

## Die praktische Chemie als Wegbereiterin für die Zementforschung

Von Dr.-Ing. ALEXANDER LOMMATSCH

Mit 2 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es wird ein Überblick über die Entwicklung der Zementforschung gegeben und dabei besonders auf die Konstitution des Portlandzementklinkers eingegangen, der das wichtigste Zwischenprodukt der Zementfabrikation darstellt.

Schon seit ältesten Zeiten werden verkittend wirkende Bindemittel für die verschiedensten Bauzwecke verwendet. So waren es anfänglich Lehm und Ton, die diesen Zwecken dienen sollten und besonders im Verein mit geeigneten Natursteinen für die Errichtung von Wohnstätten benutzt worden. Den Unbilden der Witterung hielten diese Bindemittel aber nicht lange stand. Man griff zum Kalkstein, brannte ihn und erhielt so den gebrannten Kalk, mit Wasser angemacht und mit Sand vermischt einen Mörtel<sup>1)</sup>, der noch bis zur heutigen Zeit als sog. Luftmörtel beim hoch entwickelten Ziegelbau als Bindemittel in Verwendung ist. Bei Monumentalbauten verwandte man aber einen Mörtel, der durch einen Zuschlag von vulkanischen Erden, den Puzzolanen, größere Festigkeit bekam und die besondere Eigenschaft besaß, auch unter Wasser zu erhärten. Es wurde deshalb späterhin nicht reiner, sondern tonhaltiger Kalkstein benutzt oder rein empirisch Mischungen von Kalkstein und Ton bei höheren Temperaturen als bisher gebrannt, um den „Wasserkalk“ zu erhalten. Dabei war natürlich bei weitem noch nicht die Herstellung des heutigen Zementes gelungen, aber immerhin ist der Wasserkalk als ursprünglicher Vorläufer des Portlandzementes zu bezeichnen. Gleich ihm erhärtet er nicht nur unter Wasser, sondern bleibt auch praktisch wasserfest. Das aber ist das wesentliche Merkmal der Zemente,

<sup>1)</sup> Von dem lateinischen Wort „mortarium“ = Mörser, Mörtelpfanne (nach HARDER, „Werden und Wandern unserer Wörter“, Berlin 1906).

früher Caemente<sup>2)</sup> genannt. Um das Jahr 1800 verstand man noch unter Caement ein Zusatzmittel, das einem anderen Stoff wertvollere Eigenschaften gibt, ihn bezüglich seiner Härte verändert. So bezeichnete man Kohlenstoff als einen Caement für Eisen, wovon der noch heute übliche Ausdruck „Zementieren“ für das Härteln weichen Eisens an der Oberfläche durch längeres Glühen mit Kohle, die Bezeichnung „Zementit“ für die harten Kristalle des Eisenkarbids und das Fachwort „Zementkupfer“ für das ausgefällte Kupfer beim Naßverfahren der Kupfergewinnung herrühren. Späterhin ist dann die Bezeichnung „Zement“ auf alle selbständig erhärtenden Bindemittel<sup>3)</sup> übergegangen, also auf solche, die mit Wasser angemacht auch unter Luftabschluß bei gewöhnlicher Temperatur fest werden.

Eines sehr langen Zeitraumes bedurfte es, um die Zementerzeugung auf den Stand zu bringen, auf dem sie sich heute befindet. Viele Forscher haben sich mit dem Zementproblem beschäftigt, aber noch immer stehen eine große Anzahl Fragen offen, die besonders von der Praxis gestellt werden müssen, um z. B. weniger erwünschte Eigenschaften der Zemente und Betone, so das Schwinden und Kriechen, auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Darüber hinaus sind noch viele andere Wünsche der Praxis vorhanden. Sie ihrer Erfüllung näher zu bringen, ist die Aufgabe der Forschung, die bis in die Tiefen der Grundlagenforschung gehen muß.

Die sehr zahlreich vorliegenden Beiträge über Forschungsarbeiten sind in der Fachliteratur sehr verstreut, so daß es wohl angebracht erscheint, die wichtigsten Ergebnisse der Zementforschung, die sich besonders auf die Konstitution des Zementklinkers, des wichtigsten Zwischenproduktes der Zementfabrikation, beziehen, von ihren Anfängen bis zur neueren Zeit aufzuführen<sup>4)</sup>. Das geschieht auch noch aus einem anderen Grunde. Die Portlandzementfabrikation in Deutschland verdanken wir HERMANN BLEIBTREU, der 1855 in Züllchow bei Stettin auf Grund von in England gesammelten Erfahrungen das erste Zementwerk<sup>4)</sup> in Deutschland errichtete. Es gilt daher das Jahr 1855 als Jahr der Einführung der Portlandzementfabrikation in Deutsch-

<sup>2)</sup> Von dem lateinischen Wort „caedimentum“ = gefällt, behauen, oder auch Quader und Bruchstein (nach HARDER, „Werden und Wandern unserer Wörter“, Berlin 1906).

<sup>3)</sup> L. TETMAJER, Hydraulische Bindemittel, S. 66 (1893).

<sup>4)</sup> R. H. BOGUE, Americ. Z. „Concrete“, Juli 1926; E. JORDIS u. E. H. KANTER, Z. angew. Ch. 1903, 463, 485; WATSON und CRADDOCK, Cement. Cement-Manuf. 1934, 279; H. KÜHL, Zement Chemie, Berlin 1952; A. LOMMATSCH, Wichtige Ergebnisse der Zementforschung von ihren Anfängen bis zur neueren Zeit, Bergakademie 1955 H. 2 u. 3; H. KÜHL, Zement Chemie, Bd. II, S. 300, Berlin 1952.

land und HERMANN BLEIBTREU als Vater der deutschen Zementindustrie, die auf ein 100 jähriges Bestehen zurückblicken kann. BLEIBTREU hat keine Mühe gescheut, um durch aufopferungsvolle Versuchsarbeit aus heimischen Stoffen ein dem englischen Portlandzement gleichwertiges Produkt herzustellen, und damit die Wege zur Entwicklung eines Produktes gewiesen, das besonders in der Bautechnik unentbehrlich ist.

Die ersten Anschauungen:

Wie aus dem Schrifttum ersichtlich ist<sup>5)</sup> haben die alten Römer ihren Mörtel aus gebranntem Kalk mit einem Zuschlag natürlicher Puzzolane hergestellt und ebenso auch aus Kalk und Ziegelmehl gut erhärtende wasserfeste Zemente erzeugt. Bauten aus der Römerzeit legen Zeugnis hiervon ab, so z. B. der Pont du Gard, die große von Rom veranlaßte, in der Nähe von Nimes in Südfrankreich führende Wasserleitung<sup>4)</sup><sup>6)</sup>, und der Aquädukt von Segovia in Spanien, um nur einige dieser Art zu nennen.

Die Bauten des Mittelalters<sup>7)</sup> und der folgenden Zeit sind meist mit Mörtel aus gebranntem Kalk errichtet worden. Einen großen umwälzenden Fortschritt brachte uns aber JOHN SMEATON<sup>8)</sup> in der Kenntnis der Bindemittel. Anlässlich des Baues des Eddystone-Leuchtturmes in der Bucht von Plymouth<sup>9)</sup>, der einen wasserfesten Mörtel forderte, stellte er fest, daß reiner Kalk unter Wasser nicht erhärtet. In der Gegend von Aberthaw wurde ein bläulich-grauer Kalkstein gebrochen der nach dem Brennen ein besseres Erhärtungsvermögen zeigte als anderer Kalk und außerdem in Wasser fest wurde. Untersuchungen dieses Kalksteines ergaben, daß in ihm ein beträchtlicher Prozentsatz an „Säureunlöslichem“ vorhanden war. Wegen dieses Verhaltens sah SMEATON das „Säureunlösliche“ als Ton und Sand an und kam zu dem Schluß, daß diejenigen Kalksteine, welche nach Säurebehandlung sandig-tonigen Rückstand hinterlassen, nach dem Brennen gute Erhärtung unter Wasser zeigen, die reinen Kalksteine sich aber zu Wasserkalken bzw. Wassermörteln nicht eignen.

Ohne von den Arbeiten SMEATONS Kenntnis zu haben, berichtete HIGGINS<sup>10)</sup>, daß Kalksteine oder Kreide bei hohen Temperaturen an der

<sup>5)</sup> MARCUS VITRUVIUS POLIO, De architectura. Ins Deutsche übertragen von G. H. RIVIUS, Nürnberg 1548, und A. RODE, Leipzig 1796.

<sup>6)</sup> C. MERCKEL, Die Ingenieurbauten im Altertum, Berlin 1899.

<sup>7)</sup> F. M. FELDHAUS, Die Technik, Berlin 1914.

<sup>8)</sup> J. A. SMEATON, Bericht über den Bau und Konstruktionsdarstellung des Eddystone-Leuchtturmes, London 1791.

<sup>9)</sup> F. M. FELDHAUS, a. a. O.

<sup>10)</sup> B. HIGGINS, Experiments and Observations on calcareous Cements, T. CADELL, London 1780.

Tiegel- oder Ofenwand glasig erscheinen, sich dann nicht mit Wasser löschen lassen und sich nicht wie gebrannter Kalk verhalten. Je mehr gipsartige oder tonige Bestandteile im Kalkstein vorhanden sind, desto leichter läßt er sich verschmelzen. Auf Grund chemischer Analysen glaubte BERGMANN<sup>11)</sup>, daß unter Wasser erhärtender Kalk 2% Mangan enthalten müsse. Diese Anschauung wurde auch längere Zeit beibehalten.

26 Jahre später, im Jahre 1806, stellte VITALIS<sup>12)</sup> klar heraus, daß der Ton im Kalkstein in bezug auf die Erhärtung eine ganz bedeutende Rolle spielt und der Kalkstein dadurch hydraulisch gemacht wird. Mangan ist hierfür nicht erforderlich, da auch manganfreier Kalkstein unter Wasser abbindet, also hydraulische Eigenschaft besitzt.

Kurz vorher, im Jahre 1796, stellte PARKER<sup>13)</sup> unter Verwendung der im Septarienton vorkommenden Mergelnieren „Romanzement“ her. In kleinere Stücke geschlagen wurden diese bei Temperaturen unter der Sinterung gebrannt. Beim Anmachen der pulverisierten Stücke trat Erhitzen ein. Nach 10 bis 20 Minuten erfolgte bereits schon Erstarrung des Romanzementes.

COLLET-DESCOTILLES<sup>14)</sup><sup>15)</sup> fand bereits Kieselsäure in den hydraulisch erhärtenden Kalken. Ihre Anwesenheit sei in größerer Menge und feinster Verteilung erforderlich, um die hydraulischen Eigenschaften hervorzurufen.

JOHN<sup>16)</sup> beschäftigte sich intensiv mit den Mörtelbildnern. Durch reges analytisches Arbeiten war er bald weiter über das Wesen und die Art der Mörtel orientiert. Er fand, daß nicht soviel Kohlensäure vorhanden war, wie zur Absättigung der ganzen Kalkmenge gebraucht wurde. Er stellte fest, daß ein Teil des Kalkes mit Kieselerde, Tonerde oder Eisenoxyd oder mit allen drei zugleich chemisch gebunden war. Kalk—Kieselsäure und Kalk—Tonerde-Verbindungen tragen nach Feststellung JOHNS zur Verbesserung des Kalkes bei und bilden, wie er sagte, den wahren „Caement“ im Mörtel. Der Kalkanteil müsse in einem bestimmten Verhältnis zum „erdigen“ Teil stehen.

Diese verhältnismäßig klaren und deutlichen Angaben über die Bereitung von Wassermörteln aus künstlicher Mischung waren erst-

<sup>11)</sup> E. LEDUC, Bull. soc. eneour. ind. natl. **1911**; Zement **280**, 66 (1912),

<sup>12)</sup> VITALIS 1806; E. LEDUC, a. a. O.

<sup>13)</sup> J. PARKER, Brit. Pat. 2120/1796.

<sup>14)</sup> COLLET-DESCOTILLES, J. F. JOHN, Über Kalk und Mörtel, Berlin 1819, zit. RIEPERT, Die Deutsche Zementindustrie **1927**, 49.

<sup>15)</sup> COLLET-DESCOTILLES, J. des Mines **1813**, 308.

<sup>16)</sup> J. F. JOHN, a. a. O.

malig und wurden im Jahre 1810 von der Holländischen Gesellschaft der Wissenschaften mit einem Preis ausgezeichnet und die im Jahre 1817 ergänzte Arbeit mit der höchsten Auszeichnung bewertet.

VICAT<sup>17)</sup> bemerkte bei der chemischen Untersuchung zahlreicher hydraulischer Kalke, daß in ihnen nicht nur Kieselsäure, sondern auch Tonerde, der Hauptbestandteil der Tonsubstanz, vorhanden war.

1824 brannte ASPDIN<sup>18)</sup> ein Bindemittel aus einer Mischung von gelöschttem, gebrannten Kalk und geschlämmten Ton, das er „Portlandzement“ nannte. Portlandstone ist ein in England sehr geschätzter Naturstein, dem der neue Zement in seiner Farbe ähnelte.

GRANT<sup>19)</sup> glaubte in der Herstellung von Portlandzement nichts Kompliziertes zu sehen, betonte aber, daß Übung und größte Sorgfalt bei der Mischung von Ton und Kreide erforderlich sind.

FUCHS<sup>20)</sup> war der Ansicht, daß die Entsäuerung und die Dissoziation des Tones und des Kalksteines nur die Wirkung habe, daß der Kalk und die Kieselsäure so verändert würden, daß sie beim Anmachen mit Wasser miteinander reagierten.

RIVOT und CHATONNEY<sup>21)</sup> sahen den Grund der Erhärtung darin, daß ein Kalksilicat, ein Kalkaluminat und ein Kalk—Tonerde—Silicat mit Wasser hydraulische Verbindungen lieferten.

PETTENKOFER<sup>22)</sup> hatte dieselbe Anschauung wie FUCHS. FEICHTINGER<sup>23)</sup> stellte fest, daß nach dem Brennen eine amorphe Mischung von Kieselerde und viel freiem Kalk vorhanden ist.

HELD<sup>24)</sup> gibt an, daß sich ein reaktionsfähiges Silicat und ein reaktionsträges Aluminat bilden, wofür ZULKOWSKI<sup>25)</sup> die Bezeichnung „Hydraulit“ fand. Er verstand darunter eine basische Puzzolane, die sich mit freiem Kalk in einen Zement verwandelt.

All diese Ergebnisse bedeuten schon einen gewaltigen Schritt vorwärts. Das trifft auch für die Ansicht von FREMY<sup>26)</sup> zu, der das hydraulische Erhärtungsvermögen der Aluminate zwar erkannte, aber nur

<sup>17)</sup> L. F. VICAT, *Recherches expériment. sur les chaux de constr. les betons et les mortiers ordinaires*, Paris 1819.

<sup>18)</sup> J. ASPDIN, Engl. Patent Nr. 5022 v. 21. 10. 1824.

<sup>19)</sup> J. GRANT, *Versuche mit Portlandzement*, Proc. Instn. Civil Engr. **25**, 66 (1865).

<sup>20)</sup> J. FUCHS, Dinglers polytechn. J. **1833**, 271.

<sup>21)</sup> RIVOT und CHATONNEY, *Allgemeine Betrachtungen über die beim Bauen verwendeten Materialien*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **153**, 302, 785 (1856).

<sup>22)</sup> M. PETTENKOFER, Dinglers polytechn. J. **1849**, 113, 354.

<sup>23)</sup> G. FEICHTINGER, Dinglers polytechn. J. **152**, 42, 108 (1856).

<sup>24)</sup> HELDT, J. prakt. Chem. **94**, 129, 202 (1853).

<sup>25)</sup> ZULKOWSKI, 1863; E. LEDUC, a. a. O.

<sup>26)</sup> E. FREMY, Ann. Chem. Phys. **7**, 73 (1866).

den Calciumaluminaten allein das Erhärtungsvermögen zuschrieb. LANDRIN<sup>27)</sup> schloß sich den Anschauungen ZULKOWSKIS an, der sich die Erhärtung durch die Anwesenheit von Hydrauliten erklärte.

Bis jetzt wußte man nur, daß der Klinker, das Halbprodukt der Zementfabrikation, entsteht, wenn geeignet zusammengesetzte Rohmassen aus Kalk, Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd bis mindestens zur Sinterung gebrannt werden. In feingemahlenem Zustand stellt dann der Zement ein selbständig erhärtendes Bindemittel dar, das lediglich mit Wasser angemacht auch unter Luftabschluß bei gewöhnlicher Temperatur erhärtet<sup>28)</sup>.

In der folgenden Zeit traten an die Stelle der bloßen Empirie  
wissenschaftliche Untersuchungsmethoden,

die dazu verhalfen, bedeutende wissenschaftliche Erkenntnisse zu erringen.

LE CHATELIER<sup>29)</sup> benutzte schon sehr früh zum Erkennen der im Klinker vorhandenen Verbindungen das Polarisationsmikroskop. Im Jahre 1883 entstand sein erstklassiges Werk „Experimentelle Untersuchungen über die Konstitution von Zementen und die Theorie des Abbindens“<sup>30)</sup>. Er vertrat anfänglich die Ansicht, daß das Dicalciumsilicat,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , die einzige hydraulische Verbindung im Portlandzementklinker darstellt. Auf Grund späterer Untersuchungen bezeichnet er das Dicalciumsilicat als unhydraulisch. Weitere Untersuchungen zeigten, daß Tricalciumsilicat im Klinker vorhanden ist, dem er hydraulische Eigenschaft zuschrieb. Synthetisch diese Verbindung herzustellen, war unmöglich. Kieselsäure und Kalk in bestimmten Verhältnis miteinander gebrannt, ergaben immer eine Mischung von Kalksilicaten und freiem Kalk, da die für den Vorgang nötige Brenntemperatur unter den damaligen Verhältnissen nicht erreicht werden konnte. Es wurde versucht, das Tricalciumsilicat über die Kalk—Kieselsäure—Chlor-Verbindung zu erhalten nach:



Diese zersetzte LE CHATELIER mit Wasserdampf bei  $450^{\circ}\text{C}$ . Einer mikroskopischen Untersuchung war das Produkt nicht zugänglich, da es amorph war.

<sup>27)</sup> M. LANDRIN, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **96**, 156, 1229 (1885).

<sup>28)</sup> Hydraulische Bindemittel S. 66 (1893).

<sup>29)</sup> Tonind.-Ztg. **1882**, 202.

<sup>30)</sup> Comp. rend. **94**, 13 (1884).

O. SCHOTT<sup>31)</sup> bezweifelte stark, daß die entstandene Verbindung als Tricalciumsilicat anzusprechen sei, da nach LE CHATELLIER die Bestimmung der Kieselsäure aus der Differenz errechnet war, die sich nach der analytischen Bestimmung des CaO und des CaCl<sub>2</sub> ergab. Die chemische Synthese wurde weiterhin benutzt, um die Klinkermineralien zu identifizieren. Synthetisch stellte LE CHATELLIER das von allen Aluminaten am leichtesten schmelzbare Kalkaluminat, 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, her. Von den verhältnismäßig hochschmelzenden Calciumferriten gelang es lediglich, leichtschmelzende Doppelverbindungen in Gegenwart von Tonerde herzustellen, wie z. B. 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

TÖRNEBOHM<sup>32)</sup> fand im wesentlichen die Ergebnisse LE CHATELLIERS bestätigt und bezeichnete die vier gefundenen Klinkermineralien als Alit, Belit, Celit und Felit. Alit hat farblose, hexagonale Kristalle von starker Lichtbrechung. Belit ist von schmutzig-gelber Farbe und zeigt helle Interferenzfarben. Celit ist von dunkelgelber bis brauner Farbe, optisch zweiachsig. Den Felit-Kristallen ist starke Lichtbrechung eigen.

Stimmten die mikroskopischen Untersuchungsbefunde LE CHATELLIERS und TÖRNEBOHMS fast völlig überein, so waren die Meinungen über die chemische Zusammensetzung recht verschieden. LE CHATELLIER schrieb dem Alit die Formel 3CaO · SiO<sub>2</sub> zu, während TÖRNEBOHM den Alit als eine isomorphe Mischung von Tricalciumsilicat mit Calciumaluminat ansah.

Es ist nun nicht die Aufgabe, in vorliegender Mitteilung etwa eine lückenlose Aneinanderreihung all der vielen Forschungsarbeiten auf einschlägigem Gebiet vorzunehmen, sondern es soll in diesem Rahmen zum Ausdruck gebracht werden, daß die Chemie und ihre praktischen Methoden wesentlich dazu verholfen haben, auch Zementforschung zu betreiben.

Nach chemischen qualitativen und quantitativen Untersuchungen gibt MICHAELIS<sup>33)</sup> an, daß im Portlandzementklinker 3CaO · SiO<sub>2</sub> enthalten ist. Die Klinkerbestandteile sollen als feste Lösungen von Kalk in kalkarmen Aluminaten und Silikaten betrachtet werden. Als weiteren wichtigen Bestandteil des Klinkers bezeichnet er den Celit, 2CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 2CaO · SiO<sub>2</sub> gelöst.

Das von ZULKOWSKI<sup>34)</sup> durch Synthese gewonnene CaO · SiO<sub>2</sub> zeigt keine hydraulischen Eigenschaften. An das Vorhandensein eines Tricalciumsilicates glaubte er nicht, da er sich streng an das chemische

<sup>31)</sup> O. SCHOTT, Kalksilikate und Kalkaluminate, Diss. Heidelberg 1906.

<sup>32)</sup> A. E. TÖRNEBOHM, Tonind.-Ztg. 1897, 1148, 1157.

<sup>33)</sup> W. MICHAELIS, J. prakt. Chem. 1867, 257.

<sup>34)</sup> K. ZULKOWSKI, Tonind.-Ztg. 1818, 318.

Formelbild hielt und eine sechswertige Kieselsäure nicht für existenzfähig erachtete. Noch im Jahre 1898 stellte sich ZULKOWSKI den Portlandzement als einen Hydrauliten vor, der sich aus  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  und freiem Kalk zusammensetzte. Letzterer sollte den Erhärtungsvorgang auslösen. 1901 kam ZULKOWSKI zu der Ansicht, daß auch die Tonerde Verbindungen mit Kalk eingeht und hierbei als Säure auftritt. Der freie Kalk wurde durch Säurebehandlung aus dem Zementklinker herausgelöst, um ihn der quantitativen Bestimmung zuzuführen. Dabei wurde aber nicht beachtet, daß die Säure auch noch andere Bestandteile des Portlandzementes herauslöst. Es wurden auch noch andere Methoden benutzt. HART<sup>35)</sup> stellte 30% freien Kalk fest und benutzte hierzu alkoholische Jodlösungen. WORMSER, SPANIER<sup>36)</sup><sup>37)</sup> und REBUFFAT<sup>38)</sup><sup>39)</sup> wandten ähnliche Methoden an. Diese gaben aber keine Gewähr für eine exakte Bestimmung des freien Kalkes<sup>40)</sup>.

SCHOTT<sup>41)</sup><sup>42)</sup> beschäftigte sich im Jahre 1906 mit der Synthese von Silicaten und Aluminaten und stellte dabei fest, daß Portlandzement eine Verbindung von  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  mit  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  darstellt, in der zusätzlich eine bestimmte Menge Kalk vorhanden ist.

COBB<sup>43)</sup> verwendete Mischungen verschiedener Zusammensetzung von CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , die er Temperaturen von 500 bis 1400°C aussetzte. Bei etwa 800°C bildete sich schon in Gegenwart von viel Kieselsäure  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , während viel Kalk  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ergab. Von den von ihm hergestellten Aluminaten berichtet er, daß je nach dem Kalk- und Tonerdegehalt entweder  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  entsteht.

### Die stöchiometrischen Verhältnisse

wurden weiter studiert.

Auf Grund eingehender Versuche legt LE CHATELIER<sup>44)</sup> für das molekulare Verhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  den Wert 3 fest, zumal sich bei hohen Kalkgehalten die beiden Verbindungen  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

<sup>35)</sup> F. HART, Tonind.-Ztg. 1900, 1676.

<sup>36)</sup> WORMSER und SPANIER, Tonind.-Ztg. 1899, 1785.

<sup>37)</sup> WORMSER und SPANIER, Tonind.-Ztg. 1900, 1027.

<sup>38)</sup> A. REBUFFAT, Gaz. chim. Ital. 28 (1898).

<sup>39)</sup> A. REBUFFAT, Baumaterialienkunde 4, 161, 205, 237 (1899).

<sup>40)</sup> P. ROHLAND, Tonind.-Ztg. 1900, 1068.

<sup>41)</sup> O. SCHOTT, Kalksilikate und Kalkaluminate in ihren Beziehungen zum Portlandzement. Diss. Heidelberg 1906.

<sup>42)</sup> O. SCHOTT, Protokoll der Generalversammlung des Vereins deutscher Portlandzement-Fabrikanten, S. 285 (1907).

<sup>43)</sup> J. W. COBB, J. Soc. chem. Ind. 29, 69, 250, 335, 399, 608, 799 (1910),

<sup>44)</sup> LE CHATELIER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 94, 13 (1884).

bilden. Weiterhin wird angenommen, daß sich MgO ebenfalls so verhält wie CaO und somit 3 Moleküle MgO mit SiO<sub>2</sub> in Reaktion treten.

Versuche, die S. B. und W. B. NEWBERRY<sup>45)</sup> anstellten, zeigten ihnen, daß bei einem guten Portlandzement an Kieselsäure höchstens drei und die an Tonerde höchstens 2 Moleküle Kalk gebunden sein können. Im Gegensatz zu LE CHATELIER wurde von ihnen nachstehende Formel für die Zusammensetzung des Portlandzementes aufgestellt:



(x und y bedeuten die Werte, die den relativen Mengen an Kieselsäure und Tonerde entsprechen, die in dem verwendeten Ton enthalten sind).

Ein nach anderer Formel hergestellter Zement zeigte Treibneigung, und zwar um so mehr, je mehr Tonerde im Zement vorhanden war, da ja mit Zunahme der Tonerde auch die Menge des nichtgebundenen Kalkes ansteigt. Auf Grund weiterer Untersuchungen gelangten die Forscher zu dem Ergebnis, daß der Formel doch die Fassung



zu geben sei. Sie entspricht der von LE CHATELIER aufgestellten Gleichung, läßt aber das MgO unberücksichtigt.

Fast alle Forscher hatten bisher den äußerst seltenen Fall einer vollständigen Verbindung der Klinkerbestandteile angenommen und dabei nicht den großen Unterschied zwischen Schmelzung und Sinterung berücksichtigt.

Da aber diese Vorgänge beim Brennen der aufbereiteten Zementrohmasse zu Klinker im Herstellungsgange des Portlandzementes mit auftreten, sahen sich HENDRICKS<sup>46)</sup> und MICHAELIS<sup>47)</sup> veranlaßt, die von anderen Forschern aufgestellten Formeln für Zement als falsch zu bezeichnen. Letzterer hatte schon darauf hingewiesen, daß die Eigenschaften eines Klinkers nicht allein von der Brenndauer sondern auch von den Beimengungen bzw. Verunreinigungen abhängen. HENDRICKS gibt dann folgende Zementformel an:



Die Errechnung der erforderlichen Menge CaO erfolgt durch Multiplikation der Gewichte der sauren Bestandteile für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 1,65, für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 1,05, für „lösliche Kieselsäure“ mit 2,33.

<sup>45)</sup> S. B. und W. B. NEWBERRY, Die Konstitution hydraulischer Zemente, J. Soc. chem. Ind. **16**, 887 (1897).

<sup>46)</sup> J. HENDRICKS, Über Zemente mit hoher Festigkeit, Chim. et Ind. **8**, 296 (1922).

<sup>47)</sup> MICHAELIS, a. a. O.

DUCHEZ<sup>48)</sup> behält im Grunde genommen die Formel von HENDRICKS bei. Er setzt nur für das Molekularverhältnis von CaO zu SiO<sub>2</sub> den Wert 2,35, den er auf Grund einer großen Reihe von Versuchen gefunden hat. DUCHEZ nimmt an, daß ein Überschuß von CaO vorhanden ist, der mit 2CaO · SiO<sub>2</sub> eine feste Lösung der ungefähren Zusammensetzung 2,35 CaO · SiO<sub>2</sub> bildet.

RICHARDSON<sup>49)</sup> war unermüdlich mit der Herstellung einer großen Zahl synthetischer Verbindungen beschäftigt. Aus feinstgemahlenem Rohmaterial brannte er z. B. bei 1600 bis 1700°C eine Mischung der Zusammensetzung 3CaO · SiO<sub>2</sub>, die ein schneeweißes, zusammengesintertes, poröses, nicht zerrieselndes Produkt ergab. Auch eine Mischung, die dem Verhältnis 2CaO · SiO<sub>2</sub> entspricht, und andere Silicate und Aluminat wurden hergestellt. Ebenfalls wurden auch noch Mischungen untersucht, die außerdem noch MgO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielten, und verschiedene ternäre Verbindungen aus Kalk, Tonerde und Kieselsäure.

Bei allen diesen Arbeiten wurde eine Sorgfalt angewendet, die ohne weiteres synthetische Verbindungen hätte ergeben müssen, die sich nach ganz genaueren, molekularen Verhältnissen zusammensetzen. In Wirklichkeit entstanden aber keine genau definierten, nicht einmal homogene Verbindungen. RICHARDSON nahm deshalb an, daß die Kalk—Kieselsäure-Aluminat nur Mischungen von Silicaten und Aluminaten darstellen, die verschieden löslich sind.

### Chemisch-Physikalische Betrachtungen

In den letzten Jahrzehnten haben neue Untersuchungsmethoden weitere Fortschritte gebracht. Die chemische Analyse genügt zur Klärung der beim Brennen und Erhärten des Zementes sich abspielenden komplizierten Vorgänge allein nicht. Wie schon erwähnt zog LE CHATELLIER und später auch TÖRNÉBOHM die Untersuchung mit mineralogischen Methoden unter Anwendung des Polarisationsmikroskopes heran. Diese Untersuchungen wurden zunächst nur an Klinkerdünnschliffen vorgenommen und später durch solche von Zementpulvern wie auch angeätzten, polierten Klinkeroberflächen im auffallenden Licht ergänzt. GILLE<sup>50)</sup> gibt eine Zusammenstellung der Phasen im Portlandzementklinker auf Grund von Untersuchungen nach dem Anschliffverfahren im durchfallenden und auffallenden Licht. Es ist mit folgenden Phasen

<sup>48)</sup> J. L. DUCHEZ, Die Konstitution des Portlandzementes, übersetzt von C. S. DARLING, Rock Products **26**, Nr. 16, 28 (1923).

<sup>49)</sup> C. RICHARDSON, Die Konstitution des Portlandzementes, Cement **4**, 276, 340 (1903).

<sup>50)</sup> F. GILLE, Zement **1943**, 1.

zu rechnen, von denen nicht etwa jede Phase in allen Klinkern vorzukommen braucht:

Gitter	Name	Chemismus	Leicht erkennbar
1. Silicate			
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Alit	meist mit Aluminatgehalt, oft mit Beimengungen von Eisenverbindung u. a.	d. a.
$\alpha \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Belit	meist mit Aluminatgehalt, oft mit Beimengungen von Eisenverbindung u. a.	d. a.
$\beta \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Felit	oft mit Beimengung von Eisenverbindung u. a.	d. a.
$\gamma \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$			
2. Grundmasse			
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Tetracalciumaluminatferrit, Celit (Celite b)	in Form von Mischkristallen verschiedener Art	d. a.
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Tricalciumaluminat	vieleleicht Ca ersetzt durch $\text{Na}_2$	a.
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Celite (Celite a)	unbekannt	
$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	Metastabile Phase		
	Pentacalciumtrialuminat		d.
	Glasphasen	eisenarm, eisenreich	a.
3. Freie Oxyde			
$\text{MgO}$	Periklas		a.
$\text{CaO}$	Freier Kalk		d. a.

Feinbauliche Untersuchungen des feingepulverten Zementes wurden im monochromatischen Röntgenlicht mittels der DEBYE-SCHERRER-Kamera möglich<sup>51).</sup>

Durch Zusammenschmelzen der vier in den Zementen zusammengetretenen Stoffe  $\text{CaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  hat man mit chemischen Laboratoriumsmethoden wichtige Erkenntnisse gewonnen. Dazu haben besonders RANKIN und

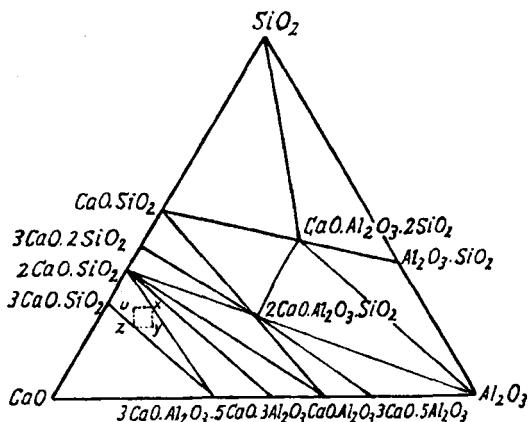


Abb. 1. Diagramm mit den Endprodukten der Kristallbildung aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  (RANKIN und WRIGHT)

<sup>51)</sup> H. E. SCHWIEDE und W. BÜSSEM, Tonind.-Ztg. 1932, 198.

WRIGHT<sup>52)</sup> mit der Untersuchung des Systems CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> beigetragen.

Für die Zusammensetzung des Portlandzementes interessiert das verhältnismäßig kleine Feld, das im Gleichgewichtszustand aus den Verbindungen  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  gebildet wird. Bei den fabrikmäßig hergestellten Zementen wird wohl selten dieser Gleichgewichtszustand erreicht. Es ist immer mit dem Auftreten kleiner Mengen solcher Verbindungen zu rechnen, die dem System benachbart sind.

Das System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , revidiert von GREIG, wird in Abb. 2 wiedergegeben.

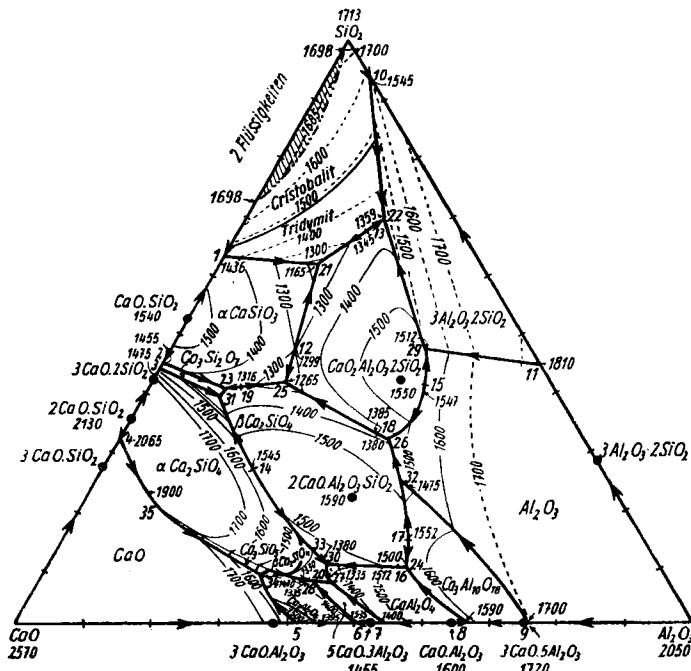


Abb. 2. System  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$  (nach RANKIN, revidiert von GREIG). Aus EITEL, Phys. Chemie der Silikate, Berlin 1941.

Das Vierstoffsystem aus den bekannten Hauptstoffen  $\text{CaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  einschließlich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist von LEA und PARKER<sup>53)</sup> untersucht worden. Die Eigenschaften der für die Zementherstellung wichtigen Verbin-

<sup>52)</sup> G. A. RANKIN und F. E. WRIGHT, Beiträge zur Untersuchung der Portlandzement-Klinker. Z. anorg. Chem. 92, 213 (1915).

<sup>53)</sup> F. M. LEA und T. W. PARKER, Building Research Techn. Paper 1985, Nr. 16.

dungen sind in der Hauptsache erforscht. Noch keine vollkommene Klarheit herrscht über die in den Zementen bisweilen vertretenen Stoffe wie MgO, Metalloxyde, Alkalien usw. Über neue Erkenntnisse berichten THILO<sup>54)</sup> und ZUR STRASSEN<sup>55)</sup>.

### Zusammenfassung

Es ist ein Einblick in die hier nur zum Teil angeführten umfangreichen Untersuchungen über die Konstitution des Portlandzement-Klinkers gegeben worden. Dabei wurde besonders auf die praktisch-chemischen Arbeiten hingewiesen, auf Grund derer es möglich wurde, das Zementproblem zu ergründen. Unter Zuhilfenahme optisch-mineralogischer Methoden konnten noch tiefere Erkenntnisse über den Chemismus des Zement-Klinkers gewonnen werden. Die Forschung schreitet weiter. Es gilt, das Erhärtungsproblem einer befriedigenden und allgemein anerkannten Form zuzuführen. Jeder Schritt, der uns der Erkenntnis dieser Zusammenhänge näher bringt, ist wertvoll und kann der Zement- bzw. Bindemitteltechnologie für ihre weitere Entwicklung richtungweisend sein.

---

<sup>54)</sup> E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 28 (1953).

<sup>55)</sup> M. H. ZUR STRASSEN, Silicattechnik, **1954**, 330.

*Freiberg (Sa.), Institut für Silicathüttenkunde.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. August 1955.