

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 Talsperrenmauern, 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 langsam 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 vorliegt¹⁾. 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 zusammensetzen „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 sind²⁾:

Als eigentlicher Träger der Erhärtung des Zementes das Tricalciumsilicat $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (im folgenden durch das abkürzende Symbol C_3S wiedergegeben); daneben das gleichfalls an der Erhärtung teilnehmende, aber träger reagierende Dicalciumsilicat $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), das in drei mineralogisch individuellen Modifikationen α , β , γ 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 $5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{A}_3)$, das nach neueren Untersuchungen allerdings die kompliziertere Fořnel $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_{12}\text{A}_7)$ 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 C_3A 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 CaO , verlaufen alsdann unter mannigfältigsten Umsetzungen von CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 aus den Zerfallsprodukten bis zur Bildung „polyeutektischer“ Schmelzen, die zuletzt an den Reaktionen Anteil nehmen und beim Abkühlen des fertigen Klinkers wieder erstarrten. 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 homogenen 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.

¹⁾ 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. Tscheischwili, 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.

²⁾ Vgl. H. E. Schwiete, Tonind.-Ztg. 61, 309, 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*³⁾, 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

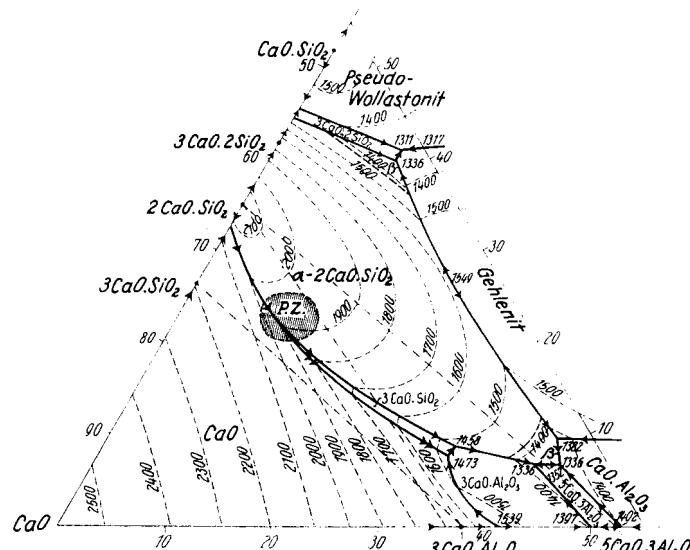


diagramm durch zwei invariante Punkte T_1 und T_2 gekennzeichnet, welche einer komplizierten Umsetzung zwischen einer Schmelzphase und vier Kristallarten entsprechen; die eine Gleichgewichtsbeziehung ist von der Art eines Resorptionsvorganges, die andere⁶⁾ vom Typus eines quaternären Eutektikums. Es ist dabei besonders bemerkenswert, daß im Vierstoffsystem $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_5\text{A}_3-\text{CaF}_2$ eine Bildung von C_3S direkt aus einer polyeutektischen Schmelze möglich ist, die im Rankinschen Diagramm nicht vorkommt. In eisenoxydhaltigen Rohmehlen kann also C_3S 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° und 1338° , und das quaternäre Eutektikum von C_5A_3 , C_3A , C_2S und C_2S verfestigt sich bei nur 1280° . Demzufolge ist die stark verflüssigende, viscositätserniedrigende „Flußmittel“-Wirkung von Eisenoxydzusätzen zum Zementrohmehl verständlich, die man sich plausibel zum Brennen von Spezialzementen zunutze gemacht hat⁷⁾.

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

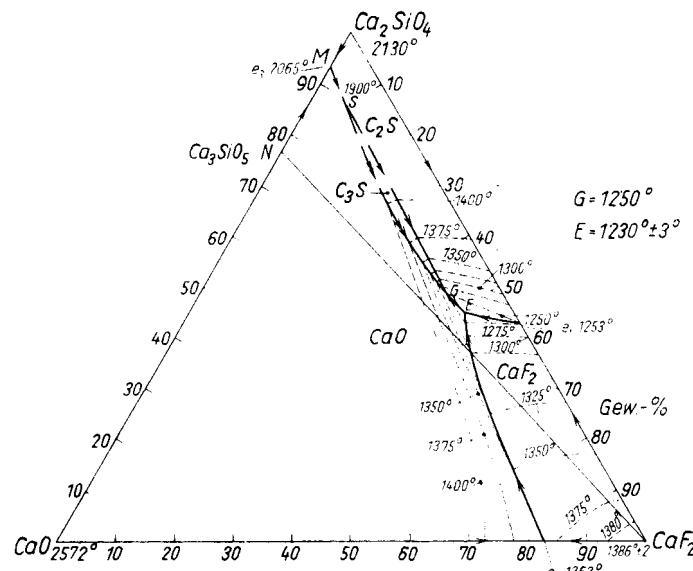


Abb. 4. Zustandsdiagramm des Systems $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{C}_2\text{S}$.

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 Eisenoxyds unternahm Verfasser⁸⁾ 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 C_3S , 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 C_3S 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 kann⁹⁾. 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

⁶⁾ Die Frage, ob T_2 endgültig als quaternäres Eutektikum anzusehen ist, wird von Lea u. Parker (I. 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.

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

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

⁹⁾ Diese wichtige Beobachtung wurde zuerst von E. T. Carlson, J. Res. Nat. Bur. Standards **7**, 893 [1931], mitgeteilt; die untere Existenzgrenze von C_3S wird von ihm zu 1300° angegeben, die obere liegt nach Rankin (s. Note 8) bei 1900° .

geradezu typisch. Wie Flußspat die Bildung von C_3S durch Umsetzung freien Kalks mit C_2S und Schmelzen fördert, so beschleunigt er auch mit Unterschreitung einer kritischen Temperatur von nur 1250° 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 C_3S die Qualität des Zementes sich nachteilig verändert. Bei alledem ist der mineralisatorische Effekt des Fluorids auf die Kristallisation von C_3S so offenkundig, daß man mit ihm vortrefflich ausgebildete Einkristalle erhält. So zeigt das Mikrophotogramm Abb. 5 einen Dünnschliff durch eine Schnelzschmelze, welche primär ausgeschiedenes, aber dann teilweise resorbierter CaO als eiförmige Relikte im Innern vortrefflich entwickelter Kristalle von C_3S enthält. Diese zeigen einen ausgesprochen hexagonalen Typus und sind meist von starker doppelbrechenden Säumen von C_2S umgeben, welches sich nach C_3S ausscheidet. Wird die Temperatur von 1250° nur langsam unterschritten, so erscheinen an der Stelle der wohl ausgebildeten Kristalle von C_3S meist sehr feinkörnige Gemenge von C_2S und freiem Kalk, und es stellt sich bei solchen Schmelzen die sehr bezeichnende Eigenschaft des Zerriesels ein, das auf der mit starker Volumenvermehrung verlaufenden Umwandlung von β - in $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ beruht. Abb. 6 zeigt noch ein sehr kennzeichnendes Gefüge einer Schmelze mit primärer Ausscheidung des Dicalciunsilicats.

In gleicher Weise, wie sich die mineralisatorische Wirkung des Flußspats bei C_3S offenbart, lag auch eine Untersuchung der entsprechenden Erscheinungen in Systemen mit C_3A nahe.

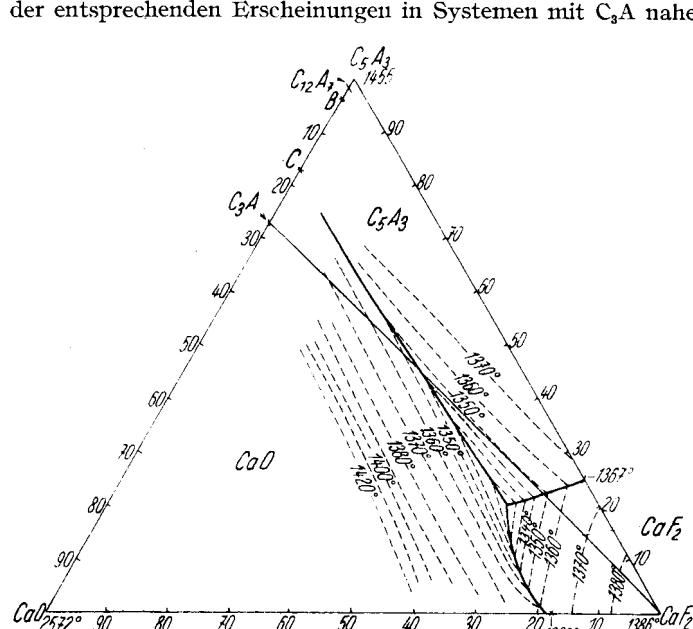


Abb. 7. Zustandsdiagramm des Systems $\text{CaO}-\text{C}_5\text{A}_3-\text{CaF}_2$.

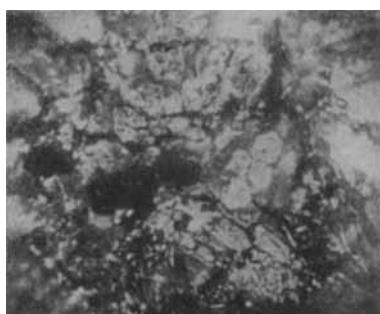


Abb. 5. Dicktafelige Kristalle von C_3S , mit Relikten von primärem CaO und Umrandung von $\beta\text{-C}_2\text{S}$; Nic. gekreuzt; Vergr. 36.



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

So konnte der Verfasser neuerdings¹⁰⁾ das System $\text{CaO}-\text{C}_5\text{A}_3-\text{CaF}_2$ in den typischen Schmelzgleichgewichten bestimmen. Das in Abb. 7 dargestellte Zustandsdiagramm fällt vor allem dadurch auf, daß für C_5A überhaupt kein selbständiges Kristallisationsfeld mehr auftritt, sondern nur ein ternäres Eutektikum mit den Komponenten CaO , C_5A_3 und CaF_2 vorkommt. Diese verblüffende Erscheinung erklärt sich durch die Tatsache, daß C_5A an sich unter allen Umständen instabil ist, an seiner Stelle im stabilen System nur ein Gemenge von CaO und C_5A_3 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 Ca^{2+} -Ions zu 8 O^{2-} -Ionen im Gitter des hydraulisch wirksamen C_5S in der Umgebung eine abnorme 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 C_5A_3 , welches typische hydraulische

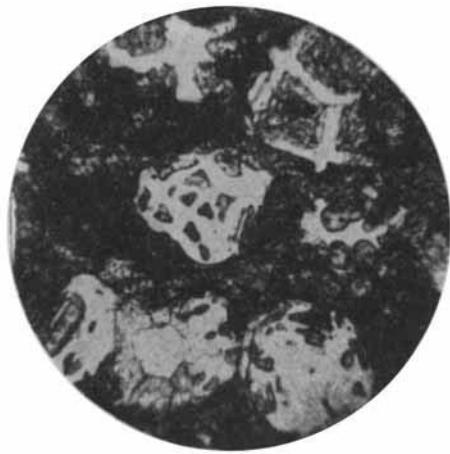


Abb. 8. Ikositetraedrische Kristalle von C_5A_3 , granatähnlich, CaF_2 dendritisch in der Grundmasse; Vergr. 46.



Abb. 9. Stark verzerrte Skelette von C_5A_3 in dichter, wesentlich aus CaF_2 bestehender Grundmasse; Vergr. 46.

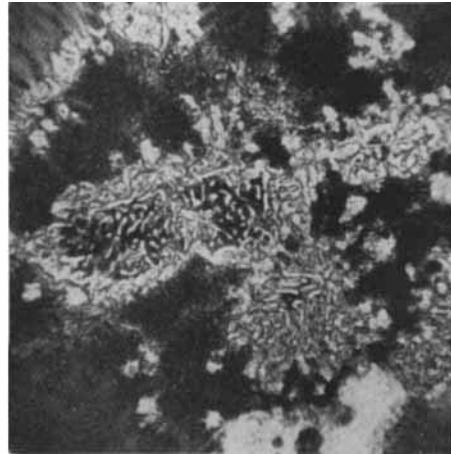


Abb. 10. Charakteristische Zerfallsstruktur von C_5A in myrmekitartigen Gemengen von C_5A_3 und CaO ; Vergr. 53.

C_5A sich zeigende Tatsache kann durch systematische thermische Exposition von Gemengen aus festem C_5A mit CaF_2 bei verschiedenen Temperaturen nachgeprüft werden; es ergab sich, daß selbst bei nur $1050-1100^\circ$ die oben beschriebene Zerfallsreaktion einsetzt. Der freie Kalk kann dann leicht nach der Emleyschen Glyceratmethode¹¹⁾ analytisch bestimmt werden; außerdem ergab die röntgenographische Nachprüfung der Produkte stets einwandfrei den Zerfall in die genannten Kristallarten.

Die Schmelzen des Systems $\text{CaO}-\text{C}_5\text{A}_3-\text{CaF}_2$ sind mikroskopisch und röntgenographisch ein besonders interessantes und dankbares Objekt, da alle auftretenden Kristallarten (einschließlich C_5A) 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 C_5A_3 , die in allen Einzelheiten an den Kalktonerdegranat (Grossular) erinnert. Die eigenartigen Wachstumsformen von C_5A_3 stellt das Mikrophotogramm Abb. 9 dar, und endlich Abb. 10 eine Schmelze mit den an die Myrmekite erinnernden Verwachsungen von CaO und C_5A_3 in fluoridhaltigen Schmelzen, die aus C_5A als Ausgangsstoff entstehen. Das außerordentlich starke Kristallisationsvermögen von C_5A_3 tritt in solchen Schmelzen sehr deutlich in Erscheinung.

Kristallstruktur und hydraulisches Verhalten der Klinkerminerale.

Das eigentümliche Phänomen der Instabilität von C_5A , 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 Hydratationsbestreben und die starke positive Hydratationswärme von C_5A 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 Brandenberger¹²⁾ die Ursache ihres hohen Energieinhaltes in einem

Eigenschaften äußert. Nach Büssem u. A. Eitel¹³⁾ hat diese sehr interessante Verbindung, wie bereits oben erwähnt, in Wahrheit die Zusammensetzung C_{12}A_7 , und besitzt eine dem Granat $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{SiO}_2$ 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 C_5A wegen

¹¹⁾ Z. Kristallogr. Mineral., Petrogr., Abt. A **85**, 175 [1936].

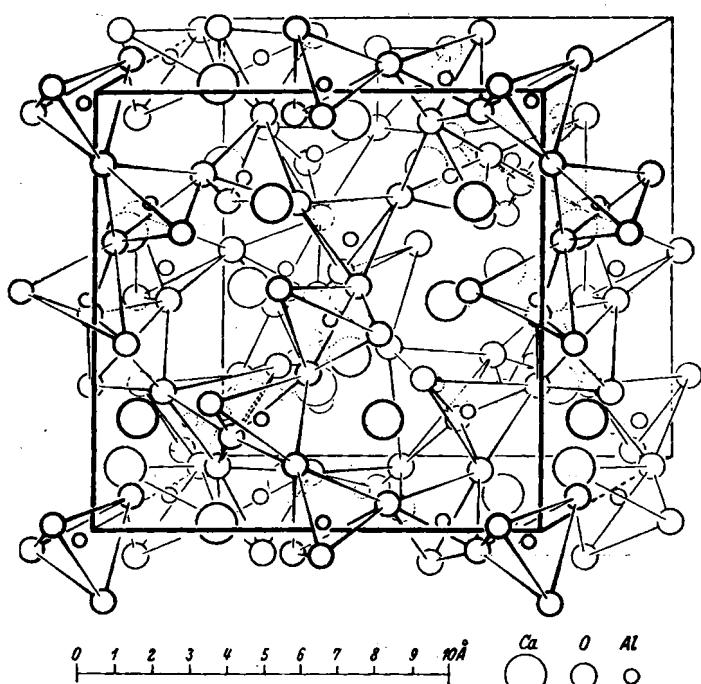


Abb. 11. Struktur des Calciumaluminats C_{12}A_7 (vordem als C_5A_3 beschrieben) (nach Büssem u. A. Eitel).

¹⁰⁾ W. Eitel, Zement **30**, 17, 29 [1941].

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

¹²⁾ Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn., **2**, 52 [1936]; s. bes. a. die Diskussion bei W. Büssem, 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 Büssem u. A. Eitel gefundene strukturelle Prinzip für hydraulisch wirksame Verbindungen allgemein gilt. Eine vorläufige, wenigstens die Verwandtschaft des C_3A mit dem sehr kompli-

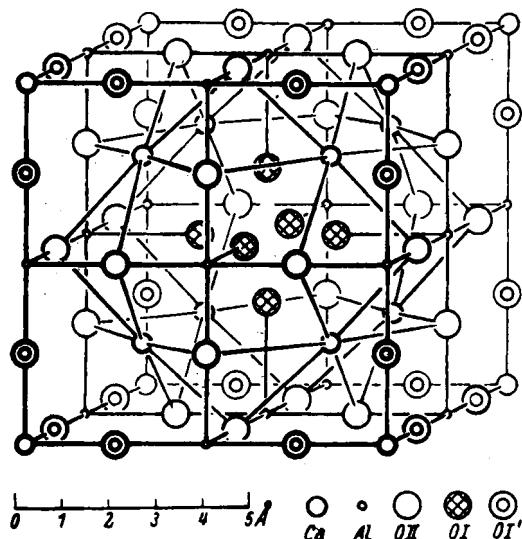


Abb. 12. Struktur des Tricalciumaluminats vom Perowskittypus; $\frac{1}{8}$ der Elementarzelle (nach Büssem).

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 ist¹⁴⁾, 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 Büssem die allseitige Umgebung des Ca-Ions mit O-Ionen gewahrt.

Entsprechende Überlegungen bei C_2S und C_3S 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 α und β von C_2S eine niedrigere Koordinationszahl von Ca^{2+} zu O^{2-} aufweisen als das hydraulisch kaum wirksame γ - C_2S . Die genaue Strukturbestimmung jener Kristallarten steht aber bei den außerordentlichen Schwierigkeiten der Herstellung geeigneten Untersuchungsmaterials noch aus, und nur der Weg über Modellsubstanzen¹⁵⁾ 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 β - C_2S auffallend klein ist¹⁶⁾; 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 Zeit¹⁷⁾ 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 Methode¹⁸⁾ besonders geeignet, da sie ermöglicht, die feinsten Keime von Kolloiddimensionen, also etwa von 10—200 μ Größe, in ihrer Formentwicklung und auch nach ihrer Struktur zu bestimmen. Zudem kann man die Elektronenstrahlen leicht durch geeignete Unistellung der optischen Anordnung im Elektronenmikroskop zur Herstellung von Beugungsdiagrammen der zu untersuchenden Stoffe benutzen und nach O'Daniel u. Radczewski¹⁹⁾ 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 Klinkermineralien Kolloide oder Kristalle sind; durch planmäßige Erschließung der einzelnen Reaktionen wird man auch entscheiden können, wie sie zusammengesetzt sind. Von diesen Zielen 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 Tricalciumsilicats²⁰⁾. Dabei wird in großen Mengen $Ca(OH)_2$ in Freiheit gesetzt, und dieses kann nach genügender Kristallentwicklung sogar im Lichtmikroskop an seiner guten hexagonal-tafigen 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-

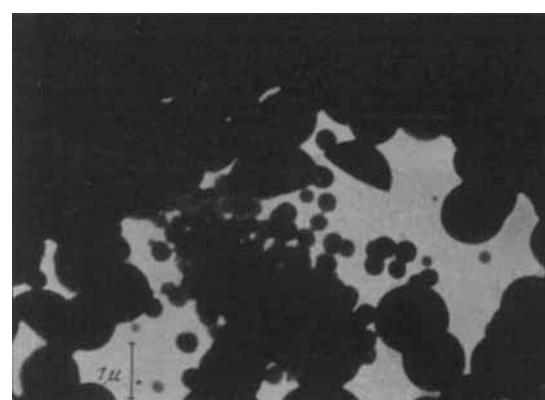


Abb. 13. Calciumhydroxyd-Sphärolithe, aus Kalkwasser ausgeschieden; in der Mitte oben auf der Seite liegende Halbkugeln; Vergr. elektronenoptisch 7200:1.

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 Hämatitvorkommen²¹⁾ zusammenlagern. Die

¹⁴⁾ E. Brandenberger, Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **18**, 569 [1933].

¹⁵⁾ H. O'Daniel u. J. Tschieschowitz, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A **103**, 178 [1941].

¹⁶⁾ O. K. Johnson u. T. Thorvaldson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2327 [1934], H. Elsner von Gronow, Zement **25**, 61 [1936].

¹⁷⁾ Chim. et Ind. **21**, 656 [1939]; Zement **30**, 43, 55 [1941].

¹⁸⁾ 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 unritische Untersuchungen am magnetischen Elektronenmikroskop auszuführen. Den Herren Dr. H. von Borries und Dr. E. Ruska sagen wir besondere Dank.

¹⁹⁾ Naturwiss. **28**, 628 [1940].

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

²¹⁾ Eine gute Ansichtung solcher „Rosen“ gibt das Bild bei P. Niggli: Lehrbuch der Mineralogie, Bd. 2, 2. Aufl. 1926, S. 150, 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 C_3S aber kann man unter geeigneten Umständen Kristalleine von Kalkhydrat wahrnehmen, die ganz wesentlich von jenen „Rosen“ ver-

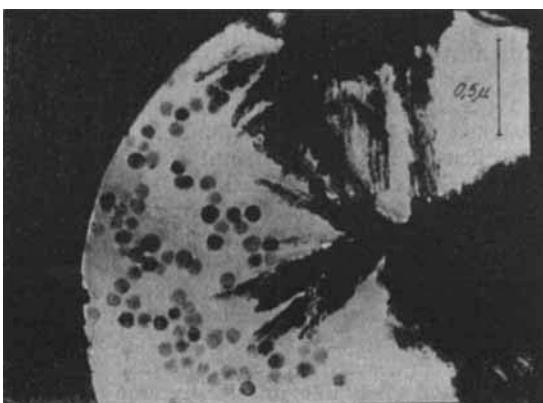


Abb. 14. Kristallnadeln von Kalsilicathhydrat, dünne Scheiben von Calciumhydroxyd, bei der Hydratation von C_3S in gesättigter Lösung von Wasser in Isobutylalkohol gebildet; Vergr. elektronenopt. 25000:1.

schieden sind; Abb. 14 zeigt im unteren Teil durchscheinende Blättchen von wenigen μ 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 Kalsilicathhydrat, 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 Aggregationsbildung, 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-

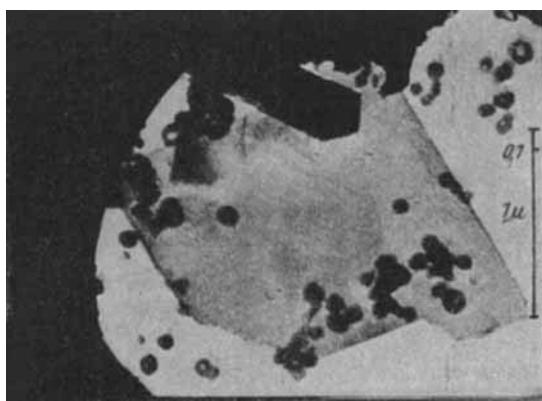


Abb. 15.
Hydratation von C_3A mit gesättigter Lösung von Wasser in Isobutylalkohol; Vergr. elektronenopt. 24500:1.

zentration der reagierenden Kalsilicate 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 unauflösbar „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 Virusstoffen²²⁾ 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 Kalkaluminat²³⁾, besonders von C_3A . Auf weit mühsameren Wegen hatte man diese Vorgänge chemisch und lichtmikroskopisch bereits erforscht und vor allem die Bildung von höheren hexagonalen Hydraten von C_3A , 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 C_3S . 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 kristallisierten Kalsilicathyrates 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. Richter²⁴⁾, 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-

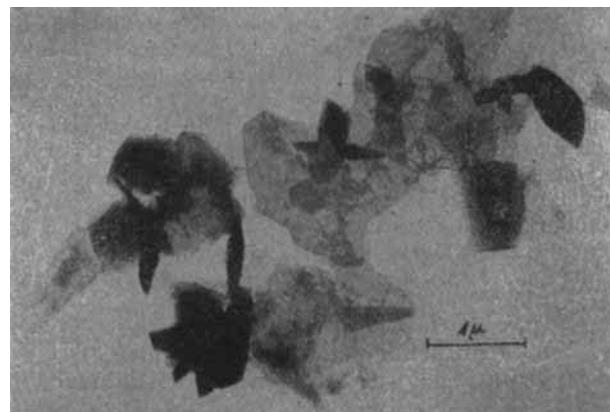


Abb. 16. Kaolinkristall mit daneben ausgeschiedenen Kristallen von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; der Kaolin ist nur schwach durch Adsorption von Ba^{2+} -Ionen „angefärbt“; Vergr. elektronenopt. 13000:1.

mikroskopisch durch eine Vertiefung der Lichter und Schatten im Bilde zu erkennen gibt²⁵⁾. So zeigt Abb. 16 einen grob-

²²⁾ 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 paramikroscopische Natur solcher Faser-Virusstoffe behandelt.

²³⁾ O. E. Radziszewski, O. H. Müller u. W. Eitel, Naturwiss. **27**, 837 [1939].

²⁴⁾ Har. Richter, Inaug.-Diss. T. H. Berlin 1941, erscheint demnächst.

²⁵⁾ Vgl. W. Eitel u. O. E. Radziszewski, 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

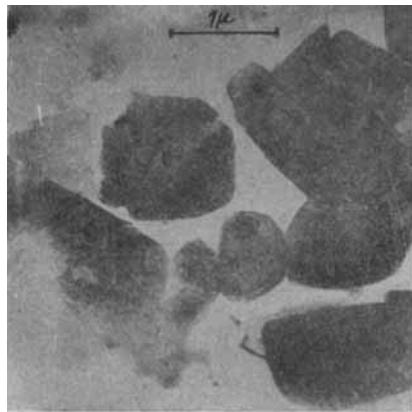


Abb. 17. Aggregate¹ dünner Blättchen von Montmorillonit aus Bentonit von Wyoming, USA., durch Adsorption von Ba^{2+} -Ionen aus Bariumchlorid-Lösung stark „angefärbt“; Vergr. elektronenopt. 14000:1.

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 SiO_2 -Solen die Adsorption von 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 SiO_2 -Sol verfolgen, dessen Teilchen nach sorgfältigster Be- freiung von Verunreinigungen durch Elektrodialyse sich schon nach wenigen Tagen deutlich zusammenlagern und schließlich koagulieren (gelatinieren)²⁶⁾.

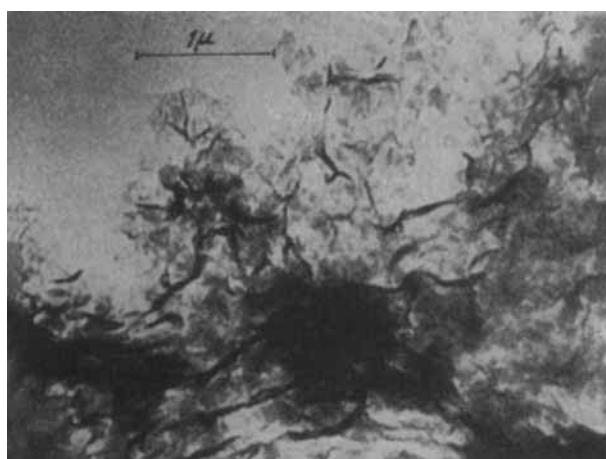


Abb. 18. Ausgeflocktes Adsorbat von Kalkhydrat an SiO_2 -Hydrosol; Vergr. elektronenopt. 18000:1.

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

²⁶⁾ Eine diesbezügliche Untersuchung der Kieselsäuresole erscheint demnächst in der Kolloid-Z.

röntgenographisch nachweisbare Kriställchen von Böhmit²⁷⁾ ausscheiden (Abb. 19). Bei einer Adsorption von Kalkhydrat an solche Tonerdesuspensione entstehende Produkte kristallisieren ziemlich rasch, worauf ja auch die verhältnismäßig leichte Bildung von C_3A -Hydraten nach den oben gegebenen Ausführungen hinweist. Ein Gemenge von SiO_2 - und Al_2O_3 -

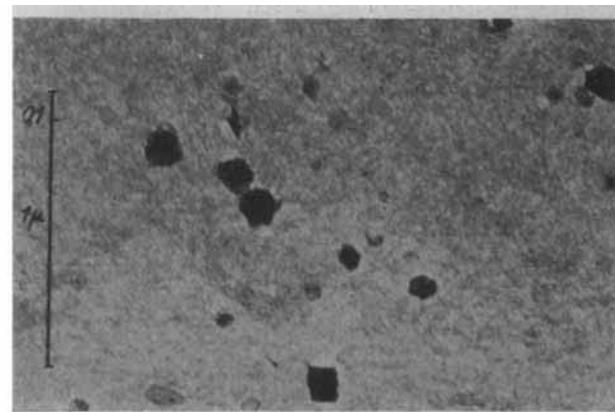


Abb. 19. Einzelne Kriställchen von Böhmit in frischem dialysiertem Sol von Tonerdehydrat; Vergr. elektronenopt. 36000:1.

Hydrosolen flockt sehr schnell aus, ist dieser Vorgang doch bekanntlich früher als die Ursache der Tonbildung in Verwitterungssystemen der Natur angesehen worden²⁸⁾. 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 SiO_2 und Al_2O_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 Correns²⁹⁾ mit Recht darauf hingewiesen, daß es äußerst unwahrscheinlich ist, in absehbaren Zeiträumen aus dem Gelgemisch von SiO_2 und Al_2O_3 etwa kristallisierte Kaolin als Neubildung hervorgehen zu sehen. Vielmehr bedarf es nach den Erfahrungen von W. Noll³⁰⁾ einer sehr intensiven hydrothermalen Einwirkung bei hohen Temperaturen und unter hohen Wasserdampfdrucken, 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 Gelgenenreng gegangen. Wir schließen uns nach den bisherigen Erfahrungen an elektronenmikroskopischen Gelpräparaten der Meinung von Correns durchaus an, daß gutkristallisierte 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 Sträling³¹⁾ als typische Kristallarten in den Hydratationsprodukten der Zemente erkannt worden sind, allerdings nach langen Zeiträumen.

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

²⁷⁾ 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].

²⁸⁾ Vgl. dazu die Ausführungen in dem Abschnitt über die angebliche Bildung von Tonmineralien aus Gelgemengen in dem unter Note 4 genannten Buch, S. 227–233.

²⁹⁾ C. W. Correns u. W. von Engelhardt, Chem. d. Erde **12**, 20 [1938]; Correns, Naturwiss. **28**, 369 [1940]; vgl. K. Jasmund, Chem. d. Erde **12**, 531 [1940]; von Engelhardt, ebenda **13**, 38 [1940].

³⁰⁾ 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].

³¹⁾ 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 vermitteln³²⁾. 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 γ-Tonerde und freier Kieselsäure

³²⁾ W. Eitel, H. O. Müller u. O. E. Radzevski, Ber. dtch. keram. Ges. **20**, 165 [1939].

offenbar. Stellt man sich den Metakaolin als eine Pseudomorphose nach Kaolin vor, die Tonerde und Kieselsäure in einer sehr instabilen, noch lockeren Bindung enthält³³⁾, so wird sein günstiges Reaktionsverhalten mit Kalkhydrat leicht verständlich. Es bildet sich alsdann nach *Sträling* besonders das Alumosilikat $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 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.]

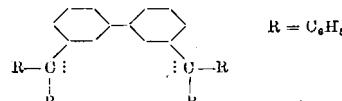
³³⁾ W. Büssel u. L. Tscheischwili, Ber. dtch. keram. Ges. **20**, 249 [1939].

Neue Biradikale*)

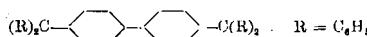
Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Chemisches Institut der Universität Jena

Freie 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 anzusehen¹⁾.

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 könnte.

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 Tritlytypus.

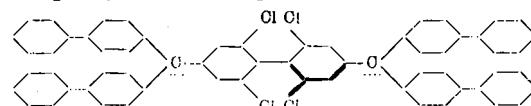
Zur Beantwortung dieser Fragen wurde eine Reihe neuer Biradikale dargestellt und ihr chemisches Verhalten sowie ihr Magnetismus und ihre Parawasserstoff-Umwandlung untersucht.

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

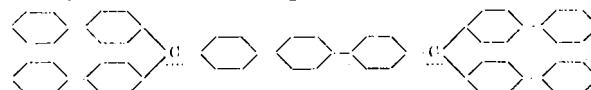
dissoziationsfördernden Gruppen, z. B. Biphenyl-(Xenyl-) Resten belastet.

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



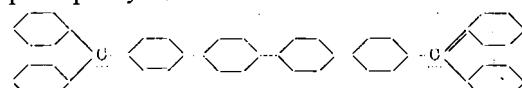
Es ist im festen Zustand farblos und diamagnetisch, liefert dagegen stark paramagnetische, tief dunkelbraune benzolische Lösungen, die einem Spaltungsgrad von rund 75% (1,9%ig. Lsg., 293°) entsprechen. Hier liegt ein echtes Biradikal mit para-ständigen „freien Valenzen“ vor, das in seinem gesamten Verhalten 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, daß bei völliger Unabhängigkeit der beiden Einzel-elektronen der für ein echtes Biradikal zu fordernnde Wert von 2 Bohrschen Magnetonen ($2 \cdot \sqrt{3}$) entsprechend einer Para-suszeptibilität 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 Trixenylmethyl.

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. Weitz für ähnliche Verbindungstypen als quasi-Radikale bezeichnen²⁾). Wir möch-

¹⁾ 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.

²⁾ Weitere Ausführungen siehe Eugen Müller: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 265, Verlag Springer 1940.