

Neuere Forschungen über Tricalciumsilicat, den wichtigsten Bestandteil des Portlandzementklinkers*)

18. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen¹⁾

Von Prof. Dr. W. JANDER,

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt a. Main

Eingeg. 6. Juni 1938

Jede Reaktion zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit oder einem Gas bei Ausbildung eines neuen festen Stoffes ist von der Form und dem Zustand des festen Körpers außerordentlich stark abhängig. Nicht nur die Teilchengröße, nicht nur die äußere Form, nicht nur die Beschaffenheit der Oberfläche, sondern auch die innere Struktur und der Energieinhalt des Ausgangsmaterials beeinflussen Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die Beschaffenheit, Form und Struktur des neuen festen Stoffes. Diese einfache, aber häufig nicht genügend beobachtete Tatsache gilt selbstverständlich auch für die gesamte Zementchemie, wo sowohl bei der Bildung als auch bei der Erhärtung des Zements sich feste Körper an der Reaktion beteiligen. Man hat hier wohl der Teilchengröße stets eine große Beachtung geschenkt, wobei man z. B. feststellte, daß der Zementklinker um so bessere Eigenschaften besitzt, je feiner die Rohstoffe miteinander vermahlen und vermischt sind, daß es aber andererseits nicht günstig ist, den Klinker selbst allzu stark zu zerkleinern, weil sich bei zu kleiner Korngröße die Festigkeitseigenschaften des erhärteten Zements verschlechtern. Man hat weiterhin darauf geachtet, daß der Klinker möglichst weitgehend durchreagiert hat, damit z. B. im Portlandzement kein freier Kalk vorliegt, dafür sich aber möglichst viel Tricalciumsilicat bildet. Man hat sich dagegen noch nicht die Frage vorgelegt, wieweit die innere Struktur der im Klinker vorhandenen Kristallarten für die Erhärtung verantwortlich zu machen ist.

Wenn irgendeine Verbindung in fester Phase entsteht, so braucht sie sich in dem ihr zustehenden Kristall nicht gleich mit idealer Verteilung der Gitterbausteine auszubilden, sondern je nach den angewandten Bedingungen finden wir häufig amorphe oder gelartige Gebilde oder Kristalle mit schlechtem Ordnungszustand, mit Gitterdehnungen oder mit Lücken. Das ist ganz besonders der Fall, wenn aus einem festen Körper ein anderer fester darzustellen ist und man sich dabei weit vom Schmelzpunkt der einzelnen Komponenten befindet, weil dann die Ordnungsgeschwindigkeit minimal ist. Geläufig ist uns diese Tatsache bei der Erhärtung des Zementkorns, die ja im wesentlichen in der Ausbildung eines amorphen Gels besteht. Bei den Kristallen des Klinkers selbst haben wir dies aber noch nicht berücksichtigt. Daß so etwas aber auch eine große Rolle spielt, erkennt man schon aus einer Reihe von Erscheinungen, so z. B. aus der Tatsache, daß sich bei zu hohem oder zu langem Erhitzen bei der Darstellung die Eigenschaften des Zementklinkers verschlechtern. Denn je länger man glüht, um so besser und idealer bilden sich die einzelnen Kristalle aus, insbes. auch der wichtigste Bestandteil, das $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Auch die Erscheinung, daß durch Abschrecken ein Zement mit besseren Festigkeitseigenschaften darstellbar ist als durch langsames Abkühlen²⁾, spricht hierfür.

Wenn wir an diese wichtigen Fragestellungen herangehen wollen, dann müssen wir uns in erster Linie einmal über die Konstitution des Klinkers selbst im klaren sein

und weiterhin über die in den einzelnen Kristallen des Klinkers auftretenden, überhaupt möglichen energiereichen Zustände. Dabei wollen wir uns auf den wichtigsten Bestandteil des Portlandzementklinkers, den sog. Alit, beschränken. Was eigentlich die von *Törnebohm*³⁾ aufgefundene und als Alit bezeichnete Kristallart ist, darüber war man sich lange Zeit nicht im klaren. Eine völlige Klärung haben erst röntgenographische Untersuchungen der allerletzten Zeit gebracht. Man hat sämtliche überhaupt auftretenden Möglichkeiten diskutiert und vertreten. Man bezeichnete ihn als eine ternäre Verbindung der Zusammensetzung $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, als eine Lösung von CaO in $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, als einen Mischkristall von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit einem Aluminat, und zwar mit $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ oder mit $8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, und schließlich als reines $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Die letztere Anschauung beherrschte in den letzten Jahren das Feld, und zwar in der Hauptsache, weil nach den Feststellungen von *Guttmann* u. *Gille*⁴⁾ sowie von *J. Weyer*⁵⁾ die Röntgenogramme von Alit und $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ völlig identisch sind (Tab. 1).

Tabelle 1.
Debye-Scherrer-Diagramme von Alit und Tricalciumsilicat.

Alit nach Guttmann u. Gille		$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ nach Brownmiller	
d_{hkl} in Å	Intensität	d_{hkl} in Å	Intensität
3,02	s. st.	3,02	s. st.
—	—	2,94	s.
2,736	s. st.	2,75	s. st.
2,601	s. st.	2,59	s. st.
2,42	s.	2,44	s.
2,31	m.	2,32	m.
2,18	s. st.	2,18	s. st.
2,11	s. s.	—	—
—	—	2,07	s.
—	—	1,97	m.
1,943	m.	1,925	m.
1,819	s.	1,82	m.
1,761	s. st.	1,761	s. st.
1,695	s. s.	—	—
1,623	st.	1,626	st.
1,535	m.	1,536	m.
1,485	st.	1,485	st.
1,457	s.	1,449	s.

Wenn dies auch ein starker Hinweis dafür ist, ein eindeutiger Beweis ist es noch nicht. Denn eine geringe Mischkristallbildung mit einem Aluminat ist auch ohne Änderung der Gitterkonstanten denkbar. Wenn $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in das Gitter des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ eintritt, dann wird nicht, wie man annehmen könnte, ein Si durch die Gruppe Al_2O ersetzt, sondern es müssen sich 10Al an die Stellen von $3\text{Ca} + 6\text{Si}$ setzen⁶⁾. Das letztere wäre eine Hypothese, die in dem Bereich des Möglichen liegt. Denn die Summe der Ionenradien von 10Al beträgt 5,8 Å, die von $3\text{Ca} + 6\text{Si}$ dagegen 5,6 Å, also recht ähnliche Zahlen. Genaues kann aber erst dann ausgesagt werden, wenn man die Lagerung der Ionen im Gitter des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ genau kennt.

Die ersten Beweise dafür, daß eine Mischkristallbildung tatsächlich vorkommt, erblickten *Schwiete* u. *Büsem*⁷⁾, die Alitkristalle, die aus einer Ansatzzone eines

³⁾ A. E. Törnebohm: Die Petrographie des Portlandzementes. 1897.

⁴⁾ A. Guttmann u. F. Gille, Zement 20, 144 [1931].

⁵⁾ J. Weyer, Diss. Kiel 1930; ebenda 20, 96 [1931].

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Baustoff- u. Silicatchemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 10. Juni 1938.

¹⁾ 16. und 17. Mitt. über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen, Zement 27, 73, 86, 377 [1938].

²⁾ O. Schwachheim, ebenda 25, 291 [1936].

⁶⁾ Diese Zahlen erhält man, wenn man die Formel des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit $6 = \text{Ca}_{18}\text{Si}_6\text{O}_{30}$ und die des $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit $5 = \text{Ca}_{15}\text{Al}_5\text{O}_{30}$ multipliziert.

⁷⁾ H. E. Schwiete u. W. Büsem, Tonind.-Ztg. 56, 801 [1932].

Drehofens stammten und 4% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ enthielten, genau röntgenographierten und mit einem Gemenge von 96% synthetischem $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und 4% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ verglichen; im ersten konnten die stärksten Röntgenlinien des $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ nicht gefunden werden, dagegen waren sie im Gemenge zu erkennen. Erhitzten sie das letztere 15 h auf 1380° , so verschwanden die Linien des $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. An einer großen Anzahl von Reaktionen im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, wie sie z. B. beim Erhitzen von CaCO_3 mit Kaolin oder $\text{CaCO}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ auftraten, konnte mein Mitarbeiter *Wuhrer* etwas Entsprechendes feststellen⁸⁾. Aus der Fülle des Materials sei hier nur eine Reaktion heraus-

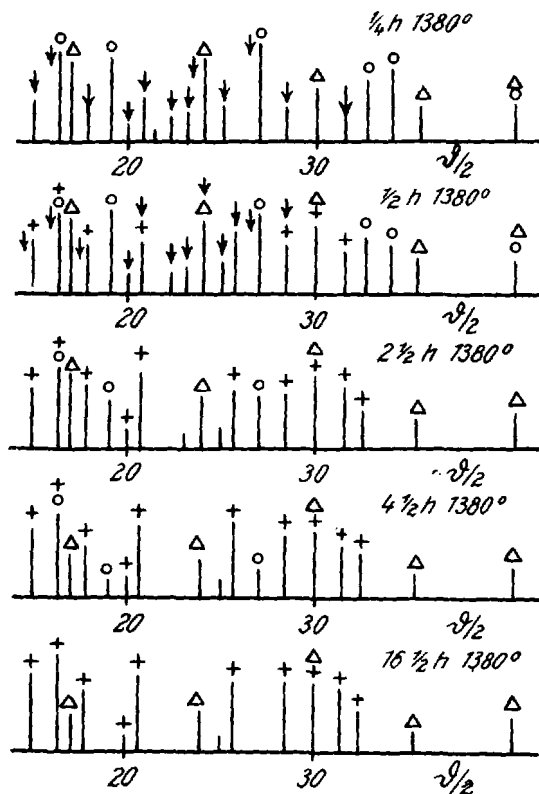


Abb. 1. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 5 \text{ Mol } 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 1 \text{ Mol } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

gegriffen, nämlich die zwischen $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ in einem solchen Mischungsverhältnis, daß 5 Mol $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 1 \text{ Mol } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (= rd. 81% $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 19\%$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) entsteht. Erhitzt man dieses auf 1380° , so bildet sich, wie man an dem Röntgenogramm (Abb. 1) erkennt, zuerst sehr schnell $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (in der Abb. sind die Linien des $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit Δ , die von freiem CaO mit O , die von $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit $+$, und die von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit $+$ bezeichnet). Während nun die Reaktion zum $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ sehr langsam vor sich geht, nimmt die Intensität der Linien von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ stetig ab. Das erkennt man besonders an den Linien 17,0 und 24,0.

Es ergibt sich also daraus, daß $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ tatsächlich $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ unter Mischkristallbildung in sein Kristallgitter aufnehmen kann, und es erhebt sich nun die Frage nach der Menge dieser Aufnahme. Dazu wurden wiederum verschiedene Gemische von $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, CaCO_3 und Al_2O_3 oder von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ auf 1400° erhitzt, von den Erhitzungsprodukten Debyeogramme angefertigt, diese durchphotometriert und mit Gemengen aus $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ verglichen. Da es sich um Vergleichsaufnahmen handelt, bei denen die Intensitäten der Röntgenlinien festgelegt werden mußten, war es natürlich notwendig, unter völlig gleichen Bedingungen zu arbeiten.

⁸⁾ W. Jander u. J. Wuhrer, Zement 27, 73, 86 [1938].

In der ersten Reihe erhitzen wir $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ in solchen Mischungen, daß ein Silicat mit 7,7%, 8,8%, 11,6% und 12,8% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ entstehen mußte. Die Temperatur betrug 1400° , die Erhitzungszeit 24 h⁹⁾. Die Photometerkurven, und zwar der besseren Übersicht halber nur der Teil, an der die $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Linie $d/2 = 24,0$ auftritt¹⁰⁾, sind in Abb. 2 aufgetragen. Daneben finden sich die entsprechenden Kurven der mechanischen Gemenge von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit 2, 3, 6, 7,7, 10,5 und 12,8% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, wobei der Anteil, der den Aluminatlinien zukommt, schwarz ausgefüllt ist. Man erkennt deutlich, daß die Erhitzungsprodukte weniger freies $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ enthalten. Und die quantitative Ausmessung ergibt einwandfrei, daß stets 6–7% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in das $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ eingewandert sein müssen.

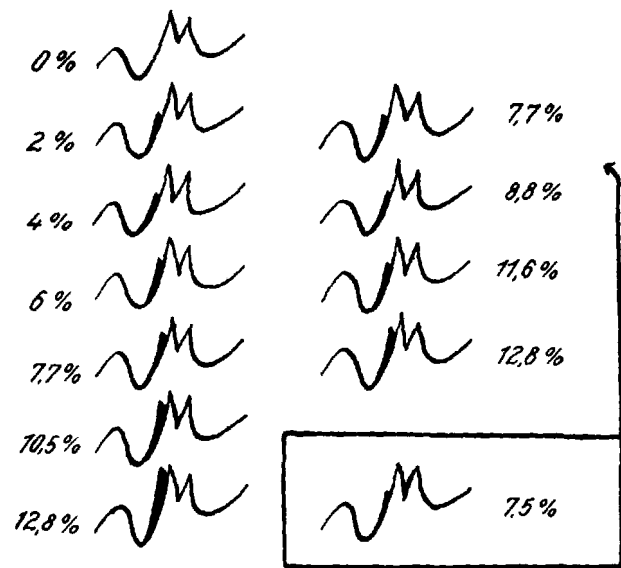


Abb. 2.

Photometerkurven der Röntgenlinie 24,0. Links: Testsubstanzen. Rechts: Erhitzungsprodukte aus $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Eingeraht: Erhitzungsprodukt aus $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Man könnte nun noch einen Einwand gegen diese Art der Bestimmung der Grenze der Mischbarkeit erheben. Bei der Reaktion zwischen CaCO_3 , $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und Al_2O_3 entsteht ja bekanntlich $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ zuerst und dann erst langsam $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Das Aluminat kann dabei vom Silicat umschlossen werden, wodurch eine Schwächung der Aluminatlinien eintreten könnte und daher nur eine Mischkristallbildung vorgetäuscht wird. Um diesem Einwand zu begegnen, erhitzen wir eine Mischung von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit 7,5% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 20 h auf 1350° . In Abb. 2 ist dessen Photometerkurve umrahmt aufgezeichnet. Daraus geht hervor, daß etwa 5,5% Aluminat in das Silicat eingewandert sein müssen. Wenn man berücksichtigt, daß hier einmal bei etwas tieferer Temperatur gearbeitet wurde, und daß andererseits die Mischkristallbildung wesentlich langsamer verläuft als bei einer Reaktion, bei der das Tricalciumsilicat erst entsteht, so stimmt dieses Ergebnis mit dem vorhergehenden sehr gut überein.

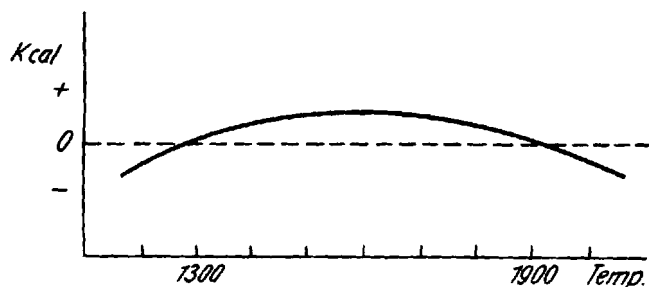
Der Mischkristall ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenso instabil wie das reine Tricalciumsilicat selbst. Wie eine ganze Reihe von Forschern¹¹⁾ feststellte, hat dieses ein beschränktes Zustandsfeld. Unterhalb 1300° und ober-

⁹⁾ Näheres Zement 27, 377 [1938].

¹⁰⁾ Die anderen Teile der Photometerkurve, an denen charakteristische Linien des $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ auftreten, ergaben das gleiche Bild (z. B. bei $d/2 = 17,0$ u. $30,0$). Die $d/2$ -Werte beziehen sich auf $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

¹¹⁾ S. z. B. E. T. Carlson, Bur. Standards J. Res. 7, 893 [1931]; Guttman u. Gille, Zement 22, 383, 402 [1933]; Lea u. Parker, Proc. Roy. Soc. London 234, 12 [1934]; ref. Zement 25, 198 [1936].

halb 1900° zerfällt es in $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und CaO . Da bei Reaktionen, an denen sich nur feste Phasen beteiligen, die Umsetzung nur nach der Seite verlaufen kann, nach der sie exotherm ist, ist die Bildungswärme des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ aus $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO}$ nur zwischen 1300° und 1900° exotherm, unterhalb und oberhalb dieses Temperaturbereiches dagegen endotherm, und bei diesen Temperaturen gerade Null. Sie muß also so verlaufen, wie es Abb. 3 andeutet¹²⁾.

Abb. 3. Bildungswärme des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ aus $\text{CaO} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Bei Zimmertemperatur müssen sich also die Ionen des Kristalls in einem Zwangszustand oder, wie man sich jetzt zumeist ausdrückt, in einem aktiven Zustand befinden, da der energieärmere das Gemisch von CaO -, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen ist. Damit kommen wir zu der zweiten Fragestellung: Welche energiereichen aktiven Zustände können beim Alit noch auftreten? Denkbar sind folgende:

1. Amorphe Gebilde.
2. Kolloide Dimensionen der Kristalle.
3. Gitterdehnungen oder -verengungen, d. h. der Abstand der Gitterbausteine ist ein wenig größer oder kleiner als im normalen Kristall.
4. Schlechter Ordnungszustand des Gitters. Es sind einzelne Gitterplätze noch gar nicht besetzt oder die einzelnen Atome befinden sich nicht auf den ihnen zukommenden Plätzen, sondern sind unregelmäßig über oder unter den Netzebenen verteilt.
5. Löcher oder Risse atomarer Größe im Kristall.

Einen Teil dieser aktiven Zustände können wir durch genaue Röntgenanalyse erfassen, so kolloide Dimensionen durch das Auftreten von verbreiterten Linien oder Gitterdehnungen durch Verschiebungen der Röntgenlinien. Der schlechte Ordnungszustand macht sich dadurch bemerkbar, daß man ein Röntgendiagramm erhält, bei dem der Intensitätsabfall der Linien vom kleinen zum großen Glanzwinkel stärker ist als beim normalen Kristall. Der energiereichere Zustand verhält sich röntgenographisch so wie ein normaler Kristall bei höheren Temperaturen, wo durch die größeren Schwingungen der Gitterbausteine um ihre Ruhelage der gleiche Effekt hervorgerufen wird¹³⁾.

Dagegen können wir Löcher und Risse atomarer Größe röntgenographisch nicht erfassen.

Für das Tricalciumsilicat kommen amorphe Gebilde oder kolloide Dimensionen nur in den ersten Anfängen der Bildung aus CaO und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in Frage, da ja in den Dünnschliffen von Zementklinkern der Alit gut erkennbar ist. In den fertigen Kristallen hat man daher nur noch die anderen energiereicheren Zustände zu erwarten. Um diesem Problem näherzukommen, erhitzen wir CaCO_3 und

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in verschiedenem Mischungsverhältnis verschiedene Zeiten auf Temperaturen oberhalb 1380° und machten von den einzelnen Produkten Röntgenaufnahmen¹⁴⁾. Um sehr geringe Linienverschiebungen exakt messen zu können, wurde das absolute Verfahren von *Straumanis* u. *Jevins*¹⁵⁾ gewählt. Im Mischungsverhältnis 1 : 1 erkannten wir dabei folgendes: Nach $\frac{1}{2}$ h auf 1380° ist alles $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ übergegangen. Die Trisilicat-kriställchen sind aber noch äußerst klein, erkennbar an einer geringen Linienverbreiterung, und das Gitter ist ein wenig gedehnt. Das letztere ist daraus zu ersehen, daß die Röntgenlinie ein wenig zu kleineren Glanzwinkeln verschoben ist. Zur Erläuterung sind in Tabelle 2 die stärksten Linien des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und der Erhitzungsprodukte aufgetragen, wobei unter d/2 die Glanzwinkel unter Benutzung von CuK_α -Strahlung und unter I die Intensitäten (s. st = sehr stark, st = stark, m = mittel) stehen. Beim Erhitzen auf 1500° während $3\frac{1}{2}$ h verschwindet die Gitterdehnung. Diese Gitterdehnung kann man stabilisieren, wenn man weniger CaCO_3 dem $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ beimischt, als der Formel $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ entspricht. Das erkennt man aus den unteren Zahlen der Tabelle, wo die Röntgenlinien des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ aus einem Erhitzungsprodukt aufgezeichnet sind, das aus 1 Mol $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und 0,5 Mol CaCO_3 genommen wurde, das also nach Beendigung der Reaktion aus einem molaren Gemenge von $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bestehen mußte¹⁶⁾. Man sieht, daß auch nach $5\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 1500° die Glanzwinkel ein wenig kleiner bleiben, als dem reinen $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ entspricht. Die Gitterdehnung kommt also dadurch zustande, daß in dem Gitter des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ sich weniger CaO befindet, als der Formel des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ entspricht.

Tabelle 2.

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	d/2	15,10	16,50	17,50	21,00	26,30	28,50	31,60
1 : 1	I	m	s.st	st	st	st	m	st
30 min	d/2	14,90	16,40	17,40	20,90	26,10	28,40	31,40
1 : 1	I	m	s.st	m.st	st	st	m	st
$3\frac{1}{2}$ h	d/2	15,10	16,50	17,50	21,00	26,30	28,50	31,50
	I	m	s.st	st	st	st	m	st
1 : 0,5	d/2	14,90	16,40	17,40	20,80	26,00	28,40	31,40
30 min	I	m	s.st	m	st	m	m	m
1 : 0,5	d/2	14,90	16,40	17,40	20,80	26,00	28,40	31,40
$5\frac{1}{2}$ h	I	m	s.st	m	st	m.st	m	m

Dieser Zwischenzustand kann sich auch in technischem Zementklinker ausbilden. Als Beweis mögen Röntgenaufnahmen dienen, die von einer Zementreihe des Werkes Mainz-Weisenau stammen. Das dabei angegebene Literaturgewicht ist ein Maß für die Dauer und Höhe des Brandes. Der Zement mit dem geringsten und mittleren Literaturgewicht zeigt die Gitterdehnung, der mit dem größten Literaturgewicht dagegen nicht mehr. Es muß aber betont werden, daß bei einer anderen Zementreihe die Gitterdehnung nicht gefunden werden konnte.

Tabelle 3.

Litergewicht 1,15 d/2	Litergewicht 1,34 I	Litergewicht 1,60 d/2	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ I
14,85	s.m	14,95	s.m
16,35	st	16,45	st
17,35	m	17,40	m
20,85	m	20,85	m
26,15	m	26,25	m
28,50	s.m	28,60	s.m
31,45	m.st	31,50	m.st
		15,05	s.m
		16,50	st
		17,50	st
		21,00	m
		26,30	st
		28,60	s.m
		31,60	st

Da in einem technischen Zementklinker das Molverhältnis meist nicht völlig dem des Tricalciumsilicates entspricht, sondern ein wenig kleiner ist, dürfte dieser auf-

¹²⁾ Siehe *Elener v. Gronow*, Zement 25, 61 [1936], der die Bildungswärme bei 1300° zu 0,13 kcal/Mol berechnet. Aus thermodynamischen Gründen muß sie bei dieser Temperatur 0 sein, wenn die Zerfallstemperatur 1300° richtig ermittelt ist.

¹³⁾ Siehe dazu *R. Fricke*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 291 [1938].

¹⁴⁾ Näheres siehe *W. Jander* u. *J. Wührer*, Zement 27, 73, 86 [1938].

¹⁵⁾ *M. Straumanis* u. *A. Jevins*, Z. Physik 98, 461 [1936].

¹⁶⁾ In der Tabelle sind der besseren Übersicht halber die Linien des $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ fortgelassen.

gefundenen Zustand öfter in ihm vorkommen. Aber es muß betont werden, daß die Erscheinung des Überbrennens des Klinkers damit allein nicht erklärt werden kann. Diese beruht einmal darauf, daß die Alitkristalle zu groß werden, aber mit größter Wahrscheinlichkeit auch darauf, daß die Kristalle idealer werden. Löcher und Risse atomarer Dimensionen heilen immer mehr und mehr aus¹⁷⁾. Damit wird seine innere und äußere Oberfläche kleiner. Und es ist leicht einzusehen, daß dann die Reaktion des Silikat-korns mit dem Wasser und die darauffolgende Erhärtung schlechter sein muß. Ebenso wird das entstehende Gel etwas anders ausfallen. Seine Durchlässigkeit und damit die weitere Reaktion der inneren Teile des Kornes mit Wasser muß sich etwas verändern, wodurch wieder die Festigkeits-eigenschaften anders werden.

Auch die Tatsache, daß beim Abschrecken des Klinkers bessere Eigenschaften auftreten als bei normaler Abkühlung, läßt sich auf diese Weise leicht erklären. Während

¹⁷⁾ Siehe dazu W. Jander u. K. Weitendorf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 435 [1935], sowie G. Hüttig, diese Ztschr. 49, 882 [1936].

Über das chemische Verhalten von Bleicherden*)

Zur Chemie des Tones, IV. Mitteilung

Von Dr. H. CARLSOHN Chemisches Institut der Universität Leipzig

Eingeg. 12. August 1938

In einer Reihe von Arbeiten, haben wir¹⁾ über das Verhalten der künstlich aktivierten sowie der natürlichen Bleicherden berichtet und zwei Farbreaktionen, die Sudanrotreaktion und die Benz-anthronreaktion angegeben. Diese Reaktionen gestatten, saure Tonsubstanzen in einfacher Weise nachzuweisen. Da unter den sauren Tonsubstanzen an erster Stelle die künstlich aktivierten Bleicherden wie Tonsil Frankonit und Clarit stehen, hatten wir diesen unsere besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und da ihr Verhalten gegenüber ätherischen Ölen besonders eigenartig ist, hatten wir²⁾ ausführlich das Verhalten zu diesen untersucht, woraus folgte, daß die chemische Umwandlung von verschiedenen leicht veränderlichen Bestandteilen ätherischer Öle an solchen Bleicherden außerordentlich vielseitig ist und durch gewisse Vorbehandlungen, denen derartige Tonsubstanzen unterworfen werden, beeinflußt, z. T. sogar gänzlich verhindert wird. Im Gegensatz hierzu erwies sich natürliche Bleicherde Floridin XXF nicht so stark aktiv, sondern zeigte z. B. gegenüber Limonen und Pinen unterschiedliches Verhalten: Limonen wird an vakuumentwässerter Floridin-Bleicherde weniger stark verändert als Pinen. An künstlich aktivierter Bleicherde dagegen werden beide Kohlenwasserstoffe stark verändert. Diejenigen Bleicherden, welche unter den angegebenen Arbeitsbedingungen nicht katalytisch wirken, sondern nur reine Adsorption zeigen, ließen sich erfolgreich zu einer Adsorptionstrennung von Gemischen von Verbindungen, im besonderen von ätherischen Ölen verwenden.

Wie bereits erwähnt und auch in der Praxis bekannt ist, kann das chemische Verhalten der Bleicherden, insbesondere der künstlich aktivierten, ihr Entfärbungsvermögen, ihre Bleichwirkung und anderes mehr durch natürliche (z. B. Lagern an feuchter Luft) oder künstlich durchgeführte Vorbehandlung beeinflußt werden. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, die Ursachen für dieses eigenartige chemische Verhalten, welches für die Praxis von erheblicher Bedeutung ist, aufzuklären. Um das besondere Verhalten dieser chemisch aktivierten Erden noch weiter zu charakterisieren, sind außerdem natürliche Bleicherden (Floridin und Carlonit) sowie eine Reihe anderer Tonsubstanzen zur Untersuchung herangezogen worden.

*) Vorgetragen in der Fachgruppe Baustoff- u. Silicat-chemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth, am 10. Juni 1938.

¹⁾ Carlsohn u. Müller, Zur Chemie des Tones, I. Mitt., Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 858 [1938]; II. Mitt., ebenda 71, 863 [1938]; III. Mitt., diese Ztschr. 51, 466 [1938].

²⁾ Siehe Anm. 1 und Müller, Dissertation, Leipzig 1938.

beim langsamen Abkühlen die Kristalle Zeit haben, sich in normaler Weise zusammenzuziehen, treten beim Abschrecken Spannungen, damit kleine Risse und Löcher auf. Das Abschrecken macht also die Zementkristalle aktiver und reaktionsfähiger.

Die Forschungen haben also ergeben, daß mehrere aktive Zustände für den Alit des Zementklinkers von Wichtigkeit sind:

1. Während des Entstehens Auftreten von Gebilden kol-loider Größe und als Zwischenzustand ein Kristall, der etwas weniger CaO enthält, als der Formel des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ entspricht.
2. Mischkristall des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, der bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist. Die Grenze der Mischbarkeit beträgt etwa 6—7% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 1400°.
3. Auftreten von Löchern und Rissen atomarer und kol-loider Dimensionen, die eine größere Reaktionsfähigkeit mit dem Wasser hervorrufen. [A. 65.]

1. Chemische Vorbehandlung der Tonsubstanzen.

Die Tonsubstanzen wurden mit verschiedenen Lösungen entweder am Rückflußkühler gekocht oder in einer Schüttelapparatur bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, nach bestimmten Zeiten abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid bei 1 mm Hg-Druck getrocknet. Zur Verwendung kamen: 2n-Lösungen von: KCl, NH_4Cl , MgCl_2 und CaCl_2 , 10%ige Lösungen von: Sulfosalicylsäure, Kaliumbiphosphat, ferner Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure verschiedener Konzentration.

2. Ermittlung der Wasseraufnahme der im Vakuum getrockneten Tonsubstanzen.

Die so vorbehandelten Tonsubstanzen wurden in einem geräumigen Glasbehälter (etwa $40 \times 40 \times 70$ cm), in welchem ein registrierendes Lambrecht-Hygrometer Zeit, Temperatur und Luftfeuchtigkeit aufzeichnete, bewässert. Die Substanzen (je etwa 2—5 g) wurden bei einer Durchschnittstemperatur von 15—17° und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70% bis zur Gewichtskonstanz in diesem Raum aufbewahrt. Hierfür waren in einigen Fällen 8—10 Tage notwendig, meist wurde Konstanz in kürzerer Zeit erreicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Wasseraufnahme von chemisch aktivierten Bleicherden.

Vorbehandlung: Kochen unter Rückfluß, $\frac{1}{2}$ h mit	Tonsil AC %	Clarit Standard %	Frankonit KI, %
—	13	13,1	15,4
NH_4Cl , 2n	22,2	21,7	24
KCl, 2n	23,3	21	22
CaCl_2 , 2n	27,8	28,9	29,3
MgCl_2 , 2n	28,8	26,9	27,5
Sulfosalicylsäure, 10%ig	29,1	29,2	27,8
Phosphorsäure, 20%ig	29,8	31,9	29,2
Kaliumbiphosphat, 10%ig	15,5	15,2	16,5

Die Ergebnisse zeigen, daß die im Vakuum entwässerten, künstlich aktivierten Bleicherden nahezu die gleiche Wassermenge aufzunehmen vermögen. Von besonderer Bedeutung dürfte sein, daß die 3 Bleicherden bei ein und derselben Vorbehandlung ebenfalls eine nahezu gleiche Wassermenge aufnehmen. Unter Berücksichtigung der Anwesenheit von ge-