 1909, 1—49. Diskussion mit H. Kanter und Fr. Schott. Z. P. 1909, 244—258.
2. H. Bäbbach, Über Temperaturerhöhung beim Abbinden von P. Z. Z. P. 1909.
3. C. Schindler, Arbeiten der Bindezeitkommission des Vereins deutscher P. Z.-Fabrikanten. Z. P. 1908—1911.
4. H. Ambronn, Über Umkrystallisation und Gelbildung beim Erhärten des Zements. T. Z. 1909, 270—272.
5. W. Muth, Zersetzung des P. Z. T. Z. 1909, 841—842.
6. E. Stern, Über das Abbinden und Erhärten des Zements. Mitteilg. Materialprüfungsamt, Berlin 1910, 173 ff.
7. S. Kaisermann, Über Hydratation und Konstitution des P. Z. Diss. Jena 1910; Kolloidchem. Beihefte I, 423 ff. [1910]. Kritik von W. Michaelis, Kolloid-Z. 1910, 320—322. Kritik von E. Wetzel, Z. P. 1911.
8. F. Blumenthal, Die Hydratation von Portlandzement, Eisenportlandzement und Hochofenschlacken. Diss. Jena 1912 und Zementverlag, Berlin, 1912. Kritik von V. Rödt, Zement 1917, 240.
9. S. Kasai, Das Abbinden des P. Z. Berlin 1910.
10. L. Jesser, Einfluß der Wasserdampftension der Luft auf das Volumen des Zementmörtels. Z. P. 1913.
11. M. v. Gläsner, Über Krystalloide und Kolloide bei der Erhärzung mörtelartiger Stoffe. Z. P. 1914.
12. H. Scheidler, Zur Kenntnis der Vorgänge beim Abbinden und Erhärten des P. Z. Diss. Jena 1915 und Zementverlag, Berlin, 1915.
13. A. Guttmann, Die Bestimmung der räumlichen Veränderungen von Zementen mit Komparator. Zement 1918, Nr. 9—12.

**D. Chemische Widerstandsfähigkeit des abgebundenen Zements.**

1. A. Poulsen, Zement im Meerwasser. Kopenhagen 1909.
2. M. Gary und C. Schneider, 2. Bericht über das Verhalten hydraulischer Bindemittel im Seewasser. Mitteilg. Materialprüfungsamt, Berlin, 1909, Heft 5 u. 6.
3. L. Poirson, Studien über die chem. Einwirkung d. Meerwassers auf P. Z. Zementchemie 1910, 151—159.
4. P. H. Bates, A. J. Phillips und R. J. Wig, Action of the salts in alkali water and sea water on cements. Technolog. paper. Bur. of Standards. Washington 1913, 157 Seiten. Referat in Zement, 228 ff.
5. V. Rödt, Der Einfluß verschiedener Stoffe des Bodens und Wassers auf Beton. Zement 1914, 454 ff.
6. V. Rödt, Verhalten der Zemente gegen sulfathaltige Wässer, insbesondere gegen Meerwasser. Eine kritisch-historische Studie. Zement 1917, 192 ff. (Sehr sorgfältige Literaturverarbeitung.)
7. A. Guttmann, Die Verwendbarkeit d. hydraulischen Bindemittel im Kalibergbau. Kali 1916, Heft 22.
8. H. Passow und M. Schönberg, Einfluß verdünnter Sulfatlösungen auf die Raumbeständigkeit verschiedener Zementarten. T. Z. 1917, Nr. 59—64.
9. H. Nitzsche, Der Zementbacillus. Zement 1917, 197—200.

**E. Bücher und jährlich erscheinende Zeitschriften.**

1. F. Famm, Die Ergebnisse der Jahresprüfungen der Vereinszemente in den Jahren 1902—1907. Berlin 1908.
2. F. v. Arlt, Laboratoriumsbuch der Zementindustrie. Halle 1910.
3. C. H. D. esh, The Chemistry and testing of cement. London 1911. 267 Seiten.
4. H. Passow, Hochofenzement. Berlin 1913.
5. K. Schöch, Die Aufbereitung der Mörtelmaterialien. Berlin 1913. 939 Seiten.
6. H. Kühl, Zement- und mörteltechnische Studien, I u. II. Berlin 1913—1914.
7. H. Kühl und W. Knöthe, Die Chemie der hydraulischen Bindemittel. Leipzig 1915. 347 Seiten.
8. R. Rieke, Die Arbeitsmethoden der Silicatchemie. Braunschweig 1917. 100 Seiten.

Außerdem finden sich noch zahlreiche kleinere Arbeiten in den jährlich erscheinenden Zeitschriften: Z. P.; Eisen-P. Z.; Zementchemie; Tonindustriezeitung; Zeitschrift Zement, Berlin; Mitteilg. Materialprüfungsamt, Berlin, mit zahlreichen wertvollen prüfungs-technischen Arbeiten.