

TÖRNEBOHM, ALFRED

**Ueber die Petrographie des Portland-
cements : Mit 2 Tafeln und 3 Textfig. /
Herausgeg. vom Verein Skandinawischer
Portland-cement-fabrikanten**

Stockholm : Förf:n
1898

EOD – Millions of books just a mouse click away! In more than 10 European countries!



Thank you for choosing EOD!

European libraries are hosting millions of books from the 15th to the 20th century. All these books have now become available as eBooks – just a mouse click away. Search the online catalogue of a library from the eBooks on Demand (EOD) network and order the book as an eBook from all over the world – 24 hours a day, 7 days a week. The book will be digitised and made accessible to you as an eBook.

Enjoy your EOD eBook!

- Get the look and feel of the original book!
- Use your standard software to read the eBook on-screen, zoom in to the image or just simply navigate through the book
- *Search & Find:* Use the full-text search of individual terms*
- *Copy & Paste Text and Images:* Copy images and parts of the text to other applications (e.g. word processor)*

* Not available in every eBook.

Terms and Conditions

With the usage of the EOD service, you accept the Terms and Conditions provided by the library owning the book.

- Terms and Conditions: <http://books2ebooks.eu/odm/html/nls/en/agb.html>

More eBooks

Already more than 30 libraries in over 12 European countries offer this service.

Search books available for this service: <http://search.books2ebooks.eu>

More information is available at <http://books2ebooks.eu>

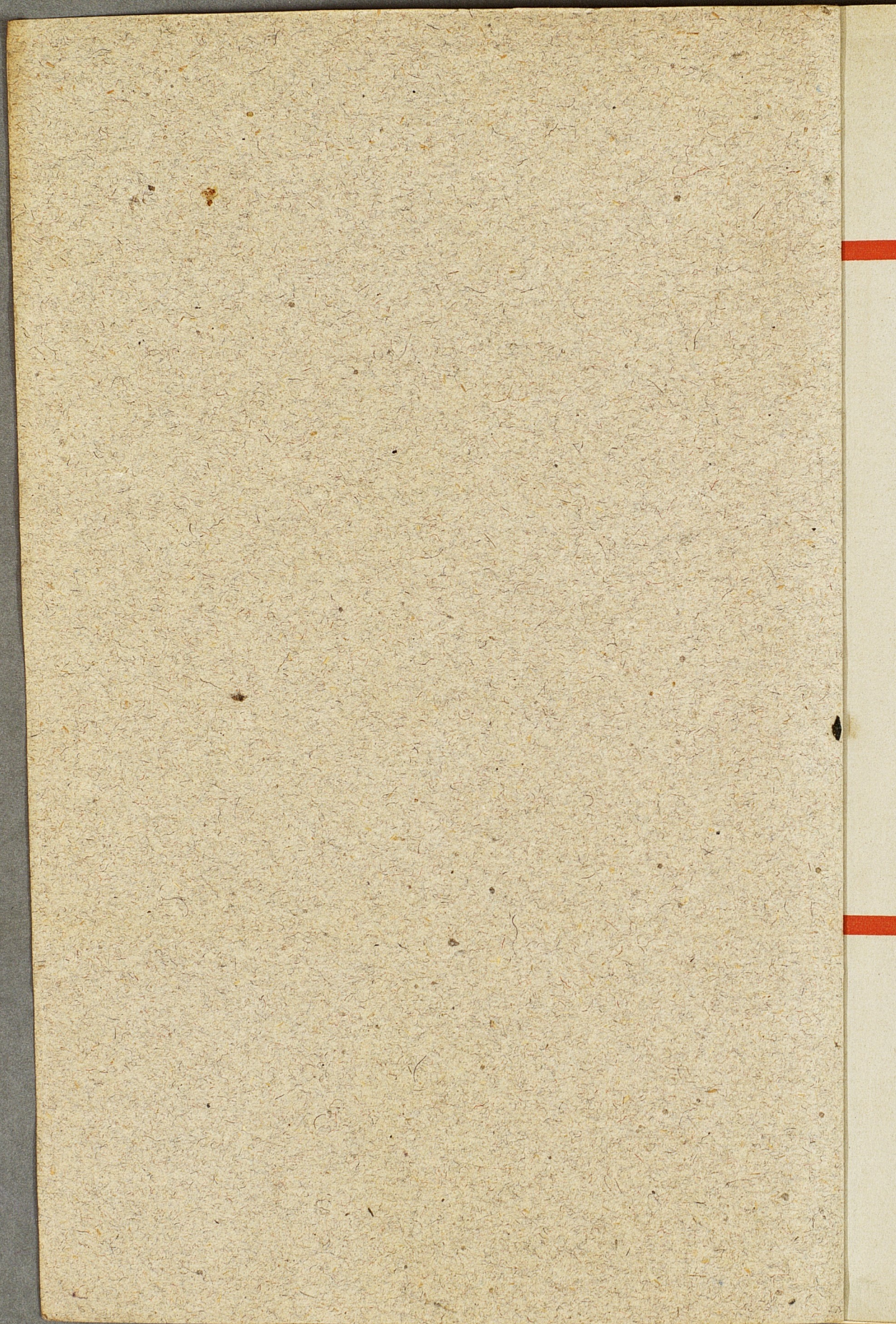
TÖRNEBOHM

=

72 F

Bt.





Teknol.
Byggnadsvet.
(Pöy)

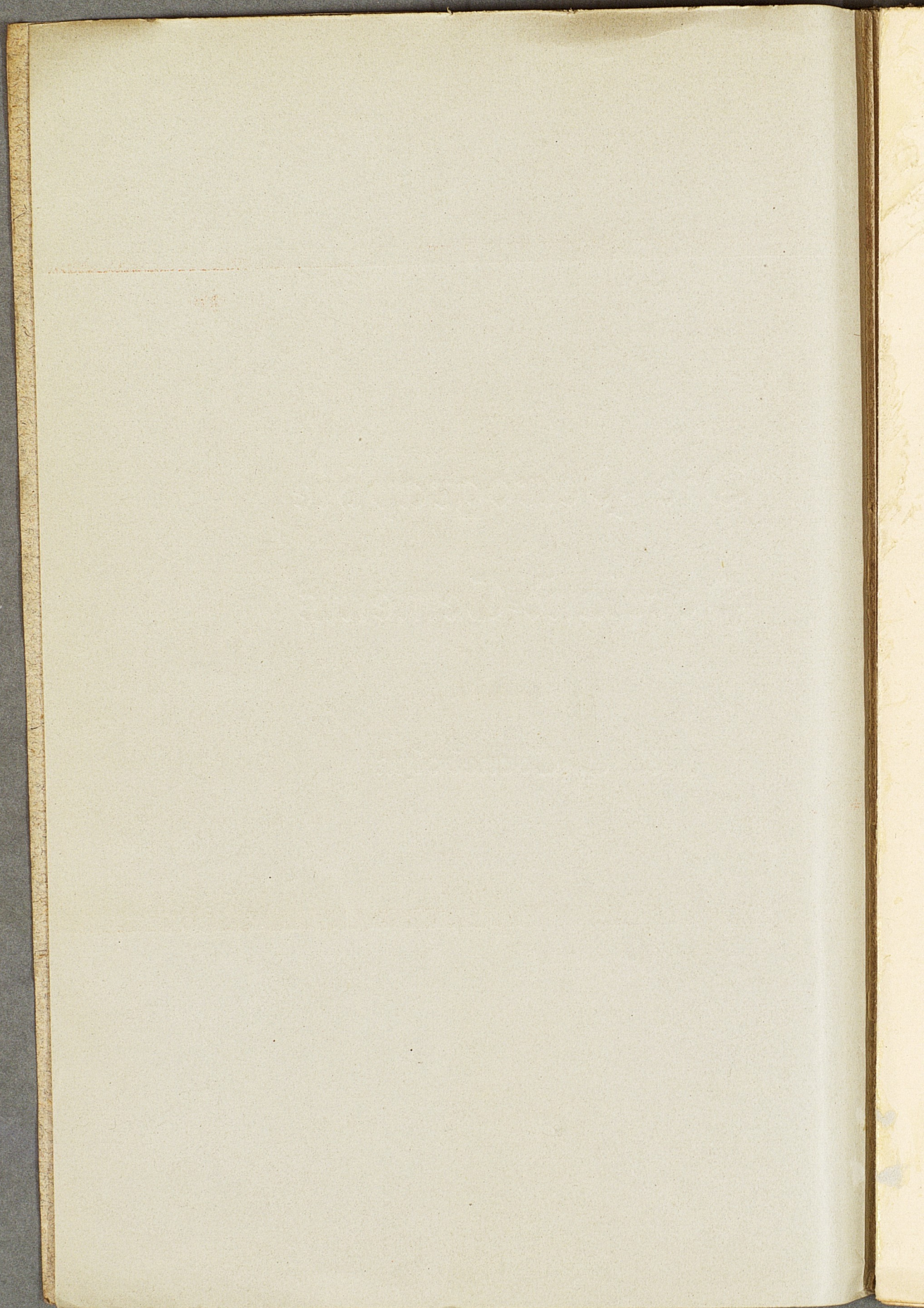
Ueber

Die Petrographie
des
Portland=Cements

von

A. E. Törnebohm

Sthlm
1897



UEBER
DIE PETROGRAPHIE
DES
PORTLAND-CEMENTS

VON
A. E. TÖRNEBOHM.

(MIT 2 TAFELN UND 3 TEXTFIGUREN.)

HERAUSGEGEBEN
VOM
VEREIN SKANDINAVISCHER PORTLAND-CEMENT-FABRIKANTEN.

STOCKHOLM 1897
KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER



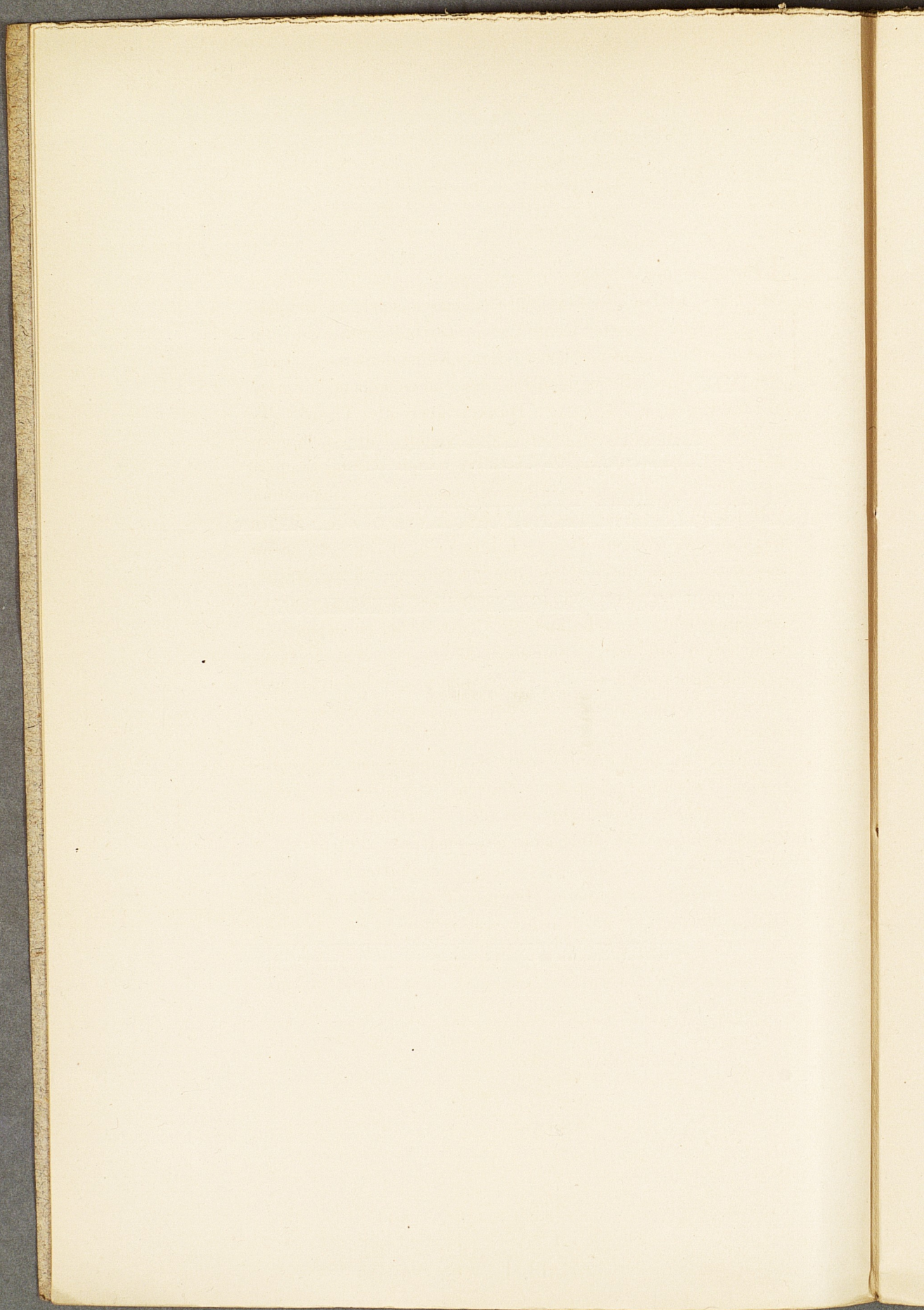


DEM
INTERNATIONALEN VERBAND
FÜR DIE MATERIALPRÜFUNGEN DER TECHNIK

GELEGENTLICH DES KONGRESSES IN STOCKHOLM 1897

GEWIDMET VOM

VEREIN SKANDINAVISCHER PORTLAND-CEMENT-FABRIKANTEN.



Die Zahl der Untersuchungen, welche zur Ermittlung der Constitution des Portland-Cements ausgeführt wurden, ist eine sehr bedeutende, und viele verschiedene Ansichten sind darüber ausgesprochen worden. Keine derselben erfreut sich aber eines allgemeinen Beifalls, und es ruht noch immer ein gewisses räthselhaftes Dunkel über die Theorie des Cements.¹ Wenn aber durch die vielen Untersuchungen kein endgiltiges Resultat bis jetzt erzielt wurde, so lässt dies die Vermuthung aufkommen, dass die in Anwendung gebrachten Untersuchungsmethoden in irgend einer Weise ungenügend waren. Dem scheint auch so zu sein, denn meistens waren die Untersuchungen rein chemischer Natur; der Cement ist aber kein rein chemisches Produkt, sondern ein künstliches *Gestein*, und die Constitution eines Gesteins kann nicht auf nur chemischem Wege erforscht werden; es sind dazu auch andere Untersuchungsmethoden — und namentlich die mikroskopische — unumgänglich nothwendig.

Einer an mich vom Verein Skandinavischer Portland-Cement-Fabrikanten ausgegangenen Aufforderung Folge leistend, habe ich es versucht den Portland-Cement mit Zurhülfenahme der Methoden der modernen Petrographie zu studiren. Von der deutschen Cementlitteratur beeinflusst glaubte ich beim Beginn dieser Arbeit hierin keinen Vorgänger zu haben;² erst später erfuhr ich, dass

¹ And it may truthfully be said, that even at the present time the art of cement fabrication is but little understood. (Uriah Cummings, American Cements, 1897, p. 60).

² Zwar haben einzelne deutsche Verfasser (so z. B. Erdenmenger, Thonind-Ztg 1880, Beil. 40) bei ihren Cementstudien auch das Mikroskop zu Hülfe gezogen, aber nur nebensächlich, und keiner von ihnen hat — soweit mir bekannt — eine mikroskopische Diagnose in strengerem Sinne geliefert.

schon im Anfang der achtziger Jahre ein französischer Forscher, H. LE CHATELIER, bei seinen Untersuchungen über Cement auch dessen Petrographie gebührende Aufmerksamkeit zuwendete. Der petrographische Theil von Le Chatelier's Arbeit scheint aber wenig Beachtung gefunden zu haben, obwohl seine chemischen Ansichten in der neueren Cementlitteratur öfters erwähnt werden. Es dürfte daher wohl nicht unangemessen sein die Petrographie des Portland-Cements wieder zur Besprechung zu bringen, denn ihre Kenntniss ist — das darf getrost behauptet werden — der erste und unumgängliche Schritt um zu einer definitiven Theorie des Cements zu gelangen.

In der folgenden Darstellung werde ich zuerst die Resultate meiner eigenen Untersuchungen mittheilen und sie dann mit denjenigen von Le Chatelier vergleichen.¹ Es wird sich so am deutlichsten zeigen, wie viel als sicher festgestellt angesehen werden kann. Nur die ganz fundamentalen Fragen der Cementtheorie können indessen hier besprochen werden, namentlich die von der Constitution des Cementklinkers und von der Ursache des Erhärtens des Cements; jedoch, auch über diese Fragen wird die folgende Mittheilung wenig eigentlich Neues bringen, denn fast alle möglichen Ansichten haben schon ihre Vertreter gefunden. Es wird nur versucht werden zu zeigen, wie durch Zuhilfenahme petrographischer Untersuchungsmethoden der Spielraum der chemischen Spekulationen wesentlich eingengt und somit die Theorie des Portland-Cements ihrer Lösung näher gebracht werden kann.

¹ Die Resultate von Le Chatelier's Untersuchungen über Cement sind in seinen folgenden Arbeiten zu finden: »Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques.» (Annales d. mines, Mai—Juin 1887.) »Procédés d'essai des matériaux hydrauliques.» (Ann. d. mines, Sept.—Oct. 1893.) »Extinction et silotage de chaux et ciments.» (Soc. d'encouragement pour l'industrie national). »La constitution chimique des produits hydrauliques.» (Revue générale des sciences pures et appliquées, Janv. 1894.)

Der Cementklinker.

Die grosse Mehrzahl der Cementklinkerproben, welche bei der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung gelangten, stammten aus Lomma und Limhamn in Schonen. Zum Vergleich wurden einzelne Proben aus Öland, Aalborg (Dänemark) und Stern (Finkenwalde) herbeigezogen. Diese werden jedoch im folgenden nicht besonders berücksichtigt, da sie keine wesentliche Verschiedenheiten gegen jene aus Schonen aufwiesen.

Normaler Cementklinker ist, wie ein unter das Mikroskop gebrachter Dünnschliff auf den ersten Blick erkennen lässt, eine mehr oder minder poröse und von mehreren kristallinen Bestandtheilen zusammengesetzte Masse, (siehe Fig. 3, Tafel II). Diese Bestandtheile können kurzweg als künstliche Mineralien bezeichnet werden. Alle Proben sind jedoch nicht von ganz derselben Beschaffenheit; bezüglich so wohl der mineralischen Zusammensetzung als auch der krystallinen Ausbildung kommen Schwankungen vor. Es eignen sich deshalb nicht alle Cementklinkerproben in gleichem Grade zur mikroskopischen Untersuchung. Einige der am besten krystallinisch entwickelten wurden daher ausgewählt um als Grundlage für das Studium der mikroskopischen Eigenschaften der einzelnen Mineralien zu dienen.

Die Klinkermineralien.

In den untersuchten Proben von *normalem* Klinker lassen sich mit Bestimmtheit vier verschiedene Mineralien erkennen.

Dazu kommt noch eine isotrope Zwischenmasse, wahrscheinlich ein glasiger Rest. Die Mineralien sind gut individualisirt und verdienen daher wohl mit eigenen Namen belegt zu werden, was sich auch aus Bequemlichkeitsrücksicht empfiehlt um im folgenden unnöthige Umschreibungen zu vermeiden. Ich habe für sie die Namen *Alit*, *Belit*, *Celit* und *Felit* gewählt.

Der bei weitem wichtigste der genannten Klinker-Bestandtheile ist der *Alit*. Er ist farblos, sein Lichtbrechungsvermögen ist ziemlich stark, seine Doppelbrechung aber sehr schwach. Wenn am besten krystallinisch ausgebildet zeigt er in Dünnschliffen theils breit leistenförmige, theils sechsseitige Schnitte, von welchen jene die stärkere Doppelbrechung aufweisen und stets parallel auslöschen. Die Längsrichtung der Leisten fällt mit der Richtung der kleineren opt. Elasticität zusammen. Die sechsseitigen Schnitte sind mitunter fast isotrop. Es könnte demnach erscheinen, als ob der *Alit* dem hexagonalen System angehöre. Wahrscheinlich ist jedoch dies nicht der Fall, denn in besonders dicken Präparaten ist es mir ein paar Mal gelungen Interferenzfiguren zu erhalten, und diese waren — obwohl nicht sonderlich scharf — so doch deutlich zweiachsig. Es mag daher angenommen werden können, dass der *Alit* rhombisch krystallisirt, aber mit hexagonalem Habitus. Hiermit stimmt es auch überein, dass in ein paar Fällen sechsseitige Schnitte eine Verzwillingung aufwiesen. Wahrscheinlich war da die Zwillingsfläche eine Prismafläche.

Die leistenförmigen Schnitte sind häufig von einzelnen Rissen durchzogen, die mit der Längsrichtung parallel verlaufen. Das Mineral dürfte demnach einen ziemlich deutlichen Spaltungsdurchgang besitzen. Ganz unregelmässig sich kreuzende Risse und Sprünge sind auch oft vorhanden.

Mitunter — und zwar besonders in etwas schwach gebranntem Klinker — finden sich ganz schmale Leisten, welche dieselben optischen Charaktere wie der *Alit* besitzen,

in ihrer Formenausbildung aber von diesem, wie er oben beschrieben wurde, etwas abweichen. Diese Leisten sind jedoch häufig mit normal ausgebildeten Alitindividuen derart verwachsen, dass beide als einem und demselben Mineral angehörig aufgefasst werden müssen. Die erwähnten schmalen Leisten dürften somit nur Schnitte von abnorm dünnen Alittafeln sein.

Der Belit ist an seiner schmutzig gelben etwas trüben Farbe, sowie auch an seinen lebhaften Interferenzfarben kenntlich. Er ist optisch zweiachsig; sein Lichtbrechungsvermögen ist ziemlich stark. Er bildet Körnchen mit rund-

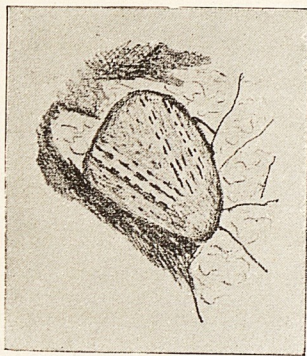


Fig. 1. Belitkörnchen. Vergr. 300.

lichen Formen ohne erkennbare Krystallumrisse. Bald treten diese Körnchen einzeln, bald gruppenweise auf. Oft sind sie gestreift, mitunter sogar nach zwei verschiedenen Richtungen, die — je nachdem die Schnittlage ausgefallen — einander unter wechselnden Winkeln schneiden, (siehe Fig. 1). Die Auslöschungsrichtung ist in der Regel mit keiner der Streifungsrichtungen parallel.

Der Celit ist von den übrigen Klinkermineralien durch seine dunkle, gelblich braune Farbe leicht zu unterscheiden. Er ist opt. zweiachsig; seine Doppelbrechung kräftig. Mitunter ist das Mineral als kleine Stengelchen ausgebildet,

die dann stets parallel auslöschten. Es dürfte demnach wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Es ist stark pleochroitisch; die parallel der Längsrichtung der Stengelchen schwingenden Strahlen werden am stärksten absorbiert. Dieselbe Richtung ist auch die Richtung der kleineren opt. Elasticität.

Mit stengeliger Ausbildung kommt der Celit eigentlich nur in etwas schwach gebranntem Klinker vor. In gut gebranntem tritt er meistens nur als Ausfüllung zwischen den übrigen Klinkermineralien auf, jedoch nicht gleichmässig, sondern fleckenweise in der Masse vertheilt.

Der Felit ist farblos, kräftig doppelbrechend und optisch zweiachsig. Sein Lichtbrechungsvermögen kommt demjenigen des Belits ungefähr gleich. Meistens ist der Felit als rundliche Körner ausgebildet, mitunter jedoch als längliche Individuen, die aber nie krystallographische Umgränzungen aufweisen. Nicht selten zeigt das Mineral eine deutliche Streifung, welche — wenn eine ausgesprochene Längsrichtung vorhanden — stets quer auf dieselbe orientirt ist, (siehe Fig. 2). Die Richtung dieser Streifung ist auch die Auslöschungsrichtung und die Richtung der kleineren Elasticität. Das Mineral dürfte also rhombisch sein.

Der Felit war in einigen der untersuchten Klinkerproben ziemlich reichlich vorhanden; in anderen wurde er aber fast gänzlich vermisst. Er scheint den Belit gewissermassen vertreten zu können. Zwar kommen beide nicht selten zusammen vor; wenn aber der eine von ihnen in reichlicher Menge zugegen ist, tritt der andere in der Regel zurück.

Die vorher erwähnte *isotrope* und wahrscheinlich auch *amorphe Substanz*, welche als Ausfüllung zwischen den jetzt beschriebenen Mineralien vorkommt, ist farblos und hat ein recht starkes Lichtbrechungsvermögen, etwas stärker sogar, als das des Alits.¹ Infolge dessen ist die in Rede

¹ Nach den Becke'schen Linien beurtheilt.

stehende Substanz, welche wohl als ein glasiger Rest aufzufassen ist, in gewöhnlichen Präparaten nicht immer leicht von dem nur sehr schwach doppelbrechenden Alit zu unterscheiden. In Präparaten aber, wo der Alit herausgelöst wurde, tritt diese glasige Substanz deutlich hervor, und es zeigt sich dann, dass ihre Quantität — obwohl immer gering — so doch nicht ganz unbedeutend ist.

Die jetzt charakterisirten fünf Gemengtheile sind die einzigen, welche ich in Präparaten von *normalem* Klinker habe sicher erkennen können.¹ Die anfänglich bei der Untersuchung benutzten Präparate waren alle in gewöhnlicher

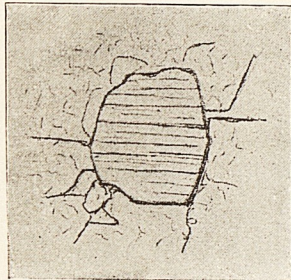


Fig. 2. Felitkörnchen. Vergr. 300.

Weise angefertigt, also mit Anwendung von Wasser beim Schleifen; da aber die Möglichkeit, dass in der Klinkermasse von Wasser *sehr* leicht zersetzbare Substanzen auch vorhanden sein könnten, nicht als von vornherein ausgeschlossen angesehen werden durfte, habe ich mehrere Dünnschliffe angefertigt, bei deren Schleifen Petroleum statt Wasser benutzt wurde. Es konnte jedoch in ihnen keine weiteren Gemengtheile aufgefunden werden.

¹ In Klinkerproben, die entweder zu stark gebrannt oder der Einwirkung der Ofen-Asche ausgesetzt waren, finden sich häufig ganz andere Mineralien, auf deren Beschreibung aber hier nicht näher eingegangen werden kann.

Die jetzt angeführten Resultate betreffs der mineralischen Zusammensetzung des Cementklinkers wurden ohne Kenntniss von den Arbeiten Le Chatelier's gewonnen. Es kann daher von Interesse sein sie mit den von diesem Forscher erzielten zu vergleichen. Le Chatelier selber fasst seine Resultate wie folgt zusammen:¹

»Die mikroskopische Untersuchung eines Dünnschliffs von Portland-Cement-Klinker zeigt sofort zwei vorherrschende Gemengtheile, die sich ausnahmslos in allen Proben vorfinden:

1) Farblose Krystalle mit schwachem Doppelbrechungsvermögen, deren viereckige und hexagonale Schnitte sehr an diejenigen des Hexaeders erinnern. Dieser Gemengtheil ist der bei weitem vorherrschende.

2) Eine in den Zwischenräumen der Krystalle sich vorfindende Ausfüllung, deren stets dunkle Farbe zwischen gelblich roth und grünlich braun wechselt. Diese Substanz hat ein stärkeres Doppelbrechungsvermögen als die vorige, zeigt aber keine eigene Krystallumgränzungen.

3) Neben diesen beiden wesentlichen Bestandtheilen finden sich häufig accessorische, die in verschiedenen Proben wechseln:

a) Krystallinische Schnitte, die in Form und Grösse den zuerst erwähnten analog sind, sich aber von ihnen durch eine gelbliche Farbe und Undurchsichtigkeit unterscheiden, sowie auch durch feine Streifen, die annäherungsweise 60° gegen einander geneigt sind.

b) Sehr kleine Krystalle, die hinlänglich stark doppelbrechend sind um Polarisationsfarben hervorzubringen. Dieser Gemengtheil ist immer spärlich vorhanden und fehlt häufig vollständig. Er kommt vorzugsweise in ungenügend gebranntem Klinker vor.

¹ Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, p. 73.

c) Partien, die auf das polarisirte Licht ohne Einwirkung sind; ein negativer Charakter, der kein aufklärendes Merkmal bietet.»

In N:o 1 erkennen wir mit Leichtigkeit unseren *Alit*; in N:o 2 den *Celit* und in N:o 3,a den *Belit*. Auch ist 3,c ohne Zweifel die Substanz, welche oben als ein glasiger Rest aufgefasst wurde. Es erübrigt also von den Mineralien Le Chatelier's nur N:o 3,c, und von den meinigen nur der *Felit*. Beide sind farblos und doppelbrechend, was jedoch nicht Grund genug ist sie mit einander zu identificiren. Die Beschreibung Le Chatelier's ist übrigens in diesem Falle nicht präcis genug um einen bestimmten Schluss bezüglich der Identificirung zu erlauben. Diese Frage muss daher vor der Hand dahingestellt bleiben, was aber von wenig Belang ist. In allem wesentlichen ist die Uebereinstimmung zwischen Le Chatelier's Resultaten und den meinigen ganz befriedigend.

Die *genetische Reihenfolge* der Klinkermineralien scheint die folgende zu sein: *Belit*, *Felit*, *Alit*, *Celit*, Glas. Dies gilt jedoch nur im Allgemeinen und darf nicht so verstanden werden, als ob die Bildung eines Minerals abgeschlossen wäre ehe die des nächsten anfinde. Die Bildung aller Mineralien ist wahrscheinlich so ziemlich gleichzeitig von statten gegangen; ihre schliessliche Formenausbildung aber scheint in der angegebenen Folge abgeschlossen worden zu sein.

Die leichte *Zersetzbarkeit* des Cements ist bekannt. Michaëlis hat ja schon längst gezeigt, dass sogar reines, kohlenstoffreies Wasser auf die Dauer allen Kalk herauszulösen vermag.¹ Die Zersetzbarkeit der verschiedenen Mineralien ist jedoch eine sehr ungleiche. Durch zahlreiche Lösungsversuche mit reinem Wasser, kohlenstoffhaltigem Wasser und verschiedenen schwachen Säuren habe ich die folgende Löslichkeitsreihe ermittelt: *Alit*, *Felit*, *Belit*, Glas, *Celit*. Reines Wasser greift den *Alit* ziemlich rasch

¹ Journ. prakt. Chem. 100. 281.

an, die übrigen aber nur sehr langsam. Schon ein geringer Gehalt von Kohlensäure erhöht die zersetzende Kraft des Wassers ganz bedeutend. Der Alit wird dann sehr leicht zerlegt unter Hinterlassung eines gelatinösen Rückstandes und Ausscheidung kleiner niedlichen Kalkspathrhomboedern. Etwas weniger leicht werden Felit und Belit angegriffen; auf Celit und Glas ist die Wirkung nur eine schwache.

Die mikroskopische Charakteristik der Klinkermineralien, sowie auch ihre relative Zersetzbarkeit, kann also als ziemlich sicher festgestellt angesehen werden. Zu ihrer genauen Kenntniss ist aber auch diejenige ihrer *chemischen Zusammensetzung* noch erforderlich. Das Herausfinden dieser bietet aber ganz erhebliche Schwierigkeiten, denn der mechanischen Trennung der Klinkermineralien steht ihre geringe Korngrösse (im besten Falle nur 0,1 mm.), ihrer Trennung auf chemischem Wege ihre leichte Zersetzbarkeit entgegen. Es liegt da nahe zu versuchen der Frage auf synthetischem Wege näher zu treten. Zu diesem Zwecke wurden bei Lomma unter Herr Ing. W. de Shärengrad's Leitung eine Reihe von Versuchsbrennungen ausgeführt, und zwar mit folgender Anordnung: Eine mit besonderer Sorgfalt bereitete »Normalroh Mischung« wurde hergestellt und analysirt. Dann wurden Versuchsbrennungen vorgenommen, sowohl von der Normalmischung allein,¹ als von

¹ Das Resultat der von Prof. Stein in Kopenhagen ausgeführten Analyse der Normalroh Mischung ist unten in der Kolumne I aufgeführt. Die Kolumne II zeigt die aus dieser Analyse berechnete Zusammensetzung des von der Rohmischung erhaltenen Klinkers.

| | I. | II. |
|--|--------|--------|
| SiO ₂ | 13,96 | 21,54 |
| CaO | 41,57 | 64,15 |
| Al ₂ O ₃ | 4,24 | 6,54 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,80 | 2,92 |
| MgO | 1,72 | 2,65 |
| K ₂ O | 0,60 | 1,07 |
| Na ₂ O | 0,25 | 0,54 |
| SO ₃ | 0,28 | 0,50 |
| CO ₂ + Verl. | 35,20 | — |
| | 100,00 | 100,00 |

ihr mit Zusatz verschiedener Procente von $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 und $\text{MgO} \cdot \text{CO}_2$. Sämmtliche Brennungsresultate, etwa 70 an der Zahl, wurden mikroskopisch untersucht um zu erfahren, in wie fern die Mineralbildung durch die verschiedenen Zusätzen beeinflusst worden war. Als Hauptresultat stellte sich dabei heraus, dass die Quantität des Belits mit steigendem Kieselsäuregehalt zunimmt, mit steigendem Kalkgehalt aber geringer wird. Die Normalmischung plus 4 % Kieselsäure lieferte einen Klinker, der ganz vorwiegend aus Belit bestand; durch Zusatz von 4 % Calciumcarbonat wurde ein Klinker erhalten, der fast nur aus Alit und Celit zusammengesetzt war. Belit kam darin nur ganz untergeordnet und in vereinzelt Flecken vor, was wohl in mangelhafter Mischung der Masse oder in Einwirkung der Ofen-Asche seinen Grund haben dürfte. In Dünnschliffen von Klinkern aus Normalmischung und 6 % $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ hatten sich einzelne farblose Körnchen mit schwachem Lichtbrechungsvermögen aber recht kräftiger Doppelbrechung in Hohlräumen angesetzt. Bei noch erhöhtem Kalkgehalt wurden diese Körnchen zahlreicher. Sie zeigten mitunter deutliche Spaltungsrisse nach einer Richtung, die mit der Auslöschungsrichtung sowie mit der Richtung der kleineren Elasticität zusammenfiel. Das optische Verhalten der in Rede stehenden Substanz stimmt also mit demjenigen des Kalkhydrats vollständig überein. Solches scheint sich demnach beim Schleifen gebildet zu haben, und dann wohl aus im Klinker vorhandenem freiem Calciumoxyd, denn nur in Klinker mit bedeutendem Kalküberschuss wurde die beschriebene Erscheinung beobachtet. Das Calciumoxyd selber ist, weil isotrop, im Dünnschliff kaum sicher unter den übrigen Klinkermineralien zu erkennen.

Kalkreiche, in ihrer inneren Masse fast belitfreie Klinkerknollen waren mitunter von einer vorwiegend aus Belit bestehenden Kruste umgeben. Dies kann wohl nur auf der Einwirkung kieselsäurereicher Ofen-Asche beruhen und

ist somit ein weiteres Zeugniß davon, dass der Belit sich chemisch vom Alit nur durch einen höheren Kieselsäuregehalt unterscheidet.¹

Schon die dunkle Farbe des Celits deutet an, dass in diesem Mineral der Eisengehalt des Klinkers hauptsächlich zu Hause ist. Es zeigte sich auch, dass durch Zusatz von 2 bis 5 % Eisenoxyd die Quantität des Celits ganz erheblich vermehrt wurde. Durch Zusatz von 2 % Thonerdehydrat wurde dahingegen keine deutlich erkennbare Änderung des Mineralbestandes bewirkt. Ein Zusatz von 5 % Magnesiumkarbonat verminderte den Belitgehalt, und in den Präparaten zeigte sich neugebildetes Kalkhydrat.²

Die jetzt beschriebenen Versuche haben zwar einige Andeutungen davon gegeben, in welcher Weise die Klinkermineralien sich chemisch von einander unterscheiden; einen klaren Einblick in ihre chemische Constitution haben sie aber nicht gewähren können. Zu einem solchen suchte Le Chatelier durch Synthese der einzelnen Klinkermineralien zu gelangen. Besonders hatte er dabei sein Mineral N:o 1 im Auge. Er betont stark, dass dieses Mineral, also unsrer Alit, das wichtigste der Klinkermineralien ist. »Es scheint«, sagt er, »das einzige zu sein, welches hinlänglich zersetzbar ist um beim Erhärten des Cements eine wesentliche Rolle spielen zu können«;³ und hierin hat er gewiss Recht. Die

¹ Erfahrungen, die mit den oben erwähnten völlig übereinstimmen, hat auch Le Chatelier gemacht. Von den Belitkörnern sprechend sagt er: »Ils ne se présentent jamais dans les ciments très calcaires; leur abondance croît avec la proportion de silice: on les observe surtout vers la surface des roches de ciment, aux points souillés par les cendres du combustible«. (Recherches expérimentales et cet. p. 79 [Separ.]).

² Es mag hier bemerkt werden, dass Versuchsbrennungen, wenn sie nicht wiederholt übereinstimmende Resultate liefern, leicht zu Trugschlüssen verleiten können, denn in kleinen Massen geht die Mineralbildung nicht in ganz gleicher Weise von statten wie in grossen, wird auch leichter von Temperaturschwankungen und von der Einwirkung der Asche in störender Weise beeinflusst.

³ Recherches expérimentales et. cet. p. 76.

Zusammensetzung dieses Minerals kann, seiner Ansicht nach, wenigstens annäherungsweise durch die Formel $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,¹ ausgedrückt werden. Zu diesem Resultat kam er jedoch nicht durch direkte Synthese, denn wenn er Kalk und Kieselsäure in den geforderten Verhältnissen mischte und brannte, erhielt er immer nur $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO}$;² er fand aber, dass Klumpen, die sich beim Brennen gewisser hydraulischer Kalke bilden (s. g. »grappiers«), fast nur aus einem Aggregat bestanden, welches dem Aussehen nach mit dem in Rede stehenden Mineral identisch war und dessen Analyse ein Resultat ergab, welches der genannten Formel ziemlich gut entsprach. Seinem Mineral 3.a (unserem Belit) ist Le Chatelier auf Grund seiner synthetischen Versuche geneigt die Formel $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ beizulegen; das braune Mineral (der Celit) soll der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}(\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ entsprechen. In diesem Mineral ist nach ihm der ganze Thonerdegehalt des Klinkers vorhanden. Mit der Thonerde folgt der Eisenoxyd, welcher die dunkle Farbe des Minerals bewirkt.

Diese Resultate Le Chatelier's scheinen aber nicht ganz einwandfrei zu sein. Sie sind nämlich mit dem niedrigen Kieselsäuregehalt des Klinkers nicht wohl in Einklang zu bringen. Der Kieselsäuregehalt im Portland-Cement-Klinker kann etwa zwischen 19 und 26 % schwanken, dürfte aber in der Regel zwischen 21 und 24 % liegen. Die von Le Chatelier angenommenen Verbindungen enthalten:

| | |
|---|-----------------------|
| $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | 26,3 % SiO_2 |
| $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | 34,9 » » |
| $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ | 30,8 » » |

¹ Da in der Cementslitteratur die alten binären Formeln meistens bevorzugt werden, habe ich sie auch hier beibehalten.

² S. B. Newberry ist es jedoch durch Schmelzen im Knallgasgebläse gelungen Kalk und Kieselsäure im Verhältniss $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zu vereinigen. (Mineral Resources of the United States, 1892, p. 746).

Auch die erste, die am meisten basische, dieser Verbindungen hat also einen Kieselsäuregehalt, welcher den maximalen des Klinkers übertrifft.¹ Das Hauptmineral des Klinkers, der Alit, muss also weniger Kieselsäure als die Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ enthalten.² Ein noch basischeres Kalksilikat kann aber nicht angenommen werden, weil — nach Heldt — ein Equivalent SiO_2 höchstens drei Equivalente CaO zu binden vermag, und da bleibt kaum etwas andres übrig als anzunehmen, dass der Alit eine Doppelverbindung, oder eine isomorphe Mischung, von einem Kalksilikat und einem Kalkaluminat sein muss. Diese Schlussfolgerung wird dadurch noch erhärtet, dass erfahrungsgemäss ein erhöhter Thonerdegehalt den Cement meist schneller bindend macht. Wenn dies aber der Fall ist, dann kann natürlich nicht alle Thonerde in dem beim Abbinden völlig wirkungslosen Celit enthalten, sondern muss zum Theil wenigstens an der Zusammensetzung des dabei wirksamen Minerals, des Alits, betheiligte sein. Bei seinen synthetischen Versuchen hat Le Chatelier auch die Kalkaluminat $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ dargestellt. Er fand sie alle leichter zersetzbar und schneller bindend als die entsprechenden Kalksilikate. Als selbständige

¹ Von der Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ sagt Le Chatelier: »Si l'exactitude de la formule $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ n'est pas absolument démontrée, — — — elle donne bien la proportion maxima de chaux, qu'il est possible d'introduire dans un ciment sans y laisser de chaux non combinée». (Revue générale et. cet. p. 39.) Der von ihm als ein Normalcement hingestellte Cement von Boulogne s. m. hat aber nach seiner eigenen Angabe nur 22 % SiO_2 . Dieser Umstand ist es wohl, der ihn geneigt macht ein freies Kalkaluminat im Cement anzunehmen, obwohl er kein solches hat direkt nachweisen können.

² Natürlich unter der Voraussetzung, dass kein freier Kalk im Klinker vorhanden ist, und solcher darf ja in gutem Klinker auch nicht vorhanden sein. Dass ja übrigens der niedrige Kieselsäuregehalt nicht durch eine Beimengung von Calciumoxyd erklärt werden kann geht daraus hervor, dass dem Silikat $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ nicht weniger als 19,5 % CaO zugemischt werden müssen, um den Kieselsäuregehalt des Ganzen auf 22 % herabzusetzen. So viel freier Kalk kann sich aber im Klinker unmöglich vorfinden.

³ Vergl. Schoch »Die moderne Aufbereitung und Wertung der Mörtel-Materialien«, S. 84. Siehe auch Note 1 auf der folgenden Seite.

Verbindungen kommen aber Kalkaluminat nicht im Cement vor;¹ wenn solche aber mit Kalksilikaten Doppelverbindungen bilden, scheint es sehr wohl möglich, dass dadurch leicht zersetzbare Substanzen entstehen können, und der Grund, warum thonerdereiche Cemente Schnellbinder sind, würde dann einleuchten.²

Dies alles ist aber — wenn auch sehr plausibel — so doch nur theoretische Spekulation, deren Grad von Stichhaltigkeit erst durch direkte chemische Analyse ermittelt werden kann. Zu dem Zwecke habe ich versucht durch die nunmehr bei petrographischen Untersuchungen mit so vorzüglichem Erfolge in Anwendung gebrachte Separationsmethode mittels schweren Flüssigkeiten den Alit in für Analysezweck hinlänglich reiner Form zu erhalten. Da natürlich alle Wasserlösungen auf Grund ihrer Einwirkung auf den Cement von vornherein ausgeschlossen waren, blieb von den jetzt bekannten Separationsflüssigkeiten nur das

¹ In seinen späteren Arbeiten will Le Chatelier jedoch solche annehmen und ihnen sogar eine wesentliche Rolle beim Abbinden beilegen. Er sagt nämlich: »Si la majeure partie du durcissement des ciments appartient au silicate de chaux, les aluminates de chaux ont, par contre, un rôle prépondérant dans la rapidité initiale de ce durcissement, dans ce que l'on appelle la prise.» (La constitution chimique et cet. p. 40). Hierzu mag bemerkt werden, dass, wenn die Beimengung eines Kalkaluminats ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) die Ursache des niedrigen Kieselsäurehalts des Klinkers wäre, müsste seine Quantität nicht weniger als 19 % betragen, damit der von Le Chatelier als normal angenommene Kieselsäuregehalt von 22 % resultire. Eine so bedeutende Quantität hätte aber der mikroskopischen Untersuchung nicht entgehen können. Uebrigens kann — wie Michaëlis hervorhebt — das genannte Aluminat, weil sehr stark treibend, nicht in nennenswerther Menge im Cement vorhanden sein.

² Die vier Analysen von »grappiers«, aus welchen Le Chatelier die Formel $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ für das im Cement wirksame Mineral herleitete, zeigen alle Thonerde, 2,7—3,6 %. Diese fasste er aber als Verunreinigung auf. Ueber die Rolle der Thonerde bei der Mineralbildung spricht sich Newberry (l. c.) folgendermassen aus: »It is evident, that in order to produce complete combination of the silicia and lime at the temperature of the cement kiln, some other substance, such as alumina or iron oxide, must be present to act as a flux. — — — The exact way, in which the alumina acts in promoting the combination of silicia and lime is, however, still more or less uncertain.»

Methylenjodid übrig.¹ Dieses hat sich auch insofern sehr gut bewährt, als sich die Trennung nach sp. Gew. in ganz befriedigender Weise vollzog. Zuerst wurde der fein gepulverte Cement in Terpentinöl geschlemmt um nur Material von einer gewissen Korngrösse zu erhalten, dann das Geschlemmte mit Benzol² ausgewaschen und in den Separirungsapparat gebracht. Zu der ersten Separirung wurde ein Harada's Apparat, zu den folgenden einer von der Construction Wülfing's benutzt. Trotz aller Bemühungen wollte das Separiren jedoch nicht gut gelingen. Die Alitkörnchen zeigten sich nämlich in recht bedeutendem Grade von Celit verunreinigt, was zum Theil in der Kleinkörnigkeit des Klinkers seinen Grund hatte, zum Theil aber auch in der Neigung des Celits sich in den Rissen des Alits anzusiedeln. Um diesen Übelstand möglichst zu vermeiden wurde die Korngrösse bis zu 0,01 à 0,02 mm. herabgemindert. Es ging da die Separirung langsamer von statten, ein reineres Produkt wurde aber erhalten. Ein ganz befriedigendes Resultat wurde aber dennoch nicht erreicht und dürfte wohl auch mit einem so feinkörnigen Klinker, wie der von Lomma gelieferte, kaum zu erreichen sein. Leider stand mir zur Zeit nicht ein so relativ grobkörniges Material, wie der in Fig. 3, Tafel II abgebildete Klinker aus Öland zu Gebote; mit einem solchen wäre das Resultat gewiss besser ausgefallen.

Obwohl der Alit also nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden konnte, wurden jedoch zwei der besten Separirungsergebnisse analysirt. Die Analysen ergaben:³

¹ Le Chatelier machte, jedoch ohne Erfolg, den Versuch mit Kaliumquecksilberjodid zu separiren. Das Methylenjodid war damals noch nicht bekannt.

² Als Schlemmungsfüssigkeit eignet sich Benzol nicht, weil darin das Cementpulver fast augenblicklich zu Boden sinkt.

³ Die Analysen, sowie auch die Separirung, wurden im mineralogischen Institut der Hochschule zu Stockholm von Fräulein E. Andersson ausgeführt. Das sp. Gew. des analysirten Pulvers war in beiden Fällen circa 3,1. Ganz genau konnte es der winzigen Korngrösse wegen nicht bestimmt werden.

| | I. | II. |
|--|-------|-------|
| SiO ₂ | 20,33 | 20,33 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,80 | 3,65 |
| Al ₂ O ₃ | 8,67 | 7,19 |
| CaO | 62,33 | 63,65 |
| MgO | 2,48 | 2,62 |
| Na ₂ O | 0,85 | 0,80 |
| K ₂ O | 1,20 | 1,04 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 99,66 | 99,28 |

Das Material zur Analyse I war aus gewöhnlichem Cement separirt; das zur Analyse II aus einer Versuchsbrennung mit + 4 % CaO.CO₂, welche sich als aus fast nur Alit und Celit zusammengesetzt erwiesen hatte. Es darf demnach wohl angenommen werden, dass der Alit hier keine andere wesentliche Verunreinigung als Celit enthielt. Wenn — wie Le Chatelier meint — alle Thonerde (und auch alles Eisenoxyd) dem Celit angehören würde, dann müsste dieser (die für ihn von Le Chatelier angenommene Formel als richtig vorausgesetzt) nicht weniger als 36,3 % des analysirten Pulvers ausgemacht haben. So unrein war es aber, seinem mikroskopischen Befunde nach, sicher nicht. Das dem nicht einmal so sein könnte geht daraus hervor, dass dann der Rest (also der reine Alit) die folgende procentische Zusammensetzung haben würde: SiO₂ — 14,82; CaO — 77,95; MgO — 4,25; Na₂O — 1,29; K₂O — 1,69, offenbar eine Zusammensetzung, die keiner chemischen Verbindung zukommen kann.¹

Nehmen wir aber an, dass das Analysenmaterial 10 % Celit enthielt, und dass aller Eisenoxyd von diesem Mineral stammte, dann würde die Hauptmasse (der Alit) eine Zusammensetzung wie folgt besitzen:

¹ Eine Beimengung von freiem Calciumoxyd ist hier, auf Grund des geringeren sp. Gewichtes dieses Körpers, natürlich ganz ausgeschlossen, auch wenn solcher im Klinker vorhanden gewesen wäre.

| | |
|--|--------------|
| SiO ₂ | 19,48 |
| Al ₂ O ₃ | 7,83 |
| CaO | 67,60 |
| MgO | 3,00 |
| Na ₂ O | 0,90 |
| K ₂ O | 1,19 |
| | <hr/> 100,00 |

Hier ist das Sauerstoffverhältniss zwischen SiO₂ + Al₂O₃ einerseits und CaO + MgO + Na₂O + K₂O andererseits fast genau 2:3, also dasselbe, welches Le Chatelier's Formel für den Alit (3CaO.SiO₂) erfordert. Da nun der Alit nach den vorhergehenden Erörterungen kein reines Silikat sein kann, sondern als eine Verbindung zwischen einem Silikat und einem Aluminat aufgefasst werden muss, so dürfte dieses Aluminat als der Formel 9CaO.2Al₂O₃¹ entsprechend angenommen, und demnach für den Alit die Formel x(3CaO.SiO₂) + 9CaO.2Al₂O₃ aufgestellt werden können. Der Werth von x kann wahrscheinlich in verschiedenen Fällen wechseln. Wenn er gleich 9 gesetzt wird erfordert die Formel: SiO₂—19,57; Al₂O₃—7,39; CaO—73,04, was recht gut mit der oben gefundenen muthmasslichen Zusammensetzung des Alits stimmt, wenn der Talk und die Alkalien dem Kalk zugerechnet werden.

Es lässt sich aber nicht leugnen, dass die obige Herleitung der Formel des Alits viel des Hypothetischen an sich trägt und nicht als endgiltig festgestellt betrachtet werden darf. Sie mag auch nur aufgefasst werden als ein Versuch zu erklären, welche Rolle die Thonerde in der Zusammensetzung des Alits spielt, denn *dass* Thonerde darin betheiligt ist scheint, wie oben gezeigt wurde, nicht wohl in Abrede gestellt werden zu können.²

¹ Es ist freilich bis jetzt kein basischeres Kalkaluminat als 4CaO.Al₂O₃ synthetisch dargestellt worden; dadurch ist aber nicht bewiesen, dass kein basischeres in einer Doppelverbindung vorkommen kann, zumal da — nach Heldt (J. prakt. Chem. 94, 209.) — 1 Aequivalent Thonerde »mit Leichtigkeit« 4 Aequivalente Kalk zu binden vermag.

² Es mag jedoch nicht unerwähnt gelassen werden, dass Le Chatelier bei einer mikrochemischen Untersuchung von seinem Mineral N:o 1 (= Alit)

Kein Versuch hat bis jetzt gemacht werden können die übrigen Klinkermineralien zu isoliren. Ueber die wahrscheinliche Zusammensetzung des Belits und Celits mag jedoch in Anschluss an Le Chatelier's Untersuchungen folgendes bemerkt werden.

Nach den vorher erwähnten synthetischen Versuchen scheint, wie schon hervorgehoben, zwischen Alit und Belit nur ein Unterschied im Grade der Basicität sich vorzufinden. Zu derselben Ansicht kam auch Le Chatelier, der — wie oben angeführt — für den Alit die Formel $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, für den Belit $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ annahm. Wenn aber der Alit thon-erdehaltig ist, muss also der Belit es ebenfalls sein; seine gelbliche Farbe bekundet sogar einen Gehalt von Eisenoxyd. Die Formel des Belits dürfte demnach, in Analogie mit der oben angenommenen Alitformel, $x(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ geschrieben werden können. Die dunkle Farbe des Celits deutet einen hohen Gehalt von Eisenoxyd an, und nicht unwahrscheinlich spielt daher dieser Stoff hier eine bedeutendere Rolle als die Thonerde. Die Formel Le Chatelier's dürfte daher vielleicht besser in folgender Weise geschrieben werden können: $3\text{CaO} \cdot (\text{Fe} \cdot \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Es wurde oben erwähnt, dass Belit und Felit einander gewissermassen vertreten. Die Zusammensetzung des Letzteren dürfte daher nicht sehr von der des Ersteren abweichen. Welcher der chemische Unterschied zwischen ihnen ist, muss aber vor der Hand unentschieden gelassen werden.

Betreffs des Cementklinkers mögen noch einige mikroskopische Beobachtungen, die sich auf *das Verhalten des Klinkers beim Brennen* beziehen, erwähnt werden.

keine Thonerde fand. Woher das Untersuchungsmaterial stammte giebt er nicht an. Wenn nach der oben dargestellten Auffassung ein Kalksilikat und ein Kalkaluminat in isomorpher Mischung den Alit bilden, so ist es aber wohl möglich, dass ein Alit mit sehr geringem oder sogar keinem Thonerdegehalt vorkommen kann.

Der etwas zu schwach gebrannte Klinker bildet eine sehr poröse Masse, die wesentlich aus kleinen hellen Körnchen besteht, deren Kanten abgerundet, gleichwie geflossen, erscheinen (Fig. 1, Tafel I). Unter diesen Körnchen lassen sich Alit- und Belit- (oder Felit-) Individuen erkennen; möglicherweise sind auch Körnchen von Calciumoxyd mitunter vorhanden. Der Celit kommt theils als Zwischenmasse, theils auch mehr selbständig (idiomorph) in kleinen Stengelchen entwickelt vor. Der gut gebrannte Klinker ist weniger porös (Fig. 2, Tafel I). Alit und Belit sind hier besser krystallinisch ausgebildet, der Celit kommt dahingegen nur als Zwischenmasse vor, häufig in fleckenartiger Vertheilung. Es geht hieraus hervor, dass — wie auch Le Chatelier hervorgehoben — die Krystallisation der Klinkermineralien bei einer Temperatur stattfindet, welche etwas niedriger als deren Schmelzpunkt ist. Der eisenreiche Celit ist der am leichtesten schmelzbare; er gelangt daher anfänglich eher zu krystallinischer Ausbildung als die übrigen Mineralien. Wenn aber die Temperatur nachher steigt, wird er verflüssigt, und infolge dessen erhält die ganze Masse ein gewisses Maass von Beweglichkeit; sie sintert dann zusammen und wird weniger porös. Dabei kommen die verschiedenen Partikelchen mit einander in innigerer Berührung, wodurch die Ausbildung des Alits und Belits wesentlich gefördert wird. Unter normalen Verhältnissen gelangen die letztgenannten Mineralien nicht zum Schmelzen; beim Erkalten der Masse muss daher der geschmolzene Celit die Zwischenräume zwischen den Körnern der übrigen Mineralien einnehmen. Der Celit wirkt daher gewissermassen wie ein Flussmittel und hat als solches Bedeutung für die Güte des Cementes, obwohl er bei dessen Erhärten keine Rolle spielt.¹

¹ Von dieser Substanz sagt Le Chatelier auch: »Son seul rôle utile est de servir de fondant pendant la cuisson la combinaison de la silice et de la chaux.» (Procédés d'essai etc., p. 28 (Sep.)).

Die oben erwähnte fleckenartige Vertheilung des Celits ist die Ursache des scheckigen Aussehens, welches Klinkerbruchflächen so häufig zeigen. Durch nochmaliges Brennen bei starker Hitze verschwindet die Scheckigkeit, und es erweist sich dann, dass der Celit zwar noch immer vorzugsweise in den Zwischenräumen zwischen den übrigen Mineralien seinen Platz hat, aber auch in ihre Risse hineingedrungen ist und überhaupt eine mehr gleichmässige Vertheilung erhalten hat. Dies dürfte wohl darauf beruhen, dass der Celit erst bei einer Temperatur, welche die beim Brennen gewöhnliche etwas übersteigt, eine hinlängliche Leichtflüssigkeit erlangt, um in die feineren Risse und Fugen des Mineralgemenges hineindringen zu können.

Das bekannte Verhalten mancher Klinker beim Erkalten zu zerfallen beruht — wie schon von mehreren Autoren hervorgehoben wurde — darauf, dass sich bei der Brenntemperatur Verbindungen bilden, deren Molekularstruktur bei niedrigerer Temperatur nicht stabil ist, sondern eine Neigung hat sich in eine andere Molekularstruktur umzusetzen. Als Le Chatelier die Verbindung $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ synthetisch darstellte, fand er, dass dieselbe beim Erkalten oft zerfiel, und die geringe Durchsichtigkeit des Belits führt er auf eine hochgradige Rissigkeit des Minerals zurück. Die Neigung des Belits zum Zerfallen kann die oft beobachtete Erscheinung erklären, dass bei lange andauerndem Brennen ein zerfallender Klinker erzeugt wird, auch von einer Rohmasse, die sonst keinen solchen liefert, denn je länger das Brennen dauert, desto mehr wird der Klinker von der Ofenasche verunreinigt, und infolge dessen bildet es sich um jeden Klinkerknollen herum eine immer stärker werdende Kruste von dem leicht zerfallenden Belit. Meiner Erfahrung nach ist jedoch nicht aller Belit in gleichem Grade rissig und also nicht in gleichem Grade zerfallend, was vielleicht in Schwankungen des Thonerdegehalts seinen Grund haben mag. Es ist nämlich ganz wohl möglich,

dass gewisse Proportionen einer isomorphen Mischung von einem Kalksilikat und einem Kalkaluminat eine grössere Molekularbeständigkeit besitzen als andere. Dies dürfte auch für den Alit Geltung haben. Bei den Versuchsbrunnungen erzeugte mitunter ein erhöhter Kalkgehalt einen zerfallenden Klinker. Aber nicht nur chemische, sondern auch physikalische Umstände, und namentlich die Brennungstemperatur, dürften hier eine Rolle spielen. Die Frage vom Zerfallen des Klinkers beim Erkalten ist gewiss eine ziemlich complicirte; hier hat sie auch nur gestreift werden können.

Die ebenfalls wohlbekanntes Thatsache, dass ein Klinker zwar beim Erkalten zusammenhält, später aber unter Einwirkung der Luft zerfällt, dürfte wohl meistens in zu schwachem Brennen seine Ursache haben. Alle zur Untersuchung gelangten schwach gebrannten Proben haben nämlich diese Eigenschaft gehabt. Das Verhalten dürfte wohl so zu erklären sein, dass, wenn das Brennen zu schwach, die Mineralbildung auch unvollständig war; ein Theil des Kalkes ist dann noch im kaustischen Zustande vorhanden und löscht sich nachher, wenn der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, wobei die poröse Masse natürlich zerfällt. Ein nachheriges Zerfallen ist aber auch an gut gebranntem Klinker beobachtet worden. Es ist mir sogar vorgekommen, dass ein schon fertiges Präparat sich nach und nach desaggregirte. Dabei schien vorzugsweise der Alit von der Veränderung betroffen zu werden; er zerfiel nämlich in ein von doppelbrechenden aber nicht näher bestimmbarern Körnchen bestehendes Pulver. Hier war wohl eine zu wenig stabile Molekularstruktur die Ursache des Zerfallens.

Der erhärtete Cement.

Die Prozesse, welche sich beim Erhärten des Cementes abspielen, haben natürlich das Interesse der Cementtechniker in ganz besonderem Grade erregt; ihre Ansichten

darüber gehen jedoch zum Theil recht bedeutend auseinander. Die streitigen Meinungen zu besprechen ist aber hier nicht der Platz; hier mag nur das mikroskopische Bild einiger alten Cemente, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, kurz beschrieben und dessen Deutung versucht werden.

In einem Präparate eines schon seit Jahren erhärteten Cements¹ ist das am meisten hervortretende eine graue, nur in sehr dünnen Schliffen einigermaassen gut durchscheinende Masse, welche den Hauptbestandtheil des Ganzen bildet. In dieser Masse, welche grösstentheils auf das polarisirte Licht ohne Einwirkung ist, liegen eingestreut theils Klinkerbrocken und Körnchen von noch unzersetzten Klinkermineralien,² theils auch runde Partien eines farblosen, etwas schuppig aussehenden Minerals mit schwachem Lichtbrechungsvermögen aber recht lebhaften Interferenzfarben. Dieses Mineral ist augenscheinlich eine Neubildung, welche kleine Blasenräume in der Cementmasse ausgefüllt hat. Es liegt also eine Art von Mandelbildung vor, obwohl nur von fast mikroskopischen Dimensionen. Der Durchmesser der Mandeln ist nämlich in der Regel nur 0,1 à 1 mm., in einzelnen Fällen 2 à 3 mm. (siehe Fig. 4, Tafel II). Dasselbe Mineral, welches die Mandeln bildet, kommt auch als sehr kleine unregelmässig geformte Ausfüllungen sonst in der Masse zerstreut vor.

An den in der Masse eingebetteten vereinzelteten Körnchen der verschiedenen Klinkermineralien lassen sich am besten die Veränderungen studiren, von welchen sie be-

¹ Ein paar der untersuchten Cementproben waren mehr als 20 Jahre alt und stets unter Wasser aufbewahrt.

² Unter den Klinkerbrocken finden sich nicht selten einzelne, die ein ganz abnormes Aussehen haben. Diese bestehen meistens aus Kryställchen eines gehlenitähnlichen Minerals, die in einer glasigen, gewöhnlich mehr oder weniger stark braun gefärbten Basis eingebettet liegen. Solche Brocken dürften in der Regel von Krusten der Klinkerknollen stammen, die *sehr* von der Ofenasche verunreinigt worden.

troffen worden sind. Wir werden diese Veränderungen zu verfolgen versuchen.

Am Platze eines ursprünglich nicht allzu kleinen Alitkornes findet sich in der Regel ein Kernchen von noch völlig frischem Alit und um dieses Kernchen herum ein Hof von einer klaren, farblosen Substanz (siehe Fig. 3), welche nicht oder nur sehr schwach auf das polarisirte Licht einwirkt und ein schwaches Lichtbrechungsvermögen, etwas schwächer sogar, als das des Canadabalsams, besitzt. Der erwähnte Hof hat in der Regel eine Breite von 0,005 à 0,01 mm. und ist augenscheinlich durch Umwandlung des

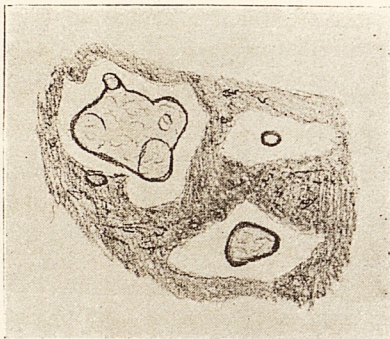


Fig. 3. Alitkörnchen mit ihren Zersetzungshöfen. Vergr. 300.

Alits entstanden. Kleinere Alitkörnchen sind vollständig umgewandelt; ihre ursprünglichen Umrisse lassen sich jedoch oft noch ziemlich gut erkennen. Das Umwandlungsprodukt des feinsten Alitstaubes bildet eine anscheinend homogene Masse, welche — durch eingestreute Partikelchen der übrigen Klinkermineralien getrübt — die oben erwähnte graue Hauptmasse des Cements ausmacht. Körnchen von Belit, Felit und Celit sind nicht wie die des Alits von einem Hofe umgeben und haben überhaupt ein noch recht frisches Aussehen, selbst in Cementen von mehr als zwanzigjährigem Alter. Nur in ganz vereinzelt Fällen habe ich eine schmale, gelblich gefärbte Umrandung an Belitkörnern beobachtet.

Die jetzt erwähnten Beobachtungen bestätigen die (ältere) Ansicht Le Chatelier's, dass beim Erhärten des Cements der Alit der einzig wirksame Bestandtheil ist. Sie zeigen aber auch, dass selbst der Alit nur oberflächlich angegriffen wird, weil durch die Einwirkung des Wassers auf die Alitsubstanz ein gelatinöser Stoff sich bildet, welcher das Alitkörnchen umhüllt und — wenn zu einer gewissen Dicke gelangt — es gegen weitere Zersetzung schützt. Dies erklärt warum es so wichtig ist das Pulverisiren des Cements möglichst weit zu treiben. Alitkörnchen von mehr als 0,02 mm. Durchmesser dürften in der Regel nie vollständig zersetzt werden. Grössere Alitkörner wirken also zum Theil nur als Füllmittel; und meistens nur in dieser Weise wirken die Körner der übrigen Klinkermineralien. Erst wenn sie dem Angriff von kohlensäurehaltigem Wasser ausgesetzt werden tritt bei ihnen eine Zersetzung und eine Neubildung bindender Substanzen ein.

Es scheinen also wesentlich zwei Neubildungen zu sein, welche das Erhärten des Cements bewirken. Die eine ist eine anscheinend amorphe Masse, welche jedoch mit der Zeit ein wenig krystallinisch werden kann. Diese Masse verbleibt am Platze des zersetzten Minerals und dürfte daher in Wasser unlöslich sein. Die zweite Neubildung krystallisirt sofort, farblose Schuppen bildend, und muss in Wasser etwas löslich sein, weil sie immer die in der Cementmasse vorhandenen Hohlräume ausfüllt. Letztere Substanz wird von Le Chatelier als Kalkhydrat aufgefasst. Dem kann ich nur beistimmen, nachdem ich sie mit zu dem Zwecke dargestellten Kalkhydratkryställchen verglichen habe. Es ist ja auch schon längst chemisch festgestellt, dass im erhärteten Cement Kalkhydrat vorhanden ist.

Die Natur der amorphen Masse ist schwieriger zu bestimmen; wahrscheinlich ist in ihr mehr als eine chemische Verbindung vorhanden. Ihr Hauptbestandtheil dürfte wohl ein Kalkhydrosilikat sein, nach Le Chatelier von der Zu-

sammensetzung $2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung soll, nach Michaëlis,¹ auf Grund ihrer Unlöslichkeit in colloidalen Zustände vorkommen können. Ferner dürfte wohl auch Aluminiumhydroxyd zugegen sein. Dass Kalkhydroaluminat auf die Dauer im Cement bestehen könnten, scheint, auf Grund ihrer leichten Zersetzbarkeit, kaum möglich anzunehmen. Auch dürfte amorphe Kieselsäure bei dem vorhandenen bedeutenden Kalküberschuss nicht in nennenswerther Menge sich ausscheiden können. An Dünnschliffen angestellte Ätzungsversuche haben gezeigt, dass sogar verdünnte Essigsäure die amorphe Masse angreift. Es bleibt dabei eine gelatinöse Substanz zurück, die sich leicht färben lässt und sich beim Trocknen zusammenzieht. Dies scheint auf das Vorhandensein eines Silikats hinzudeuten.

Neben den beiden jetzt erwähnten Neubildungen findet sich mitunter auch etwas Kalkspath. Die alte Erfahrung bestätigend habe ich jedoch gefunden, dass solcher im Inneren eines Cementkörpers nie in nennenswerther Quantität vorhanden ist, in der Nähe dessen Oberfläche aber oft eine bedeutende Rolle spielt. Die äusserste Rinde alter Probekörper hat sich sogar als ganz vorwiegend aus Kalkspath bestehend erwiesen.

Auf Grund der jetzt erwähnten mikroskopischen Beschaffenheit des erhärteten Cementes, kann man sich *den Verlauf bei seinem Erhärten* etwa in folgender Weise vorstellen.

Wenn der gepulverte Cement mit Wasser angemacht wird, werden die frischen Bruchflächen der Alitkörner anfangs sehr leicht angegriffen, um so leichter je thonerehaltiger der Alit und je kohlen säurehaltiger das Wasser ist. Unter Herauslösen von Kalk, ein wenig Kieselsäure und Thonerde (sowie von Alkalien, die wahrscheinlich einen Theil des Kalkes vertreten) entsteht ein gelatinöser, durch

¹ Das Verhalten der Hydraulischen Bindemittel zum Meerwasser. (Verh. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses. 1896. S. 257).

Aufnahme von Wasser quellender, Überzug um die Alitkörnchen, welche infolge dessen mit einander in innigere Berührung kommen und an einander kleben, wodurch die Masse einen gewissen Grad von Zusammenhang erhält.¹ Die Reaktion, welche dieses erste Erhärten, das s. g. Abbinden, bewirkt, wird jedoch bald abgeschwächt, weil die um die Alitkörner sich bildende gelatinöse Haut der weiteren Einwirkung des Wassers Einhalt thut. Das später erfolgende Nachhärten dürfte jedoch wohl zum Theil auf die nämliche, aber nunmehr nur ganz langsam verlaufende Reaktion beruhen, daneben aber auch — und wohl wesentlich — auf das nach und nach eintretende Herauskristallisiren von Kalkhydrat, das zuletzt alle vorhandenen Hohlräume, gross wie klein, vollständig ausfüllt. Le Chatelier hebt hervor, und wohl mit Recht, dass hierbei übersättigte Lösungen eine wesentliche Rolle spielen. Bei meinen Experimenten behufs Darstellung von Kalkhydratkrystallen fand ich, dass solche, wenn auf Glas abgesetzt, sehr stark anhaften. Das Bindevermögen des Kalkhydrats im Cement muss also recht bedeutend sein.

Dass aber ein so löslicher und den Angriffen von Lösungen allerlei Art so leicht erliegender Stoff wie das Kalkhydrat ein Hauptfaktor beim Erhärten des Cements ist, dürfte wohl als der wunde Punkt des Portland-Cements betrachtet werden können, der sich namentlich bei Cementbauten im Meerwasser in unangenehmer Weise geltend macht. Dies ist auch von Michaëlis kräftig hervorgehoben worden,² und er hat gewiss recht, wenn er das Kalkhydrat gebunden haben will. Zu diesem Zwecke befürwortet er

¹ Eine ähnliche Auffassung ist von Hauenschild ausgesprochen worden. Er sagt nämlich: »Das Abbinden und Nachhärten des Portland-Cementes kann — — — auf die Weise erklärt werden, dass durch das Wasser die einzelnen Bestandtheile oberflächlich zersetzt und in eine colloidale, verkitende Masse eingehüllt werden, die allmählig krystallinische Beschaffenheit annimmt.« (Thonind. Ztg 1895, S. 239).

² l. c.

einen Zusatz von amorpher Kieselsäure in irgend einer Form. Der Einfluss eines solchen Zusatzes auf die im Cement entstehenden Neubildungen würde sich gewiss mit Hülfe des Mikroskops verfolgen lassen, und somit eine Leitung zur theoretischen Beurtheilung des Werthes desselben erhalten werden können. Sicher würde sich aber dieser Einfluss nur ganz allmählig geltend machen und erst nach längerer Zeit voll entwickeln. Es ist behauptet worden, dass auch Kieselsäure in Form von Quarz nach längerer Zeit Verbindungen mit den Bestandtheilen des Cementes bilde.¹ Ich wage es nicht die Richtigkeit dieser Angabe in Abrede zu stellen, erwähnen möchte ich jedoch, dass in einigen von mir untersuchten bis zu fünf Jahr alten Cementproben mit 3 Theilen Normalsand sich keine Spur von Veränderung an den Rändern der Quarzkörner nachweisen liess.

Wie eingangs betont wurde ist die Cementtheorie gewiss nur durch Zurhülfenahme petrographischer Untersuchungsmethoden zu lösen. Dies zu zeigen, und somit andere zur weiteren Arbeit in die eingeschlagene Richtung aufzuregen, ist der Hauptzweck dieser kleinen Mittheilung. Die definitive Lösung der vielen interessanten Fragen, welche mit dem Portland-Cemente verknüpft sind, kann aber erst durch sehr umfassende und zeitraubende Untersuchungen erreicht werden. Sie ist auch hier nicht angestrebt worden; befähigteren und mit der Cementtechnik besser vertrauten Kräften mag sie überlassen werden.

¹ So von Tomei, Thonind. Ztg 1895, S. 177.

Zusammenfassung.

Der *Portland-Cement-Klinker* ist ein künstliches Gestein, an dessen Zusammensetzung sich mehrere krystallinisch ausgebildete Mineralien, die Alit, Belit, Felit und Celit benannt wurden, sowie auch, in geringer Menge, eine gläserige Substanz betheiligen.

Der bei weitem wichtigste dieser Gemengtheile, der *Alit*, ist farblos, körnig oder tafelförmig ausgebildet und schwach doppelbrechend. Wahrscheinlich krystallisirt er rhombisch, obwohl mit hexagonalem Habitus. Seine Zusammensetzung dürfte muthmasslich durch die Formel $x(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 9\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ausgedrückt werden können.

Der immer nur in untergeordneter Menge vorhandene *Belit* hat eine gelbliche, meistens etwas trübe Farbe und recht kräftige Doppelbrechung. Er ist optisch zweiachsig und stets körnig ausgebildet. Seine Zusammensetzung dürfte annäherungsweise der Formel $x(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ entsprechen.

Der *Felit* ist farblos, körnig, oft in einer Richtung gestreift. Er besitzt kräftige Doppelbrechung und gehört wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. Er ist nicht in allen Klinkerproben vorhanden, sondern nur in solchen, die an Belit arm sind.

Der *Celit* unterscheidet sich von allen übrigen Klinkermineralien durch seine stets dunkle, braune oder gelblich braune Farbe und seinen kräftigen Pleochroismus. Auch er gehört wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an. Meistens spielt er die Rolle eines ausfüllenden Minerals; mitunter ist er jedoch mehr idiomorph und dann stengelig ausgebildet. Seine Zusammensetzung wird zu $3\text{CaO} \cdot (\text{Fe} \cdot \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ angenommen.

Der erhärtete Cement ist ein Gemisch von noch unzersetzten Klinkerpartikeln und den Zersetzungsprodukten des Alits, der einzige der Klinkerbestandtheile, welcher vom Wasser hinlänglich leicht angegriffen wird um beim Erhärten des Cementes wirksam sein zu können. Die Zersetzungsprodukte des Alits sind wesentlich zweierlei Art: eine anscheinend amorphe Masse, die erst nach längerer Zeit theilweise krystallinisch wird, und eine farblose, schuppig krystallinische Substanz, die alle Hohlräume der Cementmasse ausfüllt. Letztere Substanz ist Kalkhydrat; die amorphe Masse dürfte aus einem Kalkhydrosilikat bestehen, wahrscheinlich jedoch mit einer Beimischung von Aluminiumhydroxyd.

Das Abbinden des Cements beruht auf das Klebevermögen der durch Wasseraufnahme quellenden amorphen Masse; das Nachhärten dahingegen wesentlich auf das nur allmählig stattfindende HerauskrySTALLISIREN von Kalkhydrat.

Erklärung der Tafeln.

Tafel I.

Fig. 1. Klinker aus Limhamn, Schonen, etwas zu schwach gebrannt und infolge dessen sehr porös. Vergr. 70. Die grau angelegten Partien sind grösstentheils Alit; einzelne Felitkörnchen kommen jedoch darunter vor. Die braunen Partien sind Celit.

Fig. 2. Klinker aus Limhamn, gut gebrannt und relativ wenig porös. Vergr. 70. Die grauen Partien sind Alit, die gelben Belit, die braunen Celit.

Tafel II.

Fig. 3. Klinker von der Cement-Fabrik Öland, gut gebrannt. Vergr. 250. Alit, Belit und Celit treten hier in ihrer verschiedenen Formenausbildung charakteristisch auf.

Fig. 4. Cement aus Lomma, Schonen, ohne Zumischung von Sand erhärtet; 20 Jahre alt. Vergr. 290. In einer bald klaren, bald mehr oder weniger trüben Grundmasse liegen zerstreute Körnchen von Belit und Celit, sowie auch noch unzersetzte Reste von Alit, letztere stets von einem klaren Hof umgeben. Als Ausfüllung von rundlichen Blasenräumen und kleineren, unregelmässig geformten Hohlräumen tritt Kalkhydrat auf. (Der Deutlichkeit wegen ist das Kalkhydrat, obwohl an sich farblos, auf dem Bilde mit einer gelblichen Farbe angelegt, der Farbe nämlich, die es im polarisirten Lichte am häufigsten zeigt).



Table 1

10

Fig. 1



10

Fig. 2

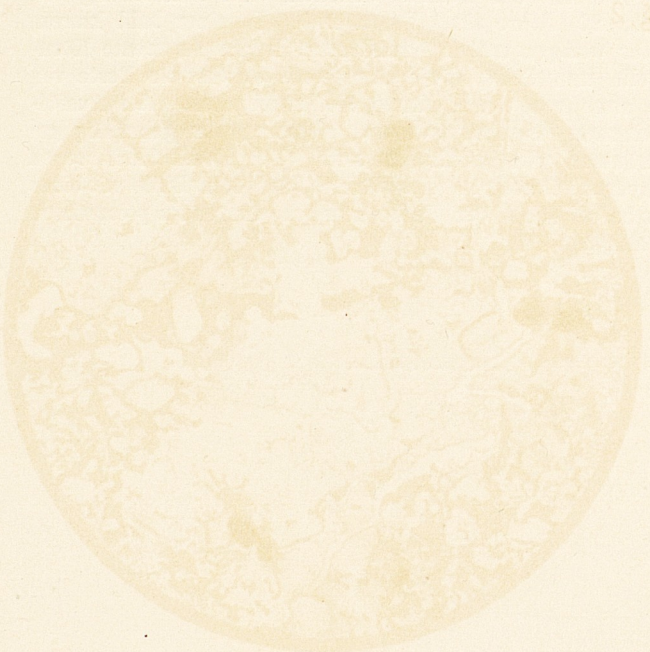


Fig. 3

Fig. 4

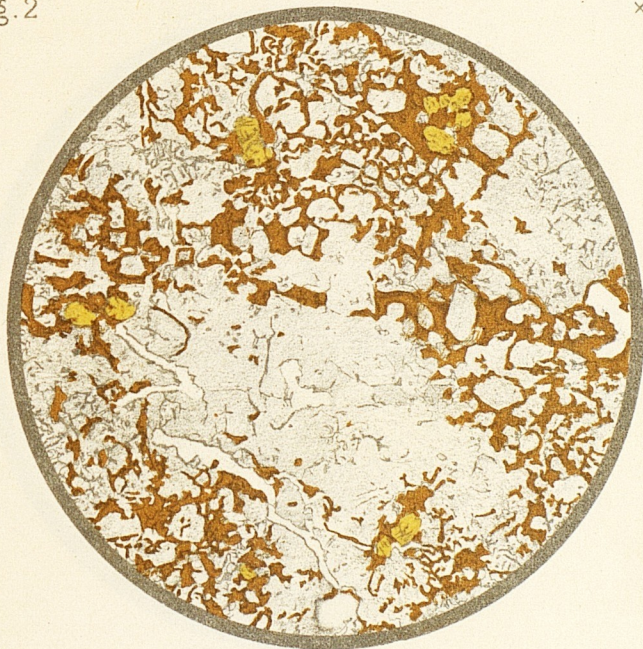
Fig. 1

x 70



Fig. 2

x 70



Törnebohm, Portlandsceмент

Gen. Stab. Lit. Anst. Stockh.



Fig. 3

x 250



Fig. 4

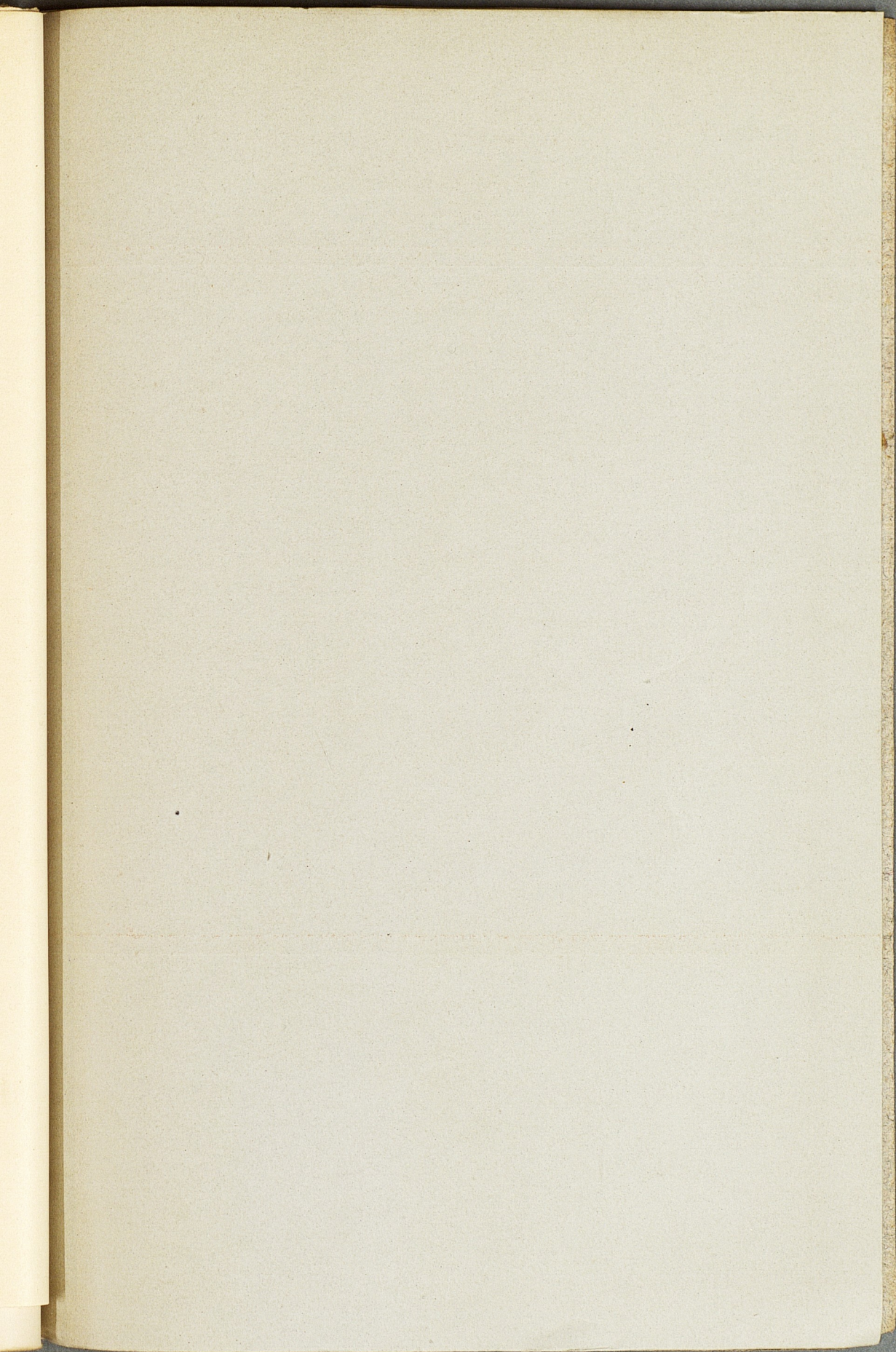
x 290

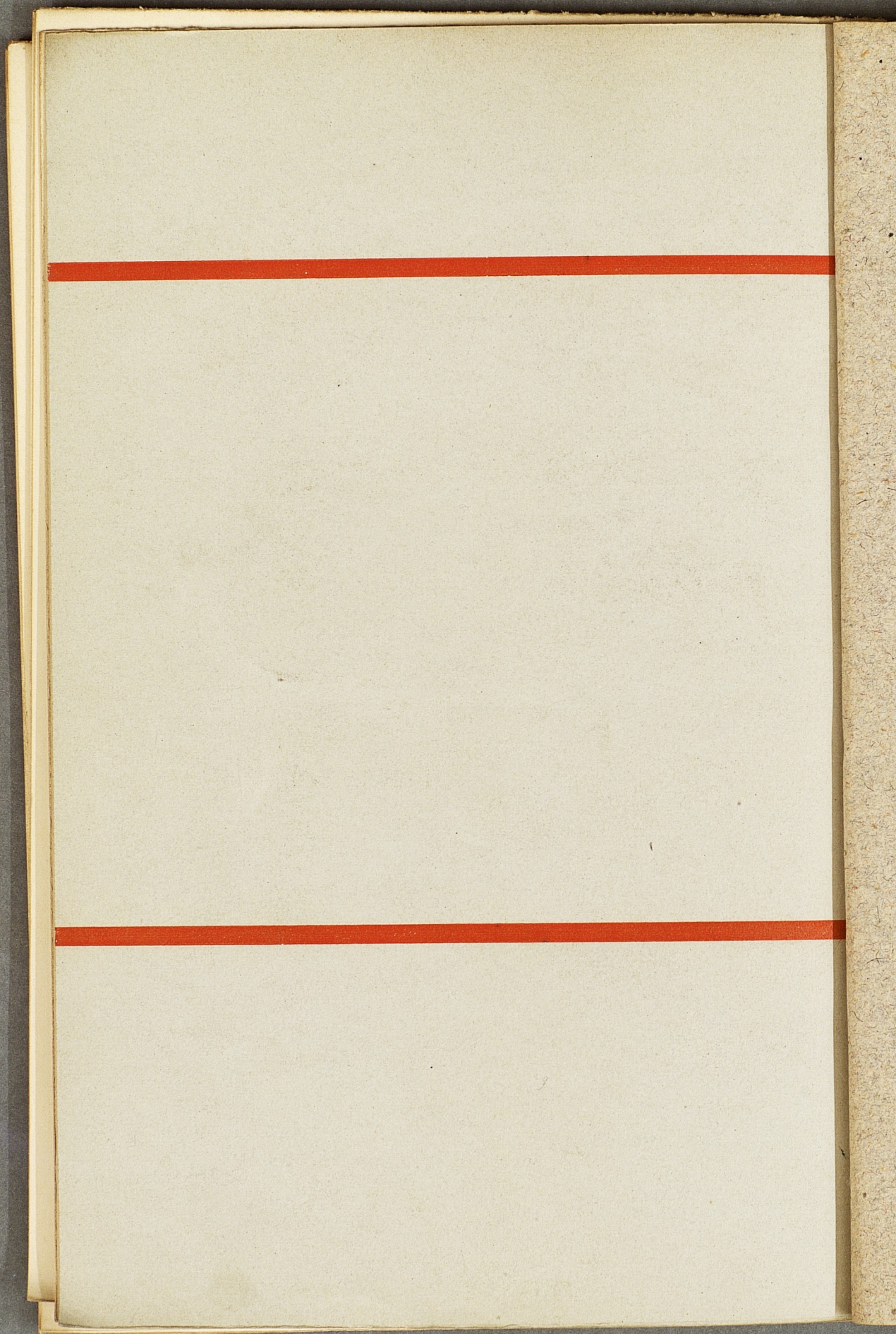


Törnebohm, Portlandscement.

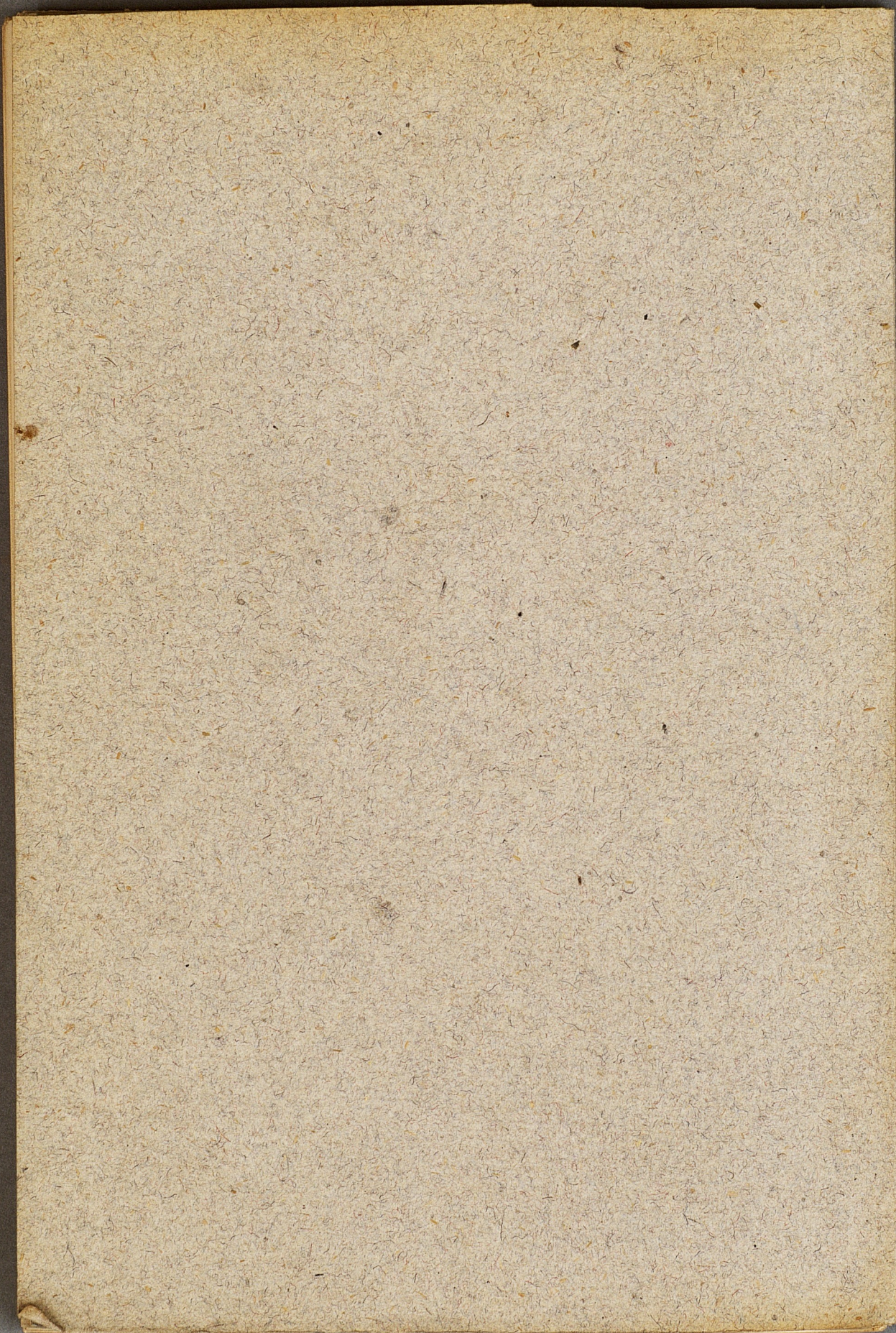
Gen. Stab. Lit. Anst. Stockh.











www.books2ebooks.eu