

## Neuere Ergebnisse der Erforschung der Zemente\*)

Von Prof. Dr. W. EITEL

KWI für Silikatforschung, Berlin-Dahlem

Gegenüber der Fülle und der Verschiedenartigkeit der aus der Praxis des Bauwesens zu erfüllenden Anforderungen an den neuzeitlichen Zement war es naturgemäß die Pflicht der physikalisch-chemischen Forschung, bei der Entwicklung der bestgeeigneten Bindemittel jeweils mitzuwirken und vor allem die Erfahrungen bei den Untersuchungen einzusetzen, welche über die hydraulischen Bindemittel bereits vorliegen.

So steht von vornherein fest, daß im Hochbauwesen höchste Festigkeiten angestrebt werden müssen; für den Straßenbau muß bei großer Biegezugfestigkeit des Betons hohe Beständigkeit der Decken gegen klimatische Einflüsse und weitgehende Sicherheit gegen Rißbildung verlangt werden; im neuzeitlichen Wasserbauwesen, vor allem bei Errichtung der gewaltigen Talsperremauern, wünscht man einen Beton, dessen Beständigkeit gegen korrodierende Wässer außer Zweifel steht und dessen Bindemittel beim Anmachen und Erhärten nicht zu viel Hydratationswärme entwickelt, damit nicht bei dem sehr langsamen Abkühlen von innen nach außen durch die entstehenden Kontraktionsspannungen Risse entstehen, welche den Bestand des Bauwerks gefährden können.

Mit großem Erfolg konnte vor allem durch enge Zusammenarbeit der führenden wissenschaftlichen Laboratorien der Zementindustrie mit den Forschungsinstituten zunächst die Aufgabe des Baues der Reichsautobahnen gefördert werden. Im Rahmen der Forschungsgesellschaft für das Straßenwesen leistete eine Arbeitsgruppe für Betonstraßen auf dem Gebiet der Zemententwicklung eine umfangreiche Arbeit, die in zahlreichen Veröffentlichungen vorliegt<sup>1)</sup>. Auch im Wasserbauwesen ist besonders durch die Arbeit einer Unterkommission für Spezialzemente im Rahmen der Internationalen Talsperren-Kommission Erfreuliches bezüglich einer fortschrittlichen Entwicklung der Zemente für diesen Zweck erreicht worden.

Bei allen diesen Arbeiten trat aber stets klar in Erscheinung, wie ein wirklich endgültiger Erfolg nur bei zweckmäßiger Kombination der grundlegenden Erkenntnisse über die Konstitution der Zemente erzielt werden kann, wenn diese nach physikalischen, chemischen und mineralogischen Methoden gesichert sind.

### Die mineralogische Konstitution des Portlandzement-Klinkers.

Im Mittelpunkt des Interesses der Zementforschung steht auch heute noch die Frage nach dem Aufbau der Träger der hydraulischen Eigenschaften, nämlich der Portlandzement-Klinker. Es ist wohl jedem Chemiker geläufig, daß ein Portlandzement im neuzeitlichen Sinne nur dann mit genau bekannten und stets regelbar reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden kann, wenn nach chemischen Grundregeln ein Rohmehl gleichbleibender Art aus Kalkstein und Ton (Mergel) gewonnen wird, das beim Brennen im Dreh- oder Schachtofen einen gargebrannten, dichten, kristallinen und gesinterten Klinker ergibt. Wie dieser Klinker nunmehr zusammengesetzt ist, ließ sich vor allem durch planmäßige Anwendung mineralogisch-petrographischer Methoden näher bestimmen. Der Klinker wurde in der gleichen Weise, wie Gesteine im Dünnschliff bestimmt werden, im Polarisationsmikroskop auf die ihn zusammensetzenden „Mineralien“ untersucht. Es ergaben sich mit großer Sicherheit vor allem die folgenden

Komponenten, die optisch nach ihren Licht- und Doppelbrechungseigenschaften, Achsenwinkel usw. diagnostisch genau gekennzeichnet sind<sup>2)</sup>:

Als eigentlicher Träger der Erhärtung des Zementes das Tricalciumsilicat  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (im folgenden durch das abkürzende Symbol  $\text{C}_3\text{S}$  wiedergegeben); daneben das gleichfalls an der Erhärtung teilnehmende, aber träger reagierende Dicalciumsilicat  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ), das in drei mineralogisch individuellen Modifikationen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  existiert. Ferner als wichtigstes basisches Kalkaluminat das Tricalciumaluminat  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ), das vor allem als Anreger der Erhärtung der Zemente beim Anmachen mit Wasser zu gelten hat; weiterhin das Aluminat  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_5\text{A}_3$ ), das nach neueren Untersuchungen allerdings die kompliziertere Formel  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) besitzt; endlich das interessante Tetracalciumaluminatferrit  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), das vor allem mildernd auf die stürmische Hydratation von  $\text{C}_3\text{A}$  einwirkt und insbes. bei denjenigen Zementen gerne gesehen ist, welche bei durchaus normaler Festigkeit ein gutes gleichmäßiges Erhärtungsvermögen bei gemäßigter Hydratationswärme zeigen sollen.

Bei einer mineralogisch so verwickelten Zusammensetzung des Klinkers ist es verständlich, daß es Jahrzehnte angestrengter Forschungstätigkeit bedurfte, bis man wirklich in allen Einzelheiten die Art ihrer Entstehung und ihres Verbandes hat ergründen können; dieses Ziel mußte aber unter allen Umständen erreicht werden, wollte man planmäßig die Eigenschaften eines Zementes beeinflussen. So setzte nach einer ersten orientierenden petrographischen Durchforschung der Klinkermineralien die Arbeit ein, auf Grund der in der Lehre von den heterogenen Phasengleichgewichten geltenden Richtlinien die Untersuchung der physikalisch-chemischen Vorgänge beim Brennen und Sintern der Klinker durchzuführen.

Der Vorgang beim Brennen beruht vor allem auf einer Reihe von Reaktionen, welche im Rohmehl aus Kalkstein und Ton schon im festen Zustand einsetzen und in der Sinterung bei der Garbrandtemperatur zu Ende gehen. Sie beginnen also mit der Entwässerung des Tones unter Bildung der sog. Metakaolinphase, schreiten dann weiter fort unter Entsäuerung des Calciumcarbonats zu  $\text{CaO}$ , verlaufen alsdann unter mannigfaltigsten Umsetzungen von  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus den Zerfallsprodukten bis zur Bildung „polyeutektischer“ Schmelzen, die zuletzt an den Reaktionen Anteil nehmen und beim Abkühlen des fertigen Klinkers wieder erstarren. Ein vollständiges Schmelzen tritt dabei nicht ein; darin unterscheidet sich also der Vorgang der Klinkergewinnung grundlegend z. B. von den Erscheinungen bei Entstehung des Glases oder von Hochofen- oder anderen metallurgischen Schlacken.

Für die phasentheoretische Untersuchung bedeutet dies allerdings eine erhebliche Erschwerung; ist es doch nur nach Erreichen bestimmter Gleichgewichte in sich homogener Schmelzen mit den aus ihnen beim Abkühlen kristallisierenden Mineralien möglich, ein genaues Schmelzdiagramm auszuarbeiten, an Hand dessen z. B. der Metallhüttenmann aus geschmolzenen Legierungen mit Sicherheit entnehmen kann, welche Kristallarten und in welcher Menge diese sich bei bestimmten Temperaturen ausscheiden. Dem Zementforscher ist die entsprechende Aufgabe viel schwerer gemacht, denn die Klinker sind meist weit von den idealen Verhältnissen der Gleichgewichte entfernt. Dennoch muß zu einer grundlegenden Betrachtung das ideale Zustandsdiagramm für die Gleichgewichte in Gemengen ermittelt werden, welche der Zusammensetzung der Portlandzemente entsprechen.

\*) Nach einem Vortrag vor der Mährischen Bezirksgruppe des VDCh in Brünn am 23. Januar 1941.

<sup>1)</sup> Es sei hier nur kurz auf folgende Bände der „Forschungsarbeiten aus dem Straßenwesen“ (Verlag Volk und Reich, Berlin) hingewiesen, welche insbes. auch zementchemische Untersuchungen behandeln:

Bd. 15. H. J. Harkort, Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern, insbesondere von Portlandzementen (1939).

Bd. 21. H. E. Schwiete u. L. Tschetschneit, Die Verarbeitbarkeit von Zementen (System Zement-Wasser) (1939).

Bd. 23. K. Eberle, Über die Verwendung von Weichbeton beim Straßenbau (1940).

Bd. 27. O. Graf, Die Auswahl der Straßenbauzemente und die Entwicklung der Zementprüfung von 1934–1939 (1940).

Ferner zahlreiche Spezialarbeiten in den Zeitschriften „Zement“, „Die Straße“, „Die Betonstraße“ usw.

<sup>2)</sup> Vgl. H. E. Schwiete, Tonind.-Ztg. **61**, 300, 328, 341, 353 [1937], zusammenfassende Darstellung.

## Die Schmelzgleichgewichte der grundlegenden Systeme.

Diese Aufgabe ist wiederum nach jahrelanger Arbeit und unter Einsatz großer Forschungsmittel gelöst worden, u. zw. von den amerikanischen Forschern *Shepherd* u. *Rankin*<sup>3)</sup>, welche in umfassender Untersuchung des Systems  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  auf der Seite der kalkreichen Gemenge das im Ausschnitt

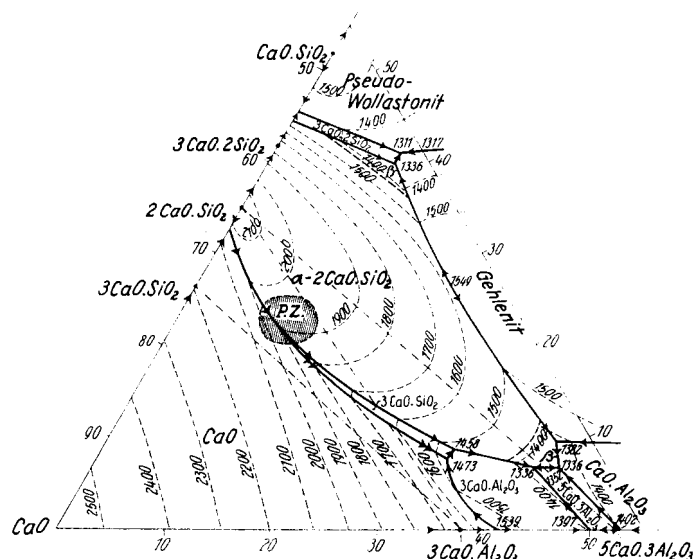


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm des Systems  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (nach *Rankin*) mit Angabe des Feldes der Zusammensetzung der Portlandzemente (schraffiert).

in Abb. 1 wiedergegebene Zustandsdiagramm erhielten. Es ist ein typisches Diagramm für Schmelzgleichgewichte, und dementsprechend geben in ihm die gestrichelt gezeichneten Kurven als Isothermen Gemenge gleicher Schmelztemperatur — oder umgekehrt der Temperatur erster Kristallausscheidung beim Abkühlen — an; die Pfeile auf den Grenzkurven der Zustandsfelder der verschiedenen Kristallarten bezeichnen demnach fallende Temperaturen. Das schraffiert eingetragene Feld umreißt das Gebiet der Zusammensetzung normaler Portlandzemente; man kann nunmehr dem Diagramm entnehmen, daß ein vollständiges Schmelzen solcher Zemente erst bei sehr hohen Temperaturen (weit über  $1800^\circ$ ) zu erwarten ist. Theoretisch lehrt das Diagramm, daß eine Zementschmelze mit fallender Temperatur als erste Kristallart freien Kalk abscheiden müßte, und daß dieser alsdann unter teilweiser Wiederaufzehrung mit der Schmelze sich zu  $\text{C}_3\text{S}$  umsetzte, dieses sich alsdann weiter ausschiede,  $\text{C}_2\text{S}$  sich dazu gesellte, dann  $\text{C}_3\text{S}$  mit der Schmelze unter Umsetzung zu  $\text{C}_2\text{S}$  und  $\text{C}_3\text{A}$  reagierte, ganz zuletzt bei  $1335^\circ$  ein Eutektikum aus viel  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  und  $\text{C}_5\text{A}_3$  erstarrte. Im Gleichgewicht einer solchen Schmelzverfestigung könnte also  $\text{C}_3\text{S}$  überhaupt nicht erhalten bleiben, das Produkt wäre technisch wenig wertvoll.

Der Zementforscher muß nun unter voller Berücksichtigung der Anforderungen der exakten Phasentheorie nach dem Diagramm beurteilen können, daß und wie weit Ungleichgewichte diese verschiedenen Reaktionen entscheidend verändern können. So wird eine Resorption in dem angegebenen Sinne niemals bei praktischen Brennverhältnissen quantitativ zu Ende gehen, es werden vielmehr Relikte der verschwindenden Kristallarten nach dem Abkühlen erhalten bleiben, freier Kalk und  $\text{C}_3\text{S}$  werden so im Klinker sich finden können. Es bedarf also der besonderen Kunst des Betriebstechnikers, den Brennprozeß so zu leiten, daß möglichst wenig freier Kalk verbleibt, der die Raumbeständigkeit des Zementes in Frage stellen würde, andererseits recht viel  $\text{C}_3\text{S}$  kristallisiert, das für die Festigkeitseigenschaften ausschlaggebend wirkt. Zudem darf niemals außer acht gelassen werden, daß das Diagramm gewissermaßen umgekehrt wie oben geschildert gelesen werden muß, d. h. es muß der Vorgang beim Garbrennen mit steigender Temperatur verlaufen. So bildet sich zuerst das niedrigst schmelzende Eutektikum der basischen Kalkaluminat und von  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , dann erst können sich in der Schmelze die Kristallisationen von  $\text{C}_3\text{A}$  und  $\text{C}_2\text{S}$  entwickeln, und bei höchster Garbrandtemperatur endlich auch  $\text{C}_3\text{S}$ , während die Sinterung

keinesfalls bis zur Zersetzung von  $\text{C}_3\text{S}$  unter  $\text{CaO}$ -Abscheidung getrieben werden darf. Die im Kühler der Zementdrehöfen schnell sich abspielende umgekehrte Reaktionsfolge verläuft durch Ungleichgewichte stets nur unter mangelhafter Resorption; dabei erstarrt die Restschmelze zu einer so dichten Grundmasse, daß sie auch mit den besten mikroskopischen Methoden, z. B. im auffallenden Licht nach Art eines metallographischen Anschliffs betrachtet, nicht mehr aufgelöst werden kann und demzufolge kurz als unterkühltes „Glas“ bezeichnet wird<sup>4)</sup>.

Schon dieser kurze Hinweis auf die grundlegende Bedeutung des *Rankin*schen Zustandsdiagramms für die richtige Erkenntnis der Konstitution der Klinker und das Wesen der Ungleichgewichte beim Brennen gibt einen Einblick, welcher eine Sachkenntnis dazu gehört, einen Zement mit durchaus gleichartigen und zuverlässigen Eigenschaften herzustellen. Selbst mit den heute weitentwickelten Öfen der Zementindustrie verbleibt die Gewährleistung der Qualität einer bestimmten Marke eine beachtenswerte technische Leistung. Vor allem die Herstellung weißer Zemente, für welche das *Rankin*sche Diagramm am unmittelbarsten Anwendung findet, ist schon mit Rücksicht auf die in ihm angegebenen hohen Reaktionstemperaturen ausgesprochen schwierig. In der überwiegenden Zahl der industriell hergestellten Zemente kommt freilich dem Techniker wesentlich zu Hilfe, daß die schon im Rohmehl naturgegebenen mineralisatorisch wirkenden Beigengenteile der Rohstoffe den Brennvorgang zu fördern vermögen. So ist in erster Linie der geringe Eisenoxyd-gehalt der meisten natürlichen Tone und Mergel Anlaß zu einer wesentlichen Erniedrigung der Gleichgewichtstemperaturen.

Es mußte nun im einzelnen untersucht werden, ob das Gleichgewichtsdiagramm unter Einbeziehung des Eisenoxyds sich grundsätzlich von dem von *Rankin* unterscheidet. Die vollständige Untersuchung des Vierstoffsystems  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  bedeutet eine riesige Aufgabe, deren Erfüllung nur zu einem kleinen, allerdings für die vorliegenden Probleme wesentlichen Teil hat erbracht werden können. So haben *Lea* u. *Parker*<sup>5)</sup> eine phasentheoretische Darstellung über das Teilsystem  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_5\text{A}_3-\text{C}_4\text{AF}$  gegeben, welche in den

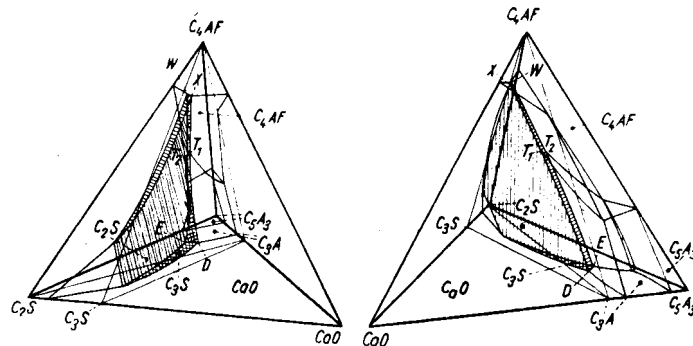


Abb. 2 u. 3. Das Vierstoffsystem  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_5\text{A}_3-\text{C}_4\text{AF}$  (nach *Lea* u. *Parker*); das primäre  $\text{C}_3\text{S}$ -Phasenvolumen ist schraffiert.

perspektivisch gezeichneten Abb. 2 und 3 zu ersehen ist. Diese räumlich zu verstehenden Darstellungen bedeuten an der  $\text{CaO}$ -Ecke des Tetraeder-Diagramms vor allem den „Kristallisationsraum“ des primären freien Kalks, an welchen entsprechende Räume für  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  und  $\text{C}_3\text{A}$ , und daran für  $\text{C}_5\text{A}_3$  und  $\text{C}_4\text{AF}$  anstoßen. Von besonderem Interesse ist hier naturgemäß wieder das Ausscheidungsgebiet von  $\text{C}_3\text{S}$ , dessen sichelförmiges Kristallisationsfeld entsprechend Abb. 1 auch wieder auf der Seitenfläche  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  des tetraedrischen Diagramms erscheint. Nunmehr aber erstreckt sich der Kristallisationsraum von jenem sichelförmigen Gebiet ins Innere des Tetraeders hinein, bis er auf der Seitenfläche  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$  wiederum mit einem sichelförmigen Felde abschließt. Das Ganze stellt dann einen ungefähr beilförmigen Raum dar; die dem  $\text{CaO}$ -Pol zugewandte „Schneide“ entspricht den sehr hohen Temperaturen des Zerfalls von  $\text{C}_3\text{S}$  in  $\text{C}_2\text{S}$  und  $\text{CaO}$ . Demgegenüber ist nach fallenden Temperaturen das Zustands-

<sup>4)</sup> Über die Frage der Natur dieses Glases s. die ausführlichen Erörterungen bei *W. Eitel*: Physikalische Chemie der Silicate, 2. Aufl. 1941, S. 721f., 730, 733ff.

<sup>5)</sup> Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 234, 1 [1934]; Buildg. Res. Stat. Techn. Pap. 1935, Nr. 16; Cement and Cement Manufact. 8, Nr. 2 [1935].

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 92, 213 [1915], 93, 327 [1915]; Amer. J. Sci. [4] 39, 1 [1915].

diagramm durch zwei invariante Punkte  $T_1$  und  $T_2$  gekennzeichnet, welche einer komplizierten Umsetzung zwischen einer Schmelzphase und vier Kristallarten entsprechen; die eine Gleichgewichtsbeziehung ist von der Art eines Resorptionsvorganges, die andere<sup>6)</sup> vom Typus eines quaternären Eutektikums. Es ist dabei besonders bemerkenswert, daß im Vierstoffsystem  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}_2-\text{C}_4\text{AF}$  eine Bildung von  $\text{C}_3\text{S}$  direkt aus einer polyeutektischen Schmelze möglich ist, die im Rankinschen Diagramm nicht vorkommt. In eisenoxydhaltigen Rohmehlen kann also  $\text{C}_3\text{S}$  aus entsprechend zusammengesetzten Gemengen tatsächlich als solches stabil erhalten werden. Besonders interessant sind auch die relativ niedrigen Gleichgewichtstemperaturen der Punkte  $T_1$  und  $T_2$  bei  $1341^\circ$  und  $1338^\circ$ , und das quaternäre Eutektikum von  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_3\text{A}_2$  und  $\text{C}_2\text{S}$  verfestigt sich bei nur  $1280^\circ$ . Demzufolge ist die stark verflüssigende, viscositätserniedrigende „Flußmittel“-Wirkung von Eisenoxydzusätzen zum Zementrohmehl verständlich, die man sich planmäßig zum Brennen von Spezialzementen zunutze gemacht hat<sup>7)</sup>.

### Die Flußmittelwirkung des Calciumfluorids.

Auf der Suche nach solchen Mineralisatoren der Zementherstellung traf man schon vor längerer Zeit auch auf die besondere Wirkung von Flußspat, der zur Erleichterung des Brennprozesses sich in gleicher Weise oder sogar noch besser eignet als Eisenoxyd und dazu noch den

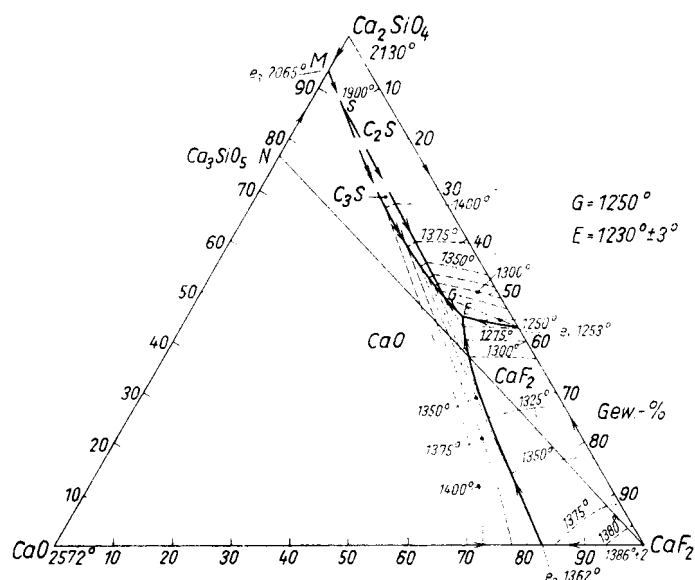


Abb. 4. Zustandsdiagramm des Systems  $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{C}_2\text{S}$ .

Vorteil hat, den Zement nicht so stark zu färben, so daß man leichter zur Herstellung weißen Zementes gelangt. Analog zu den grundlegenden Untersuchungen von Lea u. Parker über die Wirkung des Eisenoxys unternahm Verfasser<sup>8)</sup> eine Untersuchung des Teilsystems  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ , welche in besonders einfacher und übersichtlicher Weise die Schmelzgleichgewichte gemäß Abb. 4 zum Ausdruck bringt. Vor allem ist an diesem Zustandsdiagramm auffallend und kennzeichnend das schmale sichelförmige Kristallisationsfeld für  $\text{C}_3\text{S}$ , welches nun aber zum Unterschied von dem entsprechenden im Rankinschen Diagramm nicht nur mit steigender, sondern auch mit fallender Temperatur in einem „Gabelpunkt“ endet. Dies bedeutet, daß  $\text{C}_3\text{S}$  sowohl nach oben als auch nach unten in seiner Beständigkeit begrenzt ist und in ein Gemenge von freiem Kalk und  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  zerfallen kann<sup>9)</sup>. Dieses eigenartige Verhalten, welches vordem in fluoridfreien Klinkern wegen großer Trägheit der Reaktion nur schwer beobachtet werden konnte, ist bei Anwesenheit von Flußspat in der Schmelze

<sup>6)</sup> Die Frage, ob  $T_2$  endgültig als quaternäres Eutektikum anzusehen ist, wird von Lea u. Parker (l. c. S. 39) eingehend erörtert; sie kann bei den experimentellen Schwierigkeiten noch nicht sicher als gelöst gelten, doch hat sie nur geringe theoretische Bedeutung gegenüber den hier erörterten Problemen.

<sup>7)</sup> H. Albert: Die Herstellung und die technischen Eigenschaften von Ferrari-Zementen. Verlag Chem. Labor. f. Tonind. u. Tonind.-Ztg., Berlin 1937.

<sup>8)</sup> W. Eitel, Zement 27, 455, 469 [1938]; Z. angew. Mineral. 1, 269 [1938]; vgl. E. Jünecke, Zement 21, 377 [1932].

<sup>9)</sup> Diese wichtige Beobachtung wurde zuerst von E. T. Carlson, J. Res. Nat. Bur. Standards 7, 893 [1931], mitgeteilt; die untere Existenzgrenze von  $\text{C}_3\text{S}$  wird von ihm zu  $1300^\circ$  angegeben, die obere liegt nach Rankin (s. Note 3) bei  $1900^\circ$ .

geradezu typisch. Wie Flußspat die Bildung von  $\text{C}_3\text{S}$  durch Umsetzung freien Kalks mit  $\text{C}_2\text{S}$  und Schmelzen fördert, so beschleunigt er auch mit Unterschreitung einer kritischen Temperatur von nur  $1250^\circ$  dessen Zerfall.

Bei Anwendung von Flußspat zur Förderung des Zementbrennens in einem technischen Rohmehl muß sich also der Fabrikant wohl bewußt sein, daß er durch geschickte, möglichst schnelle Leitung des Kühlprozesses jene kritische Temperatur rasch unterschreitet, um zu vermeiden, daß durch Zerfall von  $\text{C}_3\text{S}$  die Qualität des Zementes sich nachteilig verändert. Bei alledem ist der mineralisatorische Effekt des Fluorids auf die Kristallisation von  $\text{C}_3\text{S}$  so offenkundig, daß man mit ihm vortrefflich ausgebildete Einkristalle erhält. So zeigt das Mikrophotogramm Abb. 5 einen Dünnschliff durch eine Schmelze, welche primär ausgeschiedenes, aber dann teilweise resorbiertes  $\text{CaO}$  als eiförmige Relikte im Innern vortrefflich entwickelter Kristalle von  $\text{C}_3\text{S}$  enthält. Diese zeigen einen ausgesprochen hexagonalen Typus und sind meist von stärker doppelbrechenden Säumen von  $\text{C}_2\text{S}$  umgeben, welches sich nach  $\text{C}_3\text{S}$  ausscheidet. Wird die Temperatur von  $1250^\circ$  nur langsam unterschritten, so erscheinen an der Stelle der wohlausgebildeten Kristalle von  $\text{C}_3\text{S}$  meist sehr feinkörnige Gemenge von  $\text{C}_2\text{S}$  und freiem Kalk, und es stellt sich bei solchen Schmelzen die sehr bezeichnende Eigenschaft des Zerrieselns ein, das auf der mit starker Volumenvermehrung verlaufenden Umwandlung von  $\beta$ - in  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  beruht. Abb. 6 zeigt noch ein sehr kennzeichnendes Gefüge einer Schmelze mit primärer Ausscheidung des Dicalciumsilicats.

In gleicher Weise, wie sich die mineralisatorische Wirkung des Flußspats bei  $\text{C}_3\text{S}$  offenbart, lag auch eine Untersuchung der entsprechenden Erscheinungen in Systemen mit  $\text{C}_3\text{A}$  nahe.

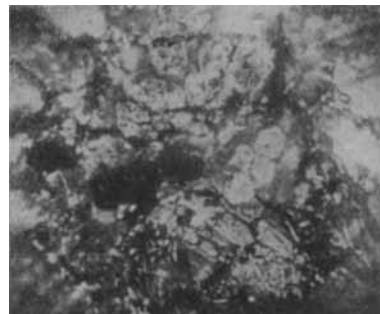


Abb. 5. Dicktafelige Kristalle von  $\text{C}_3\text{S}$ , mit Relikten von primärem  $\text{CaO}$  und Umrandung von  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ; Nic. gekreuzt; Vergr. 36.



Abb. 6. Kristallskelette von  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , in dichter ternär-eutektischer Grundmasse; Nic. gekreuzt; Vergr. 28.

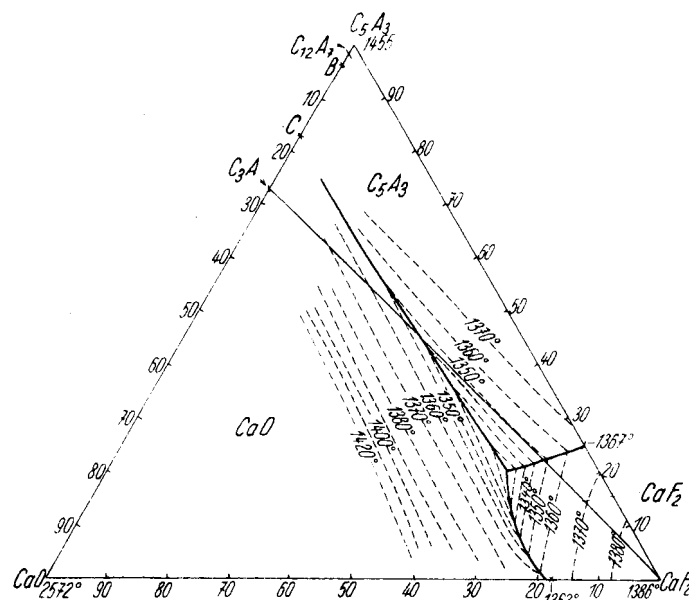


Abb. 7. Zustandsdiagramm des Systems  $\text{CaO}-\text{C}_3\text{A}-\text{CaF}_2$ .

So konnte der Verfasser neuerdings<sup>10)</sup> das System  $\text{CaO}-\text{C}_3\text{A}_2-\text{CaF}_2$  in den typischen Schmelzgleichgewichten bestimmen. Das in Abb. 7 dargestellte Zustandsdiagramm fällt vor allem dadurch auf, daß für  $\text{C}_3\text{A}$  überhaupt kein selbständiges Kristallisationsfeld mehr auftritt, sondern nur ein ternäres Eutektikum mit den Komponenten  $\text{CaO}$ ,  $\text{C}_3\text{A}_2$  und  $\text{CaF}_2$  vorkommt. Diese verblüffende Erscheinung erklärt sich durch die Tatsache, daß  $\text{C}_3\text{A}$  an sich unter allen Umständen instabil ist, an seiner Stelle im stabilen System nur ein Gemenge von  $\text{CaO}$  und  $\text{C}_3\text{A}_2$  auftritt. Diese auch thermodynamisch im Verhalten von

abnormen Bindungszustand im Gitter erblicken; so könnte z. B. an Stelle der bei anderen Verbindungen normalen Koordination eines  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions zu 8  $\text{O}^{2-}$ -Ionen im Gitter des hydraulisch wirksamen  $\text{C}_3\text{S}$  in der Umgebung eine abnorm kleine Koordinationszahl, etwa 6 oder gar 4, treten. Diese sehr einleuchtende Theorie muß allerdings erst an Hand genauer Strukturuntersuchungen an den einzelnen Zementmineralien erhärtet werden, um in allgemeingültiger Weise begründet zu sein.

Tatsächlich verfügen wir zurzeit nur über die genaue Strukturermittlung von  $\text{C}_3\text{A}_2$ , welches typische hydraulische



Abb. 8. Ikositetraedrische Kristalle von  $\text{C}_3\text{A}_2$ , granatähnlich,  $\text{CaF}_2$  dendritisch in der Grundmasse; Vergr. 46.



Abb. 9. Stark verzerrte Skelette von  $\text{C}_3\text{A}_2$  in dichter, wesentlich aus  $\text{CaF}_2$  bestehender Grundmasse; Vergr. 46.

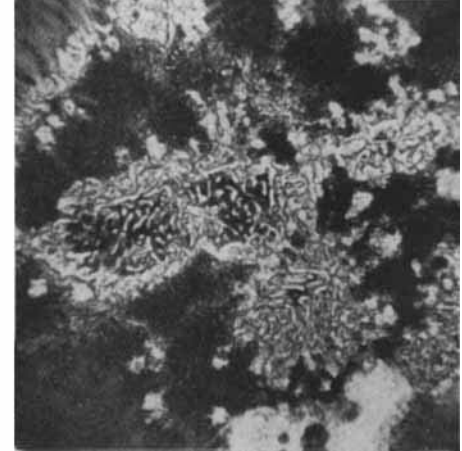


Abb. 10. Charakteristische Zerfallsstruktur von  $\text{C}_3\text{A}$  in myrmekitartigem Gemenge von  $\text{C}_3\text{A}_2$  und  $\text{CaO}$ ; Vergr. 53.

$\text{C}_3\text{A}$  sich zeigende Tatsache kann durch systematische thermische Exposition von Gemengen aus festem  $\text{C}_3\text{A}$  mit  $\text{CaF}_2$  bei verschiedenen Temperaturen nachgeprüft werden; es ergab sich, daß selbst bei nur 1050–1100° die oben besprochene Zerfallsreaktion einsetzt. Der freie Kalk kann dann leicht nach der Emleyschen Glyceratmethode<sup>11)</sup> analytisch bestimmt werden; außerdem ergab die röntgenographische Nachprüfung der Produkte stets einwandfrei den Zerfall in die genannten Kristallarten.

Die Schmelzen des Systems  $\text{CaO}-\text{C}_3\text{A}_2-\text{CaF}_2$  sind mikroskopisch und röntgenographisch ein besonders interessantes und dankbares Objekt, da alle auftretenden Kristallarten (einschließlich  $\text{C}_3\text{A}$ ) sehr kennzeichnende optische Eigenschaften haben und sich ausgezeichnet in ihren Liniendiagrammen identifizieren lassen; alle sind sie regulär kristallisiert. Abb. 8 zeigt ein Bild der sehr charakteristischen Formenentwicklung von primär kristallisiertem  $\text{C}_3\text{A}_2$ , die in allen Einzelheiten an den Kalktonerdegranat (Grossular) erinnert. Die eigenartigen Wachstumsformen von  $\text{C}_3\text{A}_2$  stellt das Mikrophotogramm Abb. 9 dar, und endlich Abb. 10 eine Schmelze mit den an die Myrmekite erinnernden Verwachsungen von  $\text{CaO}$  und  $\text{C}_3\text{A}_2$  in fluoridhaltigen Schmelzen, die aus  $\text{C}_3\text{A}$  als Ausgangsstoff entstehen. Das außerordentlich starke Kristallisationsvermögen von  $\text{C}_3\text{A}$  tritt in solchen Schmelzen sehr deutlich in Erscheinung.

#### Kristallstruktur und hydraulisches Verhalten der Klinkermineralien.

Das eigentümliche Phänomen der Instabilität von  $\text{C}_3\text{A}$ , welches den älteren Autoren bei Untersuchung der grundlegenden Gleichgewichte entgangen war, da nur die besonders starke Mineralisatorwirkung des Calciumfluorids sie offenbarte, führt nunmehr auf die naheliegende Frage, ob das besonders heftige Hydrationsbestreben und die starke positive Hydrationswärme von  $\text{C}_3\text{A}$  damit in Zusammenhang stehe. Man kann also vom thermodynamisch-phasentheoretischen Standpunkt zu dem Problem gelangen, wie die Struktur der hydraulisch wirksamen Stoffe mit ihrem Reaktionsverhalten verbunden sei. Zur Erklärung dieser Verhältnisse kann man zunächst nach einem Vorschlag des Schweizer Strukturforschers Brandenberger<sup>12)</sup> die Ursache ihres hohen Energieinhaltes in einem

Eigenschaften äußert. Nach Büsser u. A. Eitel<sup>13)</sup> hat diese sehr interessante Verbindung, wie bereits oben erwähnt, in Wahrheit die Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  und besitzt eine dem Granat  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  weitgehend entsprechende Struktur, wie in Abb. 11 dargestellt. Diese kann aufgefaßt werden als eine gegenüber Grossular lückenhafte Gitterstruktur, in welcher an Stelle von  $[\text{AlO}_4]$ - und  $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen solche von  $[\text{AlO}_4]$  eintreten. Die Ca-Ionen liegen sehr eigenartig von 6 O-Ionen umgeben, sie sind gewissermaßen einseitig offen, in „Körbchen“ gelagert, welche bei der Hydratation dem eindringenden Wasser den Zutritt zu dem reaktionsfähigen Ca-Ion freigeben und auf diese Weise ein höchst anschauliches Bild von der Einleitung der Umsetzung ermöglichen. Leider liegt eine entsprechende Untersuchung an Kristallen von  $\text{C}_3\text{A}$  wegen

<sup>13)</sup> Z. Kristallogr. Mineral., Petrogr., Abt. A 95, 175 [1936].

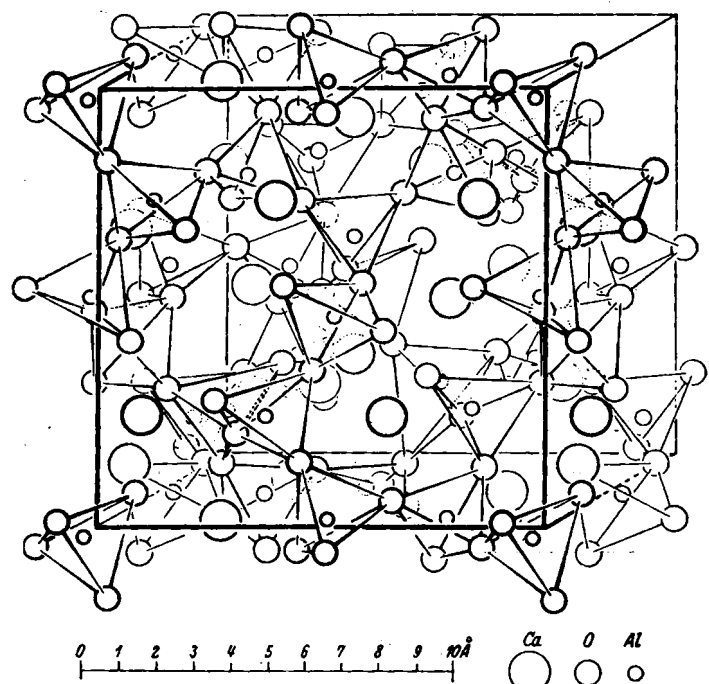


Abb. 11. Struktur des Calciumaluminats  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (vordem als  $\text{C}_3\text{A}_2$  beschrieben) (nach Büsser u. A. Eitel).

<sup>10)</sup> W. Eitel, Zement 30, 17, 29 [1941].

<sup>11)</sup> Nach Emley, s. bei R. H. Bogue u. W. Lerch, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 2, 296 [1930].

<sup>12)</sup> Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 2, 52 [1936]; s. bes. u. die Diskussion bei W. Büsser, Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm 1938, S. 141.

der außerordentlichen Schwierigkeiten der Erlangung guter Einkristalle und der noch viel größeren der Berechnung der Struktur noch nicht vor, um beurteilen zu können, ob das von Büssel u. A. Eitel gefundene strukturelle Prinzip für hydraulisch wirksame Verbindungen allgemein gilt. Eine vorläufige, wenigstens die Verwandtschaft des  $C_3A$  mit dem sehr kompli-

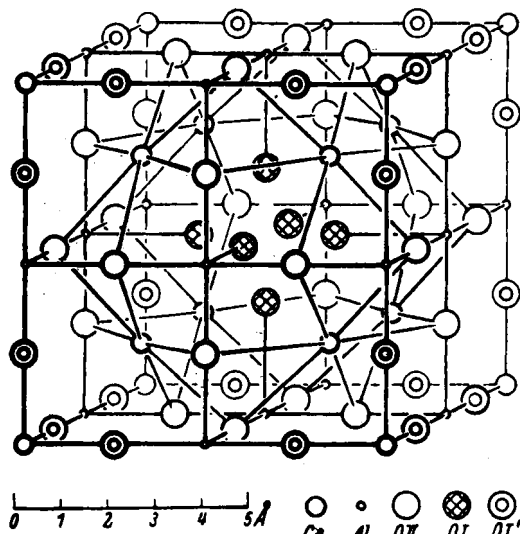


Abb. 12. Struktur des Tricalciumaluminats vom Perowskittypus;  $\frac{1}{8}$  der Elementarzelle (nach Büssel).

zierten Gitter des Minerals Perowskit wiedergebende Darstellung seiner Struktur vermittelt Abb. 12. Interessant und wesentlich ist ferner die Tatsache, daß das Hexahydrat des  $C_3A$ , welches wiederum dem Kalktonerdegranat isotyp ist<sup>14)</sup>, in seinem Gitter eine sehr stabile Anordnung besitzt, und damit auch tatsächlich sich seine ungewöhnliche Haltbarkeit beim Erhitzen erklären läßt. Bei diesem Hydrat ist nach Brandenberger sowohl das Prinzip der höchsten Koordinationszahl als auch nach Büssel die allseitige Umgebung des Ca-Ions mit O-Ionen gewahrt.

Entsprechende Überlegungen bei  $C_3S$  und  $C_2S$  bezüglich des Zusammenhangs der Kristallstruktur mit dem hydraulischen Reaktionsvermögen sind leider heute noch nicht gesichert; zwar könnte man sich mit Hilfe der Brandenbergerschen Theorie gut vergegenwärtigen, daß die hydraulisch wirksamen Modifikationen  $\alpha$  und  $\beta$  von  $C_2S$  eine niedrigere Koordinationszahl von  $Ca^{2+}$  zu  $O^{2-}$  aufweisen als das hydraulisch kaum wirksame  $\gamma$ - $C_2S$ . Die genaue Strukturbestimmung jener Kristallarten steht aber bei den außerordentlichen Schwierigkeiten der Herstellung geeigneten Untersuchungsmaterials noch aus, und nur der Weg über Modellsustanzen<sup>15)</sup> kann vielleicht einen Erfolg bringen. Nicht sehr viel besser steht es um die Erforschung der Struktur von  $C_3S$ , von welchem wenigstens aus fluoridhaltigen Schmelzen (s. o.) gute Einkristalle erzielt worden sind; die Struktur selbst ist wieder äußerst verwickelt. Immerhin hat man einen beachtenswerten Hinweis auf die geringe Beständigkeit dieser Verbindung in der Tatsache, daß ihre Bildungswärme aus  $CaO$  und  $\beta$ - $C_2S$  auffallend klein ist<sup>16)</sup>; man könnte also an eine sehr lose Einlagerungsstruktur denken, was auch im Sinne der Brandenbergerschen Hypothese einleuchtet.

#### Erforschung der grundlegenden Hydratationserscheinungen beim Abbinden.

Wenn also leider heute noch nicht der Zeitpunkt gekommen ist, um in allen Linien das oben aufgeworfene Problem des Zusammenhangs der hydraulischen Eigenschaften mit der Struktur zu überschauen und zu lösen, so darf man dennoch hoffen, daß in absehbarer Zeit wenigstens über den Ablauf der Hydratationsvorgänge tiefer gehende Einsichten gewonnen werden, hängt doch das praktische Problem der Eignung der Zemente letzten Endes an dieser Erscheinung. In der Tat

dürfen wir bereits zurzeit auf neue Wege verweisen, welche der Zementforschung durch den Fortschritt der neuzeitlichen Elektronenoptik eröffnet sind. Die lichtmikroskopische und die kristalloptische Methode waren angesichts der Feinheit der Verteilung der Reaktionsprodukte im abgebundenen Zement nur von spärlichen Erfolgen hinsichtlich ihrer genaueren Bestimmung begleitet. Es bedeutet auch nur einen relativen Fortschritt, wenn in neuester Zeit<sup>17)</sup> Tavasci in sorgfältigster Weise durch Auflicht-Mikroskopie das Problem zu klären versuchte. Zunächst muß einleuchten, daß man das Gesamtphänomen der Erhärtung nicht wird verstehen können, ehe die Reaktionen der einfachen Bestandteile des Klinkers mit Wasser in allen Einzelheiten bekannt sind. Hier ist nun die elektronenmikroskopische Methode<sup>18)</sup> besonders geeignet, da sie ermöglicht, die feinsten Keime von Kolloiddimensionen, also etwa von 10–200 m $\mu$  Größe, in ihrer Formentwicklung und auch nach ihrer Struktur zu bestimmen. Zudem kann man die Elektronenstrahlen leicht durch geeignete Umstellung der optischen Anordnung im Elektronenmikroskop zur Herstellung von Beugungsdiagrammen der zu untersuchenden Stoffe benutzen und nach O'Daniel u. Radczewski<sup>19)</sup> an den kleinsten Objekten noch Beugungsdiagramme erzielen, welche an Deutlichkeit und sicherer Schlüssigkeit den bekannten Debye-Diagrammen mit Röntgenstrahlen in nichts nachstehen. So ist es im Prinzip möglich, endgültig die alte Streitfrage der Zementforschung zu lösen, ob die Hydratationsprodukte der Klinkerminerale Kolloide oder Kristalle sind; durch planmäßige Erschließung der einzelnen Reaktionen wird man auch entscheiden können, wie sie zusammengesetzt sind. Von diesem Ziele sind wir heute freilich noch recht weit entfernt.

Das einfachste System, an dessen Bedeutung die Zementforschung am ehesten die Hydratation der Zemente zu erkennen begann, ist die Hydrolyse des Tricalciumsilicats<sup>20)</sup>. Dabei wird in großen Mengen  $Ca(OH)_2$  in Freiheit gesetzt, und dieses kann nach genügender Kristallentwicklung sogar im Lichtmikroskop an seiner guten hexagonal-tafeligen Ausbildung der Individuen erkannt werden. Die Anfangsstadien der Hydrolyse sind freilich bisher nicht zugänglich gewesen; man wußte nur, daß eine kalkmilchartige übersättigte oder gesättigte  $Ca(OH)_2$ -Lösung entsteht. Die elektronenmikroskopische Untersuchung des Vorgangs begann demnach beim Studium der Kalkmilch und dieser übersättigten Systeme, welche in bezug auf die Größe der entstehenden Teilchen bereits die obere Grenze der Anwendbarkeit des Elektronenmikroskops er-

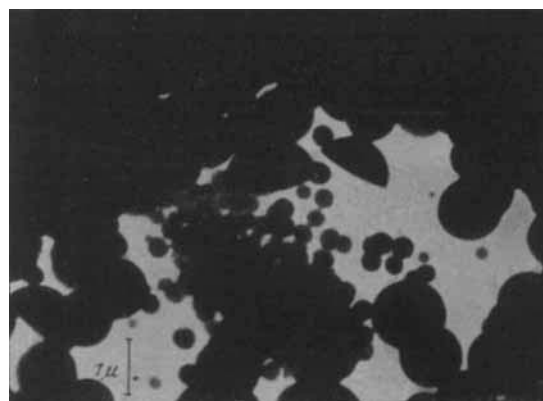


Abb. 13. Calciumhydroxyd-Sphärolithe, aus Kalkwasser ausgeschieden; in der Mitte oben auf der Seite liegende Halbkugeln; Vergr. elektronenoptisch 7200:1.

reichen. Abb. 13 zeigt ein solches Produkt mit eigentümlichen halbkugelförmigen Ausscheidungen, die ganz deutlich als Aggregate sehr viel kleinerer Kristallindividuen erkannt werden können, die sich nach Art der bekannten „Eisenrosen“ bei alpinen Hämatitvorkommen<sup>21)</sup> zusammenlagern. Die

<sup>14)</sup> E. Brandenberger, Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **13**, 509 [1933].

<sup>15)</sup> H. O'Daniel u. L. Tscheischwitz, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A **103**, 178 [1941].

<sup>16)</sup> O. K. Johansson u. T. Thorvaldson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2327 [1934], H. Elsenr von Gronow, Zement **25**, 61 [1936].

<sup>17)</sup> Chin. et Ind. **21**, 656 [1939]; Zement **30**, 43, 55 [1941].

<sup>18)</sup> Durch das Entgegenkommen der Firma Siemens & Halske, insbes. des Laboratoriums für Elektronenoptik in Siemensstadt, wurde es dem Verf. samt seinen Mitarbeitern Herrn Dr. O. E. Radczewski und Dipl.-Ing. Harald Richter ermöglicht, die nachstehend kurz umrissenen Untersuchungen am magnetischen Elektronenmikroskop auszuführen. Den Herren Dr. B. von Borries und Dr. E. Ruska sagen wir besonderen Dank.

<sup>19)</sup> Naturwiss. **28**, 628 [1940].

<sup>20)</sup> O. E. Radczewski, O. H. Müller u. W. Eitel, ebenda **27**, 807 [1939]; über Kalkhydrat s. Zement **28**, 693 [1939].

<sup>21)</sup> Eine gute Anschauung solcher „Rosen“ gibt das Bild bei P. Niggli: Lehrbuch der Mineralogie, Bd. 2, 2. Aufl. 1926, S. 156, Fig. 51.



schuppenartig übereinanderliegenden  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kriställchen rekristallisieren nachträglich zu großen plattenförmigen Individuen um, wie sie dann im Lichtmikroskop erkannt werden können. In den ersten Stadien der Hydrolyse von  $\text{C}_3\text{S}$  aber kann man unter geeigneten Umständen Kristallkeime von Kalkhydrat wahrnehmen, die ganz wesentlich von jenen „Rosen“ ver-

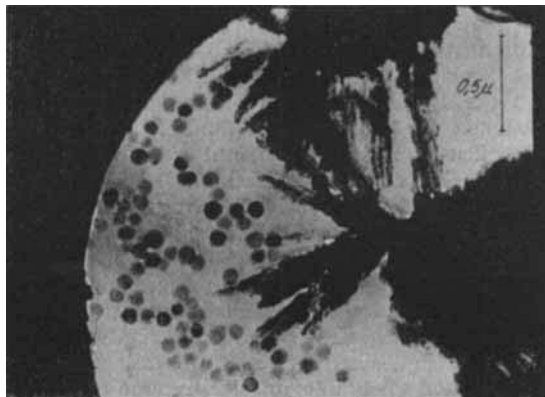


Abb. 14. Kristallnadeln von Kalksilicathydrat, dünne Scheiben von Calciumhydroxyd, bei der Hydratation von  $\text{C}_3\text{S}$  in gesättigter Lösung von Wasser in Isobutylalkohol gebildet; Vergr. elektronenopt. 25000:1.

schieden sind; Abb. 14 zeigt im unteren Teil durchscheinende Blättchen von wenigen  $\mu\text{m}$  Durchmesser und äußerst geringer Dicke, die sich bei ihrer Übereinanderlagerung sehr bemerkenswert verhalten. Sie sind kreisrund entwickelt und stellen zweifellos einen ganz frühen Zustand der Kristallkeimbildung dar, bei dem die Wirkung von Oberflächenkräften die Wachstumsanisotropien praktisch überwiegt. Trotzdem ist in keiner Weise zu zweifeln, daß es sich um echte Kristalle handelt, da sie kontinuierlich durch Aneinanderlagerung und Wachstum bis in die lichtmikroskopisch wahrnehmbaren scharfen Kristallformen übergehen.

Noch viel überraschender ist der Anblick der in Abb. 14 neben den scheibchenförmigen Keimen von Kalkhydrat ausgebildeten Produkte von Kalksilicathydrat, das hier keineswegs den Eindruck eines amorphen Geles machen kann, sondern deutlich nadelig-faserig ausgebildet ist. Man kann in ähnlicher Weise wie bei Kalkhydrat auch bei diesen Gebilden alle Stadien der Zusammenlagerung und Aggregatbildung, schließlich des Ausheilens zu mehr oder weniger wohlentwickelten Kristallindividuen wahrnehmen. Die Dimensionen der Einzelfasern sind dabei durchaus im Bereich kolloider Dimensionen, und man versteht, daß erst in recht späten Stadien überhaupt eine Wahrnehmbarkeit im Lichtmikroskop in Frage kommen kann. Besonders bei hoher Kon-

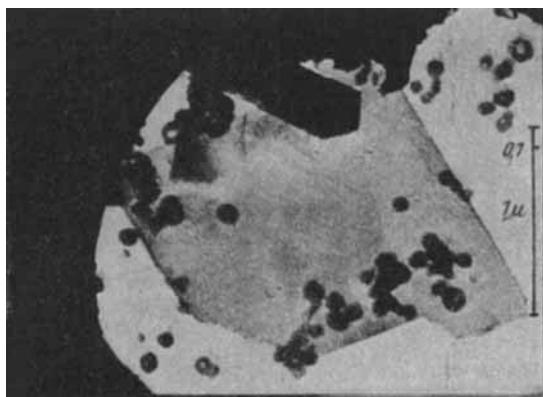


Abb. 15. Hydratation von  $\text{C}_3\text{A}$  mit gesättigter Lösung von Wasser in Isobutylalkohol; Vergr. elektronenopt. 24500:1.

zentration der reagierenden Kalksilicate vermag sich eine solche Ausheilung nicht einzustellen, es verbleibt das Ganze im Stadium inniger Verfilzung, und man kann damit in Einklang bringen, daß man nach allen bisher vorliegenden Beobachtungen stets nur das Vorhandensein eines unauflösbaren „Geles“ oder „Zementleimes“ erkannte. Dazu kommt noch, daß das hier offenbar leitende Prinzip eines Kristallwachstums durch

Nebeneinanderlagerung (Juxtaposition) bei solchen anorganischen Stoffen ein völlig neues Phänomen darstellt. Es läßt sich überhaupt wohl nur mit den auch erst neuerdings durch Elektronenmikroskopie erkannten Bildungen von hochkomplexen Kristallen von Eiweißkörpern von Virusstoffen<sup>22)</sup> vergleichen. Allem Anschein nach stehen auf diesem Gebiet der elektronenmikroskopischen Forschung auch dem Zementforscher noch manche überraschenden Erkenntnisse bevor.

Wesentlich einfacher gestalten sich die ebenfalls grundlegenden Erscheinungen der Hydratation der Kalkaluminat<sup>23)</sup>, besonders von  $\text{C}_3\text{A}$ . Auf weit mühsameren Wegen hatte man diese Vorgänge chemisch und lichtmikroskopisch bereits erforscht und vor allem die Bildung von höheren hexagonalen Hydraten von  $\text{C}_3\text{A}$ , sowie des bereits oben wegen seiner Ähnlichkeit mit Grossular beschriebenen Hexahydrats verfolgt. Abb. 15 zeigt in einer sehr anschaulichen Weise beide Produkte nebeneinander im frisch angesetzten elektronenmikroskopischen Präparat.

#### Neue Wege zur Erkenntnis der Adsorptions- und Rekristallisationsvorgänge.

Rückschauend auf die mitgeteilten Beobachtungen kann man heute schon feststellen, daß die bei der Hydratation der Zementmineralien auftretenden Neubildungen überwiegend, wenn nicht alle, keinen amorphen Charakter haben, sondern kristallisiert sind, auch wenn offenbar die ersten Keime sehr geringe Korngröße haben, in dieser Beziehung also kolloiden Typus besitzen. Damit entfällt die früher oft angenommene Möglichkeit der Bildung kolloider Kieselsäure als Endprodukt der Hydrolyse von  $\text{C}_3\text{S}$ . Umgekehrt liegt nun die Frage nahe, wie sich Kieselsäuresol oder -gel in Wechselwirkung mit gesättigtem Kalkwasser verhält, ob sich die dabei stattfindenden Adsorptionserscheinungen etwa strukturell in einer Entwicklung kristallisierter Kalksilicathydrate äußern usw. In gleicher Weise ist eine Umsetzung des kolloiden Tonerdehydrats mit gesättigter Kalkhydratlösung von Interesse, endlich die Reaktion von gemengten Gelen von Kieselsäure und Tonerde mit dieser. Die genannten Probleme sind Gegenstand einer demnächst erscheinenden eingehenden Untersuchung von H. Richter<sup>24)</sup>, über welche an anderen Orten zu berichten sein wird.

Schon jetzt aber interessiert die Tatsache, daß sich Adsorptionsvorgänge tatsächlich sehr wohl zum elektronenmikroskopischen Studium eignen. Besonders die Adsorption von Kationen der Alkalien und Erdalkalien an verschiedene Gele läßt sich sehr gut verfolgen. So kann man z. B. an sehr feinkörnigen Tonsuspensionen ausgezeichnet die Adsorption von schweren Kationen, z. B. von Rubidium, Caesium, Barium, Lanthan usw. an elektronischer „Färbung“, d. h. Verstärkung der Elektronenstreuung wahrnehmen, die sich elektronen-

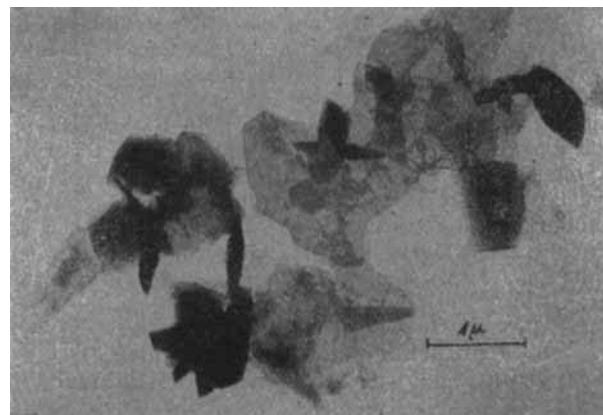


Abb. 16. Kaolinkristall mit daneben ausgeschiedenen Kristallen von  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; der Kaolin ist nur schwach durch Adsorption von  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen „angefärbt“; Vergr. elektronenopt. 13000:1.

mikroskopisch durch eine Vertiefung der Lichter und Schatten im Bilde zu erkennen gibt<sup>25)</sup>. So zeigt Abb. 16 einen grob-

<sup>22)</sup> Insbes. die sog. „Stanley-Nadeln“, vgl. G. A. Kausche u. H. Ruska, Biochem. Z. **303**, 221 [1939]; H. Ruska, Verh. D. Zool. Ges. **1939**, 301; dort wird vor allem die parakristalline Natur solcher Faser-Virusstoffe behandelt.

<sup>23)</sup> O. E. Radczewski, O. H. Müller u. W. Eitel, Naturwiss. **27**, 837 [1939].

<sup>24)</sup> H. Richter, Inaug.-Diss. T. H. Berlin 1941, erscheint demnächst.

<sup>25)</sup> Vgl. W. Eitel u. O. E. Radczewski, Naturwiss. **28**, 397 [1940], über den Montmorillonit und Bentonit.

kristallinen Kaolin, der durch Bariumchlorid kaum angefärbt worden ist; neben den schön ausgebildeten Kaolinkriställchen liegen die wetzsteinartigen Kristalle von  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  unverändert. Demgegenüber zeigt Abb. 17 einen äußerst feinkristallinen Montmorillonit (Bentonit von Wyoming, USA.), der durch Behandlung mit Bariumchlorid infolge seines sehr

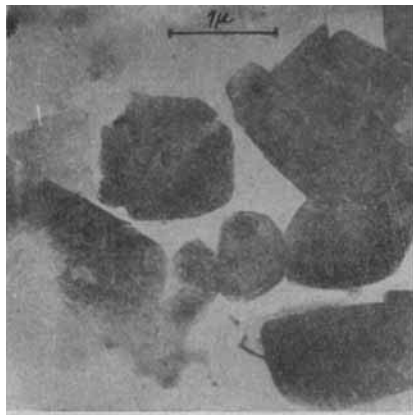


Abb. 17. Aggregate<sup>1</sup> dünnster Blättchen von Montmorillonit aus Bentonit von Wyoming, USA., durch Adsorption von  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen aus Bariumchlorid-Lösung stark „angefärbt“; Vergr. elektronenopt. 14000:1.

starken Adsorptions- und Basenaustauschvermögens intensiv „angefärbt“ worden ist; selbst die feinsten Einzelheiten der Blättchenstruktur treten nunmehr deutlich hervor. In ganz entsprechender Weise kann man bei kolloiden  $\text{SiO}_2$ -Solen die Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$  an diese durch eine „Anfärbung“ wahrnehmen und nun im einzelnen den Ausflockungsvorgang, der damit verbunden ist, an der Bildung eigenartiger Häutchen verfolgen (Abb. 18). Zur Bildung von deutlich kristallisierten Verbindungen kommt es dabei freilich nicht, wenigstens nicht im Verlauf weniger Tage oder Wochen bei gewöhnlicher Temperatur. Vielmehr hat es den Anschein, als ob die Adsorptionsverbindungen solcher Art lange Zeit ohne merkliche Strukturänderung verblieben, obgleich deutliche Änderungen der chemischen Natur nachweisbar sind. Die Alterung eines solchen ausgeflockten Geles von Adsorbaten ist also nicht sehr augenfällig. Eher lassen sich solche Alterungen am reinen  $\text{SiO}_2$ -Sol verfolgen, dessen Teilchen nach sorgfältigster Befreiung von Verunreinigungen durch Elektrodialyse sich schon nach wenigen Tagen deutlich zusammenlagern und schließlich koagulieren (gelatinisieren)<sup>26)</sup>.

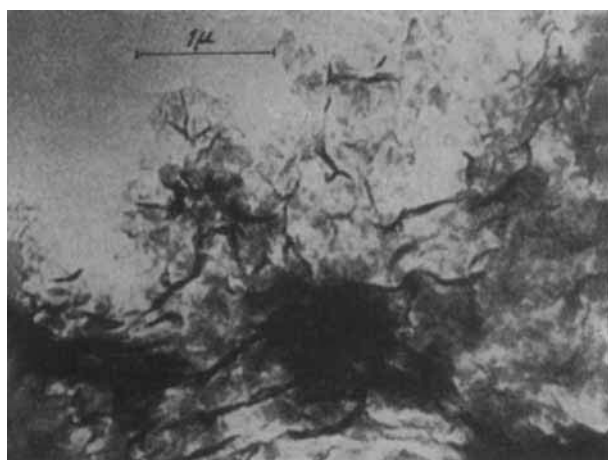


Abb. 18. Ausgeflocktes Adsorbat von Kalkhydrat an  $\text{SiO}_2$ -Hydrosol; Vergr. elektronenopt. 18000:1.

Noch auffallender in dieser Hinsicht ist das Verhalten von Tonerdesolen, die nach frischer Dialyse u. U. wohl im kolloiden Solzustand verharren, mitunter aber freiwillig unter Wärmeentwicklung kristallisieren und dann deutliche, auch

<sup>26)</sup> Eine diesbezügliche Untersuchung der Kieselsäuresole erscheint demnächst in der Kolloid-Z.

röntgenographisch nachweisbare Kriställchen von Böhmit<sup>27)</sup> ausscheiden (Abb. 19). Bei einer Adsorption von Kalkhydrat an solche Tonerdesuspensionen entstehende Produkte kristallisieren ziemlich rasch, worauf ja auch die verhältnismäßig leichte Bildung von  $\text{C}_3\text{A}$ -Hydraten nach den oben gegebenen Ausführungen hinweist. Ein Gemenge von  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -

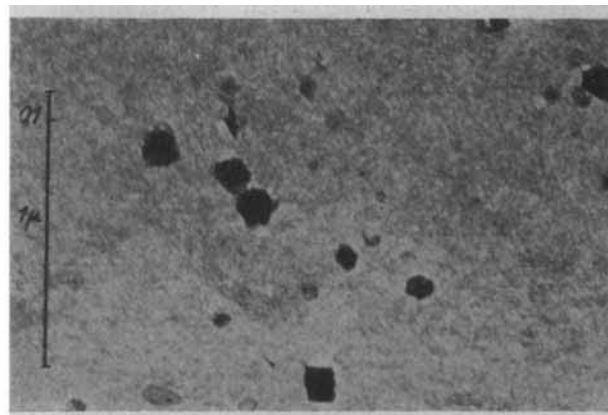


Abb. 19. Einzelne Kriställchen von Böhmit in frischem dialysierten Sol von Tonerdehydrat; Vergr. elektronenopt. 36000:1.

Hydrosolen flockt sehr schnell aus, ist dieser Vorgang doch bekanntlich früher als die Ursache der Tonbildung in Verwitterungssystemen der Natur angesehen worden<sup>28)</sup>. Die Teilchen beider Einzelsuspensionen sind entgegengesetzt elektrisch geladen, die Ausflockung entspricht also einem einfachen Neutralisationsvorgang.

Solche gemengten Gelniederschläge erscheinen im elektronenmikroskopischen Bilde deutlich heterogen, kann man doch an der verschiedenen Massendichte von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  direkt die Unterschiede der Beugungsintensität im Bilde wahrnehmen. Solche Gemenge sind überaus reaktionsträge, sie zeigen vor allem nicht die geringste Neigung zur Entwicklung kristalliner Produkte. So wurde bereits vor einiger Zeit von Correns<sup>29)</sup> mit Recht darauf hingewiesen, daß es äußerst unwahrscheinlich ist, in absehbaren Zeiträumen aus dem Gelgemisch von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etwa kristallisierten Kaolin als Neubildung hervorgehen zu sehen. Vielmehr bedarf es nach den Erfahrungen von W. Noll<sup>30)</sup> einer sehr intensiven hydrothermalen Einwirkung bei hohen Temperaturen und unter hohen Wasserdampfdrücken, um tatsächlich synthetischen Kaolin oder Montmorillonit zu gewinnen. Allem Anschein nach ist die Natur bei der Entstehung der Tonminerale andere Wege als über die fertigen Gelgemenge gegangen. Wir schließen uns nach den bisherigen Erfahrungen an elektronenmikroskopischen Gelpräparaten der Meinung von Correns durchaus an, daß gut-kristallisierte Hydratminerale nur durch Ionenreaktionen entstehen können. In der Tat sprechen auch bei den für die Zementforschung wichtigen Systemen alle Beobachtungen dafür, daß wohlkristallisierte Verbindungen wie Kalksilicathydrate nicht durch Alterung der gelförmigen Adsorbate entstehen, sondern z. B. nur durch Hydrothermalsynthese gewonnen werden können. Von besonderem Interesse in dieser Hinsicht wird es sein, wenn es gelingen kann, durch geeignete Wahl der Hydratationsbedingungen den Prozeß so zu leiten, daß infolge von Ionenreaktionen direkt Hydrate wie  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  entstehen, die vor dem von Strätling<sup>31)</sup> als typische Kristallarten in den Hydratationsprodukten der Zemente erkannt worden sind, allerdings nach langen Zeiträumen.

Diese Beobachtungen von Strätling führen noch auf ein weiteres, die Zementforschung unmittelbar berührendes Gebiet; sehr oft werden den Zementen reaktionsfähige Zusätze bei-

<sup>27)</sup> J. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 203 [1925]; s. a. G. F. Hüttig u. E. von Wittgenstein, ebenda **171**, 323 [1928]; mit O. Kostelitz, bes. **187**, 1 [1930]; R. Fricke, Kolloid-Z. **69**, 312 [1934].

<sup>28)</sup> Vgl. dazu die Ausführungen in dem Abschnitt über die angebliche Bildung von Tonmineralen aus Gelgemischen in dem unter Note 4 genannten Buch, S. 227–233.

<sup>29)</sup> C. W. Correns u. W. von Engelhardt, Chem. d. Erde **12**, 20 [1938]; Correns, Naturwiss. **23**, 369 [1940]; vgl. K. Jasmund, Chem. d. Erde **12**, 531 [1940]; von Engelhardt, ebenda **13**, 38 [1940].

<sup>30)</sup> Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A **70**, 65 [1935]; Miner. Petr. Mitt. **45**, 175 [1934]; Naturwiss. **20**, 366 [1932], **23**, 197 [1935]; Chem. d. Erde **10**, 129 [1936].

<sup>31)</sup> Diss. T. H. Braunschweig 1937.

gegeben, welche die Nacherhärtung günstig beeinflussen sollen. In erster Linie handelt es sich dabei um Puzzolanstoffe, z. B. gebrannten Ton. Bestimmte Brennstufen des Kaolins verhalten sich bezüglich der Umsetzungen mit freiem Kalk bei Hydratation des Zement-Puzzolan-Gemisches optimal. Diese Erscheinung ist durch die eigentümliche Dispersität der Zerfallsprodukte bedingt, die in den aus Kaolin beim Brennen entstehenden „Metakaolin“-Phasen vorliegen. Das Metakaolinproblem ist also für diesen Zweig der Zementforschung von besonderer Bedeutung, und auch bei ihm konnte die elektronenmikroskopische Methode einen tieferen Einblick vermitteln<sup>32)</sup>. Kaolin bleibt beim Brennen bis auf 550° praktisch unverändert, gibt aber dann einen großen Teil seines Konstitutionswassers ab. Die Kristallform des Ausgangsstoffes bleibt dabei erhalten, scheinbar auch sein innerer Zusammenhang. Erst bei höheren Temperaturen als etwa 800° wird ein deutlich nachweisbarer Zerfall des Metakaolins unter Abscheidung von  $\gamma$ -Tonerde und freier Kieselsäure

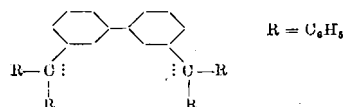
<sup>32)</sup> W. Eitel, H. O. Müller u. O. E. Rudzewski, Ber. dtsch. keram. Ges. **20**, 165 [1939].

## Neue Biradikale\*)

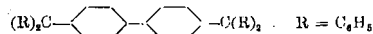
Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Chemisches Institut der Universität Jena

**F**reie Radikale sind wegen des Vorhandenseins eines freien Elektrons, das ein nicht abgesättigtes Spinnmoment besitzt, paramagnetisch. Liegt ein völlig monomeres Radikal vor, so erreicht die paramagnetische Suszeptibilität einen Wert, der einem Bohrschen Magneton entspricht. ( $\mu_B = \sqrt{3} = 1,73$  und  $\chi_p = 1270 \cdot 10^{-6}$  für  $T = 293^\circ$ .) Dieses Ergebnis ist als völlig gesichert anzusehen<sup>1)</sup>.

Unsere weiteren Untersuchungen beschäftigen sich mit der Frage der Existenz solcher Stoffe, die in ihrem Molekül an zwei räumlich getrennten Stellen je eine freie Bindung besitzen. Zu diesen Biradikalen wurde neben dem Kohlenwasserstoff von Schlenk, einem meta-substituierten Diphenylderivat,



vor allem das von Tschitschibabin dargestellte para-substituierte Diphenylderivat



gerechnet.

Die magnetische Untersuchung ergab im ersten Fall in der Tat Paramagnetismus einer benzolischen Lösung, während im anderen Fall nur Diamagnetismus gefunden wurde. Dieser letzte Befund stand im Gegensatz zur chemischen Erfahrung, nach der man im Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff ein weitgehend freies Biradikal erblicken konnte.

Grundsätzlich erhebt sich nun die Frage, ob in solchen Molekülen wie dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff die Berechnung des Magnetismus zutreffend ist oder nicht. Der Berechnung des Magnetismus aus den gefundenen Suszeptibilitäten liegen zwei Voraussetzungen zugrunde:

1. Sind im Molekül an räumlich getrennten Stellen zwei freie Bindungen, also zwei freie Elektronen, vorhanden, so sollte das Gesamtspinnmoment  $S = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1$  sein.

2. Auch für Biradikale sollen dieselben Assoziationserscheinungen gelten wie für Monoradikale vom Trityltypus.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde eine Reihe neuer Biradikale dargestellt und ihr chemisches Verhalten sowie ihr Magnetismus und ihre Parawasserstoff-Umwandlung untersucht.

Die erste, oben gestellte Frage läßt sich durch Untersuchung solcher Stoffe beantworten, in denen man mit Sicherheit das Vorliegen zweier unabhängiger Einzelelektronen erwarten kann. Es sind dies atrop-isomere Diphenylsysteme.

Die zweite Bedingung kann so erfüllt bzw. umgangen werden, daß man die beiden „radikalischen“ C-Atome mit sehr stark

offenbar. Stellt man sich den Metakaolin als eine Pseudomorphose nach Kaolin vor, die Tonerde und Kieselsäure in einer sehr instabilen, noch lockeren Bindung enthält<sup>33)</sup>, so wird sein günstiges Reaktionsverhalten mit Kalkhydrat leicht verständlich. Es bildet sich alsdann nach Ströling besonders das Aluminosilicat  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , das röntgenographisch nachgewiesen werden konnte und dessen elektronenoptische Natur eine nächstliegende Forschungsaufgabe sein muß.

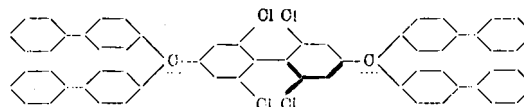
Zusammenfassend gewinnt man den Eindruck, wie sehr die Zementforschung in Deutschland heute angeregt und geleitet worden ist durch die großen Fortschritte der physikalisch-chemischen und mineralogischen Methoden, zu denen als die jüngsten neben der Röntgenstrukturforschung noch die Elektronenmikroskopie getreten ist. Wir dürfen in naher Zukunft bestimmt erwarten, daß diese miteinander verbundenen Verfahren der deutschen Zementforschung eine Fülle von neuen und grundlegenden Erkenntnissen bringen werden.

Eingeg. 14. Februar 1941. [A. 14.]

<sup>33)</sup> W. Rüssen u. L. Tschischwitz, Ber. dtsch. keram. Ges. **20**, 249 [1939].

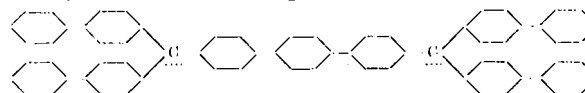
dissoziationsfördernden Gruppen, z. B. Biphenyl-(Xenyl-) Resten belastet.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde das folgende atrop-isomere Diphenylderivat dargestellt:



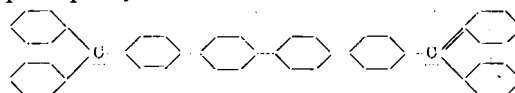
Es ist im festen Zustand farblos und diamagnetisch, liefert dagegen stark paramagnetische, tief dunkelbraune benzolische Lösungen, die einem Spaltungsgrad von rund 75% (1,9%ig. Lsg., 293°) entsprechen. Hier liegt ein echtes Biradikal mit paraständigen „freien Valenzen“ vor, das in seinem gesamten Verhalten ein doppeltes Di-xenyl-phenyl-methyl darstellt. Ganz entsprechend sind auch die an den beiden „radikalischen“ C-Atomen durch Xenyl-phenyl- bzw. -di-phenylreste substituierten atrop-isomeren Diphenylderivate echte Biradikale. Daraus folgt, das bei völliger Unabhängigkeit der beiden Einzelelektronen der für ein echtes Biradikal zu fordernde Wert von 2 Bohrschen Magnetonen ( $2 \cdot \sqrt{3}$ ) entsprechend einer Parasuszeptibilität von  $\chi_p = 2 \cdot 1270 \cdot 10^{-6}$  ( $T = 293^\circ$ ) erreicht wird.

Zur weiteren Klärung der Verhältnisse wurden neue Biradikale hergestellt, die in ihrem Aufbau dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff entsprechen, aber die zweitgenannte obige Bedingung erfüllen. Das Terphenylderivat der Konstitution:



stellt einen im festen Zustand grünen Kohlenwasserstoff dar, der intensiv dunkelgrüne, luftempfindliche benzolische Lösungen liefert. Der Aufbau dieser Verbindung entspricht weitgehend einem doppelten Triphenylmethyl.

Die 1,8%ige benzol. Lösung liefert bei 20° und 80° einen gleichen Paramagnetismuswert, der etwa einem Bohrschen Magneton entspricht. Dementsprechend liefern die durch Xenyl-phenyl bzw. Di-phenyl an den „radikalischen“ C-Atomen substituierten Terphenylverbindungen wie auch das Tetraphenyl-quaterphenylderivat



Suszeptibilitätswerte, die unter einem Bohrschen Magneton liegen. In diesen Fällen dürfte maximal eine gleichmäßig verteilte parallel- und antiparallel-Stellung der Spinnmomente der beiden Einzelelektronen vorliegen. Stoffe dieses Typus sind intensiv gefärbt, äußerst reaktionsfreudig und keine Analoga der doppelten Triarylmethyle. Verbindungen dieser Art könnte man entsprechend einem Vorschlag von E. Weiss für ähnliche Verbindungstypen als quasi-Radikale bezeichnen<sup>2)</sup>. Wir möch-

\*) Nach Vorträgen in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 15. Februar 1941 und im Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung in Heidelberg am 3. März 1941.

1) Weitere Ausführungen siehe Eugen Müller: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 265, Verlag Springer 1940.

2) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 71 [1943].