

SVERIGES GEOLOGISKA UNDERSÖKNING

SER. C.

Avhandlingar och uppsatser.

N:o 379.

ÅRSBOK 27 (1933) N:o 4.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER TONERDEZEMENT

I.

DIE MINERALOGISCHE BESCHAFFENHEIT DER
SCHMELZZEMENTE VON VALLEVIKEN, SCHWEDEN
UND VON CIMENT FONDU DER SOC. AN. DES
CHAUX & CIMENT DE LAFARGE ET
DU TEIL, FRANKREICH

VON

N. SUNDIUS

2.

DIE REAKTION ZWISCHEN TONERDEZEMENT
UND WASSER

VON

GUNNAR ASSARSSON

Pris 2,00 kr.

STOCKHOLM 1933

KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER

331560

ÅRSBOK 27 (1933) N:o 4.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER TONERDEZEMENT

I.

DIE MINERALOGISCHE BESCHAFFENHEIT DER
SCHMELZZEMENTE VON VALLEVIKEN, SCHWEDEN
UND VON CIMENT FONDU DER SOC. AN. DES
CHAUX & CIMENT DE LAFARGE ET
DU TEIL, FRANKREICH

VON

N. SUNDIUS

2.

DIE REAKTION ZWISCHEN TONERDEZEMENT
UND WASSER

VON

GUNNAR ASSARSSON



STOCKHOLM 1933

KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER

331560

VORWORT.

Zu den Aufgaben der Zementforschung, die von der Schwedischen Geologischen Landesanstalt zur Behandlung aufgenommen worden sind, gehört auch die Beschaffenheit und das Abbinden des Aluminatzements. In früheren Arbeiten wurde die Konstitution des Portlandszements,¹ die Ereignisse, wenn dasselbe durch Wasser ausgelaugt wird,² sowie die chemische Einwirkung auf dasselbe seitens verschiedener Zuschlagstoffe³ behandelt.

Die Ausforschung des Aluminatzements war bis vor kurzer Zeit ein wenig behandelter Abschnitt der Zementprobleme. Über die mineralogische Beschaffenheit des Klinkers lagen zwar verschiedene Beobachtungen vor,⁴ jedoch fehlte bis jetzt eine vollständigere Bestimmung der Minerale und eine Prüfung der Verhältnisse im Klinker mit denen des reinen $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems verglichen. Der wissenschaftlichen Behandlung der Hydratisierung des Schmelzements stand lange der Mangel eines genügenden Kenntnisses der möglichen Arten von Kalkaluminaten und der Gleichgewichtsverhältnisse der Aluminate in kalkhaltigen Lösungen entgegen. Die Ausforschung dieser Frage ist seit einigen Jahren von einem von uns in Angriff genommen und zum Abschluss geführt worden.⁵ Auf Grund der damals gewonnenen Ergebnisse und als Folge von Arbeiten anderer Forscher ist zur Zeit unsere Kenntnis der Aluminate genügend, um eine allgemeinere Diskussion der Erscheinungen beim Abbinden des Aluminatzements zu gestatten.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vor einem Jahre in Angriff genommen. Es wurde dabei teils eine petrographische Bestimmung des Klinkers ausgeführt, teils wurde der Hydratisierungsvorgang bei verschiedenen Wasserzusätzen chemisch und mikroskopisch gefolgt.

Als Gegenstand unserer Untersuchungen haben zwei Zemente gedient, von denen das eine — aus Valleviken, Gotland, Schweden — unter reduzierenden

¹ Kungl. Vattenfallsstyrelsen, Tekn. Medd., Ser. B, Nr. 16, S. 76—96, 1929. Sver. Geol. Undersökn., Ser. C, Nr. 357, 1929.

² Kungl. Vattenfallsstyrelsen, op. cit., S. 76—115.

³ Kungl. Vattenfallsstyrelsen, op. cit., S. 116—138. Tekn. Tidskr., 1930, Nr. 34. Väg- och vattenbyggnadskonst, 8.

⁴ Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Arbeiten ist im K. E. Dorsch, Chemie der Zemente, Berlin 1932, S. 215 zu finden.

⁵ Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 191 (1930), S. 333; 200 (1931), S. 385; 205 (1931), S. 335.

Bedingungen hergestellt wird. Das andere ist das französische Ciment Fondu der Soc. An. des Chaux & Ciment de Lafarge et du Teil, das reich an Eisenoxid ist. Für liebenswürdiges Übersenden von Klinkerproben sind wir dem Disponenten J. A. Bonthron und dem Dr. Ingenieur K. Bonthron sowie dem Dr. ès Sc. E. Rengade bei Société de Lafarge et du Teil zum verbindlichsten Dank verpflichtet.

N. Sundius.

G. Assarsson.

Die mineralogische Beschaffenheit der Schmelzemente von Valleviken, Schweden und von Ciment fondu der Soc. An. des Chaux & Ciment de Lafarge et du Teil, Frankreich,

VON

N. SUNDIUS.

Zementklinker von Valleviken.

Das Schmelzzement von Valleviken wird in einem Kokshochofen hergestellt. Die Rohstoffe sind Bauxit und ordovicischer Kalkstein. Auf Grund der reduzierenden Atmosphäre beim Brennen wird das Eisen des Bauxits zum grössten Teil in metallisches Eisen überführt und scheidet sich während des Schmelzens im Ofen von dem Zement ab. Aus dem erstarrten und gepulverten Zement wird das restierende Eisen magnetisch ausgezogen. Der Gehalt des Zementklinkers an Eisenoxiden wird in dieser Weise stark herabgesetzt.

In Schliften des Klinkers findet man bei mikroskopischer Untersuchung die folgenden Minerale: *Calzium monoaluminat* ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) und *Gehlenit* ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), welche beide den Hauptbestand des Klinkers ausmachen. Beide sind reichlich durch Interpositionen einer hoch lichtbrechenden Substanz getrübt, die reich an TiO_2 ist, und die hauptsächlich aus einem *perowskitartigen Mineral* besteht. Ausserdem kommt *metallisches Eisen* in Form von kleinen Tropfen vor. Die Komponente $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden; dagegen findet man in untergeordneter Menge die stabile Form von $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ und zusammen mit demselben und in noch geringerer Menge ein eigentümliches Mineral, das nicht mit Sicherheit mit irgend einem der bisher bekannten Komponenten des $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Systems identifiziert werden konnte, das aber wahrscheinlich ein instabiles Aluminat darstellt. Kein Sulfid-Mineral konnte direkt beobachtet werden; analytisch kann aber nachgewiesen werden, dass sulfidisch gebundener Schwefel im Klinker anwesend sein muss.

Die Bestandteile des Klinkers sind im allgemeinen gleichförmig verteilt; nur das 3 : 5 Alminat und das unbestimmte Mineral bilden eine Ausnahme, indem sie nur als vereinzelte Aggregate in zwei der fünf untersuchten Schlifflinien angetroffen worden sind.

Glas ist in den durchgesehenen Dünnschliffen nicht anwesend; es dürfte sich doch beim Abkühlen im Wasser oberflächlich bilden, weil es im gegenwärtigen geschäftlichen Zement nachweisbar ist.

Die bestimmten Eigenschaften und die Erscheinungsweise der verschiedenen Komponenten sind nachstehend zusammengestellt worden:

Calziummonoaluminat: Zweiachsig, negativ mit $2V = 54^\circ$ (best. an Universaldrehtisch). $a = 1,641$, $\gamma = 1,661$, $\gamma - a = 0,020$. Die Körner zeigen

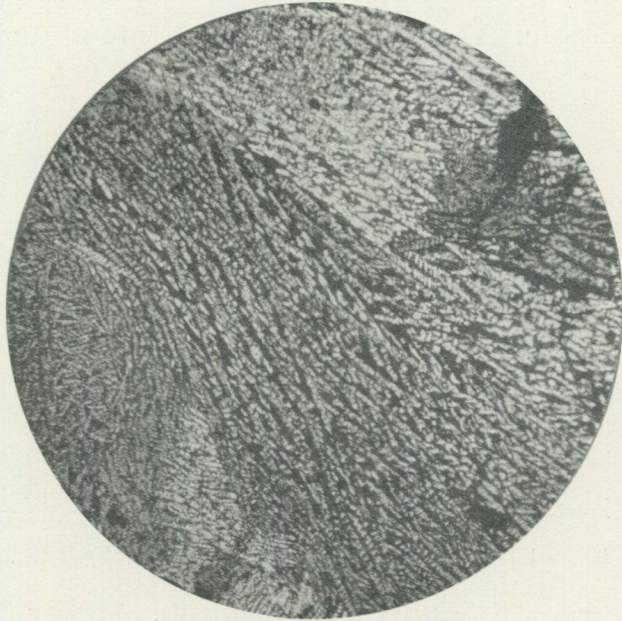


Fig. 1. Kristalle von Kalziummonoaluminat und Gehlenit, graphisch zusammengewachsen. Aus Valleviken-Schmelzzement. Gekreuzt. pol. Licht; Vergr. 65 \times . Die Schwarzen Felder im rechten Teil des Bildes = Hohlräume im Schliff. Ein Kügelchen von ged. Eisen (schwarz) ist sichtbar im lichten Feld des oberen rechten Teils des Bildes.

teilweise die verwickelte Zwillingsstruktur, die von Wright¹ und Carstens² beschrieben worden ist. Spaltrisse sind selten. Die Auslöschungsrichtung liegt dann parallel mit den Spaltrissen.

Die im Klinker gefundenen Eigenschaften des Monoaluminats stimmen gut mit den Angaben der beiden erwähnten Autoren überein. Nur betreffend den Achsenwinkel liegt eine beträchtliche Divergenz vor. Derselbe ist von Wright als 36° gefunden, während Carstens 56° fand. Der letztere Wert kommt demjenigen hier im Klinker gefundenen (54°) sehr nahe. Da Carstens es für möglich hält, dass die Minerale des Klinkers CaO in fester Lösung enthalten, war es von Interesse, diese Sache zu untersuchen. Es wurde daher eine im hiesigen Laboratorium hergestellte Probe von Monoaluminat, das aus den reinen Oxiden

¹ G. A. Rankin und F. E. Wright, Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 92, S. 213, 1915.

² C. W. Carstens, Zement, 19, S. 4, 1926.

zusammengeschmolzen war, untersucht. Der Achsenwinkel desselben betrug 56° . Da die Korngrösse grob war, konnte die Messung mit genügender Sicherheit ausgeführt werden. Von den angeführten Werten sind sämtliche ausser demjenigen von Wright fast identisch, warum es als wahrscheinlich angesehen werden muss, dass die Wright'sche Messung zu niedrig ausgefallen ist. Der Umstand, dass der Achsenwinkel, sowie auch die Lichtbrechung des Monoaluminats, sich gleichartig verhält, unabhängig davon, ob es im Zementklinker vorkommt oder aus den reinen Oxiden hergestellt worden ist, zeigt, dass das Monoaluminat fremde gelöste Stoffe in nennenswerteren Mengen nicht aufgenommen hat.

Gehlenit: Tetragonal, einachsig und negativ. Die Individuen zeigen gute basale Teilbarkeit. $\omega = 1,680$, $\varepsilon = 1,671$, $\omega - \varepsilon = 0,009$.

Die angeführten kristallographischen Eigenschaften charakterisieren das Mineral deutlich als ein Gehlenit. Doch ist die Lichtbrechung des Minerals im Klinker wesentlich höher als in den Schmelzen der reinen Oxide. Für den reinen Gehlenit fand Wright $\omega = 1,669$, $\varepsilon = 1,658$. Eine Bestimmung von mir an ω , ebenfalls an reinem, im Laboratorium hergestelltem Material ergab $1,667$, also einen fast identischen Wert. Im Gegensatz zu dem Monoaluminat muss man hier eine Beimengung fremder Substanzen im Gehlenit des Klinkers annehmen. Diese Beimengung kann von CaO bestehen. Wie wir im folgenden finden werden, ist es aber auch möglich, dass Eisenoxid und Titan im Gehlenit vorhanden sind.

Die beiden Minerale Monoaluminat und Gehlenit bilden nur zum geringeren Teil homogene Kristalle. Zum grössten Teil sind sie intim mit einander in einer charakteristischen Art zusammengewoben, die an die graphische oder eutektische Implikation von Quarz und Feldspat in Schriftgranit erinnert (Fig. 1). Die graphisch zusammengewachsenen Individuen erreichen dabei eine beträchtliche Grösse (0,1—0,7 Mm).

3 : 5-Aluminat: Einachsig, positiv. Spaltrisse sind gelegentlich sichtbar und die Lage der Schwingungsrichtung von a' zu denselben ist dann schief orientiert mit max. 23° Auslöschungswinkel. Doppelbrechung = 0,035. Da das Mineral nur als Seltenheit im Klinker anwesend ist, konnte Material für Bestimmung der Stärke der Lichtbrechung nicht erhalten werden. Sie ist für α niedriger als für die beiden Strahlen von Monocalciumaluminat. γ ist ungefähr gleich oder wenig niedriger als γ im Monoaluminat. Diese Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Wright und Carstens überein. Letzterer gibt an, dass das Mineral als idiomorphe Prismen kristallisiert, die schief auslöschen (max. 39°). Auch dies konnte im Zementklinker aus Valleviken beobachtet werden. Dagegen war keine deutliche Öffnung des Achsenkreuzes in den Interferenzbildern zu beobachten.

Das 3 : 5-Aluminat ist in den vorhandenen Aggregaten homogen und relativ grob ausgebildet (Fig. 2—3). Die Kristalle haben zum grossen Teil eine radielle Anordnung, und die Aggregate sind scharf gegen die fein struierte Mischung von Monoaluminat und Gehlenit abgegrenzt. Sie scheinen demnach ein frühes Erstarrungsprodukt im Klinker darzustellen.

Unbestimmtes Aluminat (?). Dieses Mineral ist nur zusammen mit 3:5-Aluminat angetroffen. Es ist dann im inneren Teil der Aggregate dieser Komponente angereichert. Das Mineral erscheint grösstenteils als leistenförmige Individuen. In der Tat sind aber die Leisten Querschnitte von Tafeln und in den seltenen Fällen, wo die Schnittebene des Schliffes mit einer Tafelenebene zusammenfällt, sieht man sechseckige Begrenzung derselben. An Schnitten dieser Art erhält man das Interferenzbild eines einachsigen negativen Minerals.



Fig. 2. Aggregat von 3:5-Aluminat und unbestimmtem Aluminat in Schmelzzement von Valle-viken. Gew. Licht; Vergr. 16 \times . 3:5-Aluminat bildet die lichte Aussenzone und ist auch innerhalb derselben als vereinzelte, viereckige Kristalle sichtbar. Das unbestimmte Aluminat bildet radiell gestellte, teilweise sphärolithisch angeordnete Leisten. Schwarz = Perowskitmineral und etwas ged. Eisen. Der lichte Fleck am oberen Rand des Aggregats = Hohlraum im Schliff. Die schwarze Pigmentierung im umgebenden Zement rührt von Perowskitkörnern und etwas ged. Eisen her.

Das Mineral ist also hexagonal. Es hat gute Teilbarkeit nach Basis und ist kräftig pleokroitisch. Die Richtung von a ($= \epsilon$, senkrecht zu den Tafeln) ist intensiv blau, nicht selten mit zonar angeordneten Abstufungen der Farbe. γ ($= \omega$) ist farblos oder schwach gelblich. Die leistenförmigen Schnitte zeigen eigentümliche, anomale, rötliche und blaugraue Interferenzfarben, die mit dem Quarzkeilkompensator keine bestimmte Auslöschung geben. Eine genauere Bestimmung der Doppelbrechung ist darum nicht möglich. In Schnitten etwas weniger schief zur optischen Achse als 90° wurde eine Doppelbrechung von 0.09 aufgemessen; der maximale Wert dieser Eigenschaft muss also etwas höher sein. In basalen Schnitten erscheint die Oberfläche der Tafel uneben und wie durch Schuppen belegt, was vom Überlagern einer Mehrzahl von

dünnen Tafeln herrühren dürfte. Die Lichtbrechung ist wesentlich höher als ω von Gehlenit (1,680).

In den 3 : 5-Aluminat-Aggregaten ist das Mineral im inneren Teil der Aggregate in Form von Sphärolithen verteilt. Die Kristalle sind im Zentrum der Aggregate vorzüglich idiomorph. In den randlichen Teilen, wo sie gegen 3 : 5-Aluminat grenzen, sind sie stark korrodiert (Fig. 4). Zum Teil erübrigen hier nur winzige Korrosionsreste. Dies deutet an, dass das pleokroitische Mineral



Fig. 3. Oberer Teil desselben Aggregats wie in der Fig. 2. Gew. Licht; Vergr. 65 \times . Die Leisten des unbestimmten Aluminats treten hier durch ihre etwas dunklere Farbe besser hervor. Links und rechts unten sind einige scharf idiomorphe, viereckige Kristalle von 3 : 5-Aluminat (rein weiss) sichtbar. Zwischen den Leisten des unbest. Aluminats sind an mehreren Stellen und besonders im rechten Teil des Bildes feinere Leisten sichtbar, die von den unbest. Aluminat-Kristallen überquert werden. Diese Leisten bestehen aus Gehlenit, der in einer Mehrzahl von Leisten gleichförmig opt. orientiert ist. Oben ist derselbe Hohlraum wie in Fig. 2 sichtbar. Die scharfe äussere Grenze der 3 : 5-Aluminatzone ist deutlich sichtbar. Das teilweise grau gekörnelt Aussehen der 3 : 5-Aluminatkristalle rührt von korrodierten Einschlüssen vom unbest. Aluminat her. Schwarze Kügelchen von ged. Eisen in den Aluminaten sind an mehreren Stellen sichtbar.

früher als das 3 : 5-Aluminat auskristallisiert hat und zur Zeit der Ausscheidung des letzteren instabil geworden ist.

Unter den von Rankin und Wright beschriebenen Komponenten des $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems gibt es kein Mineral, dessen Eigenschaften mit denen des hier vorliegenden übereinstimmen. Unter den Aluminaten gibt es eine instabile Form von 5 : 3-Aluminat, die pleokroitisch ist und ähnliche Lichtbrechung besitzt. Dieselbe wird aber als zweiachsig angegeben. Die instabile Form des 3 : 5-Aluminats wird als prismatisch bis faserig beschrieben mit mässiger prismatischer Spaltbarkeit. Kristallsystem rhombisch oder mono-

klin, $\gamma = 1,674$, $\alpha = 1,671$. Diese Eigenschaften stimmen auch nicht mit denen des Zementklinkerminerals. Leider gelang es mir nicht trotz mehrerer Versuche weiteres Material vom Klinkermineral anzutreffen. Die chemische Zusammensetzung und die genauere Bestimmung der Lichtbrechung bleiben darum unbestimmt.

Metallisches Eisen. Dieser Bestandteil ist deutlich an polierten Flächen in einem Reflexionsmikroskop wahrzunehmen. Das Eisen bildet im Klinker

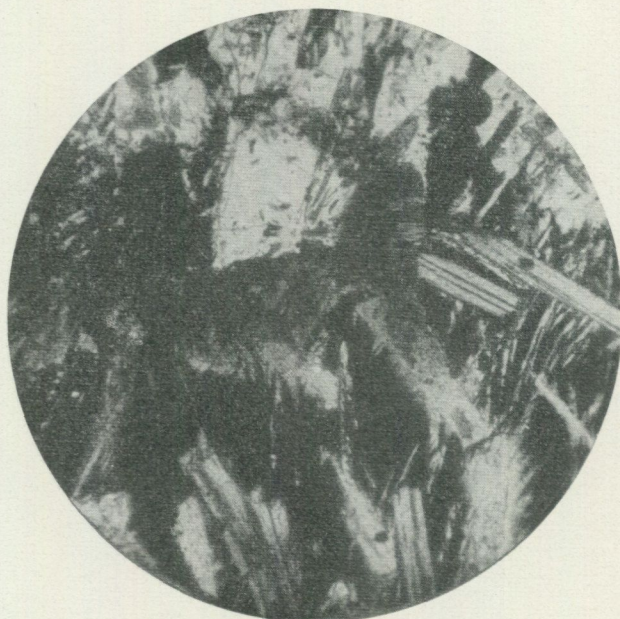


Fig. 4. Vergr. Teil der Fig. 3, gew. Licht; Vergr. 135 \times . Die wegen der starken Lichtbrechung raue Oberfläche der Kristalle vom unbest. Aluminat (dunkler gefärbt) tritt hier zu Tage. Im 3 : 5-Aluminat (licht weiss) werden stark korrodierte, graue Leisten vom unbest. Aluminat sichtbar. Schwarze Kügelchen von ged. Eisen sind an drei Stellen im unbest. Aluminat erkennbar.

runde Kügelchen, die im Mikroskop bei Tageslicht weisse Farbe haben. Das Material der Kügelchen ist geschmeidig und wird nicht merkbar von 1-prozentischer Oxalsäure in 3 bis 4 Minuten angegriffen.

Das Perowskitmineral: In diesem Mineral hat man die Hauptmenge des Titaninhalts des Klinkers zu suchen. Das Mineral bildet zahlreiche, ausserordentlich fein verteilte Interpositionen, die die graphisch zusammengewachsenen Gehlenit-Monoaluminatkristalle trüben. In den beiden Mineralen sind die Interpositionen in der Form eines feinen Netzwerks angeordnet, dessen Maschen in verschiedenen Kristallen der beiden Minerale verschieden orientiert sind. Wegen der starken Lichtbrechung erscheinen die Perowskiteinschlüsse in den Schliffen als dunkel und nur in etwas grösseren Körnern werden sie durchsichtig. Am besten studiert man das Mineral in einem Pulver, das als Rückstand erhalten wird, wenn man den Klinker mit schwacher Säure löst.

Wenn in einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit eingebettet, erscheinen die Perowskitkörner als gelblich durchsichtig. Das Mineral ist isotrop oder zeigt selten schwache Doppelbrechung. Die Lichtbrechung ist hoch, wesentlich höher als 1.78 (Methylenjodid mit Schwefel gesättigt). Das spez. Gewicht wurde mittels der Schwebemethode als 3,551 (20°) bestimmt. Das Mineral ist durchgehends als Kristallskelette ausgebildet, warum die Kristallform nicht bestimmt werden konnte. Im Pulver sieht man winzige prismatische oder mehr isometrische Gebilde, die oft an den Seiten angesetzte kleinere Körner tragen. Die Anordnung der kleineren Körner ist dann gewöhnlich senkrecht zur Längsrichtung des Hauptkorns gerichtet, sie kann aber auch schief sein. Die Angehörigkeit des hier vorkommenden Minerals zur selben Mineralfazies wie der Perowskit geht aus den unten angeführten röntgenographischen Aufnahmen von Prof. G. Aminoff hervor.

Am selben Pulver, das für die Aufnahme von Prof. Aminoff verwendet worden ist, wurde eine Analyse ausgeführt. Dieses Pulver stellte den schwerlöslichen Rest dar, der nach Behandeln des Zements mit 5 %-iger HCl auf Wasserbad zurückblieb. Das Pulver enthielt als Verunreinigungen nur spärliche Trümmern von Quarz und vereinzelte Körnchen einiger nicht in der Zementschmelze dekomponierten Minerale (aus dem Bauxit herrührend), die nicht bestimmt werden konnten. Die Analyse ist von G. Assarsson ausgeführt worden:

SiO ₂	14,6	2433	} 8165
TiO ₂	34,8	4350	
Al ₂ O ₃	14,1	1382	
FeO ¹	1,4	194	} 6186
MgO	0,4	100	
CaO	33,0	5892	
		98,3 ²	

Da das Mineral beim Herauslösen durch die Säure angegriffen sein dürfte, kann die Analyse nicht darauf Anspruch machen, das richtige Verhältnis von Basen und Säuren aufzuweisen. Aus derselben geht jedoch hervor, dass CaO die hauptsächliche Base ist. Dagegen ist neben TiO₂ auch Al₂O₃ stark vertreten. Wieviel von dem gefundenen SiO₂ im Mineral gebunden ist, lässt sich schwer beurteilen, da Quarz und nicht bestimmte Mineralkörner im Pulver anwesend waren. Jedenfalls ist das Mineral nicht ein reiner Perowskit. Hiermit steht auch das niedrige gefundene spez. Gewicht (3.551 gegen 4 bei Perowskit) im Einklang.

Da die skelettartige Ausbildung des Minerals keine Schlüsse über das Kristallsystem des Minerals gestattete, wurde Pulver desselben dem Prof. G. Aminoff im Reichsmuseum überliefert, der freundlichst an demselben eine röntgenographische Aufnahme ausgeführt hat. Über die Ergebnisse derselben teilt er folgendes mit:

¹ Als Fe₂O₃ best.

² Hierzu etwas Alkalien, die nicht bestimmt worden sind.

»An dem von Dr. N. Sundius überlieferten Pulver wurde ein Pulverphotogramm (B 70) aufgenommen. Durchmesser der Kamera = 50 mm; Cu-Strahlung. In der beigefügten Tabelle finden sich die relative Intensität der aufgemessenen Linien und die Sinusquadrate derselben wieder. In der Tabelle sind ausserdem die von Tom. Barth¹ für Perowskit gefundenen Werte neben der Intensität der beobachteten Linien angeführt worden. Die Übereinstimmung zwischen dem Pulverphotogramm B 70 und dem von Barth aufgemessenen Perowskitphotogramm ist so gut, dass man berechtigt ist, anzunehmen, dass das Präparat von dem Valleviken-Zement eine Perowskitstruktur besitzt mit Gitterkonstanten, die denjenigen des von Barth untersuchten Perowskits sehr nahe kommen.»

Linie Nr.	B 70		Perowskit nach Barth			HKL (Kubische Symbole)
	Int.	Sin ²	Sin ²	Int.		
1	st	0,083	0,082	8		110
2	schw	0,122	0,124	1		111
3	st	0,165	0,164	7		200
4	st	0,246	0,248	8		112
5	st	0,330	0,328	8		220
6	st-	0,411	0,411	6		013
7	schw	0,493	0,494	2		222
8	st	0,575	0,577	6		123
—	—	—	0,654	1		400
9	m	0,737	0,740	6		330 114
10	m	0,821	(0,822)	—		420

Das das Perowskitmineral enthaltende Pulver wurde weiter mit stärkerer Säure geprüft. Nach 2- bis 3-stündiger Behandlung mit 10 %-iger HCl war das Perowskitmineral zersetzt und nach Behandeln der Zersetzungsprodukte mit HF und Schwefelsäure erübrigte nur etwas Graphit ungelöst, der aus dem Eisen herrühren dürfte.

Ausser den beschriebenen Mineralen konnten keine andere Komponenten im Klinker nachgewiesen werden. Da die Analysen ein wenig Schwefel aufweisen, muss eine Schwefelverbindung im Klinker vorliegen; dieselbe konnte aber in den Schliffen und an polierten Flächen nicht nachgewiesen werden.

Die Ausbildungsweise der Minerale gestattet gewisse Schlüsse über die Ausscheidungsfolge derselben. Die zuerst gebildete Substanz ist das Eisen, das sich schon in der flüssigen Phase abschied. Die zuerst kristallisierenden Zementminerale scheinen das unbestimmte Aluminat und das Perowskitmineral zu sein. Ersteres wurde früh instabil, gleichzeitig womit die Ausscheidung von 3:5-Aluminat begann. Die Ausscheidung dieses Minerals ist früher als die Kristallisation der Hauptmasse von Monoaluminat und Gehlenit vor sich gegangen; dieselbe ist offenbar gleichzeitig geschehen. Ob in der Tat die Kristallisation des 3:5-Aluminats früher als diejenige des Monoaluminats und Gehlenits begonnen hat, ist schwer nachzuweisen, weil in den Schliffen gelegentlich grössere und homogenere Kristalle der beiden letzteren Minerale zu sehen

¹ Norsk geol. tidskr., Bd. 8 (1925), p. 201.

sind, die vor der graphisch zusammengewachsenen Hauptmasse ausgeschieden sein müssen. Jedenfalls stellt keines der beiden Hauptminerale das erste Kristallisationsprodukt der Schmelze dar.

Die Schlüsse bezüglich der Reihenfolge der Komponenten ist ausser auf die Formenentwicklung der Minerale auf die Verteilungsweise der Perowskitkörner gestützt. Die Körner dieser Art sind reichlich in der graphisch zusammengewachsenen Hauptmasse des Monoaluminats und des Gehlenits als Einschlüsse vorhanden. Die vorhandenen homogeneren und gröberen Kristalle dieser beiden Minerale sind arm an Einschlüsse dieser Art. Im 3 : 5-Aluminat und im unbestimmten Aluminat fehlen Einschlüsse fast ganz. Die Körner des Perowskitminerals liegen hier zwischen den Kristallen dieser beiden Minerale eingeklemmt.

Da die Beschaffenheit der konstituierenden Minerale des Klinkers bekannt ist, lässt sich die kvantitative Verteilung derselben annähernd berechnen. Zu diesem Zwecke wurden Analysen des Klinkers ausgeführt. Von den unten angeführten Analysen stellt die erste eine Bauschanalyse dar. Sie ist von dem Chemiker der Schwedischen Landesuntersuchung, Dr. A. Bygdén, ausgeführt worden. Die beiden anderen Analysen beziehen sich auf Extrakte am gepulverten Klinker mit 5 %-iger Salzsäure und 10 %-iger Ameisensäure¹. Diese beiden Analysen sind von Dr. G. Assarsson ausgeführt worden. Sie geben also Auskunft über den leicht löslichen Anteil des Klinkers.

	Bauschanalyse	Extr. mit HCl	Extr. mit HCOOH
SiO ₂	7,81	6,9	7,0
TiO ₂	2,75	1,0	0,9
Al ₂ O ₃	47,97	48,8	48,5
FeO	2,36 ²	2,4	2,6
MnO	0,05	n. b.	n. b.
MgO	0,46	n. b.	0,2
CaO	38,11	35,8	35,2
Alk.	n. b.	n. b.	n. b.
S	0,54	0,4	n. b.
CO ₂	0,24 ³	n. b.	n. b.
H ₂ O	0,27	—	—
Unlös.	—	4,3	5,0
	100,56	99,6	99,4
Ab O	0,27		

Gewisse Schwierigkeiten beim Berechnen der Mineralkomposition bieten die im leichtlöslichen Anteil gefundenen Mengen von Fe₂O₃ und TiO₂, die zusammen etwa 2 % ausmachen. Da das Perowskitmineral in 10 %-iger HCl dekomponierbar ist, muss angenommen werden, dass gewisse Mengen desselben bei der Behandlung mit schwächerer Säure ausgelöst worden sind. Die Quantität dieser Mengen lässt sich doch nicht bestimmen. Andererseits ist es auch möglich, dass ein Teil der beiden Oxide im Gehlenit hineingeht. Da eine Verteilung der

¹ Das Extrahieren geschah unter Erwärmen auf Wasserbad.

² Eine besondere Bestimmung von FeO durch Titrierung mit KMnO₄ ergab 1,65. Diese Zahl gibt aber keine genaue Vorstellung des FeO-Gehalts, weil Fe und Sulfidschwefel im Klinker anwesend sind. Sie zeigt aber, dass um 1 % Fe₂O₃ im Klinker anwesend ist.

³ Dürfte aus Eisenkarbid (Cementit) herrühren.

Oxide nicht durchführbar ist, sind sie bei der Mineralberechnung separat als CaFe_2O_4 und CaTiO_3 aufgeführt worden.

Die Menge des ged. Eisens ist an einer polierten Platte zu etwa 0.5 Gew. % geschätzt worden.

Aus den Durchschnittszahlen des leicht löslichen Anteils ergibt sich dann die folgende Mineralzusammensetzung, die sich auf die mikroskopisch bestimmten Komponenten — mit Ausnahme des 3:5-Aluminats und des pleokroitischen Minerals, die beide in ganz untergeordneter und unbestimmbarer Menge vorkommen — bezieht. Die beiden erwähnten Minerale sind also im Monocalzinat der Tabelle eingehalten.

Monocalzinat	57,1	Gew.-%
Gehlenit	31,7	»
Ged. Fe = 0,56, als FeO	0,7	»
FeS	1,3	»
CaFe_2O_4	1,4	»
CaTiO_3	1,6	»
Rest von CaO	1,3	»
» » MgO	0,2	»
	<hr/>	
	95,3	

Bei der Berechnung wurde angenommen, dass der analytisch gefundene Schwefel in FeS gebunden ist. Dies ist willkürlich. Analytisch wurde nachgewiesen, dass S als Sulfidschwefel auftritt und in einem in Säure leicht löslichen Sulfid steckt, dagegen wird die betreffende Komponente nicht in Wasser gelöst oder zersetzt. Dieselbe kann also nicht CaS sein. TiS und Ti_2S_3 fallen auch weg, weil sie in HCl unlöslich sind. TiS_2 ist dagegen in HCl löslich. Es ist also möglich, dass der Schwefel teilweise oder ganz an Ti statt an Fe zu beziehen ist. Wenn aller Schwefel an Ti gebunden wäre, würde die Mineralzusammensetzung folgendermassen geändert werden:

Monocalzinat	57,1	Gew.-%
Gehlenit	31,7	»
Ged. Fe = 0,56, als FeO	0,7	»
CaFe_2O_4	1,4	»
CaTiO_3	0,8	»
TiS_2	0,9	»
Rest von CaO	1,7	»
» » FeO	0,9	»
» » MgO	0,2	»
	<hr/>	
	95,4	

Welche der beiden Berechnungen die richtigere ist, muss dahingestellt werden. Möglicherweise liegt das richtige Verhältnis zwischen den beiden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass in der Tat das Schmelzzement aus Valle-viken etwas FeO enthält, weil beim Anmachen mit Wasser nicht selten eine grünlich gefärbte Substanz in den gelartigen Hydratisierungsprodukten sichtbar wird, die nicht gern anderswo als von einer FeO-Verbindung herrühren kann.

Wenn etwas Fe_2O_3 und TiO_2 im Gehlenit hineingehen, sind sie am wahrscheinlichsten als Vertreter für Al_2O_3 zu berechnen.¹ Für diesen Fall wäre eine diesen Oxiden molekular entsprechende Menge von CaAl_2O_4 auf das Monoaluminat hinüberzuführen. Der ev. Mangel im Ziffer für diese Komponente wird doch durch das Hinauslassen in der Berechnung des 3 : 5-Aluminats einigermassen balanciert.

Aus der angeführten Mineralberechnung des Klinkers geht hervor, dass beim Beziehen der chemischen Zusammensetzung des Zements auf dem mikroskopisch festgestellten Mineralbestand ein allerdings nicht grosser Überschuss (1.3 bis 1.7 %) von freiem CaO und daneben von etwas MgO und FeO nicht vermieden werden kann. Der Überschuss ist in Wirklichkeit etwas grösser als der hier gefundene, weil das 3 : 5-Aluminat beim Berechnen nicht berücksichtigt worden ist. Seine Mittberechnung würde jedoch geringe Änderung mit sich führen. Da optische und chemische Prüfungen die Abwesenheit von freiem CaO im Klinker aufgewiesen haben, muss die Sache so zu erklären sein, dass die erwähnten Oxide in irgend einem oder in mehreren der Minerale des Klinkers gelöst sind. Die optischen Bestimmungen sprechen dafür, dass die Hauptmenge derselben im Gehlenit des Klinkers steckt. Eine Möglichkeit, die sich jedoch am Klinkermaterial nicht prüfen lässt, ist allerdings auch, dass ein Teil der Oxide im Perowskitmineral als feste Lösung vorhanden ist.

Ein ähnliches Verhalten, dass eine gewisse Menge von CaO in den Mineralen des von ihm untersuchten, im Laboratorium hergestellten Klinkers gelöst sein muss, erwähnt auch Carstens.² Von ihm ist nicht diskutiert worden, in welchem der vorhandenen Minerale (Gehlenit, Monoaluminat, 3 : 5-Aluminat) CaO vorhanden sein dürfte. Da die bestimmten Eigenschaften der beiden letzteren Komponenten dieselben wie in Schmelzen der berechneten reinen Oxide sind, liegt es nahe zu vermuten, dass der Gehlenit (opt. Eigenschaften nicht von Carstens angeführt) in diesem Fall der Träger des CaO-Überschusses ist.

Es hat sein Interesse, die im Zementklinker gefundenen Verhältnisse mit dem Gleichgewichtsdiagramm von Rankin zu vergleichen. Nach der Bauschanalyse würde die Zusammensetzung des Klinkers, wenn TiO_2 und Fe_2O_3 nicht berücksichtigt werden, einem Punkt innerhalb des Komponentendreiecks Monoaluminat-Gehlenit-Disilikat entsprechen (Punkt V^I der Fig. 5). Wird eine molekular gegen Fe_2O_3 und TiO_2 sprechende Menge von CaO subtrahiert, ändert sich die Lage des Punktes ein wenig in der Richtung gegen die Gerade Monoaluminat-Gehlenit (V^{II} der Fig. 2). In beiden Fällen liegen die Punkte innerhalb des Stabilitätsfeldes von Monoaluminat, welches Mineral das erste Kristallisationsprodukt darstellen würde.

Der mineralogischen Zusammensetzung nach würde man eine Lage im Diagramm innerhalb des Stabilitätsgebietes von 3 : 5-Aluminat in der Nähe der Geraden Monoaluminat-Gehlenit erwarten. Dies bedeutet eine Verschiebung

¹ Über die Unwahrscheinlichkeit einer Ersetzung von SiO_2 durch TiO_2 vergl. V. M. Goldschmidt, Fortschr. d. Min. und Petr., Bd. 15, S. 119, 1931.

² Op. cit., S. 7, vergl. auch Zeitschr. f. Kristallogr., Bd. 63, S. 475, 1926.

der Lage des Analysenortes in der Richtung von der CaO-Ecke. Diese Verschiebung könnte durch das Auftreten einer oder mehrerer frühen CaO-reichen Komponenten verursacht sein. Diese Komponenten wären im vorliegenden Fall das Perowskitmineral und das unbestimmte pleokroitische Aluminat. Eine andere Erklärung wäre, dass die Seite des Feldes des 3 : 5-Aluminats im chemischen System des Klinkers nicht dieselbe Lage einnimmt wie im reinen CaO-Al₂O₃-SiO₂-System. Da das unbestimmte Mineral in ganz untergeordneter Menge auftritt, können wir von demselben absehen. Wenn die Verschiebung durch das Perowskitmineral verursacht sein sollte, würde dies eine Aufnahme in fester Lösung von etwa 1.5—2 % CaO bedeuten. Da CaO und das Perowskit-

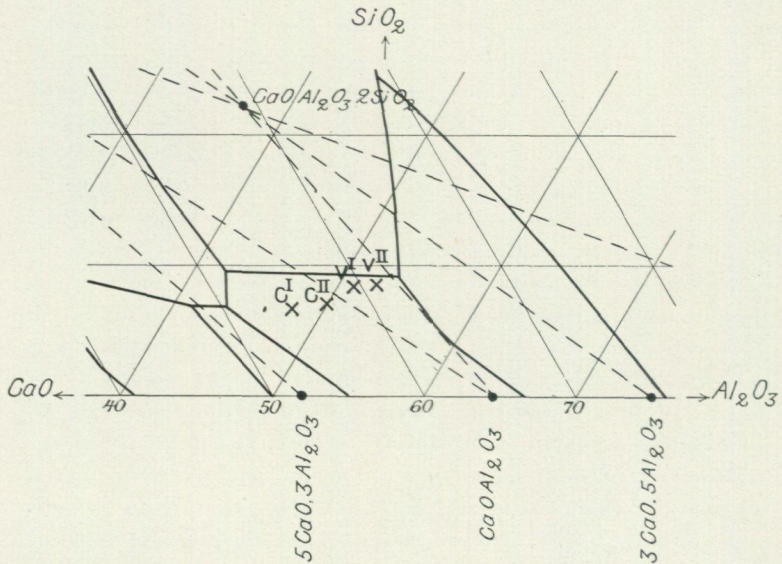


Fig. 5.

mineral beide regulär kristallisieren, sind isomorphe Mischungen derselben nicht undenkbar; da wir aber das Mineral nicht ohne Säurebehandlung aus dem Klinker isolieren können und eine Beschädigung des Minerals dabei unvermeidlich ist, lässt sich die Sache nicht direkt prüfen.

Im zweiten Fall muss der Basenüberschuss zum grössten Teil oder ganz im Gehlenit aufgenommen sein. Auch diese Sache lässt sich nicht im Klinker prüfen. Die Entscheidung der Frage muss daher Untersuchungen des Lösungsvermögens der beiden Minerale überlassen werden.

Zementklinker von Ciment fondu.

Das französische, in sauerstoffreicher Atmosphäre hergestellte Zement ist im Gegensatz zu dem beschriebenen reich an eisenoxidhaltigen Substanzen, die zusammen mit der Ti-Komponente fein verteilt sind und eine starke Trü-

bung des Zements ursachen. Diese starke Trübung stellt der mikroskopischen Entzifferung des Zements grosse Schwierigkeiten entgegen.

Vom Zement wurden zwei verschiedene Klinkerstücke untersucht. Beide sind einander sehr ähnlich; sie unterscheiden sich doch etwas durch die Abwesenheit von Gehlenit im einen und die Anwesenheit dieses Minerals im andern. Der Mineralbestand des ersteren ist der folgende: *Monoaluminat*, das das Hauptmineral des Zements darstellt, *instabiles 5 : 3-Aluminat* und *Disilikat*. Diese drei stellen den wasserlöslichen Hauptteil des Zements dar. Hierzu kommen noch in reichlicher Kvantität anwesende, dunkle und braune Substanzen, die wenigstens zum grössten Teil wasserunlöslich und auch in Säuren schwerlöslich sind. Unter denselben können die folgenden Komponenten unterschieden werden: Eine gelblich braunrote, *Ferrit-ähnliche Substanz*, schwarze opake Körner, die zum Teil magnetisch sind und die aus *Magnetit* und *Eisenglanz* bestehen dürften. Ausserdem findet man eine gelblich braune, dem *Perowskitmineral* des Valleviken-Zements analoge Substanz. Sporadische, kleine Quarztrümmer sind auch im unlöslichen Rest von Zement fondu anwesend. *Met. Eisen* ist nicht mikroskopisch mit Sicherheit nachweisbar; infolge der Entwicklung von Kohlenwasserstoff beim Lösen des Klinkers in Säuren kann aber auf dessen Gegenwart im Zement geschlossen werden, obwohl seine Verteilung sehr fein und seine Kvantität gering sein muss. Die Gegenwart von Eisen im Zement wird ausserdem durch den Umstand bewiesen, dass der schliessliche Rückstand, wenn das Zement mit HCl , H_2SO_4 und HF zersetzt worden ist, Graphit enthält. Glas ist in den untersuchten Schliften als eine 1—2 Mm dicke Oberkruste anwesend, es ist doch nur zum geringeren Teil rein von fein verteilten Kristalliten.

Im zweiten untersuchten Stück findet man ausser diesen Bestandteilen noch etwas Gehlenit, der im Schriff jedoch nur lokal in einer schlierenartigen Anhäufung auftritt.

Die Ausbildung der Minerale ist in den beiden untersuchten Proben gleichartig. Das Monoaluminat bildet grössere Individuen, in denen die übrigen Bestandteile verteilt sind. Von denselben sind die dunklen Substanzen als feine Interpositionen verteilt. Die Anordnung der Interpositionen ist dieselbe charakteristische netzwerkartige wie im Valleviken-Zement, und die Anordnung der Netzwerke wird durch die Monoaluminatkristalle bedingt.

Diejenigen Eigenschaften der Minerale, die bestimmt werden konnten, sind nachstehend angeführt worden:

Monoaluminat: Opt. negativ mit mässigem Achsenwinkel. Die Lichtbrechung von α ist deutlich niedriger als 1,658, die von γ unbedeutend höher. Die für Monoaluminat charakteristische Zwillingsbildung ist gelegentlich erkennbar.

Instabiles 5 : 3-Aluminat: Dasselbe ist als schmale Prismen oder Fasern entwickelt, die in sphärolithisch angeordneten und einzeln liegenden Ansammlungen verteilt sind. Die Prismen sind pleokroitisch, mit der Richtung parallel zur Prismenachse (γ) blaugrau und senkrecht dazu (α) schwach braungelb. Die Doppelbrechung ist sehr schwach (etwa 0.004) und man sieht oft in den prismenförmigen Schnitten bräunliche anomale Farben. Der optische Charakter

ist positiv und der spitze Bisektrix liegt parallel zur Prismenachse. Das Mineral ist einachsig oder schwach zweiachsig. Die Auslöschung der Prismen ist etwas schief ($2-5^\circ$). Die Lichtbrechung des senkrecht zu den Prismen schwingenden Strahls a ist als 1,695 bestimmt worden. Diese Eigenschaften stimmen der Hauptsache nach mit den von F. E. Wright und W. Dyckerhoff¹ am instabilen 5 : 3-Aluminat gemachten Beobachtungen. Nur die Orientierung der blauen Farbe ist nicht gut in Einklang mit den Angaben vom Ersteren, und auch die Angabe desselben Autors, dass der Achsenwinkel »augenscheinlich

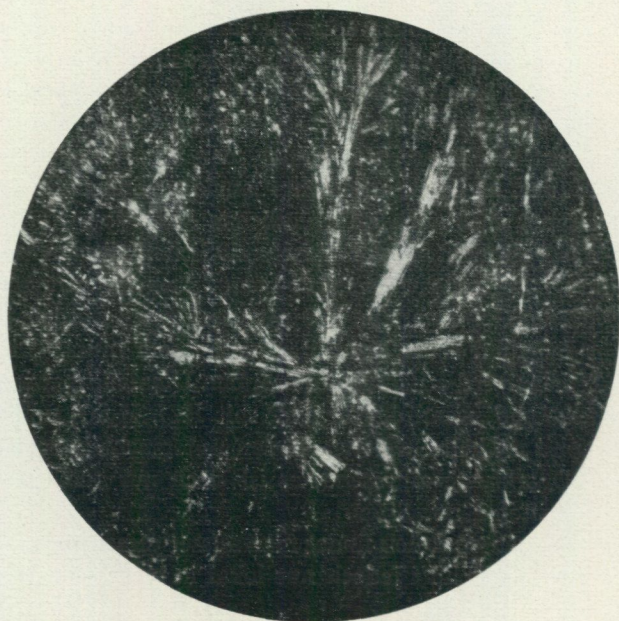


Fig. 6. Sphärolithisches Gebilde von 5 : 3-Aluminat im Ciment fondu. Gew. Licht; Vergr. 135 \times .

gross» und wahrscheinlich negativ sein soll, weicht von den hier gemachten Beobachtungen ab. Das instabile 3 : 5-Aluminat ist aber im vorliegenden Fall wegen der bedeutend stärkeren Lichtbrechung des Klinkerminerals ausgeschlossen.²

Disilikat: Dieses Mineral ist nicht in genügend grossen Körnern entwickelt, um eine vollständige Bestimmung zu gestatten. Es liegt als ganz kleine, im Monoaluminat eingeschlossene Körner vor. Sein Charakter von Disilikat ist nur durch die Bestimmung der Lichtbrechung und des opt. Charakters erkannt worden. Erstere hält sich zwischen 1,71 und 1,74 und der opt. Charakter ist

¹ Zement, 34, S. 400, 1924.

² Von K. Koyanagi (Zement 1931, S. 72) wird die Beschaffenheit der im Ciment fondu auftretenden Sphärolithbildungen der hier beschriebenen Art als 5 : 3-Aluminat bezweifelt. Auf Grund der Erscheinungen in gewissen von ihm hergestellten Schmelzen schliesst er auf die Gegenwart in denselben eines bisher unbekanntes Aluminats, dem er die Zusammensetzung $3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ zuschreibt. Die Angaben der Eigenschaften des von ihm hergestellten Minerals sind jedoch zu knapp um einen Vergleich mit den bekannten Aluminaten zu gestatten.

positiv. Die Disilikatkörner sind in gewissen Fällen als schmale Prismen entwickelt, die gruppenweise die gleiche optische Orientierung haben. Die Erscheinung ist derselben Art wie die graphische Zusammenwachsung von Monoaluminat und Gehlenit im Valleviken-Zement; sie ist aber hier nicht immer zu sehen.

Gehlenit: Derselbe ist durch seine Einachsigkeit (opt. neg.), die rektanguläre Form der Körner und die basalen Spaltrisse erkennbar. Auch im vorliegenden Falle ist die Lichtbrechung abnorm hoch (wenig niedriger als beim 5:3-Aluminat). Das Mineral besitzt ausserdem hier einen merkbaren Pleokroismus (ϵ = gelblich braun, ω = schwach graublau) $\omega - \epsilon = 0.008$ bis 0.009 . Die Eigenschaften des Gehlenits zeigen, dass derselbe auch hier nicht rein von Beimischungen gelöster fremder Substanzen sein kann.

Ferrit: Derselbe tritt als feine Interpositionen auf, die nur vereinzelt genügend gross sind, um Beobachtungen der Eigenschaften des Minerals zu gestatten. Die Körner sind gelblich rotbraun, recht stark doppelbrechend und wenig oder nicht merkbar pleokroitisch. Dies stimmt nicht gut mit dem im Portlandzement auftretenden Aluminat-Ferrit («Brownmillerit»). Die angeführten Eigenschaften stimmen besser mit einem Ferrit (Diferrit?).

Erzkörner: In dem in Säure schwerer löslichen Anteil des Klinkers bilden schwarze, opake Körner die Hauptmasse. Sie zeigen teils leistenförmige Umrisse (Tafeln?), teils isometrische und eckige Formen. Letztere dürften Magnetit darstellen, erstere scheinen Eisenglanz zu sein.

Perowskit-ähnliches Mineral: Dieses kommt im schwerlöslichen Anteil des Klinkers vor. Die Körner sind bräunlich gelb und besitzen hohe Lichtbrechung ($> 1,78$). Sie sind isotrop. Man kann prismatische Ausbildungsformen beobachten; gewöhnlich sind aber die Körner isometrisch.

Die intime Zusammenwebung der Minerale macht im Ciment fondu eine Bestimmung der Reihenfolge bei der Kristallisation des Klinkers unsicherer als beim Valleviken-Zement. Das einzige, was auf Grund der Ausbildungsweise der Minerale mit einiger Wahrscheinlichkeit gesagt werden kann, ist, dass das instabile 5:3-Aluminat das erste Kristallisationsprodukt darstellen dürfte.

Um die chemische Beschaffenheit des untersuchten Klinkers zu ermitteln, wurde gepulvertes Material der erstgenannten Probe in ähnlicher Weise wie beim Valleviken-Zement mit 10 %-iger Ameisensäure behandelt, der unlösliche Rest danach separat untersucht. An der zweiten Probe wurde eine Bauschanalyse ausgeführt. Sämtliche Analysen sind von G. Assarsson ausgeführt worden.

	Probe 1		Probe 2
	lösl. in HCOOH	schwerlösl.	Bauschanalyse
SiO ₂	5,4	0,2	5,3
TiO ₂	1,1	0,8	2,0
Al ₂ O ₃	39,4	1,0	40,0
Fe ₂ O ₃	5,2	9,7	16,7
MgO	0,1	0,1	0,3
CaO	37,8	0,6	37,0
	89,0	12,4	101,3

Ausserdem sind in der Probe 1 die totalen Mengen folgender Substanzen bestimmt worden: $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.04$, $\text{S} = 0.00$, $\text{FeO} = 10.1$.¹

Das Berechnen des Mineralbestandes stellt sich im französischen Zement mehr problematisch als im Valleviken-Zement. Die Hauptschwierigkeit ist die Unsicherheit der Verteilung und Zusammensetzung der eisenoxidhaltigen Substanzen. Da im schwerlöslichen Rest die ferritschen Körner verschwunden sind, muss das Eisenoxid derselben in Lösung gegangen sein. In der Zahl für Fe_2O_3 des löslichen Anteils sind aber auch das metallische Eisen und gewisse Mengen von Eisenoxid (FeO ?), die vom Perowskitmineral herrühren, zu suchen. Ausserdem ist es wahrscheinlich, dass die Erzkörner einen Zuschuss zur Lösung gegeben haben, obwohl die Menge desselben nicht gross sein kann. Als einen wahrscheinlichen Wert für Ferrit-Eisenoxid ist hier mit 4 % (von 5,2) gerechnet worden. Bei der Berechnung ist ferner infolge der optischen Beobachtungen mit Diferrit und nicht mit Aluminatferrit gerechnet worden. Immerhin ist es möglich, dass etwas Brownmillerit in der ferritischen Substanz gelöst ist und dass diese Substanz nicht homogen ist, sondern aus einer Mischung von Di- und Monoferrit besteht. Das hier gewählte Verfahren dürfte jedenfalls den tatsächlichen Verhältnissen nahe kommen. Nach demselben wird die Mineralzusammensetzung des leichtlöslichen Anteils des Klinkers die folgende:

Monoaluminat	50,3
5 : 3-Aluminat	13,2
Disilikat	15,5
Diferrit	6,8
CaTiO_3	1,9
Rest von Fe_2O_3	1,2
» » MgO	0,1
	89,0

Wenn mit den Verhältnissen in den Schliften verglichen, erscheint die gefundene Menge des 5 : 3-Aluminats etwas zu gross. Die Menge desselben ist in den verschiedenen Schliften etwas wechselnd; nach denselben zu urteilen würde man auf eine Kvantität von etwa 5—10 % schliessen. Dies hängt wahrscheinlich mit einem Inhalt im Ferrit von Ferrit-Aluminat zusammen. Es ist also wahrscheinlich, dass bei der Berechnung die Zahl des Ferrits etwas zu klein und die des 5 : 3-Aluminats etwas zu hoch ausgefallen ist. Anhaltspunkte für das Korrigieren dieser Sache fehlen doch.

Im schwerlöslichen Rest des Zements finden sich neben den schon erwähnten Komponenten Spuren einer niedrig doppelbrechenden, isotropen Substanz, die durch Methylenblau gefärbt wird. Sie dürfte ausgeflockte Gelpartikeln von Kieselsäure sein. Die kleine SiO_2 -Menge im unlöslichen Rest rührt wahrscheinlich von dieser Gel-Substanz und von Quarz her. Im übrigen ist aber eine Berechnung der Minerale hier nicht möglich. Als eine weitere Prüfung der Restminerale wurde das Pulver derselben mit 10 %-iger HCl unter Erwärmen auf

¹ In diese Zahl geht auch metallisches Eisen hinein.

80—90° während 2 bis 3 Stunden behandelt. Hierbei ging das Perowskitmineral und Eisen (wahrscheinlich von Magnetit herrührend) in Lösung. Das erübrigende schwarze Pulver wurde mit HF und H_2SO_4 behandelt. Der Rest bestand aus spärlichen Flocken von Graphit und einem schwarzbraunen, schweren Pulver, das Eisen enthielt und beim Glühen braunrot wurde. Es dürfte hauptsächlich Eisenglanz gewesen sein.

Eine ähnliche Berechnung aus der Bauschanalyse der Probe 2 ist nicht möglich. Die Ähnlichkeit der Zusammensetzung beider Proben zeigt jedoch, dass der Unterschied nicht gross sein kann.

Bei der Berechnung des Mineralinhalts im Ciment fondu ist es möglich, dieselbe auf die tatsächlich vorhandenen Minerale zu beziehen, ohne einen Überschuss von CaO zu erhalten. Dies ist von Interesse in Anbetracht der Anwesenheit einer beträchtlichen Menge des Perowskitminerals und der Abwesenheit von Gehlenit. Wenn mit den Verhältnissen im Valleviken-Zement verglichen, spricht dieser Umstand für das Auftreten des überschüssigen CaO im Gehlenit dieses Zements und nicht im Perowskitmineral.

Die mineralogischen Verhältnisse des französischen Zements stehen auch besser in Einklang mit dem Rankin'schen Diagramm. Wenn man aus den totalen Mengen von SiO_2 , Al_2O_3 und CaO das Verhältnis derselben berechnet, erhält man eine Lage des entsprechenden Punkts im Diagramm im Komponentendreieck Monoaluminat-Disilikat-5:3-Aluminat und im Stabilitätsgebiet des Monoaluminats (Punkt C^I der Fig. 5). Wird diejenige Menge von CaO, die molekular dem Diferrit und $CaTiO_3$ entspricht, abgezogen, bewegt sich der Punkt in grössere Nähe der Geraden Monoaluminat-Gehlenit (Punkt C^{II} der Fig. 5); er ist aber in demselben Stabilitätsgebiet und in demselben Komponentendreieck belegen. Die im Klinker vorliegende Mineralkomposition ist in beiden Fällen verständlich. Ähnliches Verhalten geht auch aus der Analyse des zweiten untersuchten Klinkerstücks hervor. Nur erscheint hier das lokale Auftreten von Gehlenit eigentümlich. Dies scheint aber durch lokales reichlicheres Auftreten von früh auskristallisiertem 5:3-Aluminat verständlich zu werden, wodurch die Lage des Analysenorts bis über der Geraden Monoaluminat-Gehlenit verschoben worden ist. In der Tat ist der Klinker eben in der nächsten Umgebung der gehlenitführenden Schliere besonders reich an dem erwähnten Aluminatmineral.

II.

Die Reaktion zwischen Tonerdezement und Wasser

VON

GUNNAR ASSARSSON.

	Seite
Einleitung	22
Das Versuchsmaterial	23
Das Hydratisieren des Tonerdezementklinkers	24
Methodisches	25
Die Reaktion zwischen Wasser und Tonerdezementklinker	27
Über die Eigenschaften der Komponenten des Tonerdezements	38
Die Beziehung zwischen dem Hydratisierungsvorgang und dem Alkaligehalt des Klinkers	44
Über die Gele der Aluminate	49
Die Hydratation von Portlandzement. Die Mischungen von Portland- und Tonerdezement	54
Zusammenfassung	59

Einleitung.

Wenn Zement mit Wasser angemacht wird, treten hydratisierende Reaktionen ein, die auf Grund des komplizierten Charakters und der Eigenschaften der sich bildenden hydratischen Produkte schwer zu überblicken sind. Eine der wichtigsten hierher gehörenden Ursachen ist, dass das Verhalten der integrierenden Systeme $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ zu Wasser bisher nicht genügend bekannt gewesen ist. In meinen früheren Arbeiten¹ habe ich, um einen Überblick über die komplizierten Reaktionen des Zements in dieser Weise zu erreichen, nachgewiesen, welche Bildungsbedingungen die hydratischen Kalk-Aluminiumverbindungen fordern, wenn sie aus reinen Kalkaluminatlösungen kristallisieren. In der vorliegenden Arbeit habe ich versucht, die unmittelbare Anwendung der erreichten Ergebnisse zu zeigen.

Das Problem der Hydratation des Klinkers zerfällt, vom praktischen Standpunkte aus gesehen, in zwei Hauptaufgaben: das Hydratisieren von Portlandzement und von Tonerdezement. Obwohl die Bedingungen einer endgültigen Behandlung der ersten Frage infolge des ungenügend untersuchten Systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ noch nicht vorhanden sind, ist jedoch dieses Problem im Zu-

¹ G. Assarsson, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 200, (1931) 385; 205, (1932) 335.

sammenhang mit dem Tonerdezement von gewissem Gesichtspunkt aus kurz dargestellt worden. In dieser Arbeit soll nur die zweite Frage eingehend behandelt werden.

Das Versuchsmaterial.

Als Versuchsmaterial wurden drei technische Zementarten verwendet, teils zwei eisenarme Schmelzzemente (aus Valleviken, Schweden), teils ein eisenreiches, käufliches Al-Zement (Ciment fondu, aus Soc. anon. de Lafarge et du Teil, Frankreich). Von den zwei eisenarmen Zementen wurde das eine durch Zermahlen des Klinkers in der Laboratoriumsmühle bereitet; das zweite war ein käufliches Produkt, das mit einigen Prozenten Hochofenschlacke versetzt worden war.

Auch wurden die rein hergestellten integrierenden Zementkomponenten, Monokalziumaluminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), Trikalziumpentaaluminat ($3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$) und Gehlenit ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), bei den Untersuchungen benutzt. Diese Verbindungen wurden aus reinstem Material durch Zusammenschmelzen in elektrischen Kurzschlussöfen hergestellt, mikroskopisch geprüft und bis auf die Korngröße des Zements zerrieben.

Die zwei eisenarmen Zementproben vertreten Zement, das in reduzierender Atmosphäre hergestellt wird; das eisenreiche Zement muss als ein Typus von Schmelzzement angesehen werden, das in überwiegend oxydierender Atmosphäre dargestellt wird. Neben der auffallenden Verschiedenheit des Eisengehalts der zwei Zementarten muss jedoch der verschiedene Gehalt der Alkalien von gewisser Bedeutung sein.

Ihre technische Wertbestimmung geht aus der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

Zement	Zeit der Abbundung		Wasser zur Erreichung von Normalkonsistenz, in Proz.	Mahlfeinheit Siebrest (Proz.) auf	
	Anfang	Ende		900 Maschen	4900 Maschen
Eisenarmes Zement . . .	2 St. 5 Min.	4 St. 10 Min.	34 ¹	0,9	5,0
Eisenarmes käufliches Zement	2 » 10 »	3 » 15 »	35 ¹	0,5	10,5
Eisenreiches Zement . . .	2 » 55 »	5 » 20 »	26	1,3	18,0

Die mineralogische Zusammensetzung des Klinkers ist von mehreren Forschern² studiert worden. Hinzüglich der genauen Untersuchung von Klinkerproben muss hier auf die von N. Sundius³ gefundenen Resultate hingewiesen werden; die mineralogische Verteilung der beiden verwendeten Klinkerpulver ist hauptsächlich dieselbe, die von ihm mikroskopisch nachgewiesen worden ist. Es hat sich erwiesen, dass die Klinkerminerale des Aluminatklinkers sind:

¹ Die Normalkonsistenz ist sehr schwer bestimmbar, weil die Mischungen sehr zäh sind.

² Eine umfangreiche und vollständige Literaturübersicht der früheren Untersuchungen über den Klinker und über die Hydratisierungsprozesse findet man in der Arbeit von E. Rengade, *Traité de chimie minérale*, T. VII (Paris 1932).

³ N. Sundius, *Sveriges Geol. Unders.*, Ser C, Nr. 379: 1.

Monokalziumaluminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), Trikalziumpentaaluminat ($3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$), α' -Pentakalziumtrialuminat ($5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$), Gehlenit ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), Dikalziumsilikat ($2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Brownmillerit ($4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), Kalkferrite, Magnetit und metallisches Fe. Schwefel als säurelöslicher Sulfidschwefel kommt auch vor; das Sulfidschwefel und das Fe-Metall gehören zu den Produkten der reduzierenden Schmelzen. Dazu kommen auch Titanverbindungen, die von dem Titangehalt des Rohstoffs Bauxit herkommen. Aus der Berechnung der mineralogischen Verteilung in den von Sundius verwendeten Klinkerproben geht hervor, dass die Hauptverbindungen dieser Klinker folgende Prozentzahlen aufweisen: das eisenarme Zement Monokalziumaluminat 57 Proz., Gehlenit 32 Proz. und andere Verbindungen 11 Proz., das eisenreiche Zement Monokalziumaluminat 50 Proz., Dikalziumsilikat 16 Proz., 5—3-Aluminat 13 Proz., Ferrite 7 Proz., und andere Verbindungen 14 Proz.

Tabelle 2. Analyse der technischen Zemente.

Löslich in 10 Proz. Ameisensäure	Eisenarmes Zement	Eisenreiches Zement
CaO	39,4	40,5
Al ₂ O ₃	49,5	41,8
Fe ₂ O ₃	3,9	11,3
SiO ₂	5,9	4,9
TiO ₂	0,6	1,3
S	0,5	—
MgO	0,2	0,2
K ₂ O ¹	0,15	0,06
Na ₂ O ¹	0,16	0,03
Unlöslich in 10 Proz. Ameisensäure	6,3	8,8
Fe ₃ O ₃ , totaler Gehalt des Zements	4,2	15,6

Die Tabelle 2 enthält die Analysen der von mir verwendeten Klinkerpulver, und zwar die des wichtigsten Teiles, nämlich der in schwachen oder verdünnten Säuren löslichen Bestandteile.

Das Hydratisieren des Tonerdezementklinkers.

Viele Forscher haben sich mit den Reaktionsprodukten beschäftigt, die sich bilden, wenn das Klinkerpulver mit Wasser angemacht wird. Sie haben beobachtet, dass ein Gel und ein kristallines Kalkaluminathydrat gebildet werden. Das Gel wurde immer als Al-Hydroxyd aufgefasst, das Kalkaluminat wurde teils als Trikalziumaluminat,² teils als Dikalziumaluminat³ — beide mit schwankendem Wassergehalt — angegeben.

¹ Die Alkalimengen wurden durch 24stündiges Schütteln der Mischungen Zement: Wasser 1 : 5,0 erhalten.

² A. Klein u. A. Philipps, Bur. Standards, Techn. Paper, Nr. 43 (1914); L. S. Wells, Journ. of Res. 1, (1929) 951; K. Radeff, Zement 14, (1925) 177.

³ H. Lafuma, Recherches sur les aluminates etc., Thèse (Paris 1925); A. North, Diss., Paris 1909 (nach Referat); K. Koyanagi, Concrete 40, (1932) 40; H. Kühl u. H. Berchem, Zement 21, (1932) 547.

Diejenigen Versuche, die diesen Folgerungen zugrunde liegen, wurden immer so ausgeführt, dass das Zement mit grossen Wassermengen geschüttelt wurde, worauf man die sich bildenden Produkte untersuchte. Auf Grund solcher Untersuchungen sind Reaktionsformeln aufgestellt worden, die die Reaktion des abbindenden Zements klarzumachen versuchen. So untersuchte Koyanagi¹ die Veränderungen des Zementextraktes bei verschiedenen Wassermengen (die geringste Wassermenge war 1 : 25) und stellte eine Reihe Reaktionsformeln als Erklärung auf. Er stellte auch fest, dass das kristalline Aluminat ein Dikalziumaluminat sein müsse.

Kühl und Berchem¹ haben neuerdings in ihren Versuchen das Al-Zement als Griess verwendet; sie schüttelten das Zement mit grossen Wassermengen. Sie fanden auch, dass die kristalline neugebildete Hydratationskomponente Dikalziumaluminat war. Ein Gel wurde von ihnen auch isoliert; es zeigte sich, dass dieses Gel einen bedeutenden Gehalt von CaO neben etwas SiO₂ enthielt; es wurde von ihnen als gemischtes Al-Hydroxyd und Dialuminat in kryptokristalliner Form aufgefasst.

Man kann jedoch aus solchen Versuchen kein klares Bild des Zementabbindens erhalten. Es können ganz andere Reaktionen auftreten, wenn man die praktisch verwendeten Wassermengen benutzt. Kleine Mengen akzessorischer Bestandteile können die hydratisierenden Reaktionen unter gewissen Umständen so kräftig beeinflussen, dass der Verlauf der Hydratation von mehreren Gesichtspunkten aus betrachtet werden muss, und zwar besonders, wenn das Zement mit geringen Wassermengen angemacht wird. Auch wird das angemachte Wasser in anderer Weise verbraucht, wenn es in kleinen anstatt in reichlicheren Mengen dem Zement zugefügt wird.

Methodisches.

Aus Versuchen, wo grosse Mengen Wasser mit kleinen Zementmengen geschüttelt werden, kann man also die Hydratation nicht endgültig beurteilen. Doch kann eine Extrapolation an kleinen Wassermengen berechtigt sein, wenn man die Produkte einer Reihe Versuche mit abnehmendem Wassergehalt kennt und wenn man dem Fortschreiten der Hydratation durch analytische und mikroskopische Beobachtungen auch nach dem Anfang des Abbindeprozesses, so weit dies möglich ist, folgt. Die Ergebnisse der Versuche mit kleinen Wassermengen klären die Verhältnisse des abgebundenen Zements auf, die Versuche mit grossen Wassermengen werfen auch etwas Licht über die Veränderung des Zements, wenn es unter Wasser aufbewahrt wird.

Eine Mischung Zement-Wasser, die in Ruhe gelassen wird, bindet ab, auch wenn das Zement mit viel Wasser angemacht wird. Bei grossen Wassermengen sinken die Klinkerkörner auf den Boden des Gefässes und bilden dort unter dem Überschuss des Wassers einen schnell hart werdenden Bodenabsatz.

¹ K. Koyanagi, Concrete 40, (1932) 40; H. Kühl u. H. Berchem, Zement 21, (1932) 547.

Will man die Prozesse der Abbindung studieren, muss man daher die Mischung schütteln. Dieses Verfahren stimmt jedoch mit der Behandlung des Zements in der Praxis nicht ganz überein, denn das angemachte Zement muss ja während des Abbindens in Ruhe gelassen werden. Wenn man jedoch wünscht, die sich abspielenden Prozesse in jedem Augenblick kontrollieren zu können, so kann man ein stetiges Schütteln nicht vermeiden. Dieses Verfahren ist auch immer bei allen früheren Untersuchungen verwendet worden.

Bei allen unten erwähnten Versuchen wurde eine gewogene Menge Zement mit einer gemessenen Wassermenge in einer Jenaer Glasflasche durch Drehen in einer Schüttelvorrichtung in beständiger Bewegung gehalten. Bei geeigneten Zeitpunkten wurden kleine Proben aus den Flaschen herausgenommen, kräftig zentrifugiert und CaO und Al_2O_3 in der Flüssigkeit mikroanalytisch bestimmt. Bei vielen Versuchen, besonders bei langen Schüttelzeiten und bei grossen Wassermengen, enthält die Flüssigkeit grosse Mengen von Gel. In diesen Fällen muss die zu analysierende Probeflüssigkeit durch ein trockenes Filter gegossen werden, die zuerst durchlaufenden Tropfen wurden beseitigt und die danach erhaltene Flüssigkeit wurde analysiert.

Ausser den Stoffen CaO und Al_2O_3 wurden kleine Mengen Alkalien in den Lösungen nachgewiesen. Nach anderen Stoffen, wie SO_3 , Cl , SiO_2 wurde in den Extrakten mehrmals gesucht, jedoch wurden keine nachweisbaren Mengen gefunden.

Die während des Prozesses fortschreitende Hydratation der Klinkerkörner wurde derart schnell abgebrochen, dass der Bodenkörper auf der Wasserstrahlpumpe schnell abgesaugt, mit ein wenig Wasser, mit Alkohol (oder Azeton) und schliesslich mit Äther gewaschen wurde; danach wurden die Bodenkörper unmittelbar im Polarisationsmikroskop untersucht. Dieses Trocknungsverfahren liefert Bodenkörper, die möglichst genau mit den in den Mutterlaugen liegenden hydratisierten Produkten übereinstimmen.

Eine Reihe Versuche wurde so angestellt, dass das Zement mit verschiedenen Wassermengen angemacht wurde; ein Gewichtsteil Zement wurde mit 0,4 bis auf 20 Teilen (1 : 0,4—1 : 20) geschüttelt und das Schütteln bei jedem Wasserzusatz so lange fortgesetzt, bis entweder die ganze Masse erstarrte oder nur eine sehr kleine Änderung der Gehalte von CaO oder Al_2O_3 in der Lösung beobachtet wurde.

Die Temperatur wurde während der Versuche durch einen in die Flasche eingesetzten Thermometer beobachtet. Die Anfangstemperatur der Versuche war immer 20°C . Die Temperaturmessung beabsichtigte nur einen Überblick über die Versuchsbedingungen zu erreichen, denn die Temperatur der Mischungen hängt nicht nur vom Zement ab, sondern auch von der Form der Flaschen u. dgl. Während der Versuche überschritt die Temperatur niemals 30° .

Auch wurde der Wassergehalt der in der obenerwähnten Weise getrockneten Bodenkörper nach Penfield bestimmt. Diese Bestimmung sollte den Wassergehalt der sich bildenden Bodenkörper auszeigen; die Schwierigkeit, diese ohne Verlust von Hydratationsprodukten zum Wägen zu bringen, erwies sich als ausserordentlich gross. Diese Bestimmungen sind daher nur halbquantitativ.

In der nachfolgenden Darstellung kann nur eine Auswahl meines grossen Ziffermaterials angeführt werden.

Die Reaktion zwischen Wasser und Tonerdezementklinker.

Die Ergebnisse, die beim Schütteln von dem eisenarmen Schmelzzement erhalten wurden, sind in den Fig. 1—3 zusammengestellt worden. Fig. 1 gibt die Konzentration von Al_2O_3 und CaO während des Schüttelns des Zements mit verschiedenen Wassermengen innerhalb der ersten 24 Stunden an, und Fig. 2 veranschaulicht die molare Proportion derselben (vgl. auch Tabelle 3).

Der Übersicht halber wird die Reaktion während der Hydratation in drei Stufen eingeteilt.

Die zuerst eintretende Reaktionsstufe zwischen dem Zement und dem Wasser ist ein einfaches Auflösen der Klinkerbestandteile im Wasser. Während dieses Zeitabschnitts enthält die Lösung Al_2O_3 und CaO in beinahe monomolarer Proportion. Doch kann man hier immer einen kleinen Überschuss an Kalk beobachten ($Al_2O_3 : CaO$ etwa 1 : 1,1). Mikroskopisch kann keine Änderung der Klinkerkörner beobachtet werden. Die Temperatur der Mischung ändert sich nicht und der Wassergehalt der getrockneten Klinkerkörner beträgt einzelne Prozente.

Tabelle 3. Die Veränderung der Hydratationslösungen während der Schüttelzeit. Eisenarmes Zement.

Mischung Zement: Wasser	Schüttel- zeit	Tem- peratur	Konzentration mg in 100 cm ³		Molare Proportion $Al_2O_3 : CaO$
			Al_2O_3	CaO	
1 : 1,2	1/2 St.	21	184	118	1 : 1,16
	1 »	21	189	107	1 : 1,03
1 : 1,8	1 »	20	186	113	1 : 1,11
	2 »	27	155	41	1 : 1,48
	3 »	24	169	23	1 : 0,25
	4 »	24	177	18	1 : 0,18
	6 »	—	187	10,5	1 : 0,10
1 : 10,0	1/2 »	—	181	114	1 : 1,15
	1 »	—	182	115	1 : 1,15
	2 »	—	123	70	1 : 1,03
	3 »	—	104	55	1 : 0,96
	4 »	—	91	45	1 : 0,90
	6 »	—	75	37	1 : 0,90
	10 »	—	67	33	1 : 0,90
	12 »	—	63	28	1 : 0,80
	24 »	—	42	21	1 : 0,90
	48 »	—	30	14	1 : 0,85
	3 Tage	—	26	9,0	1 : 0,63
6 »	—	23	8,5	1 : 0,67	
30 »	—	23	7,5	1 : 0,61	

Die zweite Reaktionsstufe beginnt nach 1—2 Stunden.

In der Lösung treten jetzt Konzentrationsänderungen ein, die mehr oder weniger ausgeprägt sind. Der Gehalt an Aluminium ist in hohem Grade von

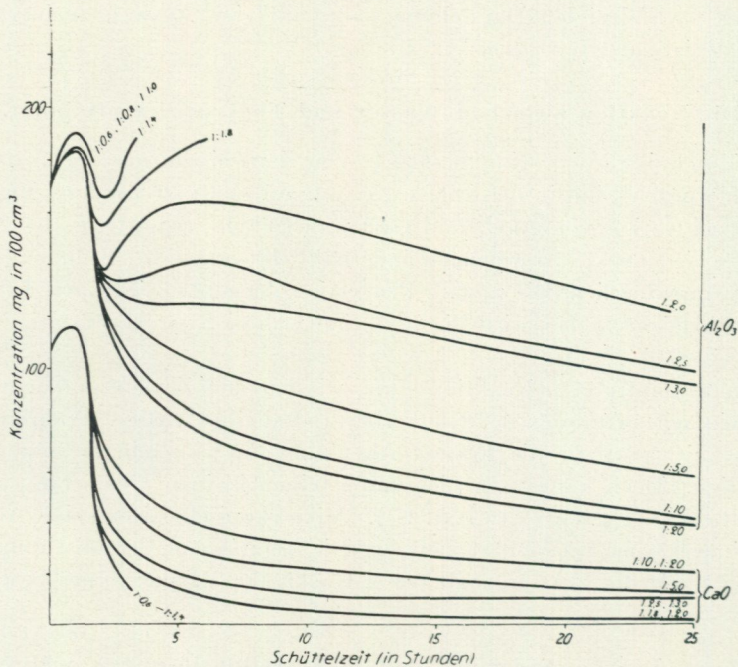


Fig. 1. Eisenarmes Al-Zement; die Veränderung der Konzentration während der Schüttelzeit.

der Menge des Anmachewassers abhängig. Bei den geringsten Wassermengen (1 : 0,6—1 : 2,5) sinkt der Al_2O_3 -Gehalt während etwa 2 Stunden; dann wird ein Minimum erreicht und die Al_2O_3 -Konzentration steigt aufs neue. Die Minimalkonzentration ist von der Menge des Anmachewassers derart abhängig, dass das Minimum sinkt, wenn die Wassermenge gesteigert wird. Der aufsteigende Zweig der Kurven beruht in derselben Weise auf dem Mischungsverhältnis. Wenn das Abbinden des Zements die Beobachtungen nicht verhindert, sondern die Analysen des Extrakts durch hinreichende Mengen Flüssigkeit erreichbar sind, zeigen die aufsteigenden Zweige der Kurven, dass der Al_2O_3 -Gehalt bei einem gewissen Zeitpunkt nach dem Anfang der Versuche kleiner ist, wenn grössere Wassermengen verwendet werden. Die aufsteigenden Zweige streben alle einem neuen Maximum zu. Dieser neue maximale Al_2O_3 -Gehalt tritt etwa 6 Stunden nach Anfang der Versuche hervor. Das Maximum tritt in geringerem Grade hervor, wenn grössere Wassermengen zur Verwendung kommen, und etwa bei der Mischung 1 : 3,0 ist das Minimum ganz verschwunden; die fallenden Zweige der Kurven gehen unmittelbar in einander über.

Gleichzeitig mit diesen Änderungen des Al_2O_3 -Gehalts der Lösungen ändert sich die CaO-Konzentration nur in einer Weise. Der CaO-Gehalt fällt stets bei ein und demselben Versuche und erreicht eine gewisse Konstanz nach hinreichender Zeit. Beim gegenseitigen Vergleich der Versuche beobachtet man, dass die CaO-Mengen der Lösungen beim Erhöhen der verwendeten Wassermengen grösser werden. Die Versuche mit sehr geringen Wassermengen

(1 : 0,6—1 : 1,6) liefern sich deckende Kurven; die CaO-Konzentration bei einer gewissen Zeit nach dem Mischen ist immer grösser, wenn grössere Wassermengen verwendet werden.

Das molare Verhältnis Al_2O_3 : CaO der Lösungen (Fig. 2) beleuchtet auch die Veränderungen der Konzentration. Der rasch geringer werdende CaO-Gehalt verursacht ein rasches Herabsetzen des molaren Verhältnisses. Wenn die grösseren Wassermengen verwendet werden, werden diese kleinen molaren Zahlen nicht erreicht; die Kurven biegen früher gegen grössere molare Propor-

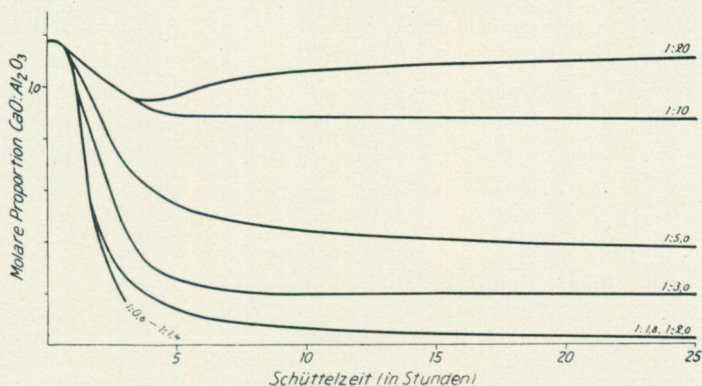


Fig. 2. Eisenarmes Al-Zement; die Veränderung der molaren Proportion während der Schüttelzeit.

tion ab; je mehr Wasser verwendet wird, desto mehr nähert sich die molare Proportion der Lösung eins und überschreitet bald dieses.

Die Wassermenge, die durch die Abbindereaktion an Klinker gebunden wird, zeigt unmittelbar nach dem Anfang der Abbindung eine Erhöhung bis auf 25 Proz. oder mehr. Dies trifft nach etwa 2—3 Stunden ein.

Die obenerwähnten Veränderungen der Lösungen werden auch durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt. Das erste Hydratationsprodukt, das im Mikroskop beobachtet wird, ist eine gelartige Substanz, die sich während der zweiten und bis zur dritten Stunde als eine Zone an den äusseren Schichten der Klinkerkörner bildet. Wenn kleine Mengen Anmachewasser (1 : 0,4—1 : 1,2) benutzt werden, hört der Angriff auf die Klinkerkörner und somit auch die Gelbildung schon nach etwa 5 Stunden auf; das Wasser wird durch die Bindung beseitigt. Ist der Wasservorrat grösser, drängt die Reaktion immer tiefer in den Klinker herein, so dass bei diesen Wassermengen gewöhnlich das ganze Korn beinahe vollständig bis auf einen sehr kleinen Rest umgewandelt wird. Das in dieser Weise zuerst gebildete Gel besitzt eine Lichtbrechung, die bestimmt werden kann ($n = 1,52—1,53$), und diese optische Konstante ist am Anfang der Reaktion dieselbe, auch wenn das Wasser in grossen Mengen (1 : 20) verwendet wird. Eine Gelschicht bildet sich um fast alle Klinkerkörner; nur einzelne Glassplitter werden nicht hydratisiert. Die Körner der eisenoxydhaltigen Verbindungen werden auch allmählich angegriffen; um diese Körner herum wird das Gel schwach gelb gefärbt. Ein anderer Unterschied kann an

dem von den verschiedenen Anhydroverbindungen hervorgerufenen Gel durch optische Untersuchung nicht nachgewiesen werden.

Die Lösungen der zentrifugierten Mischungen sind ganz klar und durchsichtig während der ersten 6 Stunden des Schüttelns. Beim weiteren Schütteln wird ein neues Gel in der Lösung gebildet, so dass sie oft weiss und ganz undurchsichtig wird. Diese Lösungen eignen sich für Konzentrationsbestimmungen erst nach einem schnellen Filtrieren. Das Gel kann nämlich durch Zentrifugieren nur teilweise beseitigt werden. Über die von Gel umgebenen Klinkerkörner, die sich in der Zentrifugenröhre sammeln, bildet sich nur eine dünne Schicht von weissem Gel. Auf den Filter der Wasserstrahlpumpe wird jedoch der Niederschlag gut gesammelt und das Gel wird sodann mit Azeton und Äther getrocknet, und eignet sich jetzt für die Analyse. Es erwies sich dann, dass das Gel in allen Fällen — wenn es hinreichend rein erhalten werden kann — eine Zusammensetzung aufweist, die nahezu konstant ist, auch wenn wie aus Tabelle 6 (S. 52) hervorgeht, noch so verschiedene Wassermengen und Schüttelzeiten verwendet werden.

Das Gel wurde auch auf Vorkommen von freiem Kalk mittels Phenollösung¹ geprüft; dieses Reagens gab negative Indikation an freiem Kalk.

Die Lichtbrechung wurde mehrmals geprüft und ergab immer dasselbe Resultat (etwa $n = 1,50$).

Aus Gründen, die unten (S. 53) erwähnt werden, kann als wahrscheinlich angesehen werden, dass grösstenteils eine bestimmte Verbindung vorliegt. Der Wassergehalt dürfte möglicherweise etwas zu gross sein, da das Trocknungsverfahren nicht einwandfrei sein kann; mit diesem Vorbehalt kann der Verbindung jedoch die Formel $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zukommen.

Das dritte Produkt, das sich während des zweiten Reaktionsabschnitts bildet, ist Dikalziumaluminat² ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$). Diese Verbindung ist auch von North,³ von Kühl und Berchem⁴ und von Koyanagi,⁵ die einen Wassergehalt von 7 und 8 Mol H_2O fanden, isoliert worden. Das Dikalziumaluminat wird durch seine optischen Konstanten ($n_w = 1,519$, $n_e = 1,506$) identifiziert.⁶ Es kommt gewöhnlich als sphärolithische Anhäufungen von sechseckigen Tafeln vor; nur spärlich sieht man einzelne Kristalle. Die Anzahl der Sphärolithen nimmt in gewissem Grade mit erhöhter Wassermenge zu; bei dem geringsten Wasserzusatz ($1 : 0,4$ — $1 : 0,8$) kristallisiert das Aluminat manchmal nur spärlich. Die Kristallisation scheint erst während der dritten Stunde der Hydratation in merkbarem Grade erregt zu werden.

Neben dieser Kristallisation von Dikalziumaluminat wurde mehrmals eine andere Kristallart im Mikroskop beobachtet. Es kommt ein nadelförmiger,

¹ H. White, Ind. Eng. Chem. 1, 5 (1909).

² Vgl. G. Assarsson, Untersuchungen über Ca-Aluminate, I, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 200, (1931) 393. Ob der Wassergehalt 8 oder 9 H_2O ist, ist nicht endgültig bestimmt.

³ North, Action de l'eau sur les aluminates de calcium. Diss. Paris (nach Referat). (1909.)

⁴ H. Kühl, Wang, Berchem u. Kaempfe, Tonind. Ztg., 55, (1931) 1399.

⁵ K. Koyanagi, Concrete 40, (1932) 40.

⁶ Die optischen Eigenschaften der Kalkaluminat sind im allgemeinen so verschieden (z. B. Tetraaluminat $n_w = 1,535$ und Dialuminat $n_w = 1,519$), dass sie durch ihre Lichtbrechung sehr gut getrennt werden können [vgl. jedoch Kühl u. Berchem, Zement 21, (1932) 547]. Genaue optische Bestimmungen der Ca-Aluminate findet man auch bei W. Mylius, Diss. Åbo, 1933.

hexagonaler Kristall sehr spärlich vor. Das Vorkommen dieser Kristallart ist je nach den Gelegenheiten verschieden; wenn man Extrakte des Zements besonders kristallisieren lässt, kann man Kristalle dieser Art mehrmals ziemlich reichlich (etwa 0,05 g per Liter) und innerhalb der ersten 12 Stunden rein erhalten. Wenn man das Auslösen von einer neuen Menge desselben Zements nach einiger Zeit wiederholt, werden davon nur sehr kleine Mengen oder sogar nichts gebildet, obgleich anscheinend ganz dieselben Bedingungen bei der Herstellung vorliegen. Dies muss auf einer zeitlichen Veränderung des Klinkers beruhen.

Der Sulfidgehalt des Zements wird durch Aufbewahren allmählich oxydiert. Die Extrakte enthalten dann oft eine geringe Menge SO₃. Durch Auslaugen kann man oft geringe Mengen nadelförmiger, SO₃-haltiger Kristalle erhalten. Die Zusammensetzung dieser Kristalle ändert sich wahrscheinlich nach dem Grade der Oxydation des Schwefels, und es scheint, als ob Verbindungen nicht ganz bestimmter molarer Proportionen vorliegen, obwohl die optischen Eigenschaften in kaum nachweisbarem Grade verändert werden. Einige Analysen solcher Kristalle sind in Tabelle 4 angeführt worden.

Tabelle 4. Analyse der akzessorischen, nadelförmigen Aluminate.

Zusammensetzung in Proz.				Molare Proportion
Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : SO ₃ : H ₂ O
10,14	28,11	—	61,75	1 : 5,03 : — : 34,4
10,19	28,03	—	61,78	1 : 5,00 : — : 34,3
10,96	24,94	4,21	59,89	1 : 4,14 : 0,49 : 30,9
10,90	29,20	8,96	50,94	1 : 4,85 : 1,02 : 26,3

Obwohl diese Verbindungen für das Abbinden des Zements keine Rolle spielen, müssen sie erwähnt werden, weil sie aus den Zementextrakten gelegentlich isoliert werden können. Ihre Entstehungsbedingungen sind jedoch nicht festgestellt worden; in einigen Fällen ist z. B. auch das Pentaaluminat aus Extrakten des reinen Anhydromonokalziumaluminats nachgewiesen worden. Wenn man das Zement während des Extrahierens mit einem Sulfate versetzt, so kristallisieren stark wasserhaltige Sulfataluminate vom Typus 3 CaO · Al₂O₃ · 3 CaSO₄ · nH₂O. Die Lichtbrechung des Pentaaluminats ist $n_w = 1,478$, $n_e = 1,470 \pm 0,003$.

Die dritte Reaktionsstufe bei dem Anmachen des Al-Zements findet nur bei grossen Wassermengen (etwa 1 : 2,5 oder mehr) statt. Die Konzentrationsbestimmungen zeigen keine so grossen Diskontinuitäten, dass sie als eine Veränderung der Hydratationsverbindungen gedeutet werden können; die Variation der Konzentration in den Lösungen ist zu gering; doch kann man die Bildung neuer Bodenkörper nachweisen.

Nach mehrtägigem Schütteln beobachtet man im Mikroskop, dass das dispergierte Gel eine schwächere Lichtbrechung (etwa $n < 1,48$) erhält, die jedoch variabel ist. Dies Gel bildet sich auch ausserhalb der früheren Gelzone um die Klinkerkörner und kann im allgemeinen ziemlich gut beobachtet werden. Das Gel ($n = 1,48$) wurde nie in analysierbaren Mengen rein hergestellt.

Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass das neugebildete Gel der dritten Stufe nur allmählich entsteht, so dass die Bildung dieses Gels von dem früher gebildeten Gel nicht scharf getrennt werden kann; den Entstehungsbedingungen gemäss können deshalb Stufen aller Mischungen vorliegen. Dies kann dadurch beobachtet werden, dass die Lichtbrechung der während der fortschreitenden Reaktion erhaltenen Gelprodukte allmählich schwächer wird. Bei den Trennungsversuchen der Gele wird jedoch überwiegend das Gel der zweiten Reaktionsstufe auf den Filter gesammelt.

Das Dikalziumaluminat, das während der früheren Zeit der Hydratation kristallisierte, geht nun gleichzeitig einem langsamen Auflösen entgegen. Man sieht im Mikroskop, dass die Sphärolithe von schwächer lichtbrechendem Gel umgeben werden, die Doppelbrechung sowie die Lichtbrechung vermindern sich, und nach sehr andauernder Einwirkung findet man oft nur pseudomorphosenartige, nicht doppelbrechende mehr oder weniger deformierte kristallartige Täfelchen.

Eine neue Kristallart bildet sich während der dritten Reaktionsstufe. Nach etwa 20-stündigem Schütteln kristallisiert anfangs spärlich, später reichlich eine Verbindung als sehr kleine hexagonale Tafeln, deren Lichtbrechung ($n_{\omega} = 1,498$, $n_e = 1,490$) ermittelt wurde.

Oft wird eine andere Kristallart mehrmals beobachtet, deren Lichtbrechung etwa $n_{\omega} = 1,535$ und $n_e = 1,520$ ist. Diese Kristalle treten nach 15-stündigen Schütteln bei den Wassermengen, etwa 1 : 3,0 bis 1 : 5,0, sehr spärlich auf. Welche Zusammensetzung man diesen beiden Kristallarten zuschreiben muss, konnte nicht bestimmt werden. Nach der Lichtbrechung zu urteilen, dürfte das letztgenannte Aluminat mit einem von Thorvaldson, Grace und Vigfusson¹ untersuchten Trikalziumaluminat oder mit dem Tetrakalziumaluminat identisch sein.

Die Hydratation der Klinkerkörner ist mit einer Zerstörung der anfänglichen Kristallaggregate verknüpft. Je mehr Anmachewasser verwendet wird und je länger man das Schütteln fortsetzt, desto vollständiger werden die Klinkerkörner in Hydratationsprodukte umgewandelt. Ausser den früher genannten in Säuren schwerlöslichen Bestandteilen (Titanmineral, Magnetit u. dgl.) kann man Körner mikroskopisch entdecken, die von dem Wasser nicht angegriffen werden. Es kommen sehr kleine Kristalle vor, deren Lichtbrechung etwa 1,66 ist; eventuell können diese Körner aus Gehlenit bestehen. Eine genaue mikroskopische Untersuchung dieser kleinen Körner ist nicht möglich.

Unten (S. 40) wird gezeigt, dass das Gehlenit keine hydraulischen Eigenschaften besitzt. Man kann jedoch keine grossen Mengen deutlich erkennbarer Kristallsplitter des Gehlenits mikroskopisch entdecken, weder im Pulver, das bei diesen Versuchen isoliert worden ist, noch in Dünnschliffen von Probestücken des abgebundenen Zements. Es können zwei Möglichkeiten zur Erklärung dienen. Einerseits kann es möglich sein, dass dem Gehlenit des Klinkers nicht ganz dieselbe Zusammensetzung der rein hergestellten Verbindung entspricht, sondern das Klinkermaterial könnte andere Stoffe (z. B. akzesso-

¹ T. Thorvaldson, N. Grace u. V. Vigfusson, *Canad. Journ. of Res.* 1, (1929) 201.

rische Bestandteile) enthalten, durch welche die Hydratisierbarkeit der Verbindung erhöht wird. Nach der anomalen Lichtbrechung der Klinkerverbindung zu urteilen, ist es möglich, dass das Gehlenit des Klinkers die theoretisch molare Zusammensetzung nicht besitzt, sondern dass ein CaO-Überschuss in der Verbindung vorhanden ist, wie Sundius¹ nachgewiesen hat. Andererseits kann der Verlauf des Hydratisierens vom Klinker so gedacht werden, dass die innig federartig zusammengewachsenen Kristallaggregate von Monokalziumaluminat und Gehlenit beim Hydratisieren durch Schwellen des Aluminats durchgreifend zersplittert werden, so dass das Gehlenit in äusserst kleine Kristallteile zerlegt wird. Diese kleinen Kristallsplitter dürften auch leichter vom Wasser angegriffen werden; es ist möglich, dass sie es sind, die im Innern der Gelkugeln als stark lichtbrechende Partikeln mikroskopisch beobachtet werden können.

Da die Lösungen im Augenblick des Abbindens einen grossen Überschuss von Al_2O_3 enthalten, müssen die zuletzt gebildeten Produkte ein wenig Al-Hydroxyd enthalten. Das Hydroxyd kann jedoch in den Gemischen der Hydratationsprodukte mikroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Fig. 3 gibt an, wie die Konzentrationen von Al_2O_3 und CaO nach der ersten Stunde des Anmachens gegenseitig aufeinander beruhen, unabhängig von der Schüttelzeit. Der Pfeil zeigt, in welcher Richtung die Konzentration verändert wird. Die Kurven der immer grösser verwendeten Wassermengen zeigen eine systematische Verschiebung nach der monoaluminatischen Linie hin; diese Linie wird erreicht und beim Verwenden grosser Wassermengen sogar überschritten. Die Kurven der geringen Wassermengen streben einem ausgeprägten Maximum zu, das dicht an der Al_2O_3 -Achse liegt; dieses Maximum wird bei der Vergrösserung der Wassermengen weniger ausgeprägt, je mehr die Kurve sich der Monoaluminatlinie nähert. In Fig. 3 ist auch die Löslichkeitskurve des Dikalziumaluminats² eingezeichnet. Der extrapolierte Teil dieser Kurve schneidet die Zweige der CaO- Al_2O_3 -Kurven des Al-Zements ungefähr bei der Konzentration, wo ein durchgreifendes Auflösen des Dialuminats einsetzt und wo sich die kristallinen Neubildungen der dritten Stufe in hervortretenden Mengen bilden.

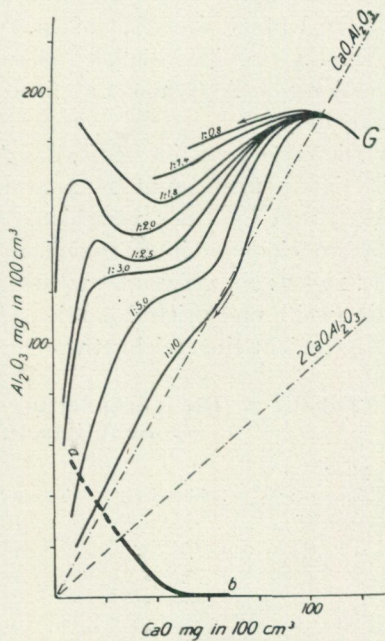


Fig. 3. Eisenarmes Al-Zement; die Beziehung zwischen Al_2O_3 und CaO; der Pfeil zeigt die Richtung der Änderung nach der ersten Schüttelstunde. a—b die Löslichkeit des Dialuminats.

¹ N. Sundius, Sveriges Geol. Undersökn., Ser. C, Nr. 379: 1 (1933).
² Vgl. G. Assarsson, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 200, (1931) 403.
 3—331560. S. G. U., Ser. C, No 379. N. Sundius und G. Assarsson.

Die oben erwähnten Versuche wurden in ganz derselben Weise an einem käuflichen eisenarmen Schmelzzement angestellt. Diesem Zement ist Hochofenschlacke (etwa 5 Proz.) beigemischt. Die Bildung der Hydratationsprodukte und die Veränderungen der Konzentration sind mit dem oben geschilderten Vorgang bei dem im Laboratorium gemahlene Zement ganz übereinstimmend.

Der Hydratationsverlauf des eisenreichen Zements stimmt mit dem des eisenarmen im allgemeinen überein. Doch kann man in mehreren Einzelheiten Unterschiede feststellen.

Fig. 4—6 zeigen die Veränderung der Konzentration und der molaren Proportion von Al_2O_3 und CaO in den Lösungen während der Schüttelzeit (vgl. Tabelle 5).

Die erste Reaktionsstufe, das Auflösen bis zum Erreichen einer maximalen Sättigung überspannt 1—2 Stunden. Die Kurven der Konzentration von Al_2O_3 und CaO der verschiedenen Mengen Anmachewasser (1 : 0,6—1 : 5,0) decken einander im allgemeinen ganz; wenn dagegen noch grössere Mengen (1 : 10—1 : 20) verwendet werden, ist das Maximum für Al_2O_3 ein wenig gegen die zweite und dritte Reaktionsstunde hin verschoben. In der Fig. 4 ist dies jedoch nicht eingezeichnet worden, damit ihre Deutlichkeit nicht gestört werde.

Tabelle 5. Die Veränderung der Hydratationslösungen während der Schüttelzeit. Eisenreiches Zement.

Mischung Zement: Wasser	Schüttelzeit	Temperatur	Konzentration mg in 100 cm ³		Molare Proportion Al_2O_3 : CaO	
			Al_2O_3	CaO		
1 : 1,0	1/2 St.	19	174	102	1 : 1,05	
	1 »	19	176	100	1 : 1,04	
	2 »	21	140	75	1 : 0,97	
	3 »	20	120	50	1 : 0,74	
	4 »	—	117	41	1 : 0,64	
	6 »	—	125	33	1 : 0,48	
	9 »	—	101	13	1 : 0,23	
	1 : 1,6	1/2 »	—	178	115	1 : 1,18
		1 »	19	181	113	1 : 1,14
2 »		21	148	90	1 : 1,11	
3 »		20	128	70	1 : 0,99	
4 »		—	115	53	1 : 0,84	
6 »		—	105	39	1 : 0,67	
9 »		—	98	28	1 : 0,52	
1 : 10,0	12 »	—	85	13,5	1 : 0,29	
	1 »	—	165	102	1 : 1,12	
	2 »	—	171	100	1 : 1,06	
	3 »	—	123	73	1 : 1,08	
	4 »	—	109	64	1 : 1,07	
	6 »	—	88	51	1 : 1,06	
	9 »	—	69	45	1 : 1,16	
	12 »	—	64	43	1 : 1,22	
	24 »	—	43	35	1 : 1,48	
	2 Tage	—	30	19	1 : 1,15	
3 »	—	25	17	1 : 1,24		
20 »	—	19	18	1 : 1,75		

Die zweite Reaktionsstufe, das schnelle Vermindern der Konzentration, fängt während der zweiten Hydratationsstunde an. Das Herabsetzen beträgt für Al_2O_3 von maximal etwa 180 mg Al_2O_3 bis auf etwa 120 mg während der dritten Stunde. Wenn geringere Wassermengen (1 : 0,6—1 : 1,6) verwendet werden, wird die Al_2O_3 -Konzentration nach etwa 6 Stunden wieder bis zu einem neuen Maximum erhöht, nachher sinkt der Al_2O_3 -Gehalt stetig. Dieses letzte Maximum verschwindet, wenn grössere Mengen Anmachewasser ver-

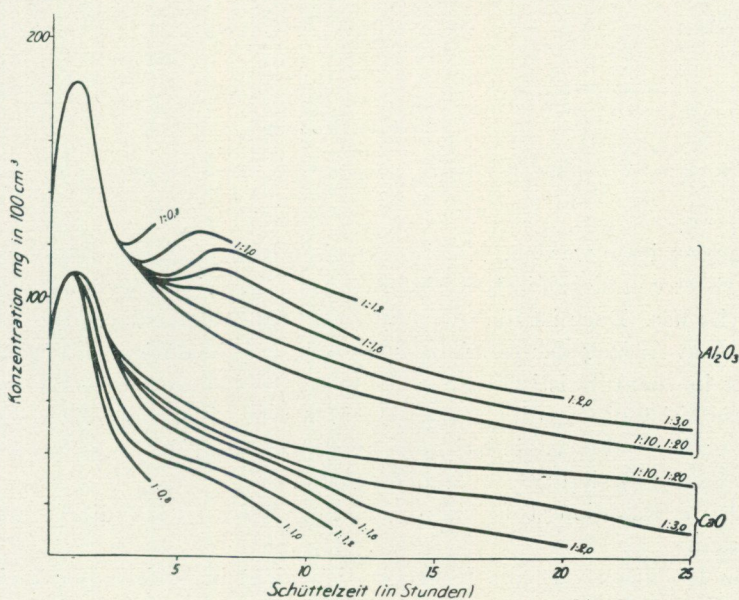


Fig. 4. Eisenreiches Al-Zement; die Veränderung der Konzentration während der Schüttelzeit.

wendet werden. Der CaO -Gehalt der Lösungen fällt ebenfalls schnell. Beim Verwenden verschiedener Mengen zugesetzten Wassers zeigt es sich, dass die Kalkkonzentration von den Wassermengen abhängig ist. Je mehr Wasser verwendet wird, desto mehr werden die Kurven der CaO -Konzentration verschoben und nähern sich den Kurven der Al_2O_3 -Konzentration. Auch bei den kleinsten Wassermengen tritt diese Verschiedenheit der Kalkkonzentration hervor.

Die Hydratationsprodukte sind dieselben wie bei dem eisenarmen Al-Zement. Das zuerst entstehende Produkt ist ein Gel ($n = 1,53$), das sich um die Klinkerkörner legt.

Es bildet sich auch in den Lösungen ein Gel, dessen Lichtbrechung etwa 1,50 ist; dies Gel wurde in derselben Weise wie beim eisenarmen Zement isoliert. Die Eigenschaften des Gels sind in derselben Weise wie die des eisenarmen Schmelzzements geprüft worden. So ist die analytische Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ dieselbe (vgl. Tab. 6), bei mässiger Schüttelzeit von dem Anmachewasser unabhängig, der Kalk des Gels kann mit Whitescher Reagens

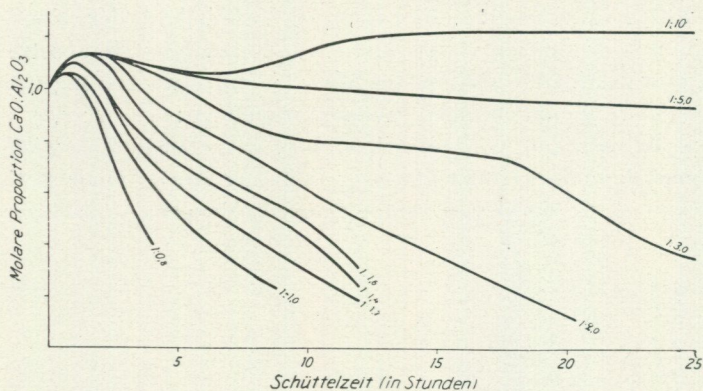


Fig. 5. Eisenreiches Al-Zement; die Veränderung der molaren Proportion während der Schüttelzeit.

nicht nachgewiesen werden. Nur ist der Eisenoxydgehalt des Gels etwas grösser und rührt von dispergiertem Eisenhydroxyd der reichlicher vorkommenden Kalkferrite her. Doch ist die Gelbildung reichlicher und fängt früher an.

Nach dem Anfang der Gelbildung ($n = 1,53$) kristallisiert das Dikalziumaluminat in charakteristischen Sphärolithen. Es konnte beobachtet werden, dass diese Kristallisation im Vergleich mit der des eisenarmen Zements etwas verzögert wird und dass die Kristalle mikroskopischen Beobachtungen gemäss nicht so zahlreich sind wie im früheren Falle.

Die dritte Reaktionsstufe kann man nach etwa 20-stündigem Schütteln beobachten.

In den Lösungen wird die Konzentration nicht in auffallender Weise verändert. Sowohl die Al_2O_3 - als auch die CaO-Gehalte werden nur stetig geringer, bis ein gewisses scheinbares Gleichgewicht nach etwa 30tätigem Schütteln erreicht wird.

Die neuen Hydratationsprodukte, die diese Stufe kennzeichnen, sind von allem ein Gel, das schwächere Lichtbrechung ($n = 1,46$ bis $1,48$) besitzt als die Gele der zweiten Stufe. Dieses Gel wird auf Kosten des früheren Gels gebildet und ist mit Eisenhydroxyd vermischt.

Das kristalline Dikalziumaluminat löst sich auf und hinterlässt zum Teil nicht doppelbrechende Tafeln. Eine neue Kristallart bildet sich indessen, deren Menge während der ersten 2 Tage reichlicher wird. Es ist ein hexagonaler Kristall, dessen Lichtbrechung ($n_w = 1,529$) bestimmt werden kann und dessen Zusammensetzung wahrscheinlich dem von Thorvaldson, Grace und Vigfusson¹ hergestellten Trikalziumaluminat ($3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12,5 H_2O$) entspricht. Das Pentakalziumaluminat und das hexagonale Aluminat unbekannter Zusammensetzung ($n_w = 1,498$, $n_e = 1,490$) waren mikroskopisch nicht nachweisbar, auch nicht in den filtrierten Extrakten.

Die Klinkerkörner werden während dieser intensiven Hydratation so gut

¹ T. Thorvaldson, N. Grace u. V. Vigfusson, *Canad. Journ. of Res.* 1, (1929) 201.

wie vollständig in Hydratationsprodukte umgewandelt. Die klaren, durchsichtigen Gele enthalten gewöhnlich einen unbedeutenden Kern von nicht hydratisiertem Material. Auch die eisenhaltigen Klinkerverbindungen werden grösstenteils in Gelprodukte verwandelt. Ein Teil der eisenhaltigen Kristalle wird jedoch von dem Wasser nicht angegriffen.

Der Überschuss von Al_2O_3 der Lösungen, der im Augenblick des Abbindens vorhanden ist, muss auch als Al-Hydroxyd niedergeschlagen werden. Das Hydroxyd kann jedoch nicht direkt unter den Hydratationsprodukten nachgewiesen werden.

Wie die CaO- und die Al_2O_3 -Konzentration, unabhängig von der Schüttelzeit, gegenseitig aufeinander beruhen, wird in Fig. 6 veranschaulicht. Die Kurven streben auch in diesen Fällen einem Maximum zu. Durch Vergrössern des Wasserzusatzes wird dieses Maximum ausgeglichen. Gleichzeitig werden die Kurven zwischen die Monoaluminat- und die Dialuminatlinie verschoben.

Als Zusammenfassung kann gesagt werden, dass der Hydratationsvorgang der untersuchten Al-Zemente Produkte liefert, die sich wahrscheinlich im allgemeinen aus den technischen Al-Zementen bilden müssen, nämlich das Dikalziumaluminat, das aus dem Anhydromonokalziumaluminat entstehende Gel, das Monokalziumaluminatgel $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und Al-Hydroxyd. Dazu kommt gelegentlich auch das Silikatgel und das Fe-Hydroxyd, die sich bzw. aus β -Disilikat und aus Ferrite und Ferritaluminate bilden müssen, wenn diese Verbindungen im Klinker vorhanden sind. Die Menge jedes dieser Produkte beruht auf der mineralogischen Verteilung, und sie ist es, die die Eigenschaften des abgebundenen Zements bestimmt. Die akzessorisch auftretenden Hydratationsprodukte können nicht wesentlich auf die Eigenschaften einwirken; es ist jedoch möglich, dass sie die individuellen Eigenschaften des Klinkers andeuten können. Man muss also voraussetzen, dass man bei dem Abbindungsvorgang des angemachten Klinkerpulvers und bei den entstehenden Hydratationskomponenten in gewissem Grade die individuellen Eigenschaften jedes Klinkers wiederfindet; vor allem muss man die praktisch verwendeten Wassermengen beachten, um eindeutige Ergebnisse des Hydratationsvorgangs zu erreichen.

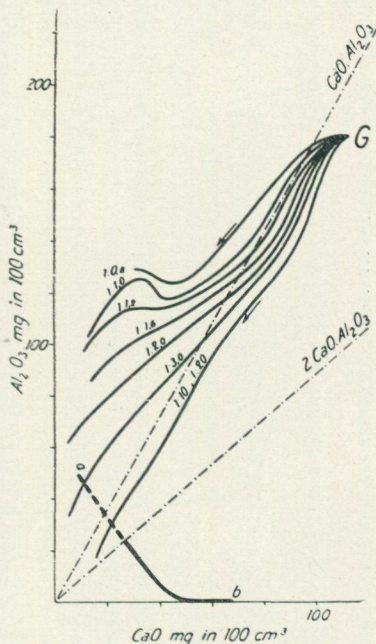


Fig. 6. Eisenreiches Al-Zement; die Beziehung zwischen Al_2O_3 und CaO; der Pfeil zeigt die Richtung der Änderung nach der ersten Schüttelstunde. a—b die Löslichkeit des Dialuminats.

Über die Eigenschaften der Komponenten des Tonerdezements.

Wenn man den Hydratationsvorgang des eisenarmen und des eisenreichen Zements vergleicht, kommen mehrere Verschiedenheiten an den Tag. Die Veränderungen der Konzentration von CaO und Al_2O_3 in den Lösungen während der Hydratation sind auffallend, so dass man davon nicht absehen kann. Teilweise dürfte man dies auf die Verschiedenheit der prozentuellen Mineral-

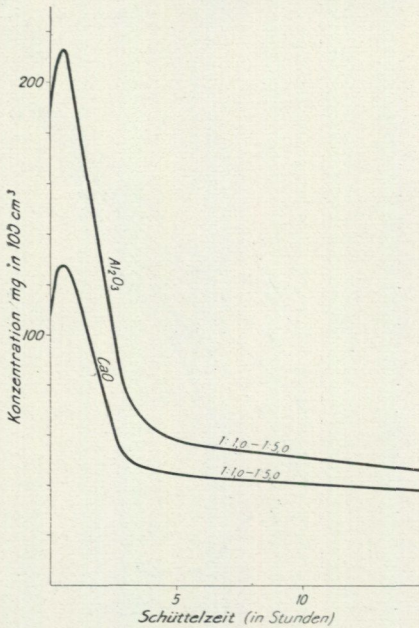


Fig. 7. Monokalziumaluminat; die Veränderung der Konzentration während der Schüttelzeit.

Die Versuche, die das Abbinden des Zements nachahmen, sind jedoch mit sehr grossen Wassermengen (1 : 20, Wells) ausgeführt worden, und aus diesen Versuchen kann man nicht direkt von der Art der Reaktion im Al-Zement Schlüsse ziehen.

Solche Versuche wurden daher angestellt, wie oben betreffs des Al-Zements erwähnt wurde. Fig. 7 gibt die Veränderung während der Schüttelzeit bei den Wassermengen 1 : 1,0—1 : 5,0 an. Die Al_2O_3 -Konzentration steigt in der ersten Stunde, was der reinen Auflösung des Aluminats entspricht; sie wird dann nach dem erreichten Maximum stetig geringer, ohne zu einem neuen Maximum zu kommen.

Die CaO-Kurve ist der Al-Kurve ganz gleich.

¹ A. Klein u. A. Phillipps, Bur. of Stand., Techn. Pap., Nr. 43 (1914).

² P. Bates, Bur. of Stand., Tech. Pap., Nr. 197.

³ L. S. Wells, Journ. of Res., Bur. of Stand. 1, (1928) 951. — Die Versuchstemperatur der Wellschen Versuche war 30° C.

verteilung beziehen, hauptsächlich muss man jedoch die Einwirkung der akzessorischen Beimengung von Fremdstoffen berücksichtigen. Die Eigenschaften der rein hergestellten Komponenten des Systems Al_2O_3 — SiO_2 — CaO — Fe_2O_3 sind mehrmals festgestellt worden und die Versuche zur Beleuchtung der Hydratation dieser Verbindungen sollen daher hier nur erwähnt werden, wenn bei der experimentellen Bearbeitung einigermaßen neue Ergebnisse hervorgekommen sind.

Der Hauptkomponente des Al-Zements ist das Monokalziumaluminat. Die Hydratisierung dieser Verbindung ist früher mehrmals (Klein und Phillipps,¹ Bates,² Wells³) untersucht worden. Als Hauptprodukte der Hydratation sind von diesen Forschern hexagonales Trikalziumaluminat ($3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) und Al-Hydroxyd angegeben worden.

Die molare Proportion $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ der Lösung ändert sich sehr unbedeutend während der vier ersten Stunden und beläuft sich auf ein wenig mehr als eins (etwa 1,15).

Bei grossen Wassermengen (1 : 5,0) wird der CaO-Gehalt der Lösung während andauernden Schüttelns immer grösser im Vergleich zu dem Al_2O_3 -Gehalt. Die molare Proportion Al_2O_3 : CaO steigert sich allmählich und beläuft sich nach wochenlangem Schütteln auf etwa 1 : 3,0.

Die Bodenkörper, die sich bilden, können unter dem Mikroskop gut erkannt werden. Während der zweiten Stunde bildet sich um die Anhydroaluminatkörner eine Gelzone, deren Lichtbrechung etwa 1,52 ist. Mit zunehmender Schüttelzeit greift diese Zone tiefer in die Körner ein.

In die Lösung wird allmählich ein Gel dispergiert, das den Eigenschaften gemäss auch Monokalziumaluminatgel ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) enthalten muss (vgl. unten S. 50). Die Analyse kann die Zusammensetzung nicht gut beleuchten; es ist nämlich sehr schwer, das Gel von einem gleichzeitig gebildeten Dikalziumaluminat ganz zu trennen; auch muss beachtet werden, dass das Gel eine gewisse Menge Al-Hydroxyd enthalten muss, da bei der Bildung der Bodenkörper aus der monovaluminatischen Lösung nicht nur das Gel, sondern auch das kristalline Dialuminat entsteht.

Die Bildung des Dikalziumaluminats beginnt erst nach 2 bis 3 Stunden. Früher kann nur Gelbildung beobachtet werden. Während der vierten Stunde wird die Geneigtheit zu Dialuminatbildung bedeutend grösser, es werden reichliche Mengen Sphärolithen dieser Art gebildet. Etwa gleichzeitig wird die Lichtbrechung des Gels schwächer; man kann im Mikroskop eine äussere Zone von etwa $n = 1,48-1,50$ sehen, während das Innere des Gelkorns stärker lichtbrechend ist; diese zwei Schichten sind durch eine scharfe optische Diskontinuitätsgrenze getrennt.

Die kristallinen Produkte, die sich während des zweiten Tages bilden, bestehen nicht nur aus Dikalziumaluminat, sondern auch aus geringen Mengen hexagonaler Kristalle von der Lichtbrechung $n_w = 1,529$. Das Anhydroaluminat wird während dieser Reaktion bei den Wassermengen 1 : 1,0—1 : 2,0 verbraucht. Nur einzelne grosse Aluminatkörner kommen nach längerer Zeit noch vor.

Fig. 8 beleuchtet das molare Verhältnis von CaO und Al_2O_3 in den Lösungen.

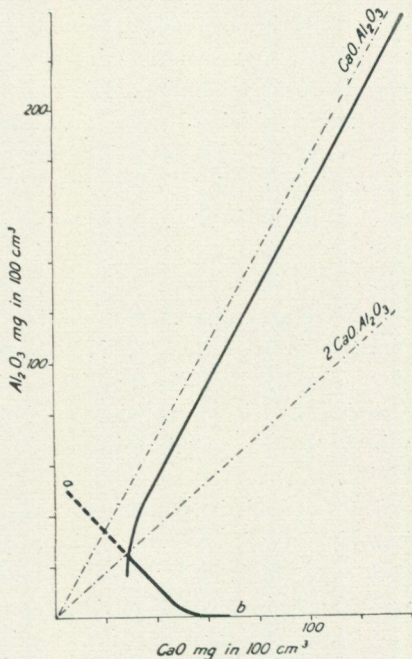


Fig. 8. Monokalziumaluminat; die Beziehung zwischen Al_2O_3 und CaO. a—b die Löslichkeit des Dialuminats.

Die Kurve zeigt, dass die molare Proportion der Lösungen grösstenteils zwischen Mono- und Dikalziumaluminat liegt; erst bei grossen Wassermengen und nach ausgedehnter Schüttelzeit wird sie gegen grössere molare Proportion hin verschoben.

Die Reaktion des Monokalziumaluminats kann als die Hauptreaktion des Al-Zements während des Abbindens bezeichnet werden.

Das 3-Kalzium—5-Aluminat wurde auch mit kleinen Mengen Wasser (1 : 1,0 — 1 : 10,0) in derselben Weise geprüft. Die Veränderung der Konzentration von Al_2O_3 und von CaO in den Lösungen ist derjenigen des Monokalziumaluminats ganz ähnlich. Die molare Proportion Al_2O_3 : CaO ist anfangs etwa 1 (1 : 1,20). Keine Unregelmässigkeiten der Kurven wie beim Zement wurden entdeckt. Die Hydratation des 3-5-Aluminats liefert allmählich ein leicht dispergiertes Gel, dem nach der Trennung von der Mutterlauge eine beinahe monoaluminatische Zusammensetzung zukommt. Seine Lichtbrechung ist schwer bestimmbar, sie liegt bei etwa 1,50. Um die Körner der Anhydroverbindung bilden sich anfangs keine merkbaren Gelzonen; erst mehrtägiges Schütteln ruft eine Zone von stark lichtbrechendem Gel (etwa $n = 1,52$) um einzelne Körner hervor. Neben dem Gel bildet sich auch das Dialuminat, dessen Menge bedeutend geringer ist als bei der Hydratation des Monokalziumaluminats. Die hydratisierende Reaktion verläuft langsam, so dass das Aluminat noch nach 24stündigem Schütteln in reichlicher Menge unzerlegt zurückbleibt.

Das Gehlenit ist früher untersucht¹ und als anhydraulisch befunden worden. Um eine etwaige hydrolytische Spaltung nachzuweisen, wurde das rein hergestellte Gehlenit mit verschiedenen Reagenzien in Wasserlösung in obenerwähnter Weise geschüttelt. Unter anderem wurde geprüft: destilliertes Wasser, gesättigtes Kalkwasser, Kalkaluminatlösung. Auch wurde eine Mischung von Gehlenit und Monokalziumaluminat (1 : 4) mit Wasser geschüttelt. In keinem Falle wurde eine merkbare Einwirkung der Flüssigkeiten auf das Gehlenit beobachtet, weder als Änderungen der Konzentration der Lösungen noch als Neubildungen. Nur das reine Wasser löst etwas CaO aus.

Das β -Dikalziumsilikat ist früher unter anderem von Lerch und Bogue² als sich langsam hydrolysierende Verbindung gefunden worden. Dasselbe gilt auch betreffs Brownmillerit und Kalkferrite.^{2, 3}

Das 5-Kalzium—3-Aluminat ist in dieser Weise nicht untersucht worden, da es sehr schwer ist, die in dem Zement vorkommende α' -Form in grossen Mengen darzustellen.³

Die Eigenschaften der Lösungen, die nur CaO und Al_2O_3 enthalten, müssen berücksichtigt werden, wenn man die Bildung der Bodenkörper beurteilen will. Solche Lösungen sind diejenigen, die von Anfang der Reaktion an nur CaO und Al_2O_3 in wassergelöster Form enthalten, also ohne jeden Rest des anhydrischen Ausgangsmaterials oder der Hydratisierungsprodukte.

¹ Vgl. Dückerhoff, Zement 13, (1924) 386; 14, 3 (1925); K. Endell, Zementprotokoll 1919, 30.

² W. M. Lerch u. R. H. Bogue, Journ. Phys. Chem. 31, (1927) 1627.

³ S. Nagai u. K. Asaoka, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan 1929—30 (nach H. Richter, Diss. Berlin 1932).

Die Fig. 9 und 10 zeigen die Verhältnisse der Ca-Aluminatlösungen bei 20° und 40° C. Sie geben die Gebiete an, in die das Dreieck eingeteilt wird, wenn die Anfangskonzentration der Beurteilung der sich bildenden Bodenkörper zugrunde liegt. Es hat sich erwiesen, dass einzig und allein ein solcher Einteilungsgrund die komplizierten Verhältnisse der Kristallisation möglichst rationell wiedergibt. Wenn also die Kristallisation innerhalb eines gewissen Gebietes anfängt, so werden Bodenkörper in ganz bestimmter Folge gebildet, wenn auch die Anfangskonzentration verschieden ist. Die Kristallisationsfolgen über-

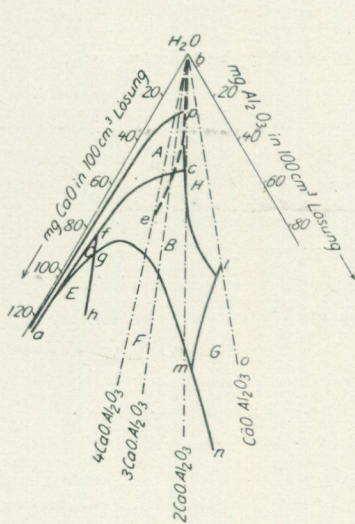


Fig. 9.
Die Kristallisation der reinen Kalziumaluminatlösungen:
bei 20°.

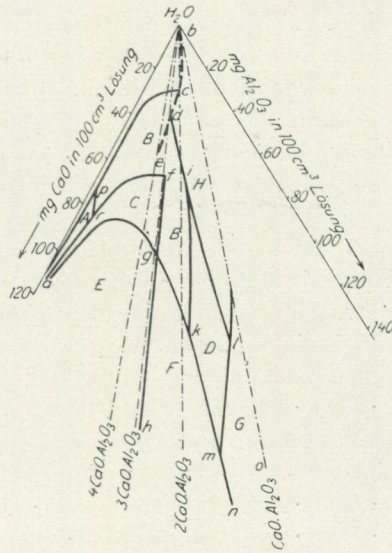


Fig. 10.
Die Kristallisation der reinen Kalziumaluminatlösungen:
bei 40°.

lagern einander und die Endkonzentration dieser Folgen kann weit ausserhalb des Anfangsgebietes liegen.¹

Bei 20° bilden sich Bodenkörper sehr langsam aus den verdünnten Lösungen, so dass die Kristallisation von nachweisbarer Geschwindigkeit ganz aufhört, ehe die geringste Konzentration erreicht worden ist, bei welcher Bodenkörper überhaupt gebildet werden. Diese geringste Konzentration der überhaupt stattfindenden Kristallisation ist in Fig. 9 von der Linie a—p repräsentiert. Die Kristallisation der konzentrierteren Lösungen kann bei beinahe jeder Konzentration innerhalb der Konzentrationsgebiete A und (teilweise auch) B fast ganz aufhören.

Aus den Lösungen des Gebietes A kristallisiert nur Tetrakalziumaluminat ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$).² Die Lösungen des Gebietes B liefern ein Gemisch

¹ Siehe weiter G. Assarsson, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 200 (1931) 385; 205, (1932) 335.

² Früher wurde der Wassergehalt des Tetraaluminats als 13,5 Mol angegeben [Ztschr. f. anorg. Chem., 200, (1931) 391]. Es hat sich jedoch später erwiesen, dass das normal kristallisierende Tetraaluminat andere Tetraaluminat mit grösserem Wassergehalt enthalten kann.

von Tetra-, hexagonalem Tri-¹ und Dikalziumaluminat. Innerhalb des Gebietes C fallen die Lösungen, aus welchen Tetraaluminat und reguläres Trikalziumaluminat kristallisieren. Die Gebiete E und F vertreten stark übersättigte Lösungen, aus welchen Al-Hydroxyd als Gel neben den Aluminatformen der anstossenden Gebiete bzw. C und B abgeschieden wird. Aus den Lösungen des Gebietes G kristallisiert Al-Hydroxyd ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), mit Di-, Tri- und Tetra- kalziumaluminat mehr oder weniger beigemischt. Das Gebiet H vertritt die Lösungen, die keine Bodenkörper liefern und die daher für metastabil gehalten werden müssen. Die gestrichelte Linie b—e repräsentiert die Endkonzentration derjenigen Lösungen, denen teils von den Lösungen des Gebietes G, teils auch von den Lösungen, deren molare Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ weniger als eins ist, entsprochen werden. Wird die Monoaluminatlinie b—o gegen CaO-ärmere Lösungen hin überschritten, so dass das molare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ kleiner als eins wird ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : < 1$), so sind die in dieser Weise erhaltenen Lösungen nicht stabil; sie scheiden unmittelbar Al-Hydroxyd aus und der Endkonzentration entspricht in diesen Fällen die Linie b—c—e; dabei kann auch das metastabile Gebiet H überschritten werden.

Bei 40° kristallisieren die Lösungen etwas rascher und die geringste Konzentration wird innerhalb kurzer Zeit (einige Monate) erreicht. Die Einteilung des Dreiecks ist in derselben Weise wie oben bei 20° ausgeführt. Nach den Produkten kann man die Kristallisation in verschiedene Stufen einteilen: Gebiet A: $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{H}_2\text{O}$; Gebiet B: erstes Produkt $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{H}_2\text{O}$, zweites Produkt $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5 \text{H}_2\text{O}$ (in der Nähe der Linie d—i auch mit Al-Hydroxyd gemengt); Gebiet C: erstes Produkt $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gemischt, zweites Produkt $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5 \text{H}_2\text{O}$ gemischt; Gebiet D: erstes Produkt $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{H}_2\text{O}$ (danach wird die Lösung eine Zeitlang metastabil), zweites Produkt Al-Hydroxyd, $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gemischt. Die Gebiete E und F: dieselben Produkte und Stufen wie die Gebiete C und B bzw. daneben Al-Hydroxyd als Gel; Gebiet G: erstes Produkt Al-Hydroxyd, $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{H}_2\text{O}$ und $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ gemischt, zweites Produkt Al-Hydroxyd, $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ gemischt, drittes Produkt Al-Hydroxyd, $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5 \text{H}_2\text{O}$ gemischt. Das Gebiet H vertritt die metastabilen Lösungen und die Linie b—c—e die Endkonzentration der Lösungen der Kristallisation des Al-Hydroxyds von dem Gebiete G und derjenigen Lösungen, deren molare Proportion $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ kleiner als eins ist. Auch bei 40° sind die Lösungen, bei welchen die molare Proportion zwischen Al_2O_3 und CaO kleiner ist als eins ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : < 1$), instabil und scheiden unmittelbar Al-Hydroxyd aus.

Die grösste Veränderung bei der Temperatursteigerung von 20° bis 40° ist die starke Verminderung des Gebietes A zugunsten des Gebietes B und die Vergrößerung des Gebietes C. Die erstgenannte Veränderung des Gebietes A

¹ Die Existenz des hexagonalen Trialuminats kann jedoch nicht als endgültig festgestellt angesehen werden.

geschieht beinahe auf einmal bei einer Temperatur von etwa 35° , das Gebiet C erweitert sich dagegen allmählich während der Temperatursteigerung.

Bei noch höherer Temperatur (90°) verschwinden die Gebiete A und B; das Gebiet C erweitert sich auf Kosten dieser Gebiete.

Es kann auch hinzugefügt werden, dass diese Digramme das komplizierte Bilden von Bodenkörpern, wenn Al-Metall in Kalkwasser aufgelöst wird, verständlich machen.¹

Nach diesen Diagrammen über der Kristallisation der Kalkaluminat muss man die Entstehungsbedingungen der Al-haltigen Zementkomponenten beurteilen. Unter den Gebieten der Dreiecke ist hinsichtlich Portlandzement das Gebiet A das wichtigste; die Konzentration der Lösungen während des Abbindens fällt innerhalb der grössten Konzentration dieses Gebietes (vgl. auch unten S. 54). Betreffs des Aluminatzements ist dagegen das Gebiet G das wichtigste.

Wenn man den Verlauf der Bodenkörperbildung in Erwägung zieht, so wird die reine Aluminatlösung des Gebietes G Al-Hydroxyd und hexagonale Tri- und Dikalziumaluminat abscheiden. Die Konzentration nimmt anfangs längs der Linie o—b ab, bis das metastabile Gebiet H beinahe erreicht worden ist; danach nähert sie sich der Linie d—e, ohne das Gebiet H zu überschreiten. Wenn das reine Monokalziumaluminat mit Wasser angemacht wird, ist dies auch der Fall; bei kleinen Wassermengen kommt jedoch auch eine direkte Hydratbildung dem Monoaluminat zu, und zwar unter Bildung von einem Gel ($n = 1,53$) unmittelbar um die anhydratischen Körner herum.

Das 3-Kalzium-5-Aluminat sollte eine nicht stabile Lösung liefern, deren Konzentration weit im Gebiete der sehr Al-reichen Lösungen liegen müsste. Solche Lösungen sind bei reinen Kalk-Aluminatlösungen nicht herstellbar. Die mikroskopischen und analytischen Ergebnisse zeigen, dass dieses Anhydroaluminat beim Anmachen Al-Hydroxydgel, Monokalziumaluminatgel und kristalline Kalkaluminathydrat bildet.

Die Konzentration der Lösungen des 5-Kalzium-3-Aluminats sollte zwischen den Linien $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ liegen. Beim Auflösen des Anhydroaluminats im Wasser würde das Gebiet F der koagulierenden Lösungen rasch erreicht werden, und es würde Gele zusammen mit kristallinen Tri- und Dikalziumaluminaten sich bilden. Das Anhydroaluminat ist auch als »Schnellbinder« bekannt.

Das anhydrische Trikalziumaluminat muss auch in derselben Weise wie das 5-Kalzium-3-Aluminat beurteilt werden; bei direkten Versuchen werden nur kleine Konzentrationen erreicht (etwa 50 mg Al_2O_3 und 30 mg CaO in 100 cm^3). Das Schnellbinden dieses Aluminats ist durch mehrere Untersuchungen bekannt.

Diesen Typen von Bodenkörperbildungen gemäss dürfte auch das Hydratisieren der intermediären Schmelzen, deren Zusammensetzung einen Übergang zwischen Portlandzement und Aluminatzement bilden, beurteilt werden. In jedem Falle kann nur die Menge der einzelnen Komponenten bestimmen, in welchem Grade das Schnellbinden und das Treiben das normale Abbinden

¹ G. Assarsson, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 191, (1930) 333.

überwiegen. Nach praktisch geprüften Untersuchungen — unter anderem von Endell,¹ Berl und Löblein,² Solacolu³ — kann man die Grenze zwischen schnellen und normalen Abbindern in dem Schmelzdiagramm von Rankin ungefähr bei den Grenzen zwischen 5-Kalzium—3-Aluminat und Dikalziumsilikat einerseits, Monokalziumaluminat und Gehlenit andererseits ziehen. Wird diese Grenze gegen die kalkreichere Seite des Dreiecks hin überschritten, steigt die prozentuelle Zahl der für normales Abbinden ungünstigen Verbindungen. Die isolierten Lösungsschichten, die sich um die Klinkerkörner bilden, erreichen eine Konzentration, bei welcher die rasch koagulierenden und kristallisierenden Eigenschaften überwiegen, die den Gebieten der Dreiecke E und F (Fig. 9, 10) entsprechen.

Die Beziehung zwischen dem Hydratisierungsvorgang und dem Alkaligehalt des Klinkers.

Das Abbinden des Al-Zements würde diesen Verhältnissen gemäss verlaufen, wenn das Zement aus reinen $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Verbindungen bestände. Die Lösungen sollten während des Abbindeprozesses ein molares Verhältnis

zwischen Al_2O_3 und CaO grösser als eins ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : > 1$) besitzen.

Dies trifft jedoch nur in speziellen Fällen ein. Vielmehr sinkt die molare Proportion beim Verwenden der technischen Zemente gewöhnlich unter eins, und die Konzentration der Lösungen fällt innerhalb des als instabil bezeichneten Gebietes, das zwischen der monoaluminatischen Linie b—o und der kalkfreien Seite des Dreiecks liegt.

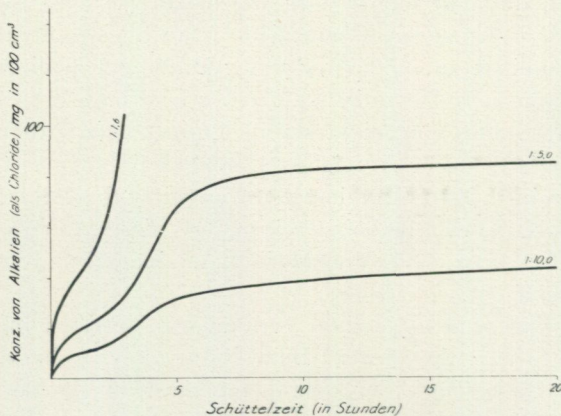


Fig. 11. Eisenarmes Al-Zement: die Veränderung des Alkaligehalts der Lösungen während der Schüttelzeit.

Man könnte erwarten, dass die Mischung der mannigfaltigen hydratisierbaren Al-haltigen Verbindungen dieses Verhältnis hervorrufen würde. Indessen zeigte die experimentelle Nachprüfung, dass dies nicht der Fall war. Es wurden Versuche an Mischungen von Monoaluminat und 3-Kalzium—5-Aluminat, von Monoaluminat und Gehlenit, von Monoaluminat, Gehlenit und 3-Kalzium—5-Aluminat in oben erwähnter Weise ausgeführt; solche Versuche geben Konzentrationskurven, die ganz mit denjenigen des reinen Monoalu-

¹ K. Endell, Zementprotokoll 1919, 30.

² E. Berl u. Fr. Löblein, Zement 15, (1926) 642.

³ S. Solacolu, Diss. Berlin 1932.

Berichtigung:

Fig. 13. Dreistoffdiagramm Al_2O_3 — CaO — H_2O . Vollgezogen: die Lösungen des Monokalziumaluminats; gestrichelt: die Lösungen des eisenarmen-alkalireichen Al-Zements; E—F: das Gebiet koagulierender Lösungen; H: das Gebiet metastabiler Lösungen.

332243.

Wassermenge 1:5,0 werden 30 mg Alkalien ausgelöst, die Konzentration von Al_2O_3 und CaO ist bzw. 65 mg und 45 mg in 100 cm^3 .

Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dass der Alkaligehalt der Zementproben von entscheidender Bedeutung sein kann, da grosse Mengen gelöst werden können, so dass die Alkalikonzentration den Gehalt an CaO und Al_2O_3

übertreffen kann, besonders wenn grosse Zementmengen mit kleinen Wassermengen geschüttelt werden.

Die Art der Konzentrationskurven von Al_2O_3 der hier untersuchten technischen Zementproben zeigt (Fig. 1 und 4), dass wahrscheinlich eine Kurve von zwei einander überlagernden Kurven vorhanden ist. Die eine erkennt man als die Kurve der sich hydratisierenden Anhydroaluminat: sie erreicht innerhalb der ersten 2 Stunden ein Maximum und weist nachher ein sehr rasches Herabsetzen der Konzentration von sowohl Al_2O_3 als CaO, während die molare Proportion sehr nahe eins ist; bei grossen Wassermengen vermindert sich Al_2O_3 rascher als CaO, und die Lösung enthält dann molaren Überschuss von CaO. Wenn dagegen das alkalihaltige Mineral eines technischen Klinkers allmählich vom Wasser

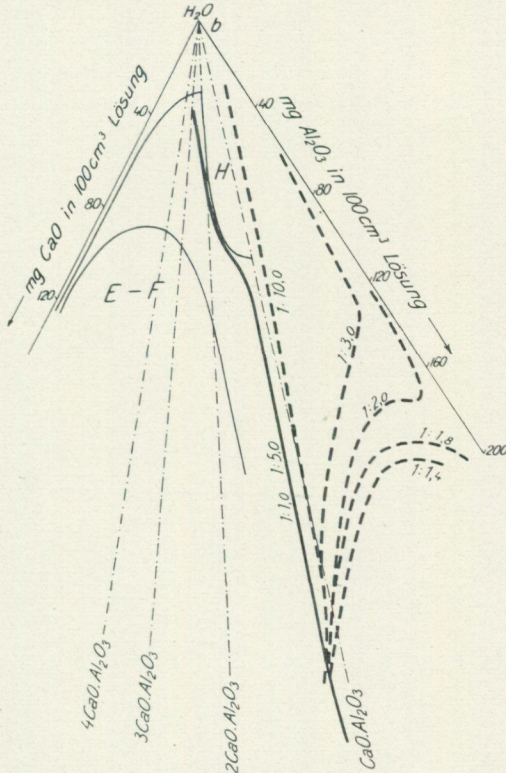


Fig. 13. Dreistoffdiagramm Al_2O_3 — CaO — H_2O . Vollgezogen: die Lösungen des Monokalziumaluminats; gestrichelt: die Lösungen des eisenreichen-alkaliarmen Al-Zements; E—F: das Gebiet koagulirender Lösungen; H: das Gebiet metastabiler Lösungen.

zerlegt wird, so dass Alkalihydroxyd besonders während der dritten Reaktionsstunde — wie oben nachgewiesen wurde — in die Lösung gelangt, so muss die überlagernde Reaktion, die als ein neuer aufsteigender Kurvenzweig zum Vorschein kommt, auf die sich langsam lösenden Alkalien bezogen werden. Die Tatsache, dass die Zementextrakte fast immer einen so grossen Überschuss an Al_2O_3 enthalten, dass sie kalkarm sind und beinahe als solche Lösungen von Al-Hydroxyd aufgefasst werden können — wenn man nur CaO berücksichtigt —, wird durch die Löslichkeitsverhältnisse der Alkalien erklärt. Beim Vergrössern der Alkaligehalte in den Extrakten durch Verwenden kleinerer Mengen Anmachewasser muss nicht nur die primäre Al_2O_3 -Kurve höher liegen, sondern auch der sekundäre Kurvenzweig muss gleichzeitig

minats übereinstimmen. Bei der systematischen Bestimmung der Alkalien des Anmachewassers wurde nachgewiesen, dass der Alkaligehalt während der Reaktionszeit sich allmählich ändert. Die Versuche wurden wie oben in Jenaer Glasgefäßen ausgeführt, und die Alkalien wurden mikroanalytisch als Chloride gewogen. Fig. 11 und 12 zeigen den Alkaligehalt der Extrakte nach verschiedenen Schüttelzeiten.

Während der ersten zwei Stunden lösen sich die Alkalien ziemlich unbedeutend. Während der dritten Stunde nimmt der Alkaligehalt zu, so dass ein Knie der Kurven hervortritt. Während der nachfolgenden Stunden vermehrt sich der Alkaligehalt, und die Kurven biegen sich allmählich nach der Achse der Schüttelzeit zu.

Wenn man verschiedene Mengen Anmachewasser verwendet und die nachgewiesenen Alkaligehalte unter sich vergleicht, tritt hervor, dass die ausgelösten Alkalimengen nur von der Schüttelzeit und von dem verwendeten Mischungsverhältnis abhängig sind. Selbstverständlich ist die Alkalikonzentration der Extrakte grösser bei geringerer Menge Anmachewasser als bei grösserer Menge.

Diese Verhältnisse der Alkalien können nur so gedeutet werden, dass die Alkalien an eine Klinkerkomponente gebunden sind, die durch eine fortschreitende Hydrolyse zerlegt wird, wodurch die Alkalien in solcher Weise in die Lösung gelangen.

Die Konzentration der Alkalien in den Zementextrakten kann im Vergleich mit der Konzentration von Al_2O_3 und CaO gelegentlich erheblich sein. Das eisenarme Aluminatzement liefert nach 3 Stunden rund 100 mg und 35 mg Alkalien (als Chloride) per 100 cm^3 Lösung, wenn die Wassermengen bzw. 1 : 1,6 und 1 : 5,0 sind. Bei dem eisenarmen Zement erreicht die Konzentration von Al_2O_3 220 mg und von CaO 15 mg per 100 cm^3 Lösung bei der Wassermenge 1 : 1,6 nach dreistündigem Schütteln und bei der Wassermenge 1 : 5,0 nach derselben Schüttelzeit Al_2O_3 125 mg und CaO 45 mg in 100 cm^3 . Nach elfstündigem Schütteln gibt dieses Zement bei der Wassermenge 1 : 5,0 nicht weniger als 85 mg Alkalien; gleichzeitig ist die Konzentration von Al_2O_3 85 mg und von CaO 20 mg in 100 cm^3 . Das eisenreiche Zement liefert 35 mg und 10 mg Alkalien nach dreistündigem Schütteln bei den Wassermengen bzw. 1 : 1,6 und 1 : 5,0; gleichzeitig findet man bzw. Al_2O_3 125 mg und 120 mg, CaO 70 mg und 75 mg in 100 cm^3 . Nach elfstündigem Schütteln bei der

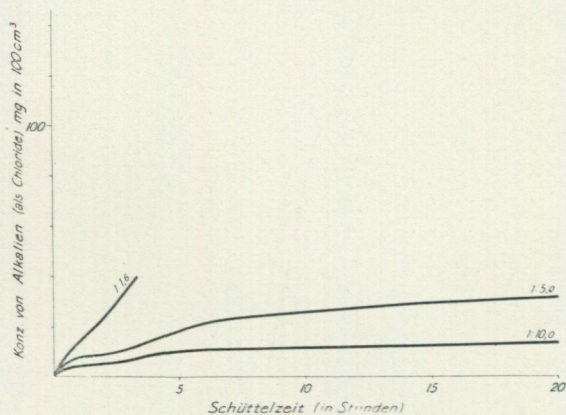


Fig. 12. Eisenreiches Al-Zement: die Veränderung des Alkaligehalts der Lösungen während der Schüttelzeit.

emporgetrieben werden; dies geht hervor, wenn man das eisenarme-alkalireiche und das eisenreiche-alkaliarme Zement vergleicht.

Wenn man kleine Mengen Alkalien dem Anmachewasser schon anfangs zusetzt, so wird das Abbinden des Klinkers verzögert oder beinahe unmöglich gemacht. Die Alkalien lösen eine Menge Al_2O_3 auf und verzögern danach weitere Einwirkung; die Lösungen werden in diesen Fällen beinahe CaO-frei. In welchem Grade der Alkaligehalt des Klinkers die technischen Eigenschaften beeinflusst, kann man daher aus solchen Versuchen nicht entscheiden; der Alkaligehalt muss primär im Klinker vorhanden sein.

Wenn man nur CaO und Al_2O_3 in den Zementextrakten berücksichtigt, entsprechen diese Lösungen denjenigen des instabilen Konzentrationsgebietes. Man muss daher die Extrakte der technischen Zemente als gemischte Kalk- und Alkalialuminate auffassen. In welchem Grade die Al_2O_3 -Konzentration die CaO-Konzentration übertrifft und wie die molare Proportion dieser Stoffe auf das Mischungsverhältnis Zement-Wasser beruht, kann die Verschiedenheit gewisser technischer Eigenschaften verschiedener Zemente einigermassen erklären; der Alkaligehalt des Zements wechselt und damit auch die Eigenschaften.

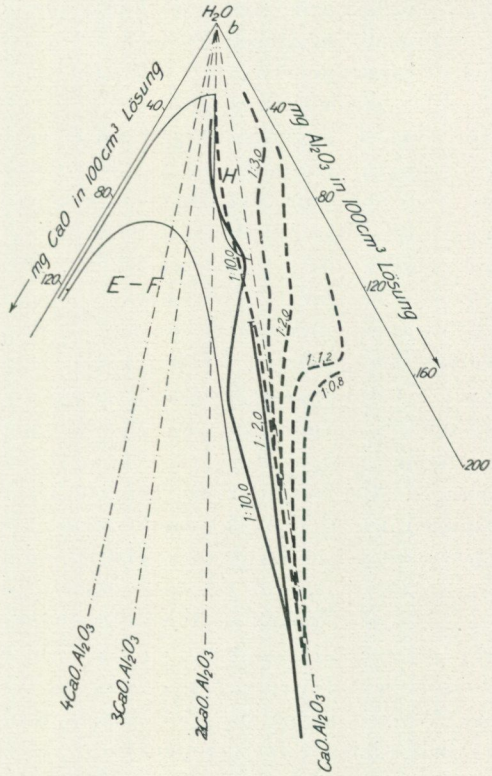


Fig. 14. Dreistoffdiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$. Vollgezogen: die Lösungen des eisenarmen-alkalifreien Al-Zements; gestrichelt: die Lösungen des eisenreichen-alkaliarmen Al-Zements; E-F: das Gebiet koagulierender Lösungen; H: das Gebiet metastabiler Lösungen.

Um die Verschiedenheit der Zementarten und ihre Beziehung auf die Kristallisationsgebiete der Kalkaluminatlösungen etwas schärfer zu beleuchten, wurde eine Nachprüfung von dem Hydratisieren eines ganz alkalifreien Zements ausgeführt. Die Probe wurde im Kurzschlussofen bereitet und das alkalifreie Zement hatte etwa dieselbe Zusammensetzung wie der säurelösliche Teil des eisenarmen Zements; das betreffende Zement enthielt CaO 37,5 Proz., Al_2O_3 51,9 Proz., SiO_2 7,5 Proz., Fe_2O_3 3,1 Proz. Beim Anmachen verlaufen die Konzentrationsveränderungen der Lösungen ganz wie diejenigen der reinen Kalkaluminat. Auch diese Versuche zeigen, dass die Alkalien es sind, die die

Unregelmässigkeit der Konzentrationskurven und den Überschuss an Al_2O_3 beim technischen Klinker verursachen.

Die Hydratationsprodukte, die im Mikroskop entdeckt werden konnten, waren ganz dieselben wie beim Hydratisieren des Monoaluminats. Die Konzentrationskurven für Al_2O_3 und für CaO war jedoch einigermaßen von der Menge des Anmachewassers abhängig, aber die molare Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ war während der ganzen Versuchszeit grösser als eins, und zwar nach 2—3 tägigem Schütteln etwa 1 : 2, also bei keinem Zeitpunkt lag ein Überschuss von Al_2O_3 in den Lösungen vor.

Die Dreieckdiagramme Fig. 13 und 14 beabsichtigen, die Veränderungen der Lösungen klarzumachen. In dem einen Digramm (Fig. 13) ist die Konzentration von CaO und Al_2O_3 des eisenarmen-alkalireichen Zements sowohl als auch diejenige des Monokalziumaluminats eingezeichnet; die Alkalimengen der Lösungen sind nicht berücksichtigt. Die Kurven sind von dem Mischungsverhältnis Zement—Wasser streng abhängig, und sie liegen grösstenteils in dem instabilen Gebiet, wo die molare Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : < 1$ ist. Nur bei den grösseren Verdünnungen ist die monoaluminatische Proportion erreicht. Die Konzentrationsänderungen des Monokalziumaluminats verlaufen grösstenteils parallel mit der Monoaluminatlinie, und zwar ist die molare Proportion $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : > 1$ und nicht von dem Mischungsverhältnis abhängig. Bei ausgedehnter Schüttelzeit nähert sich die Konzentration der Lösungen dem Gebiete der metastabilen Lösungen (Gebiet H, Fig. 9, 10); das Gebiet wird jedoch nicht überschritten, sondern die Konzentration ändert sich derart, dass die Grenze längs der dialuminatischen Seite des Gebietes verfolgt wird. In ganz derselben Weise beleuchtet Fig. 14 die Veränderungen der Lösungen für das eisenreiche-alkaliarme sowie für das ganz alkalifreie Zement. Die Kurven des eisenreichen-alkaliarmen Zements überschreiten bei den grösseren Wassermengen die Monoaluminatlinie gegen die Dialuminatlinie hin, und diese Linien durchschreiten das Gebiet der metastabilen Lösungen (Gebiet H, Fig. 9, 10). Die Lösungen des alkalifreien Zements verändern sich etwa wie diejenigen des Monoaluminats. In einem Falle (1 : 10) näherte sich die Lösung anfangs dem Gebiet F der koagulierenden Lösungen (vgl. Fig. 9, 10); diese Grenze wurde jedoch nicht überschritten, sondern die Konzentration änderte sich gegen das Gebiet H der metastabilen Lösungen hin.

Auch soll darauf hingewiesen werden, dass die Dreieckdiagramme die Zerlegung der Aluminatlösungen klar machen. Wenn die erste und die zweite Reaktionsstufe Gele monoaluminatischer Zusammensetzung hervorrufen, so müssen die Gele der dritten Stufe, die nach Umbiegen der Kurven parallel mit der Al_2O_3 -Seite des Dreiecks entstehen, demgemäss Al-Hydroxyd in Überschuss enthalten.

In derselben Weise wie betreffs des Monoaluminats verhalten sich die Lösungen des 3-Kalzium—5-Aluminats; es ist jedoch beizufügen, dass das dispergierte Al-Hydroxyd bei ihnen schwer zu beseitigen ist, so dass oft die sehr kleinen Konzentrationen bisweilen einen kleinen Überschuss an Al_2O_3 gegenüber CaO aufweisen können. Die allgemeine Reaktion der reinen Ca-Aluminat-

verbindungen mit Wasser soll nach diesen skizzierten Hauptzügen verlaufen, auch wenn die Hydratationsprodukte oder die Reste der Anhydroverbindungen nicht entfernt werden.

Über die Gele der Aluminate.

Die Verbindungen, die die grösste Bedeutung für das abbindende Al-Zement haben, sind die Gele; die kristallinen Aluminate können nur eine sekundäre Rolle spielen. Die grosse Anzahl Komponenten, aus denen Gel sich bilden kann, erschwert jedoch sowohl einen guten Einblick in den Gelbildungsprozess als auch die Beurteilung der Eigenschaften der Gele des technischen Zements. Es müssen vor allem die mineralogische Zusammensetzung und der Gehalt akzessorischer Bestandteile der einzelnen Zementproben beachtet werden. Betreffs der Al-Zemente, deren SiO_2 als Gehlenit gebunden ist (unter den oben verwendeten Zementen ist dies der Fall bei dem eisenarmen Zement), kann man die Aluminate praktisch genommen für die einzigen gelbildenden Komponenten halten. Enthält dagegen der Klinker eine grössere Menge β -Dikalziumsilikat, muss man auch mit SiO_2 als einer gelbildenden Komponente rechnen (dies kommt in untergeordnetem Grade bei dem verwendeten eisenreichen Zement vor). Wenn man die Eisenverbindungen des Klinkers beachtet, kommen auch die Eisenhydroxyde hinzu. Auch wenn man das Gelproblem auf die Aluminate beschränkt, setzt eine gute Kenntnis der sich bildenden Gele ein eingehendes Studium voraus. Vor allem muss eine rationelle Untersuchung der Hydratationsprodukte der rein hergestellten Anhydroverbindungen vorgenommen werden. Es können daher bis auf weiteres nur einige Gesichtspunkte erörtert werden, insofern sie für die allgemeine Deutung der oben skizzierten Hydratationsvorgänge nötig sind.

Die gewöhnlichen Arbeitsmethoden lassen sich nur in beschränktem Grade zur Beurteilung und Identifizierung der Gelkomponenten verwenden. In einer Mischung mehrerer Gele können nur ausnahmsweise die einzelnen Komponenten nachgewiesen werden. Das übliche analytische, mikroskopische Arbeitsverfahren wurde daher mit röntgenspektrographischen Bestimmungen kombiniert.¹ Die photographischen Aufnahmen wurden nach Debye-Scherrer in einer Kamera von 80 mm Durchmesser vorgenommen; die Proben wurden auf einen Kokondraht befestigt. Es wurde mit Eisenstrahlung bei etwa 70 Kilovolt und 7—10 Milliampere gearbeitet. Die Belichtungszeit betrug 7 Stunden. Die Genauigkeit der Messung der Reflexlinien muss infolge der sich nicht ganz scharf absteckenden Linien bis auf 0,2 mm geschätzt werden; die scharf hervortretenden Linien dagegen liessen sich mit 0,1 mm Genauigkeit messen. Bei der Berechnung der $d(hkl)$ -Werte in Å wurde nur die K_α -Strahlung mitgerechnet; aus den stärkeren Linien wurden die zu den K_α -Reflexen gehören-

¹ Die Röntgenphotogramme habe ich in der Mineralogischen Abteilung des Naturhistorischen Reichsmuseums zu Stockholm aufgenommen. Dem Herrn Direktor dieses Instituts, Prof. Dr. G. Aminoff, spreche ich meinen besten Dank für dabei geleistete wertvolle Hilfe und freundliche Unterstützung meiner Arbeit aus.

den K_{β} -Linien berechnet; wenn eine gemessene schwache Linie in dieser Weise fraglich anzusehen war, wurde diese Linie verworfen.

Es wurden vier Gele untersucht, die auf die früher erwähnte Arbeitsweise aus den zwei verwendeten Zementen, aus 3-Kalzium-5-Aluminat und aus Monokalziumaluminat isoliert worden waren. Daneben wurden auch Photogramme des kristallinen Dikalziumaluminats und zwei mit geringer Wassermenge hydratisierten Monokalziumaluminats aufgenommen.

1. Hydratisiertes $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, erhalten durch vierstündiges Schütteln von $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit Wasser (1 : 1,0). Mikroskopische Charakterisierung: Gelkörner ($n = 1,53$), die mit dünnen, schwächer lichtbrechenden Hüllen ($n =$ etwa 1,50) überzogen sind. Nicht hydratisierte Körner der Anhydroverbindung kommen spärlich vor, daneben Dikalziumaluminat in geringer Menge. Analytisch: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,0 : 5,7$. Alter: 1 Tag.

2. Hydratisiertes $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$, wie 1. erhalten. Mikroskopische Charakterisierung: wie 1. Analytisch: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,0 : 4,9$. Alter: 4 Monate.

3. Gel, erhalten durch 24stündiges Schütteln von dem eisenreichen Zement mit Wasser (1 : 3,0). Mikroskopische Charakterisierung: Isotrope, sehr kleine Körner von $n = 1,50$; analytisch: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,17 : 9,2$. Alter: 4 Monate.

4. Gel, erhalten wie 3. von eisenarmen Zement. Mikroskopische Charakterisierung wie 3.; analytisch: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,11 : 10,1$. Alter: 1 Tag.

5. Gel, erhalten durch 24stündiges Schütteln von $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ mit Wasser (1 : 3,0). Mikroskopische Charakterisierung: Sehr kleine isotrope Körner mit sehr spärlich vorkommenden Kristallen von Dialuminat. Analytisch: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,90 : 8,7$. Alter: 1 Tag.

6. Gel, erhalten durch 12stündiges Schütteln von $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ mit Wasser (1 : 2,5). Mikroskopische Charakterisierung: Sehr kleine isotrope Körner und Gelflocken, daneben etwas Dikalziumaluminat; analytisch: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,0 : 5,4$. Alter: 1 Tag.

7. $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische Charakterisierung: Pseudo(?)hexagonale Tafeln; analytisch: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2,03 : 8,11$.

Fig. 15 gibt eine Übersicht der Reflexlinien wieder.

In allem müssen drei mehr oder weniger hervortretende Bildungsstufen der Gele unterschieden werden, wie oben betreffs der Zemente andeutungsweise erwähnt wurde.

Das Hydratisieren des Monoaluminats bewirkt anfangs eine Gelzone um die Körner der Anhydroverbindung; dieses Gel hat eine Lichtbrechung von etwa 1,53. Das Gel ist anscheinend optisch isotrop; wenn es aufbewahrt wird, kann man oft schon nach einem Tage eine ganz schwache, optische Anisotropie beobachten. Photogramme zweier Proben, von denen die eine einen Tag, die zweite 4 Monate alt waren, werden in Fig. 15 als 1 und 2 wiedergegeben. Das Photogramm der erstgenannten Probe enthält mittelstarke Reflexlinien, die nur etwa auf der inneren Hälfte des Films wiedergefunden werden. Die Probe, die 4 Monate alt war, lieferte einen Film, der überall mittelstarke Reflexlinien

enthält. Die Reflexlinien der Anhydroverbindung sind nach Angaben von S. Solacolu¹ weggenommen worden.

Wenn man das Vorkommen und die Stärke der Reflexlinien der beiden Proben untereinander vergleicht, vermerkt man eine auffallende Verschiedenheit der Proben. Zwar ist ein Übereinstimmen einiger Linien zu bemerken, aber das nur einen Tag alte Präparat gibt Linien, die innerhalb des mittleren Teils des Films geringer in Anzahl sind und im äusseren Teil ganz fehlen.

Das zweite Präparat zeigt Linien über den ganzen Film. Dies Gel muss wahrscheinlich als Träger der Alterungserscheinungen des Al-Zements angesehen werden. Man findet ähnliche Gelzonen um die Klinkerkörner des Zements; da das Gemisch der vielen Komponenten des Zements eine eingehende Prüfung der Hydratationsprodukte erschwert, muss man die Ergebnisse betreffs des Monoaluminats als für die Gelbildung des Zements massgebend ansehen. Die eingehende Untersuchung dieser Komponente muss jedoch im Zusammenhang mit anderen Aluminaten behandelt werden. Das Gel

findet man anfangs bei der Hydratation des 3-Kalzium-5-Aluminats nicht als Neubildung; durch etwa tagelanges Schütteln dieses Aluminats mit nicht zu kleinen Wassermengen (1 : 3,0) bilden sich jedoch geringe Mengen dieses Gels.

Die zweite Gelbildungsstufe tritt dadurch hervor, dass das weisse Gel in die Lösung dispergiert wird, so dass dieselbe undurchsichtig weiss erscheint. Anfangs ist das Gel jedoch grösstenteils in die Lösung reichlich dispergiert, nach wochenlangem andauerndem Schütteln sedimentieren die Gelflocken langsam. Wenn eine kräftig zentrifugierte Suspension einige Stunden aufbewahrt wird, koaguliert auch die weisse Lösung, und die Flocken lassen sich nunmehr auf der Wasserstrahlpumpe filtrieren und waschen. Die Analysen des Gels zeigen nach Trocknen mit Azeton und Äther die Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (vgl. Tabelle 6); so auch das Gel, das durch Zentrifugieren wochenlang geschüttelter Mischungen erhalten wurde.

Die Entstehung dieses Gels deutet auf eine chemische Verbindung hin. Eine Möglichkeit liegt jedoch vor, dass es ein Gemisch von Al-Hydroxyd und kryptokristallinem Dialuminat sein könnte. Der Entstehung gemäss ist es

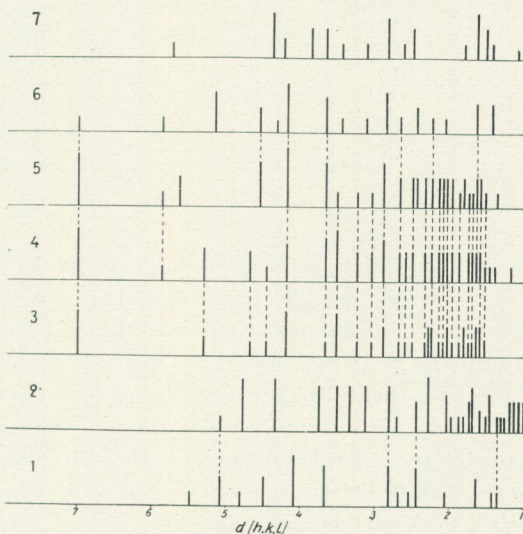


Fig. 15. Diagramm über die $d(h, k, l)$ - Werte der Reflexlinien. Die gemessenen Filmen 1—7 beziehen sich auf die Präparate, die auf S. 50 beschrieben worden sind.

¹ S. Solacolu, Diss. Berlin 1932.

Tabelle 6. Zusammensetzung des in die Lösungen dispergierten Gels.

Nr. des Versuches	Mischung Zement: Wasser	Schüttelzeit	Zusammensetzung des Gels in Prozent			Molare Proportion des Gels		
			Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Al ₂ O ₃ : CaO : H ₂ O		
1	1 : 3,0	12 St.	29,5	17,9	52,6	1 : 1,11 : 10,1	Eisenarmes Zement	
2		24 »	29,0	18,5	52,5	1 : 1,16 : 10,2		
3	1 : 5,0	6 Tage	29,7	18,7	51,6	1 : 1,15 : 9,8		
4	1 : 1,6	12 St.	29,2	20,5	50,3	1 : 1,28 : 9,8		
5	1 : 2,0	24 »	29,0	18,7	52,3	1 : 1,17 : 10,2	Eisenreiches Zement	
6		60 »	28,3	18,4	53,3	1 : 1,18 : 10,7		
7	1 : 5,0	36 »	28,3	19,0	52,7	1 : 1,22 : 10,5		
8		6 Tage	29,1	18,3	52,6	1 : 1,15 : 10,2		
9	1 : 3,0	12 St.	33,1	16,3	50,6	1 : 0,90 : 8,7	3 CaO ₃ 5 Al ₂ O ₃ CaO.	
10	1 : 3,0	24 »	33,9	17,7	48,4	1 : 0,95 : 8,1		
11	1 : 1,0	4 »	30,8	20,9	48,3	1 : 1,23 : 8,9		
12	1 : 2,5	12 »	40,1	22,0	37,9	1 : 1,00 : 5,4	Al ₂ O ₃	

unwahrscheinlich, dass ein kristallines Dialuminat und ein Gel von derselben Zusammensetzung gleichzeitig sich langsam bilden könnten, wie es beim Hydratisieren des Zements geschieht; auch ist der grösste bekannte Wassergehalt des Al-Hydroxyds 4 Mol H₂O, und wenn ein Gemisch der genannten Verbindungen vorliegt, so würde der Wassergehalt des Gemisches wahrscheinlich etwa 6 Mol H₂O sein. Diese Annahmen wurden auch dadurch geprüft, dass das Gel auf seine Löslichkeit untersucht wurde. Das Gel löst sich in reinem Wasser unbedeutend, und zwar in monoaluminatischer Proportion (vgl. Tabelle 7). Wäre das Gel also ein Gemisch von Al-Hydroxyd und Dialuminat gewesen, so müsste die Löslichkeit wenigstens derjenigen des kristallinen Dialuminats entsprechen (Al₂O₃ 24 mg, CaO 27 mg in 100 cm³).¹ Auch findet man beim Vergleich der Reflexlinien der Röntgenphotogramme die wichtigsten Dialuminatlinien unter den Linien des Monoaluminatgels nicht wieder.

Auch muss hervorgehoben werden, dass dieses monoaluminatische Gel besonders aus solchen Lösungen sich bildet, deren Konzentration von Al₂O₃ und CaO demjenigen Gebiete der Kristallisationsdiagramme angehört, wo die molare Proportion Al₂O₃ : CaO einem Überschuss von Al₂O₃ entspricht (Al₂O₃ : CaO = 1 : < 1); in welchem Grade die Entstehung des monoaluminatischen Gels von der Konzentration bedingt ist, kann jedoch nicht angegeben werden; auf die wahrscheinliche Beziehung zwischen dem Gel und der Konzentration kann nur hingewiesen werden.

Tabelle 7. Löslichkeit des Monokalziumaluminatgels.

Nr. des Präparates (vgl. Tab. 6)	Konzentration mg in 100 cm ³		Molare Proportion der Lösung Al ₂ O ₃ : CaO	Alter des Präparates (in Tagen)	
	Al ₂ O ₃	CaO			
1	8,6	5,0	1 : 1,1	1	Eisenarmes Zement
6	10,6	7,2	1 : 1,0	120	Eisenreiches Zement

¹ G. Assarsson, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 200, (1931) 401.

Die dritte Gelbildungsstufe muss als eine Zerlegung der Aluminate in Kalk und Al-Hydroxyd gedacht werden. Der direkte Nachweis des Al-Hydroxyds kann nur in einigen Fällen geleistet werden. Beim Hydratisieren des anhydri-schen Monoaluminats kann gelegentlich Al-Hydroxyd als kleine Kügelchen beobachtet werden; die Analysen des dispergierten Gels zeigen gewöhnlich nur monoaluminatische Zusammensetzung, wenn es in oben erwähnter Weise isoliert worden ist. Das Gel des 3-Kalzium-5-Aluminats dagegen enthält einen geringen Überschuss an Al_2O_3 . Auch beim Zement muss man die teilweise Zerlegung der Aluminatlösungen in kristallines Dialuminat und Al-Hydroxyd annehmen. Vor allem muss die Restlösung, die im Augenblicke des Abbindens einen Überschuss an Al_2O_3 enthält, das Hydroxyd beim Verbrauch der letzten Wassermengen ausscheiden.

Die Röntgenphotogramme machen in gewissem Grade den Nachweis der verschiedenen Verbindungen möglich, auch wenn diese gemischt sind. Die Gele, die aus den Zementen herkommen (3, 4), geben sogar vollständig übereinstimmende Photogramme, trotz der grossen Verschiedenheit im Alter. Es kann daher nicht dieses Gel sein, das die Veränderlichkeit verschiedener technischer und chemischer Eigenschaften verursacht; dies wird auch durch die Löslichkeitsbestimmungen gestützt (Tabelle 7). Das Gel, das aus dem 3-Kalzium-5-Aluminat hergestellt wird (5), weist auch die meisten Reflexlinien des Monoaluminatgels auf; doch ist eine Verschiedenheit in mehreren Einzelheiten gut merkbar. Das Gel des stark hydratisierten Monoaluminats gibt nur einzelne Reflexlinien (6), die mit denen des Monoaluminatgels (3, 4) übereinstimmen; die Linien sind in diesem Film spärlicher vorhanden als in den übrigen drei erwähnten Filmen (3, 4, 5).

Das vorsichtig hydratisierte Anhydromonokalziumaluminat (1, 2) zeigt eine ganz andere Verteilung und Stärke der Reflexlinien als die übrigen Stoffe.

Auch das Dikalziumaluminat ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) weist Reflexlinien auf (7), deren Verteilung und Anzahl verschiedenartig sind im Vergleich zu denen der Gele.

Aus diesen Photogrammen geht also hervor, dass das Gel, welches in den ersten Stufen der Hydratation aus dem anhydri-schen Monokalziumaluminat entsteht, wahrscheinlich grösstenteils von den anderen Gelen verschieden ist. Betreffs der Zusammensetzung dieses Hydratationsproduktes kann man den Bildungsbedingungen gemäss vermuten, dass eine Monoaluminatverbindung vorliegt. Das Monoaluminatgel, das in die Extrakte der Zemente und des 3-5-Aluminats dispergiert ist, besteht grösstenteils aus derselben Substanz; auch kann dieses Gel in gewisser Menge in dem anderen Gel vorkommen, das aus dem Anhydromonoaluminat hergestellt wird. Das kristalline Dikalziumaluminat dagegen kann nicht als solches in röntgenographisch nachweisbaren Mengen in den anderen Substanzen vorhanden sein.

Diese Gele sind von entscheidender Bedeutung für das Zement. In welcher Menge das eine oder das andere Gel beim Anmachen sich bildet, hängt von der angemachten Wassermenge ab. Jedoch muss man annehmen, dass das Gel der ersten Stufe für die Eigenschaften des technisch verwendeten Zements von

einer grösseren Bedeutung sein dürfte als diejenigen der zweiten und dritten Stufen.

Die Hydratation von Portlandzement. Die Mischungen von Portland- und Aluminatzement.

Es ist bekannt, dass eine Mischung von Portland- und Aluminatzement normal ungünstig abbindet¹ obwohl solche Mischungen für gewisse, praktische Zwecke gebraucht werden. Der Hydratationsverlauf und die Hydratationsprodukte des Portlandzements sind mehrmals festgestellt worden.² Das wichtigste Hydratisierungsprodukt ist die Mischung der Gele von Kalksilikathydraten. Diese Verbindungen sind jedoch noch nicht untersucht worden; deshalb ist der Zusammenhang zwischen den Eigenschaften dieser Verbindungen und denjenigen des Portlandzements noch nicht klargelegt. Obwohl die Bedingungen der Bildung von Hydratationskörpern bei grossen und bei kleinen Mengen Anmachewasser von theoretischem Gesichtspunkt aus ziemlich gleichartig sein dürften, wurde der Hydratationsverlauf des Portlandzements in mehreren Beziehungen einer Nachprüfung unterworfen.

Da sowohl das gipshaltige als auch das gipsfreie, mit Al-Zement gemischte Portlandzement bei gewissen Gelegenheiten verwendet wird, soll die Hydratation dieser Zementarten kurz erwähnt werden.

Um die Eigenschaften der Lösungen des Portlandzements zu beleuchten, wurden Versuche mit diesem Zement — wie oben betreffs Aluminatzements — angestellt. Portlandzementproben wurden mit Wasser (1 : 0,4—1 : 1,0) geschüttelt, und die Lösungen und die Bodenkörper wurden untersucht.

Fig. 16 zeigt die Konzentration von CaO, Al₂O₃, SO₃ und Alkalien in den Extrakten eines mit Gips versetzten normalen Portlandzements.

Der Kalkgehalt steigt erheblich während der ersten Reaktionsstunde und erreicht beinahe die zweifache Konzentration des makrokristallinen Kalkhydroxyds. Nach Erreichen dieses Maximums wird die Kalkkonzentration sehr stark vermindert, und bald ist die maximale Löslichkeit des kristallinen Kalkhydroxyds unterschritten; nach etwa 24 Stunden ist die Konzentration von CaO in den Lösungen bedeutend geringer als die Löslichkeit des reinen Kalkhydroxyds. Die Endkonzentration wird immer geringer, je kleinere Wassermengen verwendet werden. Die Konzentration von Al₂O₃ in der Lösung ist immer unbedeutend; sie erreicht ein Maximum von etwa 4 mg Al₂O₃ per 100 cm³ nach 1—2 Stunden, danach wird die Al₂O₃-Konzentration geringer und nach einigen Stunden so unbedeutend, dass man Al₂O₃ überhaupt nicht nachweisen kann. In ganz derselben Weise verhält sich SO₃. Nach dem Maximum der ersten Stunden ist die SO₃-Konzentration bei der sechsten Reaktionsstunde bis auf einen unbedeutenden Rest herabgesetzt.

¹ Vgl. auch H. Kühl u. S. Ideta, Zement 19, (1930) 792. K. Koyanagi, Zement 19 (1930) 866; K. Dorsch, Chemie d. Zemente, Berlin 1932.

² Vgl. H. Kühl und Wang Tao, Zement 21 (1932) 105 und dort zitierte umfangreiche Literatur.

Der SO_3 -Gehalt der Extrakte hängt auch von dem Mischungsverhältnis ab. Bei der Wassermenge 1 : 0,6 ist der maximale SO_3 -Gehalt ungefähr noch einmal so gross wie bei der Wassermenge 1 : 1,0.

Dass die Löslichkeit des Kalkhydroxyds so bedeutend unterschritten wird, erklärt sich einfach dadurch, dass das Zement eine Menge sehr leicht löslicher Alkalien enthält; diese Alkalien lösen sich sehr schnell in dem Anmachewasser.¹

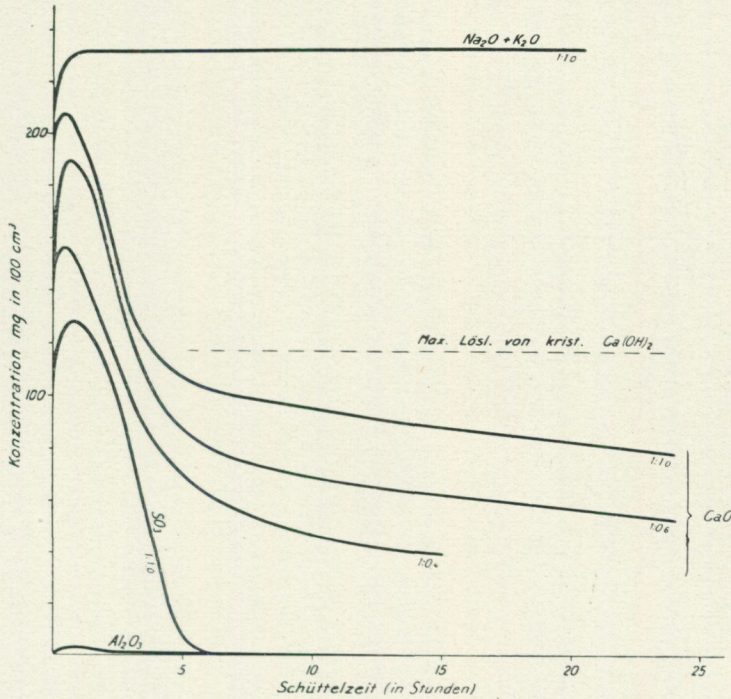


Fig. 16. Normales Portlandzement; die Veränderung der Konzentration während der Schüttelzeit.

Wenn die Menge des Anmachewassers geringer wird, wird die Konzentration der Alkalien grösser, und demnach vermindert sich die Löslichkeit des Kalkhydroxyds. Die Konzentration von Al_2O_3 dagegen ist nicht in merkbarem Grade von mässigen Veränderungen der Menge des Anmachewassers abhängig.

Wenn alles SO_3 als CaSO_4 berechnet wird, werden die Kurven von Fig. 17 erhalten. Der CaO -Überschuss in den Lösungen zeigt zwei Maxima, und das dazwischenliegende Minimum trifft bei dem Maximum des CaSO_4 -Gehalts ein. Aus diesen Kurven geht hervor, dass der CaO -Überschuss besonders bei geringen Mengen Anmachewasser unbedeutend werden kann.

Die Bildung der Hydratationsprodukte wird nicht in merkbarem Grade von dem Kleinerwerden der angemachten Wassermengen beeinflusst. Das wichtigste Hydratationsprodukt sind die Gele der hydrolysierten Kalksilikate.

¹ Vgl. auch P. Hänsel, R. Steiner u. C. L. Wagner, Zement 20, (1931) 1048.

Während der zweiten Reaktionsstunde fängt die Kristallisation des Kalkhydroxyds an. Die zuerst gebildeten Kristalle werden zum grössten Teil von Patentblau gefärbt; daraus geht hervor, dass sie Al-Verbindungen enthalten, was schon früher konstatiert worden ist.¹ Die Kalkhydroxydkristalle wachsen während der fortgesetzten Hydratation und die äusseren Teile, die nach etwa

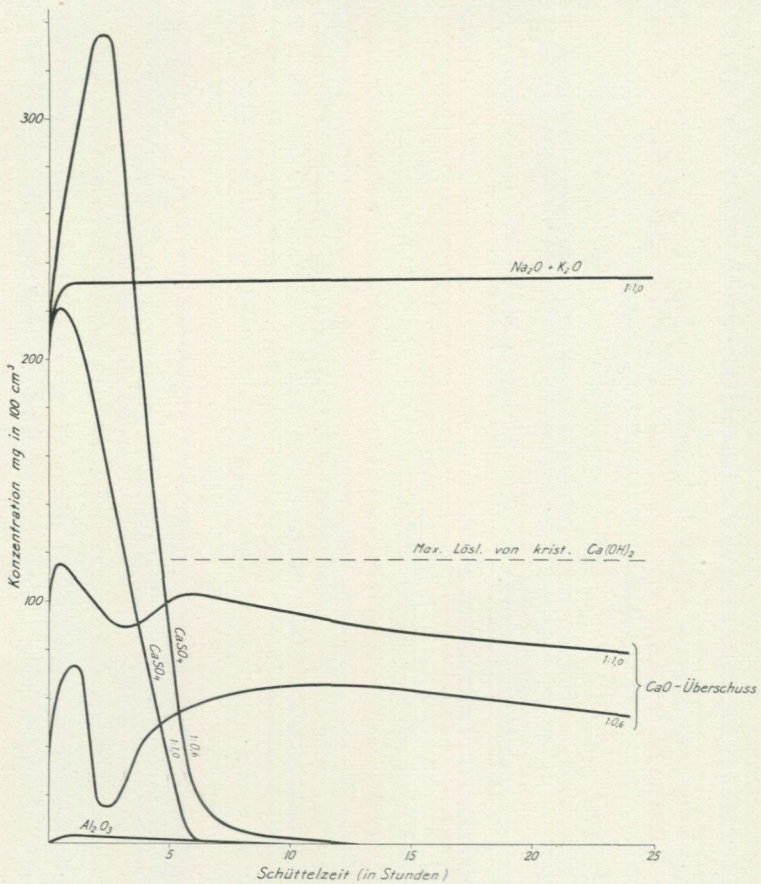


Fig. 17. Normales Portlandzement; die Veränderung der Konzentration während der Schüttelzeit. Der SO_3 -Gehalt ist als CaSO_4 eingezeichnet.

zehn Stunden angelagert werden, werden von Patentblau nicht gefärbt. Neben diesen Verbindungen beobachtet man spärlich Gelklumpen, die von Patentblau stark gefärbt werden. Die Bildung kristalliner Kalziumaluminat fängt nach etwa fünf Stunden an; man beobachtet dünne sechsseitige Tafeln, deren Lichtbrechung ($n_\omega = 1,537$, $n_\varepsilon = 1,520$) zeigt, dass ein Tetrakalziumaluminat

¹ N. Sundius, *Tekn. Medd. fr. Kungl. Vattenf. Ser B, Nr. 16* Stockho'm (1929), G. Assarsson
 u. N. Sundius *Sveriges Geol. Unders. Nr. 357* (1929).
 H. Kühl und W. Tao, *Zement 21* (1932) 105.
 L. Forsén, *Zement 22* (1933).

($4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{ H}_2\text{O}$) vorhanden ist. Von nadelförmigen Sulfataluminaten des Typus Ettringit ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$) wurde bei diesen Versuchen nichts gesehen, trotz sehr genauer Untersuchung der Präparate.

Auch wurden Versuche mit Portlandzementproben, denen Gips nicht zugesetzt war, angestellt. Die Ergebnisse werden durch Fig. 18 klargemacht. Drei Proben Zemente normaler Zusammensetzung wurden verwendet. Infolge der Schwierigkeit, solche Mischungen mit schnellbindenden Eigenschaften handzuhaben, wurde nur das Mischungsverhältnis $1 : 1,0$ geprüft; doch auch in diesen Fällen ist eine genaue Reproduzierbarkeit der Versuche nicht erreichbar.

Die Lösungen zeigen während der zweiten Stunde ein Maximum der CaO-Konzentration. Danach wird die Konzentration rasch geringer, und während der dritten bis etwa in die fünfte Stunde wird ein Minimum erreicht; die CaO-Konzentration wird dann aufs neue etwas grösser und nach einigen Stunden wird eine konstante Konzentration erreicht. Die Verschiedenheit der CaO-Konzentration hängt wahrscheinlich mit den verschiedenen Alkaligehalten der Proben zusammen; aus den Proben 1, 2 und 3 (vgl. Fig. 17) werden in 100 cm^3 bzw. 69 mg K_2O und 82 mg Na_2O , 114 mg K_2O und 89 mg Na_2O , 541 mg K_2O und 139 mg Na_2O bei dem Mischungsverhältnis $1 : 1,0$ während eines 20-stündigen Schüttelns gelöst.

Al_2O_3 konnte in den Lösungen nicht nachgewiesen werden.

Die Hydratationsverbindungen dieser Zementproben stimmen hauptsächlich mit denen der gipshaltigen Zemente überein. Es werden Gele der hydratisierten Kalksilikate gebildet, die jedoch von Patentblau schwach gefärbt werden. Einzelne Gelklumpen werden von Patentblau stark gefärbt; diese müssen als hydratisierte Aluminate angesehen werden. Die nach etwa zwei Stunden zuerst gebildeten Kristalle besitzen eine Lichtbrechung, die derjenigen des Kalkhydroxyds sehr nahe kommt. Es sind schmale, hexagonale Prismen, die von Patentblau sehr stark gefärbt werden. Während der vierten und bis in die sechste Schüttelstunde werden die zuerst gebildeten Prismen in merkbarem Grade aufgelöst und an ihren Oberflächen wird eine merkbare Schicht einer gelhaltigen Substanz beobachtet. In der Richtung der c-Achse wachsen die Kristalle mit ganz klaren Kristallteilen; es zeigte sich, dass sie rein kristallisiertes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ waren.

Es muss hervorgehoben werden, dass dieses Auflösen der Kristalle gleichzeitig mit der CaO-Konzentration eintritt, wenn diese in der vierten bis sechsten

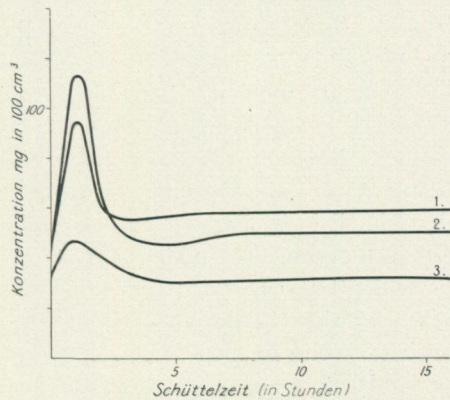


Fig. 18. Technisches, gipsfreies Portlandzement. Die Veränderung der Konzentration während der Schüttelzeit. Die Kurven 1, 2 und 3 bezeichnen Zemente verschiedener Fabrikate.

Stunde ein Minimum erreicht hat; dies hängt davon ab, dass die zuerst gebildeten Kristalle eine gewisse Menge Al_2O_3 enthalten; da diese Kristalle bei der später gebildeten Lösungen dasselbe Gleichgewicht nicht besitzen, werden sie teilweise aufgelöst. Während des fortgesetzten Hydratisierens wachsen die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle; sie werden als grosse, von dünnen Gelschichten gefüllte, hexagonale Platten ausgebildet. Hexagonale Kalkaluminaten konnten nicht beobachtet werden.

Wenn man von dem Gipse absieht, liegt das Gebiet des abbindenden Portlandzements in den Kristallisationsdiagrammen der Kalkaluminatlösungen, wie früher erwähnt wurde, sehr nahe an der Seite der Al_2O_3 -freien Lösungen (Gebiet A, Fig. 9, 10). Wenn die Lösungen kristallisieren, bilden sich daher nur unbedeutende Mengen kristalliner Aluminate. Mischt man dagegen Portlandzement in kleine Mengen Aluminatzement, so sollte die Konzentration der Lösungen innerhalb des Gebietes E liegen, wenn man sich den idealen Fall vorstellt, dass die Lösungen ganz homogen seien. Solche Lösungen sollten sehr schnell koagulierende und kristallisierende Extrakte sein, und Konzentrationsänderungen müssten sich derart vollziehen, dass eine sehr geringe Konzentration von Al_2O_3 schnell erreicht würde. Indessen muss man sich praktisch diese Reaktion so vorstellen, dass sie sich um die einzelnen Körner abspielt. Wenn man in derselben Weise Aluminatzement mit kleinen Mengen Portlandzement vermischt und mit Wasser anmacht, liegt eine Neigung der Lösungen dazu vor, einer dem Gebiete F entsprechenden Konzentration zuzustreben, und um die Klinkerkörner bilden sich rasch koagulierende und kristallisierende Flüssigkeitsschichten. Dasselbe muss der Fall sein, wenn Aluminatzement und Kalkoxyd gemischt werden. Der Alkaligehalt des Portlandzements, den man kaum in praktisch verwendeten Zementen umgehen kann, muss ebenfalls einen derartigen Einfluss auf die Abbindung der Zementmischung ausüben.

Die Untersuchung, die an gemischten Zementen angestellt wurde, zeigt, dass diese oben erwähnten Verhältnisse eintreten. Da die Mischung Zement-Wasser niemals vollständig gemacht werden kann, sind die Bedingungen der Hydratation der verschiedenen Mischungsverhältnisse schwer zu überblicken. Jedoch zeigen die Untersuchungen der aluminatischen Hydratationsprodukte, dass überwiegend Tetrakalziumaluminat, Dikalziumaluminat und Gel gebildet werden. Nach den Diagrammen dürfte man erwarten können, dass auch reguläres Trikalziumaluminat bisweilen sich bilden müsste. Dieses Aluminat kristallisiert jedoch nur allmählich; wenn kleine Wassermengen bei der Hydratation vorhanden sind, liegt genügende Zeit für die Bildung gut erkennbarer Kristalle des regulären Trialuminats gewöhnlich nicht vor. Aus Mischungen mit grossen Wassermengen kristallisiert das Aluminat dagegen allmählich.

Bei dem Hydratisieren von technisch verwendeten Mischungen der verschiedenen Zementarten muss selbstverständlich eine gewisse Toleranz vorliegen, ehe die schnellbindenden Eigenschaften überwiegen, aber ein Schwellenwert für das Mischungsverhältnis der Zemente sollte, praktisch genommen, vorhanden sein, wenn man die Mischungen verwendet. Wenn diese Grenze über-

schritten wird, verläuft das Abbinden der Mischungen ungünstig und die schnell kristallisierenden-koagulierenden Reaktionen überwiegen.

Zusammenfassung.

Das Abbinden des Aluminatzements wurde durch die Konzentrationsveränderungen des angemachten Wassers und durch eingehende mikroskopische Studien untersucht. Die Einwirkung verschiedener Wassermengen wurde geprüft.

Als Material wurde ein eisenarmes und ein eisenreiches Zement verwendet. Die Ergebnisse wurden auch an rein hergestellten Zementkomponenten geprüft.

Die Veränderungen der Konzentration von Al_2O_3 zeigen, dass der Hydrationsprozess der technischen Zemente von zwei Reaktionen abhängig ist. Die eine, die primäre, beruht auf dem Auflösen der Kalkaluminat- und auf dem nachfolgenden Zerfall durch Kristallisation und Hydrolyse. Die andere gründet sich auf ein langsames Auslösen der im Zement vorkommenden kleinen Mengen Alkalien; diese zweite Reaktion ist in ausgeprägtem Grade von den Wassermengen abhängig; sie tritt bei geringen, praktisch verwendeten Wassermengen stark hervor; bei grossen Wassermengen kann man diese Reaktion von der primären nicht trennen. Die Konzentrationsänderungen von CaO weisen keine Diskontinuität auf, sie hängen nur von den Mengen des angemachten Wassers ab. Bei Vergrösserung der Wassermenge wird die Al_2O_3 -Konzentration geringer, die CaO-Konzentration dagegen grösser. Das molare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ ist etwa eins während der ersten Reaktionsstunden ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1,1$) und nimmt nach dieser Zeit bei nicht zu grossen Wassermengen stetig ab ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : < 1$). Sehr grosse Wassermengen rufen ein stetiges Steigen der molaren Proportion in den Lösungen hervor.

Die Hydratationsprodukte bei den normalen Wassermengen sind ein Gel, das beim Hydratisieren des Anhydromonokalziumaluminat sich bildet, ein monoaluminatisches Gel ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) und Dikalziumaluminat ($2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$). Akzessorisch können auch Pentakalziumaluminat ($5 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$) und Sulfataluminat verschiedenen SO_3 -Gehalts gelegentlich beobachtet werden. Bei grossen Wassermengen kommen auch Al-Hydroxyd, Trikalziumaluminat ($3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5 \text{H}_2\text{O}$ [?]) und zwei hexagonale Aluminat hinzu; die letztgenannten können durch ihre Brechungsexponenten unterschieden werden.

Das Anmachen der rein hergestellten Aluminat des Klinkers gibt Lösungen, deren Konzentrationsänderungen mit der primären Konzentrationskurve der Zemente übereinstimmen. Doch ist das molare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ bei nicht zu grossen Wassermengen sehr nahe eins. Von den neugebildeten Hydratationsprodukten des Zements findet man bei der Hydratation der reinen Klinkerminerale die Hauptkomponenten des hydratisierten Zements wieder.

Ein Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der reinen Kalkaluminat-

lösungen einerseits und diejenigen der Lösungen und Komponenten des Zements andererseits wurde nachgewiesen. Auch die Eigenschaften der Mischungen von Portland- und Aluminatzement wurden beleuchtet, und die Erklärung des Schnellbindens solcher Mischungen durch die Kristallisationsdiagramme der Kalkaluminatlösungen wurde gefunden; beim Anmachen solcher Mischungen bilden sich um die Klinkerkörner schnell kristallisierende und koagulierende Flüssigkeitsschichten, denen ein gewisses Gebiet von den Kristallisationsdiagrammen der Kalkaluminatlösungen entspricht. In diesem Zusammenhang wurde auch das Hydratisieren von Portlandzement kurz behandelt.

Die kleinen Alkalimengen des Klinkers werden von dem angemachten Wasser während der Hydratation nur allmählich gelöst. Bei geringen Wassermengen kann dieser Alkaligehalt während der ersten 3 Stunden so gross werden, dass die Bedeutung hiervon bei der Beurteilung beachtet werden muss, da die Konzentration der Alkalien gelegentlich die Al_2O_3 -Konzentration sogar erreichen kann. Wenn man nur den Gehalt an Al_2O_3 und CaO berücksichtigt, entspricht den Lösungen ein instabiles Gebiet in den Kristallisationsdiagrammen $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$; die Endlösungen müssen beim Anmachen des Zements als gemischte Kalk- und Alkalialuminatlösungen aufgefasst werden.

Die Gele des Zements und der Kalkaluminatgel wurden röntgenographisch untersucht. Es wurden drei Gelbildungsstufen nachgewiesen: die erste Stufe wird von einem Gel vertreten, das besonders beim Hydratisieren des Anhydromonoaluminats während der ersten Stunden beobachtet werden kann; auf der zweiten Stufe entsteht das Monoaluminatgel $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; die dritte Stufe wird durch die Bildung von Al-Hydroxyd gekennzeichnet. Das Gel der ersten Stufe ist für das abgebundene Zement von der grössten Bedeutung; dieses Gel ist sowohl das quantitativ überwiegende Hydratationsprodukt als auch wahrscheinlich Träger der Alterungserscheinungen des Zements.

SVERIGES GEOLOGISKA UNDERSÖKNINGS SENAST UTKOMNA PUBLIKATIONER ÄRO:

Ser. Aa. Geologiska kartblad i skalan 1 : 50 000 med beskrivningar.

	Pris kr.
N:o 121 <i>Skövde</i> av H. MUNTHE, A. H. WESTERGÅRD och G. LUNDQVIST. 2 uppl. 1928	4,00
» 144 <i>Nyed</i> av N. H. MAGNUSSON och G. ASSARSSON 1929	4,00
» 156 <i>Ronehamn</i> av H. MUNTHE, J. E. HEDE och L. VON POST 1925	4,00
» 157 <i>Skrikerum</i> av R. SANDEGREN och N. SUNDIUS 1926	4,00
» 158 <i>Valdemarsvik</i> av R. SANDEGREN och N. SUNDIUS 1928	4,00
» 159 <i>Gusum</i> av B. ASKLUND, G. EKSTRÖM och G. ASSARSSON 1928	4,00
» 160 <i>Klintehamn</i> av H. MUNTHE, J. E. HEDE och G. LUNDQVIST 1927	4,00
» 161 <i>Gotska Sandön</i> av HENR. MUNTHE 1924	2,00
» 162 <i>Karlsborg</i> av A. H. WESTERGÅRD, H. E. JOHANSSON och N. WILLÉN 1926	4,00
» 163 <i>Mariestad</i> av A. H. WESTERGÅRD, A. HÖGBOM och N. WILLÉN 1925	4,00
» 164 <i>Hemse</i> av H. MUNTHE, J. E. HEDE och L. VON POST 1927	4,00
» 165 <i>Filipstad</i> av N. H. MAGNUSSON och E. GRANLUND 1928	4,00
» 166 <i>Lurö</i> av R. SANDEGREN 1927	4,00
» 167 <i>Säffle</i> av N. H. MAGNUSSON och L. VON POST 1929	4,00
» 168 <i>Malingsbo</i> av A. HÖGBOM och G. LUNDQVIST 1930	4,00
» 169 <i>Slite</i> av H. MUNTHE, J. E. HEDE och G. LUNDQVIST 1928	4,00
» 170 <i>Katthammarsvik</i> av H. MUNTHE, J. E. HEDE och G. LUNDQVIST 1929	4,00
» 171 <i>Kappelshamn</i> av H. MUNTHE, J. E. HEDE och G. LUNDQVIST 1933	4,00
» 172 <i>Lugnås</i> av G. LUNDQVIST, A. HÖGBOM och A. H. WESTERGÅRD 1931	4,00
» 173 <i>Göteborg</i> av R. SANDEGREN och H. E. JOHANSSON 1931	4,00
» 175 <i>Nya Kopparberget</i> av N. H. MAGNUSSON och G. LUNDQVIST 1932	4,00

Ser. Ba. Översiktskartor.

N:o 11 Översiktskarta över Södra Sveriges myrmarker (Boggy ground in Southern Sweden). Efter de geologiska kartbladen utg. av S. G. U. 1 : 500 000. 1923. Med beskrivning av L. VON POST 1927	6,00
---	------

Ser. C.

Årsbok 23 (1929).

N:o 356 BESKOW, G., Om jordarternas kapillaritet. En ny metod för bestämning av kapillärkraften (eller kapillära stighöjden). Summary: On the capillarity of soils. A new method for determining the capillary pressure (or the capillary rise). 1930	1,00
» 357 ASSARSSON, G., and SUNDIUS, N., On the constitution of hydrated Portland cement. With one Plate. 1929	0,50
» 358 MUNTHE, H., Några till den fennoskandiska geokronologien knutna frågor. 1929	0,50
» 359 SAHLSTRÖM, K. E., Förteckning över lodade sjöar i Sverige. 2. 1929	0,50
» 360 MAGNUSSON, N. H., Gillbergaskälens byggnad. Med 2 tavlor. Summary: The Gillberga syncline. 1929	2,00
» 361 HEDSTRÖM, H., Fosforitbollar från Visingsöserien? 1930	0,50
» 362 HEDSTRÖM, H., Mobergella versus Discinella; Paterella versus Scapha & Archæophiala. (Some questions on nomenclature.) 1930	0,50
» 363 HÄGG, R., Die Mollusken und Brachiopoden der Schwedischen Kreide. 1. Eriksdal. Mit 5 Tafeln. 1930	2,00

Årsbok 24 (1930).

N:o 364 SAHLSTRÖM, K. E., A seismological map of Northern Europe. With one Plate. 1930	0,50
» 365 NORDQVIST, H. J., Granitindustrien i Förenta staterna. Med 2 tavlor. 1931	5,00
» 366 GEIJER, PER, Berggrunden inom malmtrakten Kiruna—Gällivare—Pajala. Med en karta. Summary: Pre-cambrian geology of the iron-bearing region Kiruna—Gällivare—Pajala. 1931	4,00
» 367 GEIJER, PER, The Iron Ores of the Kiruna type. Geographical distribution, geological characters, and origin. 1931	1,00

Årsbok 25 (1931).

- N:o 368 GRANLUND, E., Kungshamnsmossens utvecklingshistoria jämte pollen-analytiska åldersbestämningar i Uppland. 1931 1,00
- › 369 HÖGBOM, A., Praktiskt-geologiska undersökningar inom Jokkmokks socken sommaren 1930. Med 3 tavlor. Summary: Practical investigations in the parish of Jokkmokk in the summer 1930. 1931 2,00
- › 370 SAHLSTRÖM, K. E., Jordskalv i Sverige 1926—1930. Med en karta. Resümee: Erdbeben in Schweden 1926—1930. 1931. 1,00
- › 371 FLODKVIST, H., Kulturtechnische Grundwasserforschungen. 1931 5,00
- › 372 WESTERGÅRD, A. H., Diplocraterion, Monocraterion and Scolithus from the lower Cambrian of Sweden. With ten Plates. 1931 2,00

Årsbok 26 (1932).

- N:o 373 GRANLUND, ERIK, De svenska högmossarnas geologi. Deras bildningsbetingelser, utvecklingshistoria och utbredning jämte sambandet mellan högmossbildning och försumpning. Resümee: Die Geologie der schwedischen Hochmoore. Ihre Bildungsbedingungen, Entwicklungsgeschichte und Verbreitung, sowie der Zusammenhang von Hochmoorbildung und Versumpfung. 1932. 4,00
- › 374 SUNDIUS, N., Über den sogenannten Eisenanthophyllit der Eulysite. 1932 0,50

Årsbok 27 (1933).

- N:o 376 HADDING, A., Den järnmalmsförande lagererien i sydöstra Skåne. English summary. 1933. 1,00
- › 377 ASKLUND, B., Vemdalskvartsitens ålder. 1933. 1,00
- › 378 THORSLUND, P., Bidrag till kännedomen om kambrium och ceratopyge-regionen inom Storsjöområdet i Jämtland. 1933. 0,50
- › 379 Untersuchungen über Tonerdezement.
1. SUNDIUS, N., Die mineralogische Beschaffenheit der Schmelzzemente von Valle Viken, Schweden, und von Ciment fondu der Soc. An. des Chaux & Ciment de Lafarge et du Teil, Frankreich.
2. ASSARSSON, G., Die Reaktion zwischen Tonerdezement und Wasser. 1933 2,00

Ser. Ca. Avhandlingar och uppsatser i 4:o.

- N:o 13 MAGNUSSON, N. H., Nordmarks malmtrakt. Geologisk beskrivning. Summary: The Iron and Manganese ores of the Nordmark district. 1929 7,00
- › 19 WEDEKIND, R., Die Zoantharia rugosa von Gotland (bes. Nordgotland). Nebst Bemerkungen zur Biostratigraphie des Gotlandium. Mit 30 Tafeln. 1927 8,00
- › 20 GEIJER, PER, Stråssa och Blanka järnmalmsfält. Geologisk beskrivning. Med 5 tavlor. Summary: The Iron Ore Fields of Stråssa and Blanka. 1927 5,00
- › 22 GEIJER, PER, Gällivare malmfält. Geologisk beskrivning. Med 4 tavlor. With a summary: Geology of the Gällivare iron ore field. 1930 10,00
- › 23 MAGNUSSON, N. H., Långbans malmtrakt. Geologisk beskrivning. Med 10 tavlor. Summary: The iron and manganese ores of the Långban district. 1930 8,00

Distribueras genom *Generalstabens Litografiska Anstalt, Stockholm 8.*