

Über die Konstitution der Portlandzementklinker.

Vorläufige Mitteilung.

Von

ERNST JÄNECKE.

Mit 10 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die jüngste Veröffentlichung einer Untersuchung über die Konstitution der Portlandzementklinker von SHEPHERD und RANKIN¹ veranlaßt mich schon jetzt einige Resultate über ähnliche Untersuchungen bekannt zu geben. Die Versuche, die ich schon vor einigen Jahren angefangen hatte, haben endlich zu einem greifbaren Resultate geführt, das in einem wesentlichen Punkte von dem der amerikanischen Forscher abweicht.

Hier sollen nur die Resultate angegeben werden, die vollständig sichergestellt sind. Am wichtigsten ist die Auffindung des Hauptbestandteiles des Zementklinkers, einer ausgesprochen chemischen Verbindung dreier Komponenten. Dieser Bestandteil, der bereits von LE CHATELIER² und TÖRNEBÖHM³ mikroskopisch gefunden wurde, erhielt von letzterem aus Mangel an genauer Kenntnis den Namen Alit, indem die übrigen noch gefundenen Bestandteile Belit, Celit und Felit genannt wurden. Wie sich die Verbindung den Untersuchungen SHEPHERDS und RANKINS angliedern läßt, ist unten ausführlich auseinandergesetzt.

Ich hoffe bald eine vollständigere Untersuchung bekannt geben zu können, falls die mir hierzu zur Verfügung stehenden Mittel ausreichen.

1. Die Zusammensetzung der Portlandzementklinker. Ihre Lage im Tetraeder $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Die wichtigsten Bestandteile im Zementklinker, wenn man auf die einfachsten Verbindungen zurückgeht, sind Calciumoxyd, Kieselsäure und Tonerde, nach diesen Eisenoxyd. Die Untersuchung ist

¹ *Z. anorg. Chem.* 71 (1911), 19—64.

² *Ann. d. M.* 2 (1887), 345; *Bull. de la Soc. d'encour.* 1895, 1898, 1901.

³ Über die Petrgr. d. Portlandzements, Stockholm 1897.

also auf einen bestimmten Teil des Dreistoffsystems $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ oder des Vierstoffsystems $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ auszudehnen. Eine vollständige, das ganze Gebiet dieser Systeme umfassende Untersuchung, dürfte noch eine Arbeit vieler Jahre sein.

Die übrigen Bestandteile des Zementklinkers, die teils von Verunreinigung der Rohstoffe, teils von Zusätzen herrühren, sind wegen ihrer geringen Menge für die Beurteilung der Konstitution des Klinkers von geringerer Bedeutung.

Um zunächst die Lage der Zementklinker im Vierstoffsystem zu finden und damit das Gebiet abzugrenzen, das für die Untersuchung in Frage kommt, sollen die jüngst veröffentlichten Zahlen über den Vereinszement deutscher Portlandzementfabriken benutzt werden.¹ Nach dieser Mitteilung sind die Höchst- und Mindestwerte für 1909 die folgenden:

	In Salzsäure unlöslich	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
Maximum . .	6.58	25.06	9.46	4.85	66.47	3.54	2.97
Minimum . .	0.10	18.20	3.76	0.84	57.61	0.71	0.65

	Sulfid- schwefel	Glüh- verlust	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Sesquioxyde}}$	$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Sesquioxyde}}{\text{CaO}}$
Maximum . .	0.49	6.50	1 : 0.48	1 : 0.66	1 : 2.32
Minimum . .	0.0	0.20	1 : 0.16	1 : 0.25	1 : 1.79

Beschränkt man sich auf die vier Hauptbestandteile, so ist ohne weiteres klar, daß man nicht einfach die angegebenen Prozentzahlen benutzen kann. Nimmt man z. B. den niedrigsten Wert für CaO , so ergibt dieses mit den Höchstwerten von Al_2O_3 , SiO_2 und Fe_2O_3 zusammen noch nicht die Zahl 100. Bei alleiniger Berücksichtigung der vier Verbindungen handelt es sich vielmehr um deren Gewichtsverhältnis und diese Zahlen sind so zu wählen, daß sie zusammen genommen 100 ergaben, also Prozente ausdrücken.

Die Auffindung der Mischungen, die die Portlandzementklinker darstellen, soll graphisch und zwar mit Hilfe eines Tetraeders mit rechtwinkliger Ecke erfolgen. Die Übertragung auf ein reguläres Tetraeder, wie es sonst meist gebräuchlich ist, kann leicht ausgeführt werden. Die rechtwinklige Ecke des Tetraeders enthält die Verbindung CaO und der Gehalt an SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 wird

¹ Mitt. a. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamt, Berlin 29 (1911), 160.

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} \quad \text{und} \quad \text{Fe}_2\text{O}_3.$$

Die Zahlen für $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $\frac{1}{0.48}$ und $\frac{1}{0.16}$, auf Prozente der beiden Bestandteile umgerechnet, sind $\frac{67.6}{32.4}$ und $\frac{86.2}{13.8}$. Das Verhältnis $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ wird für einen bestimmten Wert durch eine senkrechte Ebene, die durch den Anfangspunkt geht, angegeben. In der Fig. 1 erhält man so die Linien FD und FE , zwischen denen auf Grund der vorhandenen Maximal- und Minimalwerte von $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ der Zementklinker liegen muß. Als zweite Bedingung sollen die Werte des sogenannten hydraulischen Moduls $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$ benutzt werden. Ein bestimmter Wert dieses Verhältnisses bedingt im Tetraeder eine Fläche, die der Grundfläche $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ parallel ist. Die Zahlen $\frac{1}{2.32}$ und $\frac{1}{1.79}$ ergeben umgerechnet die Werte $\frac{30.1}{69.9}$ und $\frac{35.8}{64.2}$. Die Ebenen, die diesen Zahlen entsprechen, sind in Fig. 1 durch ihre Spuren GH , JK und GM und JT auf den Begrenzungsebenen dargestellt. Das räumliche Stück zwischen den beiden Ebenen enthält alle Mischungen, die den Bedingungen genügen, zwischen den angegebenen Grenzwerten des hydraulischen Moduls zu liegen. Man erkennt, wie wenig scharf eine Begriffs-erklärung des Portlandzementes ist, die für die Zusammensetzung nur den hydraulischen Modul benutzt. Nur ein sehr kleiner Teil zwischen den eben erwähnten Ebenen stellt wirklich Zement dar.

Als dritte Bedingung für die vollständige Umgrenzung des Gebietes sollen noch die Grenzwerte des Eisengehaltes benutzt werden. Da die Werte gering sind (0.84 bis 4.85%), vergrößern sie sich auch nur wenig, wenn man nur die vier zusammensetzenden Hauptbestandteile $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ berücksichtigt und auf 100% umrechnet. Es sollen daher für Fe_2O_3 die Grenzzahlen 1% und $5\frac{1}{2}\%$ genommen werden. In dem Tetraeder sind Mischungen gleichen Gehaltes an Eisenoxyd durch Ebenen parallel der Grundfläche $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ dargestellt. Als Spuren dieser Ebenen hat man in Fig. 1 daher die Geraden PQ und NO .

Das räumliche Gebiet, in dem Mischungen enthalten sind, die Zemente darstellen können, ist jetzt genau umschrieben und zwar muß man einen Körper konstruieren, der die gezeichneten Begrenzungsflächen berührt, welche den maximalen oder minimalen Grenzwerten für Zement entsprechen.

Dieses ist geschehen in Fig. 2. Mit Hilfe der darstellenden Geometrie ist die Konstruktion leicht auszuführen.¹ Es wurde zu-

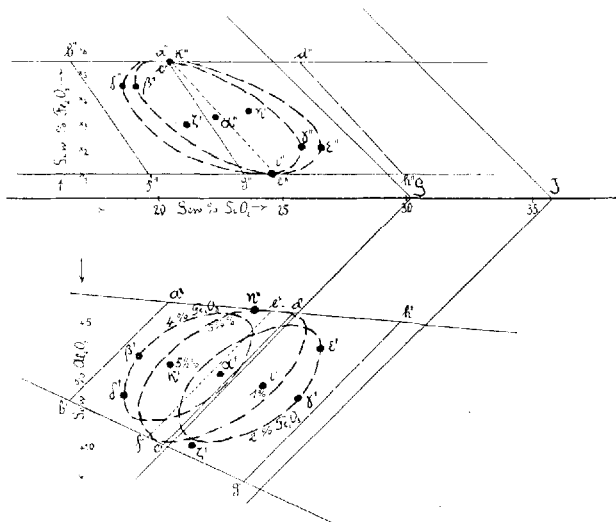


Fig. 2.

nächst der Durchschnitt, der einem Gehalt von $3\frac{1}{4}\%$ Fe_2O_3 entspricht, in dem unteren Teil der Figur aufgesucht und eine ellipsenartige Kurve konstruiert, welche die Seiten berührte. Diese Kurve ist die größere der drei Ovale im unteren Teile der Figur. So dann wurde der Durchschnitt gesucht, der in der unteren Projektion die Gerade $a'F$ ergibt, wenn a der Mittelpunkt des Körpers ist. In der seitlichen Projektion kann man dann den ellipsenartigen Körper $i''\gamma''\alpha''\beta''$ konstruieren. Unter Benutzung dieser ellipsenartigen Figur lassen sich dann andere Projektionen im unteren Teil von Fig. 2 finden. Zwei dieser sind ihrer ungefähren Form nach dargestellt. Sie entsprechen einem Gehalt an Fe_2O_3 von 2 und

¹ Die Konstruktion ergibt einen Körper mit den Ecken $abcdefgh$ und den entsprechenden Projektionen auf den beiden Ebenen ($a' b' c' d' e' f' g' h'$ und $a'' b'' c'' d'' e'' f'' g'' h''$). In diesen ist ein runder Körper hineinzulegen, der die Seitenflächen berührt.

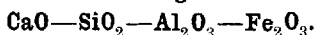
4%. Zu dieser unteren Figur gehört dann noch als seitliche Projektion eine ellipsenartige Figur, welche von der Seite gesehen der Umrandung des Körpers entspricht.

Diese Figuren, die also Projektionen auf die Grundfläche und Seitenfläche sind, sind dann in die Fig. 1 übertragen und es ist höchst bemerkenswert, wie klein das Gebiet in den Vierstoffmischungen ist, das Portlandzemente umfaßt. Die Konstruktion geht zwar nur auf die Zahlen für 1909 zurück, doch dürften die angenommenen Grenzzahlen wohl wenig von anderen abweichen.

Aus den Figuren lassen sich dann gewisse Werte ableiten, die den Höchst- und Mindestwerten der vier Bestandteile CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — Fe_2O_3 entsprechen und mit dem Mittelwerte zusammen folgende sind:

		Bezeichg.	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
1.	Mittelwert . . .	α	67.3	7.15	22.3	3.25
2.	CaO-Höchstwert .	β	70.0	6.4	19.1	4.5
3.	CaO-Mindestwert .	γ	64.2	8.0	25.8	2.0
4.	SiO_2 -Mindestwert .	δ	68.9	8.0	18.6	4.5
5.	SiO_2 -Höchstwert .	ϵ	65.4	6.0	26.6	2.0
6.	Al_2O_3 -Mindestwert .	η	68.5	4.5	23.5	3.5
7.	Al_2O_3 -Höchstwert .	ζ	66.0	10.0	21.0	3.0
8.	Fe_2O_3 -Mindestwert	ν	67.3	7.6	24.1	1.0
9.	Fe_2O_3 -Höchstwert .	κ	67.4	6.7	20.4	5.5

Binäre und ternäre Verbindungen in dem Vierstoffsysteme



Die vorhergehende Betrachtung war nötig um das Gebiet festzulegen, welches bei der Untersuchung von Portlandzement in Frage kommt. Bei der Beschränkung auf dieses Gebiet scheiden naturgemäß die meisten Verbindungen aus, die es in dem Vierstoffsysteme gibt. Es soll daher auf diese Verbindungen hier auch nur kurz eingegangen werden.

Die Anwesenheit verschiedener Verbindungen im Zementklinker ist aber vollständig sicher, deshalb soll auch auf die Annahme, daß der Zementklinker im wesentlichen eine isomorphe Mischung von CaO — SiO_2 — Al_2O_3 sei, wie sie z. B. ROHLAND¹ vertritt, hier nicht

¹ ROHLAND bezeichnet neuerdings den Zement als eine Adsorptionsverbindung des CaO. Was man sich dabei denken soll, ist mir nicht klar geworden.

weiter eingegangen werden. Diese Annahme ist schon deshalb falsch, weil die Zweistoffsysteme keine isomorphen Mischungen sind, sondern eine Reihe scharf definierter Verbindungen bilden. Das gleiche muß daher auch in den Dreistoffsystemen der Fall sein.¹

Die Fig. 1 zeigt deutlich, daß von den Zweistoffsystemen für die Beurteilung des Klinkers das System CaO—SiO_2 am wichtigsten

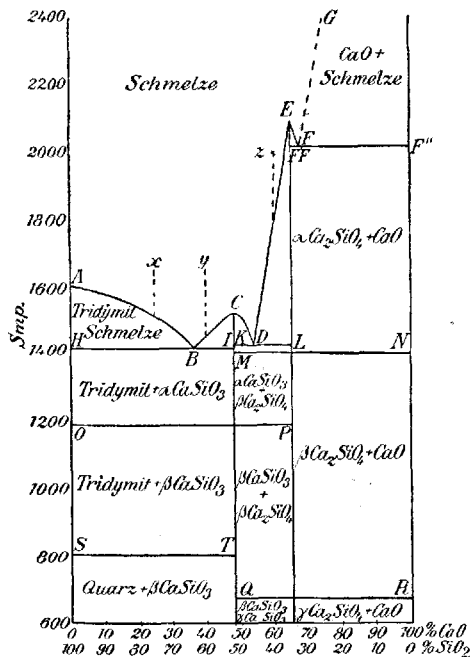


Fig. 3.

Das System CaO—SiO_2 .

ist und daß die bei diesem vorkommenden kalkreichen Verbindungen auch im Klinker enthalten sein können. In Fig. 3 ist daher dieses System gezeichnet, wie es die Untersuchungen von DAY, SHEPHERD und WRIGHT ergeben haben.² Die Figur enthält die beiden Verbindungen CaO.SiO_2 und 2CaO.SiO_2 , beide in mehreren Modifikationen. Das Tricalciumsilikat 3CaO.SiO_2 und der Äkermanit (4CaO.3SiO_2 oder 3CaO.2SiO_2) finden sich in dem Zustandsdiagramme nicht. Neuerdings werden sie aber von SHEPHERD und RANKIN auch als feste Phasen im binären Systeme angenommen, obwohl sie in dem reinen binären Systeme „nie-

mals eine Andeutung“ dieser Bestandteile gefunden haben. Erst bei Zusatz eines dritten Stoffes erhielt man diese Verbindung, und zwar sehr leicht. Ich halte sie daher für ternäre Verbindungen, indem das vermeintliche Tricalciumsilikat noch Tonerde und der Äkermanit

¹ Von der wunderhübschen Konstitutionsformeln des Herrn Dr. ASCH, Die Silikate, Verlag v. Julius Springer 1911), gilt dasselbe. Die Auffassung des Zementes als einheitliche Verbindung bei der großen Verschiedenheit seiner Zusammensetzung zeigt von gänzlicher Unkenntnis der Phasenlehre.

² Am. Journ. Sc. [4] 22 (1906), 265. — TSCHERMAK'S Min. u. Petr. Mitt. 26 (1907), 265.

vielleicht noch Magnesiumoxyd¹ enthält. Das Vorhandensein einer wirklich binären Verbindung, die aber erst im ternären Systeme nachgewiesen werden kann, ist doch zu unwahrscheinlich, um so mehr als sie auch niemals im reinen Zustande hergestellt werden konnte. Das vermeintliche Tricalciumsilikat ist vermutlich die von mir gefundene und weiter unten beschriebene ternäre Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

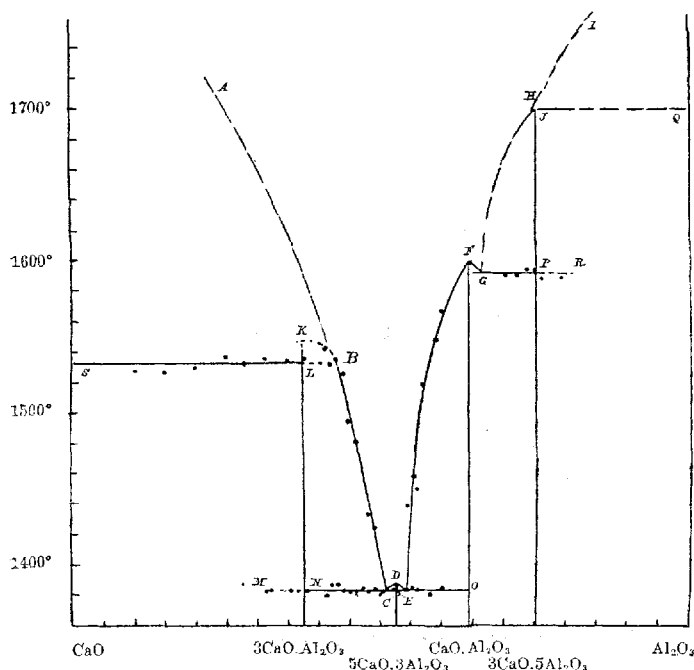


Fig. 4.

In dem Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ hat man nur eine Verbindung synthetisch dargestellt, die in mehreren Formen auftritt, während zwischen CaO und Al_2O_3 verschiedene Verbindungen nachgewiesen wurden: $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{CaO}.5\text{Al}_2\text{O}_3$. Außerdem soll auch noch, wie Fig. 4 zeigt, $5\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3$ eine Verbindung sein. Das geringe Maximum des Schmelzpunktes in grosser Nähe zweier Eutektika ist aber zu ungenau um beweisend zu wirken.

An ternären Verbindungen im Systeme $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sind

¹ SHEPHERD und RANKIN, *Am. Journ. Sc.* 28 (1909).

² Akamanit enthält nach den Analysen (HINTZE, Mineralogie, II. Bd., 1893, S. 1589) 9–11.87 % MgO.

verschiedene in der Natur gefunden worden: der Meionit, $4\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, Sarkolith, $7\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, Gehlenit, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Anorthit, $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Grossular, $3\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Von diesen hat man aber einige synthetisch nicht herstellen können. Auch mir gelang es z. B. nicht, eine Verbindung, die nach der üblichen Formel des Gehlenits zusammengemischt war, nach dem Schmelzen als Verbindung festzustellen. In welcher Art sich diese Verbindungen in das Zustandsdiagramm einfügen, ob ihre Formeln

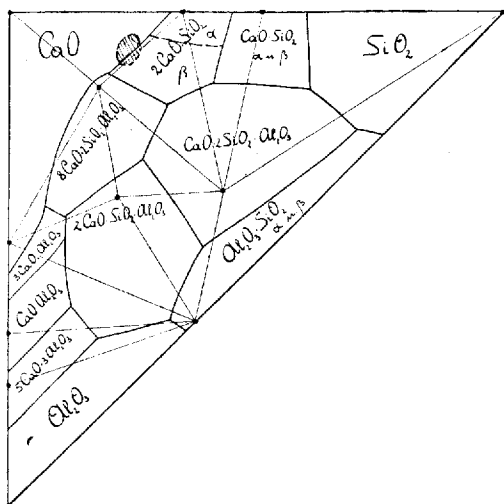


Fig. 5.

Zustandsfehler im Dreieck $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ (schematisch).

überhaupt richtig sind und welche Rolle bei ihrer Bildung möglicherweise der Druck spielt) z. B. beim Grossular) ist daher noch ganz unbestimmt.

Synthetisch hergestellt ist von den natürlichen tertiären $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ -Verbindungen bisher lediglich der Apathit, $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Außerdem hat BOUDOUARD¹ eine Verbindung $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ hergestellt. Zu dieser gesellt sich als dritte die von mir gefundene Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Die Lage der angegebenen binären und ternären Verbindungen im Dreieck $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ zeigt Fig. 5, auf die weiter unten noch näher eingegangen werden soll.

¹ BOUDOUARD, Rev. d. Métall 1905, p. 462.

Nimmt man zu den vorhergehenden noch Fe_2O_3 hinzu, so wären noch die binären Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ und die ternären Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO—SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ zu betrachten. Man sieht aus der Fig. 1, daß für die Konstitution des Klinkers nur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ und von

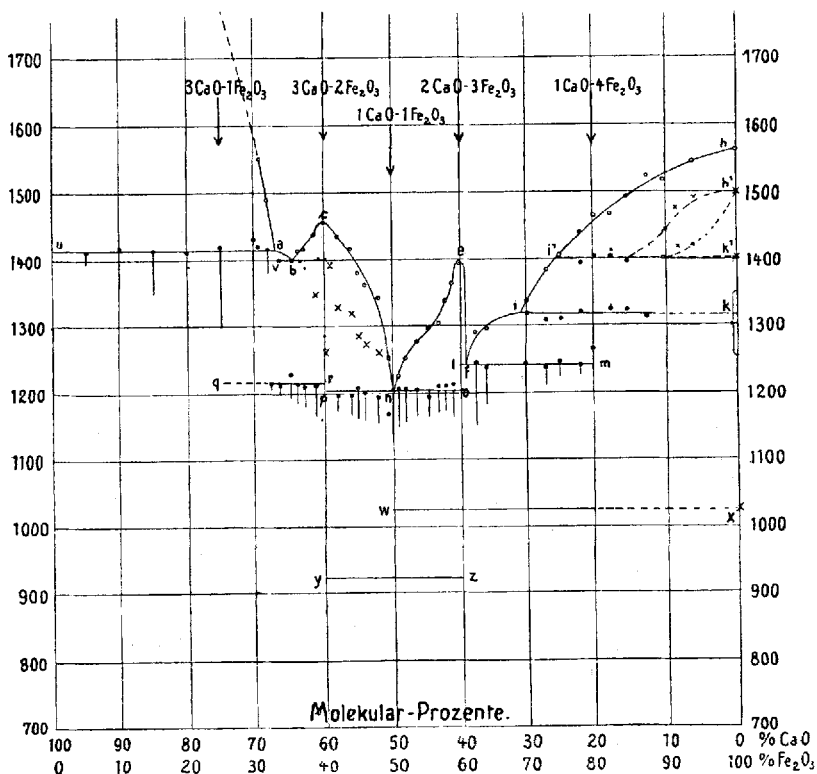


Fig. 6.

Das System $\text{CaO—Fe}_2\text{O}_3$.

den ternären nur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO—SiO}_2$ Interesse hat. Es sollen daher auch diese nur kurz erwähnt werden. Das System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ ist in Fig. 6 nach den Untersuchungen von HILPERT und KOHLMAYER¹ dargestellt. Dasselbe zeigt noch manche Ungenauigkeiten. Ob wirklich alle angegebenen Verbindungen als solche bestehen, scheint fraglich. Für den Klinker käme nur die kalkreichste Verbindung, also $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in Frage.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 4581.

Was sodann das ternäre System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO—SiO}_2$ angeht, so ließe sich vermuten, daß es dem Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—SiO}_2$ ähnlich wäre. Man kennt auch Verbindungen, die den Tonerdeverbindungen vollständig analog sind, so z. B. der Kalkeisengranat dem Grossular, jedoch hat man im ganzen für Fe_2O_3 viel weniger Verbindungen als für Al_2O_3 .

Für den Klinker hätte eine Verbindung besonderes Interesse, die der Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ entspräche. Eine Mischung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ zeigte aber nach dem Schmelzen im Dünnschliffe sehr deutlich zwei Gefügetrockenteile, einen rötlichen und einen farblosen. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung besteht demnach nicht. Das Eisen im Klinker ist daher wahrscheinlich nur an Kalk gebunden und bildet die Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

In Fig. 5 ist nur noch schematisch angegeben, wie sich die Zustandsfelder im System $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ aneinanderlagern könnten. Zunächst sind die benachbarten Punkte, die Verbindungen darstellen, zu Dreiecken verbunden. Einige Verbindungslinien sind möglicherweise auch in anderer Art zu ziehen.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß im System $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ Mischkristalle gar nicht auftreten. Dann besteht jede Mischung nach dem Erstarren aus den drei Bestandteilen, die durch die Eckpunkte eines Dreiecks angegeben werden, innerhalb dessen die untersuchte Mischung ihrer Zusammensetzung nach liegt. Bei Punkten auf den Grenzlinien hat man natürlich nur zwei Bestandteile. Die Mischungsart in den erstarrten Schmelzen ist natürlich noch von den verschiedenen in Frage kommenden binären und ternären eutektischen Mischungen abhängig. Die ersten Ausscheidungen beim Erstarren sind durch die unregelmäßig gezeichneten Felder angegeben, die der Phasenlehre entsprechend höchstens zu dreien in einer Ecke zusammenstoßen. Die Gebiete sind nur schematisch gezeichnet und entsprechen nicht etwa bestimmten Versuchen.

Die Verbindungen im Portlandzementklinker, außer dem Alit.

Von den Verbindungen, die im Klinker vorkommen, wurde schon $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ als diejenige erwähnt, die das gesamte Eisenoxyd enthält. Eine ternäre Verbindung aus $\text{CaO—SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ kommt nicht in Frage, weil dieselbe zu wenig CaO enthalten würde, aus gleichem Grunde erscheint auch eine ternäre Verbindung im System $\text{CaO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, z. B. die von LE CHATELIER angenommene Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ausgeschlossen. Um nun

die Verbindungen festzustellen, die aufer der eisenhaltigen in Frage kommen, darf man nicht einfach das Gebiet berücksichtigen, welches die Projektion des als Klinkergebiet nachgewiesenen räumlichen Körpers ergibt. Dieses liegt, wie Fig. 1 zeigt, vollständig in dem Dreieck $\text{CaO}—2\text{CaO}.\text{SiO}_2—8\text{CaO}.2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$. Man muß vielmehr das räumliche Gebiet des Klinkers von dem Punkte aus, der der Verbindung $3\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ entspricht, auf die Grundebene projizieren. Dieses ist geschehen in der Fig. 1a, wobei die schraffierte Fläche gewissermaßen den Schatten des Körpers von einem leuchtenden Punkte in *C* auf die Grundfläche darstellt. Man sieht sehr deutlich, daß das Gebiet die Gerade *AB* eben überschreitet, daß also bei kalkarmen Klinkern nicht die drei Verbindungen *A*, *B* und *F*, sondern aufer *A* und *B* eine dritte kalkärmere in Frage kommt. Die Forderung eines Mindestwertes des hydraulischen Moduls, d. i. eines Mindestwertes an Kalk im Verhältnis zu den drei anderen Grundbestandteilen ist also ziemlich identisch, damit nicht über die Linie *AB* aus dem Gebiet *AFB* hinüberzugehen.

Das schraffierte Stück ist auch in die Fig. 5 eingezeichnet. Wie wenig das Gebiet auferhalb des Dreiecks *FAB* liegt, zeigen folgende Zahlen. Wählt man eine Mischung von 49.0% der Verbindung $8\text{CaO}.2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$, von 47.5% der Verbindung $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ und von 3.5% der Verbindung $3\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$, also eine Mischung die gerade die Verbindung CaO nicht mehr enthält, so erhält man für die vier Grundbestandteile die Werte CaO : 65.20%; SiO_2 : 25.35%; Al_2O_3 : 7.45% und Fe_2O_3 : 2.00%. Schreibt man hierneben die Werte der Mischung mit niedrigstem Kalkgehalt CaO : 64.2%; SiO_2 : 25.8%; Al_2O_3 : 8.0%, und Fe_2O_3 : 2.0%, so sieht man deutlich, daß die Abweichungen gering sind, daß also die letzte Mischung nur ganz wenig auferhalb des Dreiecks *FAB* liegt.

Man erkennt also deutlich, daß aufer der Verbindung $8\text{CaO}.2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ noch $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ und CaO in Klinker enthalten sein können. Die Verbindung CaO ist der geringste Bestandteil und kann auch fehlen. In seltenen Fällen tritt bei sehr kalkarmen Verbindungen an die Stelle von CaO eine kalkärmere ternäre Verbindung, vielleicht $\text{CaO}.2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$, falls nicht noch andere Verbindungen mit höherem Kalkgehalt (Gehlenit) vorhanden sind.

Die folgende Tabelle zeigt in welchem Gewichtsverhältnis die vier Bestandteile in den Grenzmischungen $\alpha—x$ enthalten sind:

	8 CaO. 2 SiO ₂ . Al ₂ O ₃	2 CaO. SiO ₂	3 CaO. Al ₂ O ₃	CaO	CaO. 2 SiO ₂ . Al ₂ O ₃
α (Durchschnittsmischung)	47.15	39.7	5.75	7.4	—
β (CaO — Maximum) . .	42.2	33.1	8.0	16.7	—
γ (CaO — Minimum) . .	43.4	49.3	3.5	—	3.8
δ (SiO ₂ — „) . .	52.6	26.4	7.9	13.1	—
ϵ (SiO ₂ — Maximum) . .	39.5	55.8	3.5	1.2	—
η (H ₂ O ₃ — Minimum) . .	29.6	52.1	5.9	12.4	—
χ (H ₂ O ₃ — Maximum) . .	65.8	26.4	5.3	2.5	—
ι (Fe ₂ O ₃ — Minimum) . .	49.9	43.6	1.8	4.7	—
κ (Fe ₂ O ₃ — Maximum) . .	44.1	35.8	4.1	10.5	—

Man erkennt, daß der Hauptbestandteil die Verbindung 8CaO.2SiO₂.Al₂O₃ ist. In den meisten der angegebenen Mischungen, ist sie der Hauptbestandteil. Nach dieser ist 2CaO.SiO₂ ein Bestandteil von fast gleicher Wichtigkeit.

Von den verschiedenen Formen der Verbindung 2CaO.SiO₂ kommt die aus dem Schmelzfluß entstehende α -Form im Klinker vermutlich nicht vor, da sie nur bei höherer Temperatur beständig ist. Der Schmelzpunkt des Klinkers dürfte diese Umwandlungstemperatur nicht erreichen, so daß die für den Zement wichtigen Formen von 2CaO.SiO₂ die β - und vielleicht die γ -Form sind. Der Gehalt an CaO ist in den kalkreichsten Klinkern ziemlich hoch 16.7%, kann aber in den kalkarmen vollständig verschwinden. Die Verbindung 3CaO.Fe₂O₃ tritt naturgemäß besonders in eisenreichen Klinkern auf und kann einen Gehalt bis zu fast 10% ausmachen.

Nach der bisher herrschenden Ansicht ist CaO in freiem Zustande nicht im Klinker enthalten. Diese Ansicht stützt sich im wesentlichen darauf, daß nach den Eigenschaften des Zementes die Anwesenheit des gewöhnlichen gebrannten Kalkes im Klinker nicht möglich wäre. Doch ist hierzu zu bemerken, daß der hoch erhitzte oder gar aus dem Schmelzfluß entstehende Kalk sich wesentlich anders als der gewöhnliche gebrannte Kalk verhält. Er verbindet sich nur langsam mit Wasser. Die Anwesenheit von freiem Kalk im Klinker ist daher durchaus möglich.

Der Alit, 8CaO.2SiO₂.Al₂O₃.

Die wichtigste Verbindung im Zementklinker ist die Verbindung 8CaO.2SiO₂.Al₂O₃. Es soll daher hier gezeigt werden, wie dieselbe

als solche bewiesen wurde, und welche Eigenschaften dieselbe besitzt. Im einzelnen sind die Versuche noch zu ergänzen.

Nach den bisherigen Untersuchungen von BOUDOUARD,¹ RIEKE,² SHEPHERD und RANKINE³ ist $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ keine Verbindung. Den beiden ersten Forschern mußten diese Verbindungen entgehen, da ihre Versuche zu ungenau waren. SHEPHERD und RANKIN hätten sie wohl finden können, doch haben sie trotz der vielen Mischungen, die sie untersuchten, die vorliegenden allem Anschein nach zufällig nicht hergestellt. Nach ihren übrigen Untersuchungen soll $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ eine Mischung von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ sein und zwar wäre sie zufällig gerade eine solche nach den Molekulargewichten dieser Körper. Ihre Entstehung aus dem Schmelzfluß wäre dabei besonders interessant, indem keine dieser Verbindungen die erste Ausscheidung darstellte. Es bildete sich vielmehr zuerst CaO , der sich dann beim Erkalten weiter mit der Schmelze umsetzte, so daß nach vollständigem Erstarren im Gleichgewichtszustand obige drei Verbindungen vorhanden wären. Würde aber der Gleichgewichtszustand nicht vollständig erreicht, so träte zu den drei Verbindungen noch CaO als vierte hinzu.

Man hätte dann für $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ein Gemisch von vier Verbindungen. Dem widerspricht vollständig das Resultat meiner Versuche.

Der Beweis von $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ als Verbindung wurde thermisch und optisch geführt.

Für die thermische Untersuchung wurde eine sehr genaue Abkühlungskurve aufgenommen. Wie bekannt und zuerst an dem System $\text{HCl} - \text{FeCl}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ untersucht, lassen sich in ternären Systemen ohne Mischkristalle chemische Verbindungen von zwei verschiedenen Arten unterscheiden. Die erste Art Verbindung schmilzt kongruent, bei ihr ist ein Gleichgewicht zwischen der festen Verbindung und einer Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung möglich. Die zweite Art schmilzt inkongruent, ein Gleichgewicht zwischen Verbindung und Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung ist nicht möglich. Der Schmelzpunkt einer kongruent schmelzenden Verbindung ist ein Maximum im Schmelzpunktsdiagramm, der einer inkongruent schmelzenden Verbindung nicht. Wegen der Nähe der hoch-

¹ Rev. d. Métall 1905, p. 462; Journ. of the Iron and Steel Ind. 1905 I, p. 370.

² Stahl u. Eisen 28 (1908 I), 17.

³ l. c.

schmelzenden Verbindungen CaO und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, wäre ein inkongruenter Schmelzpunkt von $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ nicht unmöglich gewesen. Der Nachweis einer bestimmten Verbindung hätte sich damit sehr erschwert. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Verbindung einen kongruenten Schmelzpunkt hatte. Derselbe liegt bei 1382° und ist höher als der benachbarter Mischungen, deren Schmelzpunkte hier nicht angegeben sind. Die aufgenommene Abkühlungskurven sind unten angegeben. Der Schmelzpunkt ist von einer für Silikate ungewöhnlichen Schärfe.

Der Versuch wurde folgendermaßen angestellt. In einem kleinen Iridiumtiegel, der so konstruiert war, daß der Boden entfernt und die Seitenfläche auseinandergebogen werden konnte, wurde zunächst mit dem Wasserstoff-Sauerstoffgebläse eine Mischung der Zusammensetzung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ aus chemisch reinen Substanzen (Kahlbaum) niedergeschmolzen. Alsdann wurde der Tiegel auseinandergenommen und die Schmelze fein gepulvert. Dieses Pulver wurde alsdann von neuem im Iridiumtiegel geschmolzen, nachdem ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodiumdraht in den Tiegel eingeführt war. Zum Schmelzen wurde ein besonders konstruierter elektrischer Ofen mit gepulverter Retortenkohle als Widerstand benutzt. Der Iridiumtiegel steckte in einem zylinderförmigen Magnesittiegel von 7 cm Höhe und 4 cm Weite und dieser in einem zweiten Magnesittiegel von 6 cm Durchmesser, dessen Boden entfernt war. Der größere Tiegel war von der gepulverten und gesiebten Retortenkohle direkt umgeben. Nach oben war der innere Tiegel mittels eines senkrecht durchschnittenen Deckels aus schwerschmelzbarer Masse verschlossen. Durch diesen Deckel gingen die mit Quarzröhrchen geschützten Drähte des Thermoelementes. Im Tiegel war das Thermoelement natürlich nicht weiter geschützt, sondern es befand sich die Lötstelle direkt in der schmelzenden Masse. Der elektrische Ofen, der zum Schmelzen benutzt wurde, ist bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben¹ von 30—40 Volt. Es war leicht mit Wechselstrom und Stromstärken zwischen 50 und 100 Amp. die gewünschte Schmelztemperatur zu erhalten. Die Substanz wurde durch Erhitzen auf etwa 1650° bis 1700° geschmolzen und der Temperaturabfall mittels eines Millivoltmeters (Siemens & Halske) und eines Chronographen sehr genau beobachtet. Die zweite Lötstelle wurde durch siedendes Wasser auf 100° erwärmt. Es war zu diesem

¹ Metallurgie 1911, S. 604.

Zwecke ein Glasgefäß hergestellt, welches erlaubte die Drahtenden von aussen in mehr geschlossene Glasröhren einzuführen, deren Enden sich in dem siedenden Wasser befanden. Wenn man nicht stets Eis zur Verfügung hat, um die zweite Lötstelle auf 0° abzukühlen, ist diese Anordnung für genaue Messungen sehr praktisch. Der Siedepunkt des Wassers ist $100 + (p - 760) 0.037$, weicht auch

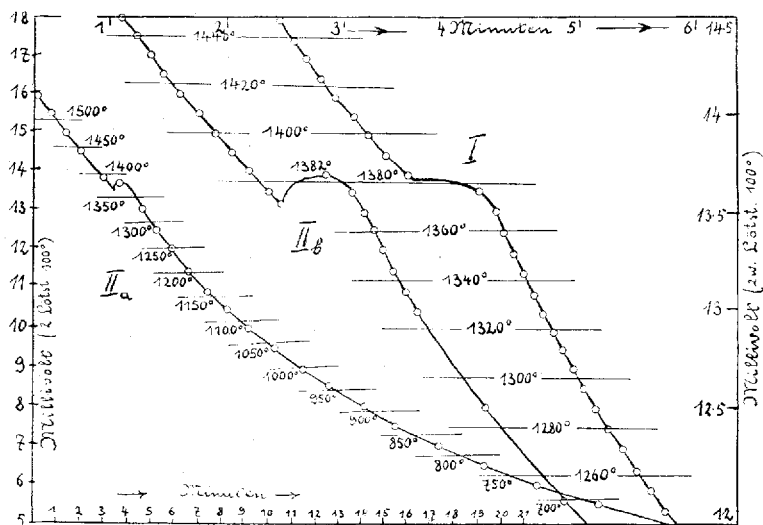


Fig. 7.

Abkühlungskurven der Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

bei einer starken Barometerschwankung von 10 mm nur etwa $\frac{1}{3}^\circ$ von 100° ab. Die Einführung einer Korrektur erscheint deshalb überflüssig. Auch der benutzte Chronograph, der aus einem Morseapparat hergestellt ist, ist bereits früher (Metallurgie) beschrieben. Die Zeit wurde in Intervallen von $\frac{1}{10}$ Millivolt, die etwa 4° entsprechen, registriert. Sie konnte auf weniger als 1 Sekunde genau bestimmt werden. Beobachtungsfehler waren also nur beim Ablesen der Temperatur vorhanden. Durch Benutzung einer Lupe wurden sie möglichst verringert.

Die folgenden beiden Tabellen geben die genauen Abkühlungskurven in bezug auf die abgelesenen Millivolt an. Sie wurden dann auf Temperatur umgerechnet und in Fig. 7 dargestellt. Die Umrechnung erfolgte unter Benutzung der Schmelzpunkte von chemisch reinem Silber, Gold und Palladium. Die für diese gefundenen Schmelzpunkte waren in guter Übereinstimmung mit der genau be-

kannten Beziehung zwischen Thermokraft und Temperatur. Die Kurven I und IIb zeigen den Verlauf der Abkühlungskurven in der Nähe des Schmelzpunktes, Kurve IIa über einem Temperaturintervall von 1550 bis 650°. Bei II war die Versuchsmenge größer und betrug 15–20 g. Der Schmelzpunkt ist außerordentlich scharf und bei beiden Versuchen übereinstimmend. Bei II findet sich sogar eine Unterkühlung von ca. 10°.

Tabelle: Abkühlungskurven für $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

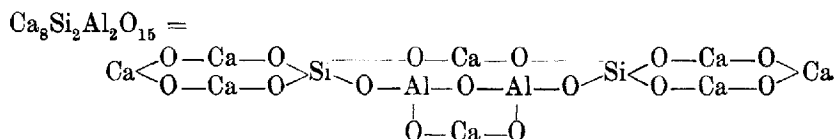
Nr. 1. Millivolt:	16.5	16.4	16.3	16.2	16.1	16.0	15.9	15.8	15.7	15.6
Zeit in Sekunden:	0	8	15	23	29	35	42	49	57	64
	15.5	15.4	15.3	15.2	15.1	15.0	14.9	14.8	14.7	14.6
	70	76	83	89	95	102	110	116	123	131
	14.5	14.4	14.3	14.2	14.1	14.0	13.9	13.8	13.7	13.6
	138	145	150	159	167	175	183	192	204	240
	13.5	13.4	13.3	13.2	13.1	13.0	12.9	12.8	12.7	12.6
	248	252	257	262	267	271	277	282	287	292
	12.5	12.4	12.3	12.2	12.1	12.0	11.9	11.8	11.7	11.6
	298	304	311	317	325	331	340	346	354	362
	11.5	11.4	11.3	11.2	11.1	11.0	10.9	10.8	10.7	10.6
	369	377	388	394	403	411	421	431	440	449
	10.5	10.4	10.3	10.2	10.1	10.0				
	458	466	475	486	497	507				
Nr. 2. Millivolt:	16.0	15.9	15.8	15.7	15.6	15.5	15.4	15.3	15.2	15.1
Zeit in Sekunden:	0	9	18	27	35	42	50	59	66	74
	15.0	14.9	14.8	14.7	14.6	14.5	14.4	14.3	14.2	14.1
	81	89	99	107	116	125	133	140	147	155
	14.0	13.9	13.8	13.7	13.6	13.53	13.685	13.6	13.5	
	165	174	182	191	201	208	225	244	249	
	13.4	13.3	13.2	13.1	13.0	12.5	12.0	11.5	11.0	10.5
	254	259	264	270	276	313	350	397	446	500
	10.0	9.5	9.0	8.5	8.0	7.5	7.0	6.5	6.0	5.5
	555	618	683	759	839	929	1035	1149	1284	1449
										1644

Ein einheitlicher Erstarrungspunkt für $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ist damit gefunden.¹ Ein solcher kann nur auftreten bei Verbindungen oder

¹ In der *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1911, 795–799 bespricht DOELTER die Schwierigkeiten bei der Auffindung von Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der Silikate. Die vorstehende Kurve zeigt, daß man sehr deutliche einheitliche Erstarrungstemperaturen finden kann, wenn man eine geeignete Anordnung wählt und vor allem die Mischung so hoch erhitzt hat, daß sie wirklich geschmolzen war.

eutektischen Mischungen. Letztere sind ausgeschlossen, da der Mischung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ benachbarte Mischungen erst bei tieferer Temperatur erstarren. Die Temperatur für diese sollen später zusammenhängend veröffentlicht werden. Dieses einheitliche Erstarren steht in gar keinem Einklang mit dem von SHEPHERD und RANKIN angegebenen Diagramm, nach welchem $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ eine Mischung wäre, die beim Erstarren in einem Zeitintervall erst CaO zur Ausscheidung brächte, an das sich weitere Verzögerungen verursacht durch die Ausscheidung anderer Verbindungen und das Aufzehren von CaO anschließen. Ein solches Erstarren kann niemals auch nur annähernd Abkühlungskurven der angegebenen Art ergeben.

Die Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ stellt, wie die Fig. 1 u. 5 zeigen, den Hauptbestandteil des Zementes, den Alit TÖRNEBÖHMS dar. Die Aufstellung einer Konstitutionsformel macht keine große Schwierigkeit, dürfte aber wie fast alle solche Formeln nur geringen Wert besitzen. Es soll deshalb auch nur beiläufig die folgende Konstitutionsformel angenommen werden:



Die erhaltene Schmelze ist weiß mit einem Stich ins grünliche. Wird sie mehrfach im Iridiumtiegel geschmolzen, so nimmt sie das verdampfende Iridium auf und nimmt eine dunkle bis schwarze Färbung an. Sie ist hart und läßt sich leicht pulvern.

Der Alit reagiert stark mit Wasser. Läßt man ihn längere Zeit an feuchter Luft liegen, so findet an einzelnen Stellen eine Veränderung der Kristalle unter Ausscheidung eines weißen Körpers statt. Wird ein Dünnschliff, dem das Deckgläschen fehlt, in Wasser gelegt, so scheidet sich sehr bald eine weiße Masse ab, die sich leicht vom Objektträger abspülen läßt. Es ist dieses offenbar Calciumhydroxyd in nicht kristalliner Form. Der Rückstand besteht aus kleinen (Durchmesser kleiner als 0.001 mm) gleichartigen schwach doppelbrechenden Kristallen, die sich auch bei längerem Liegen in Wasser nicht weiter verändern. Auf der Tafel III zeigt Fig. 4 ein photographisches Bild derselben in 320facher Vergrößerung. Die Reaktion des Alits mit Wasser läßt sich vermutlich durch eine Gleichung:

$8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + aq = x\text{Ca}(\text{OH})_2 + (8-x)\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
 ausdrücken.

Die Werte von x und y sind noch festzustellen, letzterer ist möglicherweise gleich Null. Die durch diese Gleichung dargestellte Reaktion ist wohl die wichtigste beim Einwirken von Wasser auf Zementklinker.

Eine Bestätigung der Einheitlichkeit von $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ wurde noch durch die mikroskopische Untersuchung erbracht. Ein Dünnschliff des Alits, [ohne Anwendung von Wasser hergestellt von VOIGT und HOCHGESANG, Göttingen,] zeigt sehr deutlich die einheitliche Struktur. Eine genauere Untersuchung der optischen Eigenschaft steht noch aus. Die Kristalle, die vermutlich rhombisch sind, erreichen eine Größe von 0.04 mm, sie sind anscheinend optisch negativ und zeigen gleiche Interferenzfarben. Die photographischen Bilder der Tafel III zeigen in der Fig. 1, 2 und 3 das gleiche Stück des Schliffes in 100facher Vergrößerung. Nr. I ist mit Benutzung eines Nikols, II und III bei gekreuzten Nikols aufgenommen. Bei II und III ist der Objektisch über 45° gegeneinander gedreht. Man erkennt an einzelnen Kristallen deutlich die Veränderung, die diese Drehung von 45° verursacht hat: die hellen Teile von II wurden zu dunklen in III und umgekehrt, abgesehen von den Stellen, die bereits in Fig. 1 dunkel sind und daher Hohlräumen entsprechen. Diese bleiben natürlich bei II und III dunkel. Es erweist sich also auch durch die optische Untersuchung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ als einheitlicher Körper.

Zu untersuchen ist natürlich auch noch der Einfluß den das Brennen bis zur Sinterung, im Gegensatz zum Schmelzen auf die Bildung des Alits aus seinen Bestandteilen hat.¹

Eine Andeutung mehrerer Formen im Alit ist in dem thermischen und optischen Verhalten nicht zu finden.

Beziehungen zu früheren Untersuchungen.

Von früheren Untersuchungen wurde als zu ungenau die von BOUDOUARD und RIEKE bereits erwähnt. Letzterer glaubt verschiedene Verbindungen gefunden zu haben, die sich durch einen maximalen Schmelzpunkt auf den Linien $\text{CaO}-(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{SiO}_2$ auszeichnen. Dieses ist natürlich nicht der Fall, da bei einer chemischen Ver-

¹ Eine Untersuchung hierüber ist soeben veröffentlicht. WETZEL, Mittgl. d. Königl. Materialprüfungsamt 1911, S. 355.

bindung ein Schmelzpunktmaximum nicht nur auf diesen Linien vorhanden sein muß, sondern auf allen Linien, die durch den betreffenden Punkt zu legen sind. Verschiedene der Maxima lassen sich zwanglos dadurch erklären, daß sie auf Verbindungslinien zweier wirklicher Verbindungen liegen, z. B. $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Auch die Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ hat RIEKE in Händen gehabt. Da

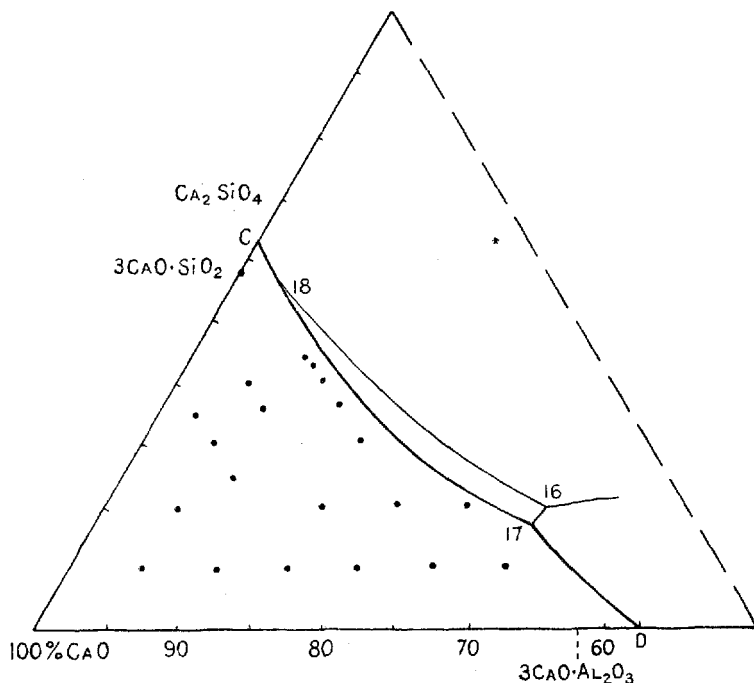


Fig. 8.

(Mischungen in denen CaO gefunden wurde).

aber das Schmelzpunktmaximum des Alits nur gering ist, konnte es infolge der geringen Genauigkeit seiner Methode von ihm nicht gefunden werden.

Was die wichtigen mikroskopischen Untersuchungen LE CHATELIERS und TÖRNEBÖHMS¹ angehen, so handelt es sich darum, festzustellen, welche der von mir angegebenen Verbindungen dem Alit, Belit, Celit und Felit entsprechen. Alit ist $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Celit als der eisenhaltige Bestandteil ist $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. In bezug auf

¹ l. c.

Belit und Felit kann man im Zweifel sein, doch dürfte $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ dem Belit und CaO dem Felit entsprechen.

Nach den Untersuchungen von SHEPHERD und RANKIN soll bei Vernachlässigung des Eisengehalts der Portlandzementklinker hauptsächlich aus $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit einer geringen Menge von $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bestehen (S. 33),¹ doch geben sie noch Mischungen

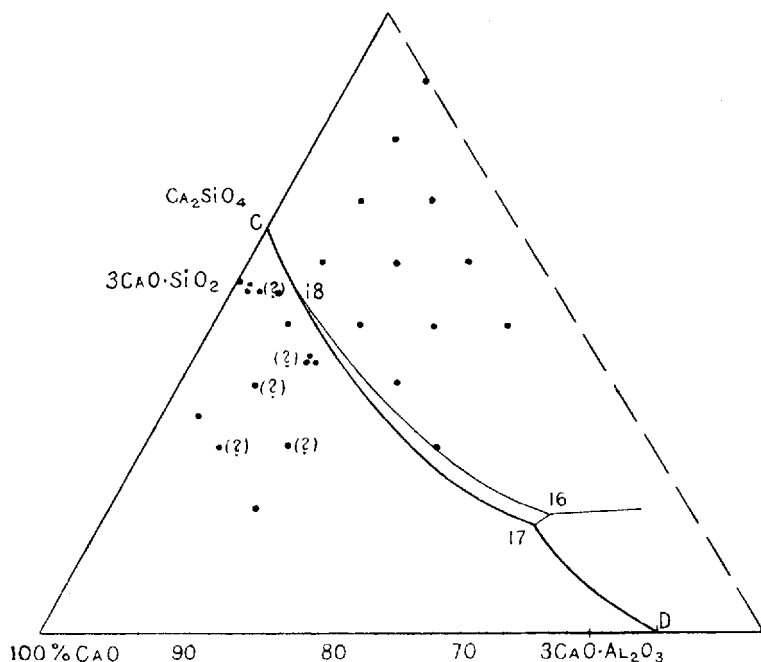


Fig. 9.

Mischungen in denen $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mikroskopisch gefunden wurde.

anderer Verbindungen an (S. 63), aus denen der Klinker bei Änderung seines Gehaltes bestehen könnte. Sie unterscheiden fünf Klassen von Zement, deren jede drei verschiedene Verbindungen enthält. Hierzu ist folgendes zu bemerken. Es wäre höchst auffallend, wenn ein Produkt, dessen Eigenschaft bei Änderung der zusammensetzenden Bestandteile $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sich nur wenig ändert, ganz verschiedene Verbindungen enthalten könnte. Es enthält z. B. Klasse I von SHEPHERD und RANKIN drei Verbindungen (CaO , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), von denen keine in Klasse IV enthalten ist ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Es wäre allerdings nicht

¹ Z. anorg. Chem. 71 (1911).

gerade unmöglich, aber doch höchst merkwürdig, wenn diese beiden Mischungen aus vollständig verschiedenen Verbindungen trotzdem fast gleiche Eigenschaften hätten.

Als zweites läßt sich gegen die Resultate von SHEPHERD und RANKIN anführen, daß nach ihrer Feststellung wesentlich binäre Verbindungen von Kalk und Kieselsäure die Eigenschaften des Zementes bedingten. Es wäre dabei nicht einzusehen, weshalb ein wirklicher Zement nicht auch ohne Benutzung tonerdehaltiger Ver-

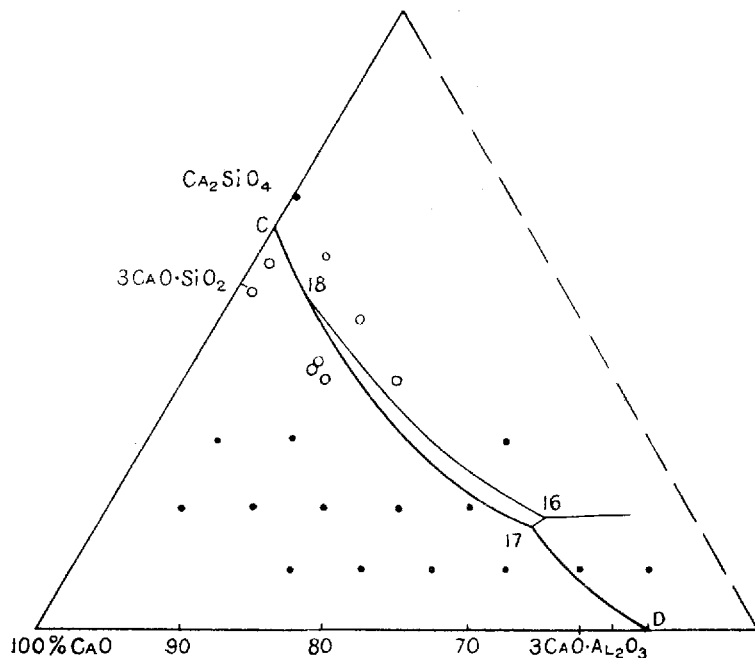


Fig. 10.

Mischungen in dem $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ mikroskopisch gefunden.

bindungen zu erhalten wäre. Dieses hat man aber bisher niemals erreichen können. Ist somit das Resultat aus diesen Gründen, soweit es den Klinker angeht, bereits befremdend, so wird durch den Nachweis der Verbindung $8\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ seine Unrichtigkeit bewiesen. Fügt man aber diese Verbindungen in die Untersuchung von SHEPHERD und RANKIN ein, indem man sie an die Stelle des vermutlichen, aber niemals rein dargestellten $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ setzt, so werden einige Unklarheiten beseitigt. So zeigt z. B. Fig. 6 auf Seite 34, die in Fig. 8 wiedergegeben ist, deutlich, daß die Verbindung CaO auch jenseits der Linie $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ge-

funden wurde, was sie nach SHEPHERD und RANKIN nicht dürfte. Sie erklären dieses durch ein ungenügendes Gleichgewicht. Zöge man aber die Linien $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ —Alit und Alit— $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, so hätte man diese Erklärung nicht nötig, sondern das Gebiet ist in richtiger Weise abgetrennt. Ein ungenügendes Gleichgewicht wäre bei der langen Erhitzungsdauer der Mischungen SHEPHERD und RANKINS wenig wahrscheinlich.

Sodann folgendes: Fig. 7 auf S. 35 (in Fig. 9 wiedergegeben) zeigt die Mischungen an, in denen $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ mikroskopisch gefunden wurde. Nach der Annahme der amerikanischen Forscher dürfte dasselbe aber nicht so weit nach unten und vor allem nicht auf die linke Seite der Linie 18—17 hinübergehen. Weiter: Fig. 9 auf S. 38 (in Fig. 10 wiedergegeben) zeigt an, wo die Verbindung $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ gefunden wurde. Die kleinen Kreise sollen die Mischungen angeben, in denen diese Verbindung nur wahrscheinlich, jedoch nicht vollständig identifiziert wurde. Die Abgrenzung des Gebietes der kleinen Kreise läßt es aber als höchst wahrscheinlich erscheinen, daß in dem Gebiete die Verbindung $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ nicht gefunden wurde. Bei Berücksichtigung der Verbindung $8\text{CaO}.\text{2SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ sind diese Resultate sofort erklärt.

Das Tatsächliche dieses Teiles der Versuche von SHEPHERD und RANKIN ist also mit meinen Resultaten in guter Übereinstimmung.

Zusammenfassung.

1. Das Gebiet des Zementklinkers wurde im Vierstoffsyst em $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{Fe}_2\text{O}_3$ genau abgegrenzt.

2. Es wurde der Beweis für die kongruent bei 1382° schmelzende Verbindung $8\text{CaO}.\text{2SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ durch thermische und mikroskopische Untersuchung erbracht und diese als der Hauptbestandteil des Zementes nachgewiesen.

3. Die Verbindung $8\text{CaO}.\text{2SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ ist der von TÖRNEBÖHM mit Alit bezeichnete Bestandteil des Zementklinkers. Als Belit, Celit und Felit wurden die Verbindungen $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ und CaO angenommen. Letzterer kann im kalkarmen Klinker vollständig fehlen und tritt an seine Stelle eine andere kalkarme ternäre Verbindung.

4. Es wurde gezeigt, daß die Resultate der Versuche von SHEPHERD und RANKIN das Vorhandensein der obigen Verbindung durchaus zulassen.

Hannover, Technische Hochschule, im August 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1911.

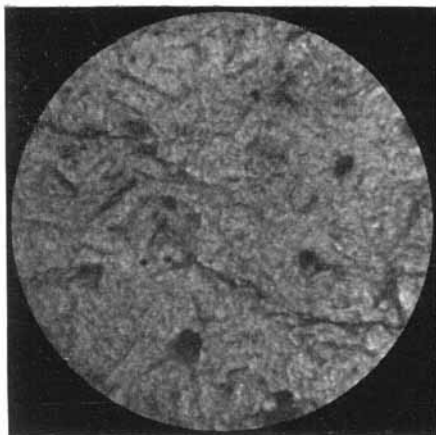


Fig. 1.
Polarisiertes Licht. Vergr. 100 mal.

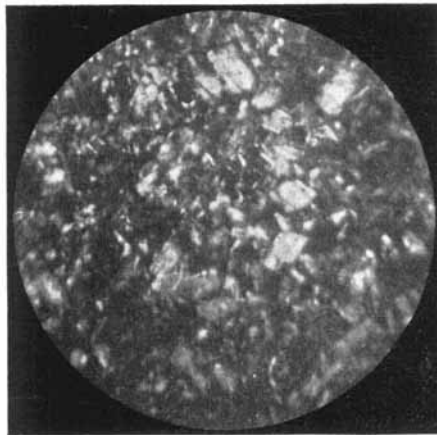


Fig. 2.
Gekr. Nikol. Vergr. 100 mal.
Kristalldurchmesser bis 0.04 mm

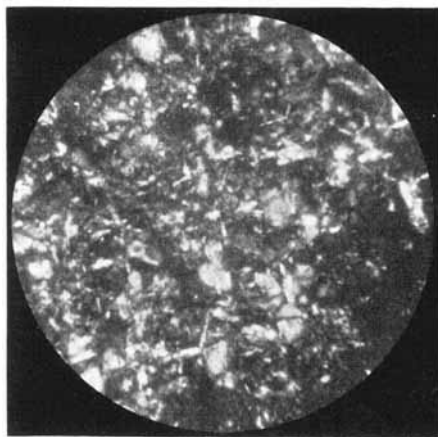


Fig. 3.
Gekr. Nikol. Vergr. 100 mal.
Gegen 2) um 45° gedreht.

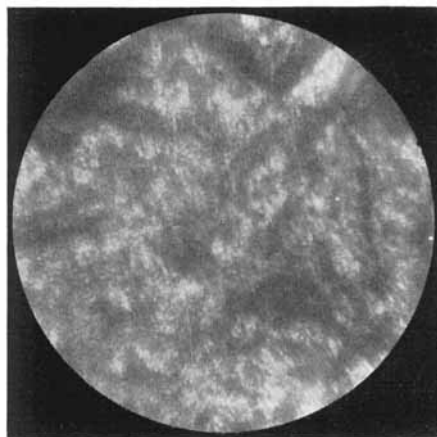


Fig. 4.
Gekr. Nikol. Vergr. 320 mal.
Kristalldurchmesser bis 0.001 mm.

Fig. 1, 2 u. 3 Dünnschliff von $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Fig. 4 Dünnschliff nach Behandlung mit Wasser.

JÄNECKE.