

# Die Eigenschaften und Reaktionen einiger wichtiger Klinkermineralien in ihrer Bedeutung für den Portland- und Tonerdezementmörtel

---

Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
in Zürich  
zur Erlangung der  
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte  
Promotionsarbeit

854

vorgelegt von  
Hans Berchem, Dipl.-Ing.  
aus Essen a. d. Ruhr

Referent: Herr Prof. Dr. P. Schläpfer  
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Ser.



Kat.

**Leer - Vide - Empty**

*Meinen Eltern gewidmet.*

Die vorliegende Arbeit wurde in den Laboratorien der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt, E.T.H. Zürich vom 1. Mai 1932 bis zum 1. Mai 1934 angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt und insbesondere Herrn Prof. Dr. Paul Schläpfer für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Die Konstitution der Zementklinker . . . . .	7
B. Stellung der Aufgabe . . . . .	9
C. Die Ausgangsmaterialien	
1. Der Portlandzement . . . . .	11
2. Der Tonerdezement . . . . .	12
3. Die gebrannten Klinkermineralien: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	14
4. Mischungen von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	15
D. Die angewandten Untersuchungsmethoden	
1. Das Anmachen der Zemente und Mineralien mit Wasser . . . . .	16
2. Bestimmung der Abbindezeit und der Volumenbeständigkeit . . . . .	16
3. Herstellung und Lagerung der Probekörper . . . . .	17
4. Ausführung der Festigkeitsversuche . . . . .	18
5. Bestimmung der Volumenverminderung des Systems (Zement+Wasser) . . . . .	18
Die Untersuchungen am abgebandenen erhärteten Material	
6. Die chemische Analyse . . . . .	19
7. Herstellung des Versuchsmaterials . . . . .	19
8. Bestimmung der Dampfdruckisothermen . . . . .	20
9. Bestimmung des Schwindmaßes von erhärteten Mörteln durch Austrocknung . . . . .	20
10. Bestimmung der Einwirkung gasförmiger Kohlensäure . . . . .	21
11. Bestimmung der durch destilliertes Wasser auslaugbaren Substanz . . . . .	22
12. Mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen . . . . .	22
E. Die Untersuchungsergebnisse	
1. Wasseranspruch, Abbindezeit, Volumenbeständigkeit . . . . .	23
2. Die Festigkeiten . . . . .	24
3. Die Dampfdruckisothermen bei 20° C . . . . .	27
4. Die Volumenverminderung des Systems (Zement+Wasser) . . . . .	30
5. Die Hydratationsprodukte der Zementmineralien und ihre Hydratwassermengen . . . . .	33
a) Die Grundsubstanzen . . . . .	33
b) Das Tricalciumaluminat . . . . .	38
c) Der Brownmillerit . . . . .	38
d) Das Tricalciumsilikat . . . . .	39
e) Die Mischungen von Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat . . . . .	44
f) Die Hydratation des Portlandzementes . . . . .	48
g) Das Calciumaluminatgemisch . . . . .	50
h) Die Hydratation des Tonerdezementes . . . . .	51
6. Die Korrosion der Mörtel durch Auslaugung . . . . .	52
7. Die Einwirkung von gasförmiger Kohlensäure . . . . .	56
8. Das Schwindmaß der erhärteten Mörtel infolge Austrocknung . . . . .	58
F. Folgerungen aus den Ergebnissen für das Abbinden und Erhärten der Zementmörtel	
1. Die Reaktionen im Mörtel . . . . .	61
2. Die gegenseitige Beeinflussung der Reaktionen und der Abbindevorgang . . . . .	61
3. Der Wasserbedarf und die Bindung des Wassers im erhärteten Mörtel . . . . .	62
4. Die Ursachen der Volumenveränderungen der Mörtel . . . . .	63
5. Die Einflüsse der Mineralien auf die Festigkeit und Volumenbeständigkeit der Zementmörtel . . . . .	65
6. Die Auslaugung der Mörtel . . . . .	67
7. Die Karbonatisierung der Mörtel . . . . .	67
Zusammenfassung . . . . .	68
Literaturverzeichnis . . . . .	69
Anhang: Zahlentafeln 4, 7—18, Tafel I, Figuren 1—27 . . . . .	71

bildet Tricalciumaluminat. Das Tricalciumsilikat kann nach *Schwiete* und *Büssem*<sup>8)</sup> einige Prozent Tricalciumaluminat im Kristallgitter aufnehmen. Die glasige Grundmasse des Klinkers enthält hauptsächlich die leichter schmelzenden Kalk-Tonerde-Verbindungen.

Als wichtigste Verbindungen des Portlandzementklinkers gelten daher:

Tricalciumsilikat . . . . .	3CaO . SiO <sub>2</sub> ,
Bröwnmillerit . . . . .	4CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
Tricalciumaluminat . . . . .	3CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

Für den Tonerdezementklinker:

*Solacolu* unterscheidet Tonerdezemente erster und zweiter Art. Die Tonerdezemente erster Art bestehen zum größten Teil aus Monocalciumaluminat neben  $\beta$ -Dicalciumsilikat und Dicalciumferrit und zeichnen sich durch hohe Anfangsfestigkeiten aus. Die Tonerdezemente zweiter Art haben geringe Anfangsfestigkeit aber sehr große Endfestigkeiten und bestehen im wesentlichen aus Tricalciumpentaaluminat und aus Gehlenit  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Das Eisenoxyd liegt hier neben Dicalciumferrit zum Teil auch als Monocalciumferrit vor.

Da der Gehlenit kaum hydraulische Eigenschaften zeigt, und auch  $\beta$ -Dicalciumsilikat und Dicalciumferrit nur schwach hydraulisch reagieren, gelten als wichtigste Verbindungen des Tonerdezementklinkers:

Monocalciumaluminat . . . . .	CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
Tricalciumpentaaluminat . . . . .	3CaO . 5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

## B. Stellung der Aufgabe.

Obwohl im Zementmörtel die einzelnen Komponenten des Zementklinkers nicht nur nebeneinander mit Wasser reagieren, sondern die Reaktionen sich auch gegenseitig beeinflussen werden, läßt sich das komplizierte System des Zementmörtels wahrscheinlich leichter klären, wenn die zementtechnischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Klinkerminerale bekannt sind.

Es ist daher zu prüfen, ob aus Vergleichsversuchen mit reinen Mineralien und mit Zementen die verschiedenen Rollen und Bedeutungen der einzelnen Mineralien des Zementklinkers für die Erhärtung festgestellt werden können.

Über die bei den einzelnen reinen Mineralien erzielten Festigkeiten liegen schon einige Untersuchungen vor. So geben *Guttman* und *Gille*<sup>9)</sup> eine Zusammenstellung der in Untersuchungen verschiedener Forscher erreichten Zug- und Druckfestigkeiten von Calciumsilikaten und Calciumaluminaten und derer Gemische. Auch die übrigen Zementeigenschaften, wie das Abbinden, die Volumenbeständigkeit und der Wasserbedarf beim Anmachen sind verschiedentlich bestimmt worden. *Spohn*<sup>5)</sup> stellte hierbei fest, daß keines der reinen Klinkerminerale bei der hydraulischen Erhärtung die typischen Eigenschaften des Portlandzementklinkers besitzt, sondern daß diese erst durch ihr Zusammenwirken gegeben sind.

Über die bei der hydraulischen Erhärtung des Zementmörtels entstehenden Neubildungen und die Rolle dieser Neubildungen für die Eigenschaften des erhärteten Mörtels besteht noch eine große Unklarheit und Meinungsverschiedenheit. *Berger*<sup>10)</sup> hat im Laboratorium von Prof. *Schlöpfer* an der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt, E. T. H. Zürich, die Reaktionen von synthetisch hergestellten Calciumsilikaten und Calciumaluminaten mit viel Wasser oder wässrigen Lösungen von Gips, Chlorcalcium und Kalk durch Schüttelversuche und durch Mikropräparate untersucht, um die Reaktionsfähigkeit der Substanzen mit dem Anmachwasser festzustellen. Danach wird diese durch die verschiedenen Faktoren, wie Oberflächengröße, Temperatur, Löslichkeit beeinflusst.

Der Verfasser hatte sich für diese Arbeit als Aufgabe gestellt, zur Klärung folgender Fragen beizutragen:

1. Welches sind die Reaktionen, die im Mörtel zwischen den Mineralien und dem Anmachwasser stattfinden, und welche Neubildungen entstehen hierbei?

Denn wenn man die beim Erhärten von Mörteln aus reinen Mineralien entstehenden Reaktionsprodukte kennt, lassen sich die Hydratationsprodukte im Zementmörtel leichter bestimmen.

Es ist hier bei der Anwendung bestimmter Untersuchungsmethoden zu beachten, daß nach Möglichkeit die in der Praxis der Zementverarbeitung auftretenden Bedingungen und Verhältnisse berücksichtigt werden, da andernfalls die Ergebnisse schlechter ausgewertet werden können.

Da die Eigenschaften der Zemente sich nun aus dem Zusammenwirken der einzelnen Mineralien ergeben, ist die Frage zu untersuchen:

2. Wie wirken die im Zement enthaltenen Mineralien und deren Reaktionsprodukte beim Erhärten des Mörtels aufeinander ein?

Da das Abbinden und Erhärten der Mörtel auf einer Bindung des Anmachwassers beruht, ist zu untersuchen:

3. Wie groß ist der Wasserbedarf der Mineralien und der Zemente, wovon ist dieser abhängig, und wie ist das Wasser im erhärteten Mörtel gebunden?

Als Güteeigenschaften der Zemente gelten vor allem ihre erzielten Festigkeiten und ihre Volumenbeständigkeit. Es ist daher zu untersuchen:

4. Welches sind die Ursachen der Volumenveränderungen der Mörtel? und
5. Wie wird die Festigkeit und die Volumenbeständigkeit durch die einzelnen Mineralien beeinflusst?

Schließlich ist für den erhärteten Mörtel noch die Frage der Beständigkeit gegen äußere Einflüsse von Wichtigkeit. Als Beispiel von Korrosionsprozessen wurden die Fragen:

6. Wie verhalten sich die erhärteten Mörtel bei Auslaugung durch destilliertes Wasser? und
  7. Wie wirkt gasförmige Kohlensäure auf die erhärteten Mörtel ein?
- zur Untersuchung gestellt.

Unabhängig von den Untersuchungen des Verfassers sind von *Bogue* und *Lerch* Untersuchungen über die Reaktionen der Portlandzementkomponenten mit Wasser durchgeführt und nach Abschluß dieser Arbeit veröffentlicht worden<sup>11</sup>). Auch über die Volumenveränderungen haben *Bogue*, *Lerch* und *Taylor* unabhängig von der Arbeit des Verfassers Untersuchungen an Portlandzementen verschiedenster Zusammensetzung durchgeführt und veröffentlicht<sup>12</sup>). Die Ergebnisse sind mit denen dieser Arbeit im wesentlichen in guter Übereinstimmung.

---

## C. Die Ausgangsmaterialien.

Die Untersuchungen sollten mit den wichtigsten Klinkermineralien: Tricalciumsilikat, Tricalciumaluminat, Brownmillerit, Monocalciumaluminat einerseits und mit Portlandzement und Tonerdezement andererseits durchgeführt werden.

### 1. Der Portlandzement.

Als Portlandzementklinker stand ein gutgebrannter Drehofenklinker der Fabrik Holderbank zur Verfügung. Die Zusammensetzung des Klinkers war folgende:

Unlösliches .....	0,74%
Kieselsäure, löslich .....	20,62%
Tonerde .....	4,88%
Eisenoxyd .....	5,42%
Kalk .....	65,00%
Magnesia .....	1,80%
Schwefelsäureanhydrid .....	0,45%
Kohlensäure .....	0,21%
Wasser .....	0,86%
Der Gehalt an freiem Kalk betrug .....	0,59%
Die Alkalien wurden nicht bestimmt.	
Spez. Gewicht $d_{20}^{\circ}=3,08$	
Hydraulischer Modul (nach Michaelis) .....	2,10
Silikatmodul (nach Kühl) .....	2,00
Tonerdemodul (nach Kühl-Spindel) .....	0,90
Kalksättigungsgrad (nach Kühl-Spohn) .....	96,0.

Der Klinker wurde in der Laboratoriumsmühle sehr fein gemahlen und durch Sieb Nr. 100 (10000 Maschen/qcm) abgeseibt. Zur Regulierung der Abbindezeit war wegen des großen Feinheitsgrades ein verhältnismäßig hoher Prozentsatz Gips, nämlich 4,7% als Dihydrat, erforderlich. Der Gips ( $\text{CaSO}_4+2\text{H}_2\text{O}$  rein gefällt, Kahlbaum) wurde im Porzellanmörser fein zerrieben, ebenfalls durch das Sieb Nr. 100 abgeseibt und durch mehrmaliges Sieben und Schütteln mit dem Portlandzement innig gemischt.

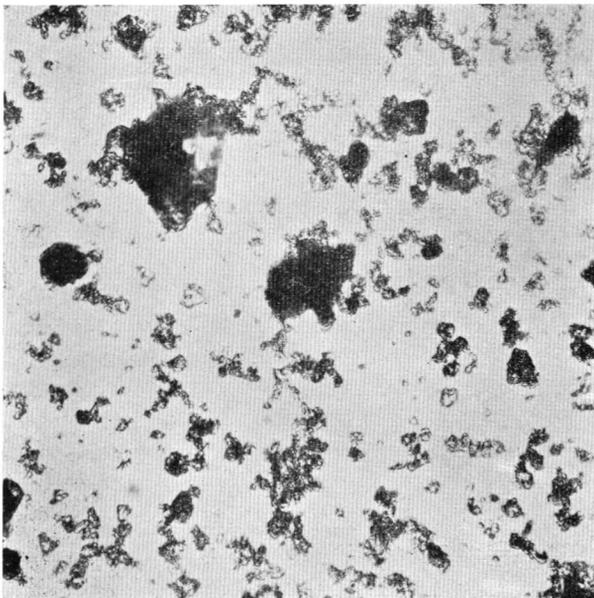


Bild 1.  
Portlandzement. Durchgang durch Sieb Nr. 100.  
500fach

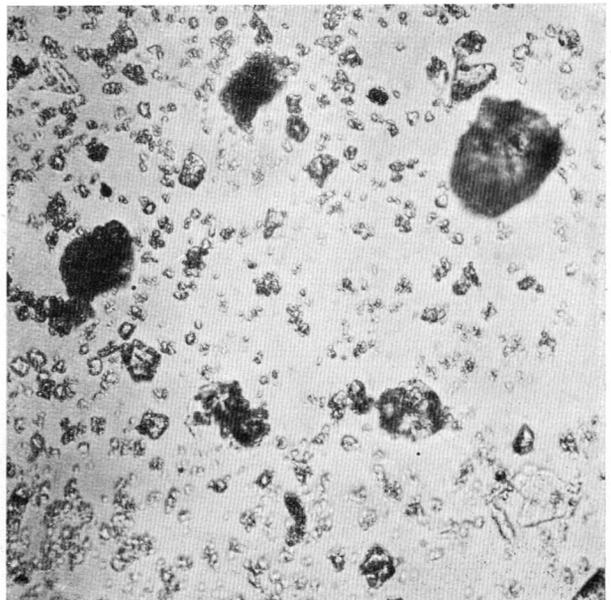


Bild 2.  
Tonerdezement. Durchgang durch Sieb Nr. 100.  
500fach

## 2. Der Tonerdezement.

Als Tonerdezement wurde ein Klinker des ungarischen Tonerdezementes „Citadur“ benutzt. Der Citadurzement ist ein im Ringofen gebrannter, gesinterter Tonerdezement. Aus der Analyse des Klinkers, die im folgenden aufgeführt ist, geht hervor, daß der Zement sehr wenig aufgeschlossene Kieselsäure enthält.

Unlösliches .....	4,11%
Kieselsäure, löslich .....	0,90%
Titanoxyd .....	2,00%
Tonerde .....	40,56%
Eisenoxyd .....	12,34%
Kalk .....	37,00%
Magnesia .....	0,36%
Schwefelsäureanhydrid .....	1,75%
Kohlensäure .....	0,14%
Wasser .....	0,15%
Silikatmodul (nach <i>Kühl</i> ) .....	0,02
Spez. Gewicht $d_{20}^{\circ}=3,14$ .	

Nach der Bezeichnung von *Solacolu* ist dies ein Tonerdezement erster Art, und demnach sind in ihm die Mineralien  $\beta$ -Dicalciumsilikat, Dicalciumferrit und Monocalciumaluminat enthalten. Berücksichtigt man noch das als Dicalciumtitanat gebundene Titanoxyd, so wären die aus der Analyse berechneten Mengen der einzelnen Mineralien:

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .....	2,78%
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	62,65%
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	21,01%
$2\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ .....	4,81%
$\text{CaSO}_4$ .....	3,37%
$\text{MgO}$ .....	0,36%
Normalitätsgrad (nach <i>Solacolu</i> ) .....	112.

Der Tonerdezementklinker wurde ebenfalls in der Laboratoriumskugelmühle gemahlen und durch das Sieb Nr. 100 abgeseibt. Die Korngröße der benutzten Zemente war also  $< 60 \mu$ . Aus den Mikroaufnahmen von Proben der Zemente, Bild 1 und 2, ist deren Korngrößenverteilung ersichtlich. Die größeren Zementkörnchen konnten bei der Einstellung des Objektives auf das Feinkorn nicht schärfer erhalten werden.

## 3. Die gebrannten Klinkermineralien.

Die Klinkermineralien wurden vom Verfasser nach dem in der Arbeit von Berger näher beschriebenen Verfahren und mit den gleichen technischen Hilfsmitteln in dem Laboratorium der Eidgen. Materialprüfungsanstalt hergestellt. Als Rohstoffe wurden möglichst reine Präparate der Firmen Merck und Kahlbaum verwendet. Zur Bestimmung des noch ungebundenen freien Kalkes wurde die Glykolatmethode von *Schlöpfer* und *Bukowski*<sup>13)</sup> benutzt.

Die Zahlentafel 1 gibt Aufschluß über die Analysen und die spezifischen Gewichte der gebrannten Mineralien.

Sämtliche gebrannten Mineralien wurden im Porzellanmörser zerkleinert, durch Sieb Nr. 100 abgeseibt und zerrieben, bis kein Rückstand mehr auf diesem verblieb. Der Feinkornaufbau konnte wegen der geringen Menge vorhandenen Materials nicht durch Schlämmanalysen bestimmt werden. Doch geben auch hier die Mikroaufnahmen, Bilder 3—5, Aufschluß über den Feinheitsgrad und die Korngrößenverteilung der Materialien.

Da sämtliche Mineralien durch Reaktion im festen Zustand entstanden und nicht geschmolzen wurden, entspricht ihr Gefüge demjenigen der angewandten Portlandzement- und Tonerdezementklinker, da auch diese nur bis zur Sinterung gebrannt worden sind. *Berger*<sup>10)</sup> hat bei seinen durch Reaktion im festen Zustand entstandenen Mineralien Eigenschaften gefunden, die denen des Zementes weitgehender entsprechen als im Schmelzfluß hergestellte, so z. B. die Änderung des Reaktionsvermögens während der Lagerung, ein „Altern“ der Mineralien. Da die Reaktion des Zementes mit Wasser eine Oberflächenreaktion ist, so ist die Beschaffenheit der Struktur, d. h. die Größe der inneren Oberfläche der Stoffe von großer Bedeutung.

Die gebrannten Klinkermineralien, Durchgang durch Sieb Nr. 100. 500fach

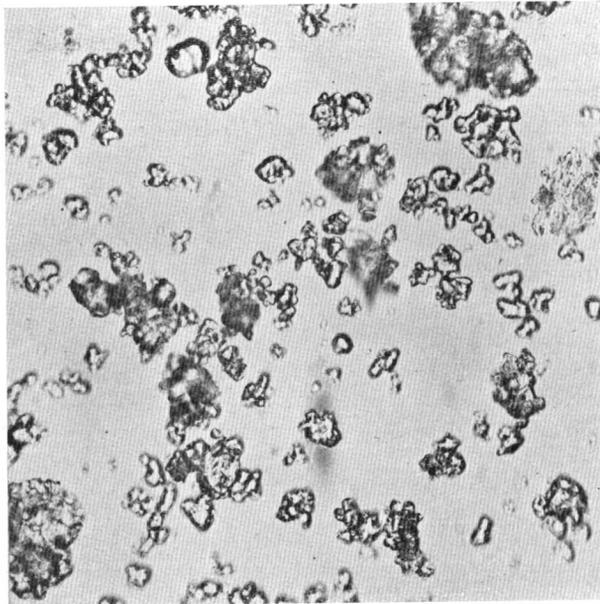


Bild 3.  
Tricalciumsilikat

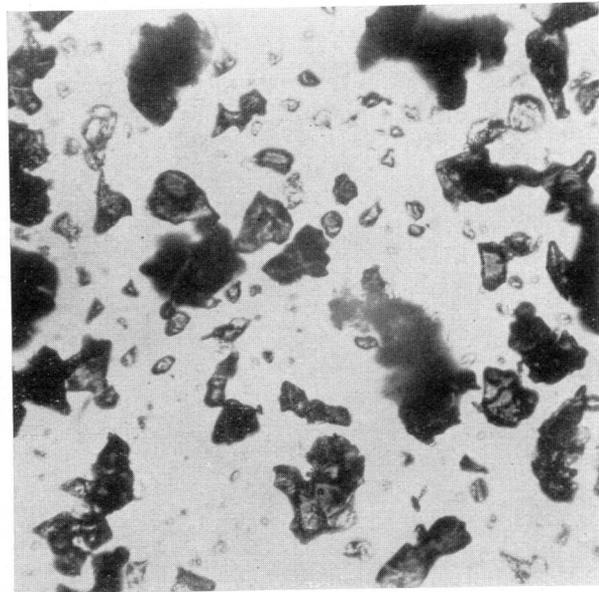


Bild 4.  
Brownmillerit

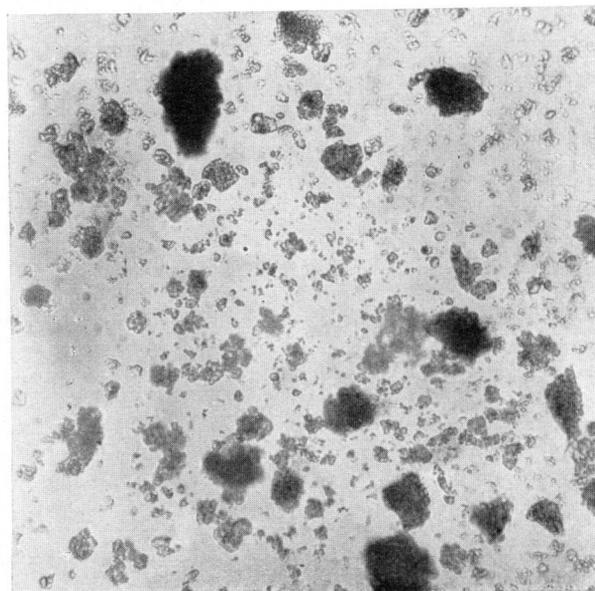


Bild 5.  
(Monocalciumaluminat)  
Calciumaluminatgemisch

## Tricalciumsilikat.

Das durch mehrfaches Brennen bei 1580° erhaltene Material enthält noch 0,7% freien Kalk, der auch durch weiteres Brennen nicht mehr gebunden werden konnte. Die Verunreinigungen wurden aus den angewandten Kaolin- und Magnesiatiegeln beim Brennen aufgenommen. Aus der Analyse berechnet besteht das Material zu 95,9% aus  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  neben 1,6%  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

**Zahlentafel 1**

### Analysen der gebrannten Klinkermineralien.

	Tricalciumsilikat		Tricalciumaluminat		Brownmillerit		Monocalciumaluminat (Calciumaluminatgemisch)	
		%		%		%		%
Theor. Zusammensetzung	SiO <sub>2</sub>	26,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64,5
	CaO	73,7	CaO	62,2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,9	CaO	35,5
gebrannt . . . . .	SiO <sub>2</sub>	25,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,5
	CaO	73,0	CaO	61,7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,9	CaO	36,9
	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4			CaO	45,2	Unl.	
	MgO	0,8			Unl.	0,6	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3,6
Spez. Gew. d <sub>20</sub> °	3,14		2,99		3,66		2,85	

## Tricalciumaluminat.

Das gebrannte Material enthält keinen freien Kalk mehr. Die Analyse entspricht nicht genau der theoretischen Zusammensetzung. Der Tonerdegehalt ist infolge Angriff des Kaolintiegels etwas zu hoch. Nach der Analyse würde das Material zu 96,1% aus  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und zu 3,9% aus  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen.

## Brownmillerit.

Brownmillerit ist von Berger nicht hergestellt worden. Das von mir angewandte Verfahren war folgendes: Nach gutem Mischen und Schlämmen der eingewogenen Rohmaterialien CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde die Mischung in Kaolintiegeln im Segerofen während 5 Stunden auf 1300° erhitzt. Das Material war stark gesintert und enthielt keinen freien Kalk mehr. Die im Mineralogisch-petrographischen Institut der E. T. H. Zürich durchgeführte röntgenographische Untersuchung durch Herrn Dr. *Brandenberger* ergab das bekannte von *Hansen* und *Brownmiller*<sup>14)</sup> aufgefundene Röntgenogramm. Zusätzlich wurden einige weitere Linien von untergeordneter Intensität festgestellt, deren Zugehörigkeit nicht bestimmt werden konnte. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß das Material etwa 95% der Verbindung  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält neben einer niedriger lichtbrechenden Phase. Aus der Analyse berechnet enthält das Material 98,5%  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## Monocalciumaluminat (Calciumaluminatgemisch).

Das Gemisch aus Kalk und Tonerde ist nur einmal im Segerofen bei 1400° gebrannt worden, da nach dem ersten Brande kein freier Kalk im Material mehr gefunden wurde, woraus auf einen vollständigen Umsatz geschlossen wurde. Bei der späteren petrographischen Untersuchung des gebrannten Materials wurde jedoch festgestellt, daß kein reines Monocalciumaluminat vorlag, sondern, daß sich bei ungenügendem Aufschluß der Tonerde zum Teil das höherwertige Pentacalciumtrialuminat gebildet hatte.

Röntgenographisch wurde gefunden, daß ein Gemisch von Monocalciumaluminat und Pentacalciumtrialuminat vorliegt. Der eine Brand hat also nicht ausgereicht, um die Tonerde vollständig zu Monocalciumaluminat aufzuschließen. Die einzelnen Materialkörnchen enthalten zum Teil im Innern noch Reste unaufgeschlossener Tonerde und außen das kalkreichere Pentacalciumtrialuminat.

Da sich nun Pentacalciumtrialuminat und Monocalciumaluminat bei der Hydratation ähnlich verhalten, wurde dieses Gemisch trotzdem zu den Untersuchungen benutzt und wird in der Folge als „Calciumaluminatgemisch“ bezeichnet werden.

#### 4. Mischungen von Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat.

Um die gegenseitige Einwirkung von Tricalciumaluminat und Tricalciumsilikat bei der Hydratation des Portlandzementes zu untersuchen, wurden Mischungen aus den gebrannten Materialien, eine Mischung I mit 5% Tricalciumaluminat und eine Mischung II mit 15% Tricalciumaluminat hergestellt. Zu diesem Zwecke wurden die abgewogenen Mengen der gebrannten Materialien in eine Glasflasche zusammengesüttet und durch kräftiges längeres Schütteln und Rühren gemischt. Die Analysen und spez. Gewichte der Mischungen wurden wie folgt berechnet:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CaO an SiO <sub>2</sub> gebunden	d <sub>20</sub> <sup>o</sup>
Mischung I	24,51	2,30	72,43	0,76	69,35	3,13
Mischung II	21,93	6,09	71,30	0,68	62,05	3,12

## D. Die angewandten Untersuchungsmethoden.

Die meisten Versuche sollten mit abgebundenen, erhärteten Mörteln der Klinkermineralien durchgeführt werden. Wegen der verhältnismäßig geringen zur Verfügung stehenden Mengen an Klinkermineralien war es zweckmäßig, bei der Herstellung der erhärteten Mörtel zugleich auch die zementtechnischen Eigenschaften der Mineralien im Vergleich zu denen des Portland- und Tonerdezementes zu prüfen. Die Prüfmethode mußten hierbei, den geringen Mengen entsprechend, abgeändert werden.

Es ist nun bekannt, daß sowohl der Portlandzement als auch der Tonerdezement bei der Anwendung in der Praxis mit dem Anmachwasser nicht vollständig reagiert, sondern daß je nach Korngröße und Wassermenge ein mehr oder weniger großer Rest unhydratisierter Substanz im Zementkorn verbleibt<sup>15</sup>). Auch geht die Reaktion des Zementes mit Wasser nicht plötzlich vor sich, sondern sie erstreckt sich über lange Zeiträume, über Monate und Jahre. Gemahlener, abgebundener Zement hat die Fähigkeit ein zweites Mal abzubinden und zu erhärten. Bei Untersuchungen an erhärtetem Material muß folglich der Anteil an hydratisierter Substanz so genau wie möglich festgestellt werden.

Um ein ungefähres Bild zu erhalten, ob die beim Anmachen benutzte Wassermenge zur Reaktion ausreichend ist, und über welchen Zeitraum sich die Reaktion erstrecken wird, wurden Vorversuche mit Tricalciumsilikat und mit Calciumaluminatgemisch gemacht.

### Vorversuch.

Tricalciumsilikat und Calciumaluminatgemisch wurden auf Uhrgläsern von 4 cm Durchmesser in einer Menge plastisch angemacht, daß das Uhrglas mit dem Mörtel bis zum Rande gefüllt war. Diese Proben wurden gewogen und in kohlenstofffreier, wasserdampfgesättigter Luft gelagert, wobei die Gewichtsveränderungen von Zeit zu Zeit festgestellt wurden. Das Ergebnis eines solchen Versuches ist in Zahlentafel 2 und in Fig. 1 dargestellt.

Es zeigt sich, daß beim Tricalciumsilikat zunächst Wasser verdunstet und erst nach 9 Tagen wieder aufgenommen wird. Die Reaktion erfolgt langsam, und die Wassermenge von 45%, welche zum Anmachen benutzt wurde, wird hier nicht wieder erreicht. Beim Calciumaluminatgemisch wird nach geringer Wasserverdunstung schon nach einem Tage wieder Wasser aufgenommen, und die 42,9% Anmachwasser reichen zur vollständigen Reaktion nicht aus. Es ergibt sich schon aus dieser Untersuchung über Abgabe und Aufnahme von Wasser, daß in Wasser gelagerte Proben andere Ergebnisse zeitigen müssen als die in feuchter Luft gelagerten, da unter Wasser die Wasseraufnahme intensiver ist, ferner, daß sowohl die Oberfläche der Lagerkörper als auch die Dichte der Lagerkörper einen Einfluß haben werden.

### 1. Das Anmachen der Zemente und Mineralien mit Wasser.

Da die vorhandene geringe Materialmenge möglichst restlos ausgenutzt werden sollte, wurden zum Anmachen nur reine Zemente bzw. Mineralien benutzt und von Zement-Sand-Gemischen abgesehen, da durch den Sandgehalt die Ergebnisse einzelner Untersuchungsmethoden, wie z. B. die der analytischen Arbeiten, ungenauer geworden wären.

Zum Anmachen wurde ausgekochtes, also kohlenstofffreies, destilliertes Wasser benutzt. Das Anmachen geschah in kleinen Wäggläsern mit Hilfe eines Spatels. In Vorversuchen wurde der Wasserbedarf zur Erreichung eines Mörtels von plastischer Konsistenz bestimmt. Als plastisch wurde hierbei die Konsistenz angesehen, bei der der Mörtel gerade noch vom Spatel fließt. In der Regel wurden etwa je 5 g Substanz nach Zugabe der Wassermenge eine Minute lang mit dem Spatel gerührt, wonach eine genügende Homogenität des Mörtels erreicht wurde.

### 2. Bestimmung der Abbindezeit und der Volumenbeständigkeit.

Ebenso wie der Wasseranspruch nicht exakt bestimmt wurde, konnte auch die Abbindezeit nicht genau gemessen werden, da es erstens keine exakte Meßmethode hierfür gibt, und zweitens bei den kleinen angewandten Versuchsmengen die gebräuchlichen Methoden sich nicht anwenden ließen. Es

## Zahlentafel 2

### Vorversuch

In kohlendioxidfreier, an Wasserdampf gesättigter Luft gelagerte Proben von:

Tricalciumsilikat angemacht mit 45% Wasser Gewicht der Probe 6,688 g			Calciumaluminatgemisch angemacht mit 42,9% Wasser Gewicht der Probe 11,038 g		
nach		Gewichtsveränderung g/100 g trockene Substanz	nach		Gewichtsveränderung g/100 g trockene Substanz
Tagen	Stunden		Tagen	Stunden	
0	16	— 2,17	0	6	— 1,70
1	0	2,64	1	0	2,29
1	18	4,25	1	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	2,11
2	1	4,85	2	0	1,61
3	0	6,34	4	0	0,72
4	20	9,08	5	0	0,37
7	0	9,75	6	0	0,04
8	0	9,67	7	0	+ 0,28
9	2	9,56	8	0	0,58
11	0	9,05	11	0	1,40
14	1	8,26	13	0	1,81
16	0	8,18	16	0	2,45
18	0	7,74	18	0	2,82
21	0	7,09	21	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	3,37
23	1	6,61	23	0	3,63
25	0	6,20	25	0	3,99
29	0	5,72	28	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4,52
31	0	5,61	32	8	5,17
36	1	5,36	36	1	5,77
64	18	3,52	55	0	8,27
103	0	2,82	93	0	10,65

wurde daher die Zeit des Abbindens nur durch Prüfung mit dem Fingernagel festgestellt. Als Abbindebeginn gilt hierbei der Zeitpunkt, bei welchem zur Ritzung der Oberfläche des Mörtels schon ein kleiner Druck ausgeübt werden muß. Das Abbindeende ist erreicht, wenn die Mörteloberfläche durch den Fingernagel nicht mehr geritzt werden kann.

Auch die Raumbeständigkeit konnte nicht nach den gebräuchlichen Methoden bestimmt werden, da hierfür wiederum das Versuchsmaterial nicht ausreichte. Es wurde daher versucht, die Kochprobe nach *Le Chatelier* mit einer stark verkleinerten Nadel auszuführen. Die Zylinderform hatte nur einen Durchmesser und eine Höhe von 10 mm (Fig. 2).

### 3. Herstellung und Lagerung der Probekörper.

Für die Untersuchungen an erhärteten Mörteln mußten Probekörper angefertigt werden. Um nun gleichzeitig Festigkeiten bestimmen zu können, wurden Prismenkörper von 10 × 10 × 30 mm hergestellt. Zur Erzeugung der Mörtelprismen dienten die in Fig. 3 dargestellten sechsteiligen eisernen Formen. Die Formen wurden vor dem Gebrauch leicht eingeölt und mit Kitt auf einer Glasplatte befestigt und abgedichtet. Die für jedes Prisma vorher bestimmte Menge an plastischem Mörtel wurde für sich angemacht und eingefüllt, wobei durch Heben und Fallenlassen einer Kante der Glasplatte die Form so lange geklopft wurde, bis keine weitere Schrumpfung des Mörtelvolumens durch Entweichen von Luftblasen mehr eintrat. Dann wurden die Körper mit dem Spatel abgeglättet und das überschüssige Wasser hierbei entfernt.

Die Probekörper blieben 24 Stunden in der Form und wurden so in einer Glaswanne über feuchtem Sand aufbewahrt. Die Luftkohlendioxid wurde durch ein Schälchen mit 10%iger Kalilauge abgehalten.

Nach dem Ausschalen wurden die Körper gewogen und dann in Glaswannen, nach den einzelnen Mineralien und Zementen getrennt, unter destilliertem Wasser gelagert. Die Lagertemperatur betrug im Mittel 20° C.

#### 4. Ausführung der Festigkeitsversuche.

Vor der Festigkeitsprüfung wurden die Prismenkörper nach dem oberflächlichen Abtrocknen noch einmal gewogen, um die Gewichtszunahme während der Wasserlagerung zu bestimmen.

Zur Erprobung auf Biegung diente ein Biegefestigkeitsprüfer nach Kühl für Zementkleinprüfungen<sup>16)</sup>. Die Multiplikation der gefundenen Bruchlast mit 60 ergibt hierbei die gesuchte Biegefestigkeit des Körpers in kg/qcm. In Anlehnung an die Schweizerischen Normen für die Bindemittel wurden hierauf noch die beiden Prismenhälften mit einer Amslerschen 3-t-Druckpresse auf Druckfestigkeit geprüft. Hierbei wurden die Prismenhälften mit ihren Seitenflächen zwischen zwei 1 cm breite Eisenprismen eingelegt, so daß der Druck winkelrecht zur Einfüllrichtung und zentrisch wirkt. Es wurden jeweils drei Prismen einer Serie geprüft und aus den Ergebnissen das arithmetische Mittel gebildet.

Die Streuungen sind bekanntlich bei reinen Zementprüfkörpern in der Regel größer als bei Körpern aus Zement-Sand-Gemischen. Die Streuungen innerhalb der einzelnen Serien betragen 3–20%. Sie waren beim Tonerdezement und beim Calciumaluminatgemisch wesentlich größer als beim Portlandzement und beim Tricalciumsilikat.

Die so erhaltenen Festigkeiten entsprechen nicht den bei den Normenprüfungen gefundenen Werten. Sie sind jedoch zu Vergleichen mit den übrigen gefundenen Eigenschaften der Mörtel geeignet.

#### 5. Die Bestimmung der Volumenverminderung des Systems (Zement + Wasser).

Die Reaktion zwischen Zement und Wasser ist, wie schon *Le Chatelier*<sup>17)</sup> und *Kühl*<sup>18)</sup> gemessen haben, wohl mit einer Quellung des Zementes jedoch mit einer Volumenverminderung des Systems (Zement + Wasser) verbunden. Für den Verlauf der Reaktion und für die Beurteilung der Volumenveränderungen der Mörtel ist es nun von Wichtigkeit zu wissen, wie groß der Anteil der einzelnen Klinkermineralien an dieser Volumenverminderung ist.

Während *Kühl* die Volumenverminderung an lose in eine mit Wasser gefüllte Flasche eingeschütteten Zement bestimmte, schloß *Gessner*<sup>19)</sup> den Zement mit Wasser in eine Glaskugel mit angeschmolzener Kapillare ein, nachdem zuvor die Luftblasen in der Mischung durch Evakuieren beseitigt worden waren. Bei der Methode von *Gessner* besteht die Gefahr des Zerspringens der Kugeln infolge Quellung des Zementes, wie sich bei seinen Messungen herausgestellt hat.

Die Methode wurde deshalb abgeändert, und Fig. 4 zeigt das vom Verfasser benutzte Meßgefäß. An einem mit gutem Schliff versehenen Wägegölchen wurden ein kalibriertes Rohr und ein Hahn angeschmolzen. Die Mischung aus Zement und Wasser wird in einem Glasschälchen angemacht, in das mit destilliertem Wasser gefüllte Wägegölch gestellt, dieses verschlossen und dabei mit Vakuumfett gut abgedichtet. Dann werden durch Evakuieren die Luftbläschen aus der Mischung vertrieben, das Wägegölch mit Wasser aufgefüllt, der Hahn geschlossen und am kalibrierten Rohr der Wasserstand abgelesen.

Da mit den Vorbereitungen etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde vergeht, wird die Volumenverminderung während dieser Zeit nicht mitgemessen. Ein Zerspringen des Glasschälchens infolge Quellung des Mörtels hat nun auf die Messung keinen Einfluß.

Das Tricalciumaluminat reagiert äußerst schnell und bei der Hydratation wird eine große Wärmemenge frei, so daß die oben beschriebene Methode hierfür nicht gebraucht werden konnte. Um verwertbare Resultate zu erhalten, mußte einerseits die Messung bei Beginn der Reaktion einsetzen, andererseits mußte die Reaktion wegen der großen Wärmeentwicklung verlangsamt werden. Dies wurde durch folgende Versuchsanordnung erreicht.

In ein Reagensrohr wurden 3 g Tricalciumaluminat gebracht, das Rohr zu einer Spitze ausgezogen und mit absolutem Alkohol gefüllt. Nach Beseitigung der Luftbläschen durch Evakuieren wurde das Rohr zugeschmolzen. Darauf wurde das Röhrchen in eine kleine, starkwandige, mit Wasser gefüllte Flasche gebracht und die Flasche nach Anbringung eines kalibrierten Rohres und eines Thermometers gut verschlossen. Nach Einstellung der Marke wurde das Gefäß geschüttelt, bis die Spitze des Röhrchens abbrach, so daß sich das Wasser nun langsam mit dem Alkohol mischen konnte, wodurch die Reaktion nun langsam einsetzte. Durch weiteres Zertrümmern des Röhrchens und durch Schütteln konnte für eine notwendige Beschleunigung der Reaktion gesorgt werden.

Die Meßgefäße wurden während der Versuche in ein Wasserbad gestellt, die Temperaturen wurden dauernd mit abgelesen und durch Bestimmung und Anbringung von Temperaturkorrekturen die Ergebnisse auf die mittlere Temperatur umgerechnet.

Wie *St. Giertz-Hedström* ausführt<sup>20)</sup> läßt sich die Volumenverminderung des Systems (Zement + Wasser) während der Erhärtung auch aus dem spezifischen Gewicht des erhärteten Mörtels, dem spez. Gewicht des Zementes und dem Wassergehalt berechnen.

So wurden vom Verfasser, nachdem die spez. Gewichte der Zemente und Klinkermineralien nach der von *Schlöpfer* und *Berger*<sup>10)</sup> beschriebenen Art bestimmt worden waren, auch die spez. Gewichte der erhärteten Mörtel bestimmt; und zwar wurde hierfür Toluol benutzt, da sich dieses mit Wasser nicht mischt und dem erhärteten Mörtel auch kein Wasser entzieht. Nach Bestimmung des Wassergehalts konnte die Volumenkontraktion nun berechnet werden.

Die Untersuchungen am abge bundenen erhärteten Material:

## 6. Die chemische Analyse.

Wasser- und Kohlensäuregehalt der abge bundenen und erhärteten Mörtel wurden durch Glühen im Verbrennungsrohr bestimmt. In einem durch einen elektrischen Ofen auf 1100° erhitzten Quarzrohr werden das Wasser und die Kohlensäure aus der in einem Schiffchen eingewogenen Substanz durch Überleiten von getrockneter, von Kohlensäure befreiter Luft ausgetrieben und in einem Chlorcalciumröhrchen und in einem Kaliapparat aufgefangen und gewogen. Waren größere Substanzmengen vorhanden, so wurde die Kohlensäure auch nach Lunge-Rittener und der Wassergehalt als Differenz von Kohlensäure und Glühverlust bestimmt. Die chemische Analysen der Trockensubstanzen wurden nach der bekannten, für Zemente gebräuchlichen Analysenmethode durchgeführt. *Schlöpfer* und *Bukowski*<sup>13)</sup> haben bewiesen, daß mit der Glykolatmethode auch das im abge bundenen Zement vorhandene freie Calciumhydroxyd rasch bestimmt werden kann. Es wurde daher auch das freie Calciumhydroxyd im erhärteten Mörtel nach dieser Methode bestimmt.

## 7. Herstellung des Versuchsmaterials.

Die auf Druck geprüften, zerdrückten Prismenhälften waren nun das Versuchsmaterial für die weiteren Untersuchungen.

Es mußte ein Material von möglichst gleichmäßiger Körnung, also gleichmäßiger äußerer Oberfläche, benutzt werden, da bei allen äußeren Einwirkungen, wie sie bei den im folgenden beschriebenen Untersuchungsmethoden stattfanden, die Oberfläche des untersuchten Materials ein Hauptfaktor ist. So wurden die im Porzellanmörser grob zerstoßenen Probekörper zwischen den Sieben Engl. Normalsieb Nr. 30 (144 Maschen/qcm) und Nr. 40 (256 Maschen/qcm) abgesiebt, so daß die ausgesiebte Fraktion eine Korngröße zwischen etwa 0,35 und 0,55 mm hatte. Bild 6 zeigt eine Aufnahme des Versuchsmaterials aus Portlandzement.

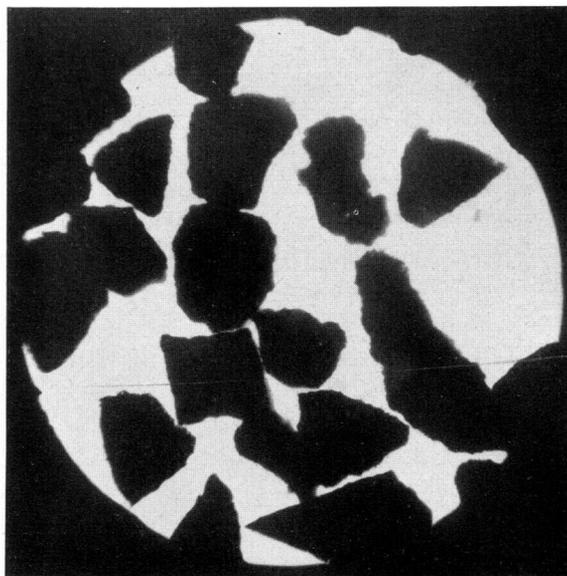


Bild 6.  
Versuchsmaterial erhärteter Portlandzementmörtel  
20fach

Um als Versuchsmaterial ein System zu haben, in welchem das Gleichgewicht zwischen Zement und Wasser möglichst weitgehend erreicht ist, wurden zu den Untersuchungen Probekörper benutzt, die schon längere Zeit unter Wasser gelagert waren. Wie weit hierbei das Gleichgewicht erreicht war, muß die spätere Untersuchung zeigen.

## 8. Bestimmung der Dampfdruckisothermen.

Dampfdruckkurven können über die Art der Wasserverbindung und über die Menge des gebundenen Wassers im erhärteten Mörtel Auskunft geben. Da jedes Hydrat eines Salzes einen bestimmten Wasserdampfdruck besitzt, ist schon mehrfach versucht worden, die Existenz ausgezeichneter Hydrate im erhärteten Zementmörtel durch Aufnahme der Dampfdruckisobaren oder der Dampfdruckisothermen zu beweisen. Erschwerend für die Deutung von Dampfdruckkurven abgebundener Mörtel ist die Tatsache, daß nur ein Teil des Zementes im Mörtel hydratisiert ist, daß also ein im chemischen Gleichgewicht sich befindliches System nicht vorliegt.

F. Krauss und seine Mitarbeiter haben bei erhärteten Mörteln Dampfdruckdiagramme bei dem konstanten Druck von 7–10 mm Hg aufgenommen, ohne aus diesen Dampfdruckisobaren zu eindeutigen Ergebnissen zu gelangen<sup>21)</sup>. Gessner<sup>19)</sup> bestimmte die Änderung der Dampfspannung im Verlauf des Abbindeprozesses von Portlandzement, durch Lagerung der Proben über Schwefelsäure-Wasser-Gemischen bestimmter Dampfspannung. Die aufgestellten Dampfdruckisothermen des Portlandzementmörtels haben einen bei 3 Tage alten Systemen deutlichen, im Alter weniger ausgeprägten Knick bei 10,4 mm, der jedoch schwer zu deuten ist.

Bei der Aufstellung der Dampfdruckisobaren, also bei Messung der Dampfdrucke bei Steigerung der Temperatur, können für nicht vollständig hydratisierte Zemente keine eindeutigen Ergebnisse erwartet werden, da infolge der Temperaturerhöhung hier irreversible Zustandsänderungen durch eine weitere Hydratation des Zementes oder durch Alterung eintreten. Eine weitere Fehlerquelle liegt bei den Methoden mit Vakuum im Luftgehalt der Proben.

Nach Abschluß dieser Arbeit wurden neuere Untersuchungen von Krauss und Prüssing<sup>22)</sup> über die Art der Wasserbindung im erhärteten Portlandzementmörtel durch Aufnahme von Dampfdruckisobaren von abgetrennten Hydratationsprodukten des Portlandzementes veröffentlicht. Die Ergebnisse werden so gedeutet, daß das Wasser, soweit es nicht als Konstitutionswasser im Calciumhydroxyd auftritt, zeolithisch gebunden ist, während nur kleinere Mengen Wasser in Silikat- und Aluminat-hydraten hydratisch gebunden sind und dem erhärteten Zement leicht entzogen werden können.

Die Dampfdruckisothermen der erhärteten Mörtel wurden vom Verfasser in Anlehnung an eine von Giertz-Hedström<sup>20)</sup> ausgearbeitete Methode bestimmt. Durch die Anwendung von durchströmender Luft mit bestimmtem Wasserdampfdruck wird die Einstellung des Dampfdruckgleichgewichts hierbei gegenüber der von van Bemmelen<sup>23)</sup> benutzten Exsiccatormethode beschleunigt. Fig. 5 zeigt die angewandte Apparatur.

Preßluft aus einer Stahlflasche wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 3 Liter/min durch eine Waschflasche mit Kalilauge und durch einen Trockenturm zur Befreiung von Kohlensäure und Feuchtigkeit geleitet und tritt hiernach in zwei große hintereinandergeschaltete, mit Raschigringen gefüllte Waschflaschen, die Schwefelsäure bestimmter Konzentration enthalten, ein. Die Luft von bestimmter Wasserdampfspannung durchstreicht dann die in Probegläschen eingefüllten Mörtelproben. Durch Verteilung der Luft werden gleichzeitig sechs Proben ausgetrocknet. Die Probegläschen haben die Form eines Chlorcalciumröhrchens. Die untere Kugel ist mit Glaswolle gefüllt, darüber befindet sich die Substanz. Beim Wägen wird das Röhrchen durch Gummistopfen oben und unten verschlossen. Die Proberöhrchen befinden sich in beidseitig verschlossenen mit Ab- und Zuleitungen versehenen Glaszylindern, um sie während des Versuchs im Thermostaten besser auswechseln zu können. Die Versuchstemperatur des Thermostaten betrug 20° C, die Temperaturabweichung  $\pm 1/2^\circ$ . Die Einstellung des Dampfdruckgleichgewichts der Proben im Gewicht von 3 bis 7 g dauerte etwa 7 Tage.

## 9. Bestimmung des Schwindmaßes von erhärteten Mörteln durch Austrocknung.

Zementmörtel verändern nicht nur beim Abbinden und Erhärten ihr Volumen infolge der Volumenskontraktion bei der Reaktion von Zement und Wasser, sondern auch durch Aufnahme oder Abgabe von Feuchtigkeit. Das Schwinden und Quellen von Beton unter dem Einfluß der Wasserdampfspannung der Luft ist nur mit der Annahme einer vorhandenen kolloidalen Masse zu erklären. Das Schwinden und Quellen von Körpern ist eine Reaktion der Phasengrenzflächen. So sind das Quellen durch Aufnahme

von Wasser und das Schwinden durch Wasserabgabe für kolloide Systeme charakteristische Erscheinungen, die bei Gelen eingehend studiert worden sind. Der Anteil der Gelmasse in der gesamten Masse des erhärteten Mörtels muß sich im Schwindmaß äußern. Das Schwindmaß ist daher ebenso wie die Bestimmung der Dampfdruckisothermen geeignet, über die Struktur der erhärteten Mörtel Auskunft zu geben, wobei zu berücksichtigen ist, daß das Schwinden bzw. Quellen noch durch während der Meßzeit stattfindende chemische Reaktionen beeinflusst werden kann.

Jesser<sup>24)</sup> hat den Einfluß der Veränderung des Wasserdampfdrucks der Luft auf das Volumen der Zementmörtel näher untersucht und verwandte hierzu 100 mm lange Bauschingerstäbe.

Wegen Materialmangel mußte versucht werden, das Schwinden an kleineren Mörtelprismen zu messen. Es wurden daher die für die Festigkeitsbestimmung angewandten Prismen von  $10 \times 10 \times 30$  mm benutzt. Die Längenänderungen sollten mit einem Mikrometer mikroskopisch gemessen werden. Hierzu mußten zwei feste Marken am Prisma angebracht werden, was durch folgende Maßnahmen versucht wurde. In die Prismenform wurde an der einen Schmalseite, um eine glatte Auflagefläche für das Prisma zu erhalten, ein dünnes Glasplättchen eingelegt. Dann wurde die Form gefüllt. Zu Beginn des Abbindens wurde vorsichtig durch Öffnen der Form die andere Schmalseite des Probekörpers freigelegt und eine feine Grammophonnadel zentrisch hineingesteckt, so daß später als Länge des Probekörpers die Entfernung von der glatten Auflagefläche bis zur Spitze der Nadel gemessen werden konnte. Die Prismen sollten nun nach sechsmonatiger Wasserlagerung auf Schwindung infolge Austrocknung gemessen werden. Hierzu wurden sie an Stelle der Proberöhrchen in die Glaszylinder der Apparatur zur Bestimmung der Dampfdruckisothermen freischwebend eingehängt, die Gewichtsveränderungen in Wägegläschen bestimmt und die Längenänderungen gemessen.

## 10. Bestimmung der Einwirkung gasförmiger Kohlensäure.

Der Einfluß der in Wasser gelösten Kohlensäure auf erhärteten Zement ist schon des öfteren untersucht worden, über die Einwirkung der in der Luft enthaltenen Kohlensäure ist jedoch wenig bekannt.

Veranlaßt durch die Erscheinung des verstärkten Schwindens bei der Lagerung von Mörtelprismen in Kohlensäure; wie sie durch Versuche der Baustoffprüfungsanstalt in London beobachtet wurde, kamen Platzmann und Humm<sup>25)</sup> zu theoretischen Betrachtungen und rechnerischen Überlegungen über die Volumenveränderungen von Zementmörteln bei der Einwirkung von Kohlensäure. Bei der Reaktion  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  tritt eine Volumenverminderung ein, wenn das Mol  $\text{CO}_2$  das im Calciumhydroxyd gebundene Mol  $\text{H}_2\text{O}$  ersetzt. Nun wirkt aber die Kohlensäure nicht nur auf Calciumhydroxyd ein, sondern auch auf Calciumhydroaluminat<sup>26)</sup> und wahrscheinlich auch auf vorhandene Calciumhydrosilikate, so daß die Berechnung der Volumenveränderung entsprechend geändert werden müßte.

Es sollte nun die zersetzende Wirkung der Kohlensäure an den erhärteten Materialien und die physikalisch-chemische Veränderung infolge dieser Zersetzung untersucht werden. Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf den erhärteten Zement treten Veränderungen in der Art der Wasserbindung ein, denn bei der Karbonatisierung des Calciumhydroxydes wird Wasser abgespalten, und es ist bekannt, daß Kalkbrei nur dann schnell karbonatisiert wird, wenn die Masse dabei gleichzeitig eintrocknen kann. Der erhärtete Mörtel wurde daher ausgetrocknet, und die Einwirkung der Kohlensäure mußte unter konstantem Dampfdruck erfolgen, um die hierbei eintretende Wasserabgabe bestimmen zu können.

Es wurde deshalb die Apparatur zur Aufstellung der Dampfdruckisothermen benutzt und entsprechend abgeändert. An die Stelle der Waschflasche mit Kalilauge trat eine Mischkugel, in die auf der einen Seite die Luft, auf der anderen Seite die Kohlensäure eingeführt wurde. Die Geschwindigkeit des Kohlensäurestroms wurde mit einem Strömungsmesser so eingestellt, daß ein Gemisch von 1 Teil Kohlensäure auf 2 Teile Luft erhalten wurde. Die Versuchstemperatur betrug wieder  $20^\circ \text{C}$ . Das in den Proberöhrchen enthaltene Versuchsmaterial wurde zunächst bei einem Wasserdampfdruck von 10,9 mm Hg ausgetrocknet und dann der Einwirkung des Kohlensäure-Luft-Gemisches so lange ausgesetzt, bis das Gewicht der Proberöhrchen fast konstant blieb. Dann wurde mit Luft von 0,4 mm Wasserdampfdruck ausgetrocknet und nochmals Kohlensäure-Luft-Gemisch bei diesem Druck durchgeleitet, bis wieder Gewichtskonstanz eintrat.

Die Behandlungszeiten bei einem bestimmten Dampfdruck lagen zwischen 9 und 14 Tagen, ohne das endgültige Gleichgewicht zu erreichen, da die Kohlensäure während dieser Zeit nur bis zu einer gewissen Tiefe in das Mörtelkorn eindringen konnte. Nach jeder Karbonatisierung wurde das Material auf Kohlensäure- und Wassergehalt untersucht und das freie Calciumhydroxyd bestimmt.

## 11. Bestimmung der durch destilliertes Wasser auslaugbaren Substanz.

Bei allen Korrosionserscheinungen feucht gelagerter Zementmörtel ist die Löslichkeit der Bestandteile des erhärteten Zementes von Einfluß. Es ist daher wichtig, die Auslaugbarkeit der erhärteten Mörtel der Klinkermineralien zu kennen.

Im Zementtechnischen Institut der T. H. Berlin ist eine umfangreiche Untersuchung über die Korrosionserscheinungen an Portlandzementmörteln mittels des Wasserdurchganges durchgeführt worden<sup>27)</sup>. In der Veröffentlichung dieser Arbeit wird einleitend ein kurzer geschichtlicher Überblick über die bis jetzt angewandten Verfahren gegeben. Auf dem Züricher Kongreß des Internationalen Materialprüfungsverbandes ist über verschiedene Auslaugsuntersuchungen berichtet worden<sup>28)</sup>, und *E. Rangade* wies auf den Unterschied der Auslaugung unzerkleinerter Versuchskörper von der Auslaugung zerkleinerten abgebundenen Zementes hin<sup>29)</sup>. Da infolge der Zerkleinerung auch unabgebundener Zement bloßgelegt wird, sind hier die Löslichkeitsverhältnisse verschieden.

Da Körper aus reinen Materialien zu dicht sind, um Wasser durchsickern zu lassen, und mir poröse mit Sand hergestellte Körper nicht zur Verfügung standen, wurde der Auslaugungsversuch mit der abgeseibten Fraktion, von der Korngröße zwischen 0,35 und 0,55 mm, des Versuchsmaterials durchgeführt. Bei diesem Material sind vielleicht an der Oberfläche einzelne unabgebundene Körnchen freigelegt, falls solche im Material noch vorhanden sind, bei der angewandten groben Körnung und damit kleinen äußeren Oberfläche können diese Partikelchen jedoch keinen sehr großen Einfluß ausüben.

Fig. 6 zeigt die benutzte Versuchsanordnung. 0,3 g Versuchsmaterial wurden in Mikroglassfilter gebracht und das in einer Bürette darüber sich befindende Wasser mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/min hindurchfließen gelassen. Um diese Geschwindigkeit zu erreichen war es notwendig, das Wasser in der Bürette unter Druck zu setzen. Als Auslaugeflüssigkeit wurde kohlensäurefreies, destilliertes Wasser genommen, um die Verhältnisse möglichst zu vereinfachen. Auch wurde die Luftkohlenensäure durch Röhrchen mit Kalilauge ferngehalten. Das in einem Erlenmeyerkolben aufgefangene, durchgeflossene Wasser wurde nach je 20 ccm mit  $\frac{1}{10}$  n Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator titriert, um die Unterschiede der in Lösung gegangenen Mengen mit der Wassermenge und der Zeit zu bestimmen. Die Titration ergibt wegen des Tonerdegehalts mancher Lösungen nur ungefähre Werte. Schließlich wurde die gesamte, durchgeflossene Wassermenge analysiert und hierbei der Gehalt an Kieselsäure, an Kalk und an Tonerde bestimmt.

## 12. Mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen.

Mikroskopische Beobachtungen der abgebundenen, erhärteten Mörtel konnten bis zu einem gewissen Grade Aufschluß über die Struktur des Versuchsmaterials geben. Die Materialkörnchen wurden hierzu auf dem Objektträger mit dem Spatel zerdrückt und in Glykol eingebettet, wobei dieses mit einer Spur  $\alpha$ -Naphtholphtalein versehen wurde, um durch die Blaufärbung freies Calciumhydroxyd sichtbar zu machen und um eine stärkere Kontrastwirkung zu erzielen.

Neben den mikroskopischen Untersuchungen wurden zur Bestimmung der Hydratationsprodukte und des Reaktionsgrades verschiedentlich Röntgenaufnahmen der erhärteten Materialien durch Herrn Dr. *Brandenberger* am mineralogisch-petrographischen Institut der E. T. H. Zürich angefertigt. Die Ergebnisse dieser Aufnahmen, über die noch besonders berichtet werden wird, werden in dieser Arbeit zum Teil mitherangezogen.

## E. Die Untersuchungsergebnisse.

Im folgenden sind nun die bei den einzelnen Versuchen gefundenen Ergebnisse aufgeführt. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte unter Heranziehung der Resultate der Arbeiten anderer Forscher, um so einen Einblick in das komplizierte System des erhärteten Mörtels zu gewinnen und die oben gestellten Fragen beantworten zu können.

### 1. Wasseranspruch, Abbindezeit, Volumenbeständigkeit.

**Zahlentafel 3.**

	a Wasser- anspruch %	b Abbindezeit <sup>1)</sup>		c Volumen- beständigkeit <sup>2)</sup> mm	Bemerkungen
		Beginn	Ende		
3CaO . SiO <sub>2</sub> .....	36,0	2 h 10 m	8 h —	+ 0,6	Raschbinder
3CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	82,0	—	—	—	
4CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28,2	0 h 05 m	4 h 45 m	+ 2,5	
Portlandzement .....	45,0	2 h 00 m	7 h 30 m	+ 0,5	
Calciumaluminatgemisch ....	54,0	3 h 00 m	5 h 00 m	+ 0,7	
Tonerdezement .....	30,0	1 h 50 m	8 h 00 m	+ 0,3	
Mischung I .....	41,0	0 h 20 m	8 h 00 m	+ 0,2	
Mischung II .....	51,1	0 h 10 m	7 h 30 m	— 1,0	

<sup>1)</sup> Fingernagelprobe.

<sup>2)</sup> kleine Le-Chatelier-Nadel.

a) Die Spalte a (Wasseranspruch) gibt die Anmachwassermenge in Gewichtsprozenten der Trockensubstanz an. Die Unterschiede im Wasseranspruch sind bedingt einerseits durch den verschiedenen Feinheitsgrad der Substanzen\*), andererseits durch ihre verschiedenartigen Reaktionen mit dem Anmachwasser.

Das Tricalciumsilikat wird beim Anrühren wenig plastisch. Hat man nach Zugabe der genügenden Wassermenge gerührt, bis eine gewisse Viskosität des Mörtels erreicht wird und läßt den Mörtel ruhig stehen, so setzen sich die Tricalciumsilikatkörnchen sogleich wieder ab, und das überschüssige Wasser wird an der Oberfläche des Mörtels schnell abgeschieden.

Beim Tricalciumaluminat verdunstet ein Teil des Anmachwassers infolge der äußerst schnellen Reaktion und der hierbei eintretenden starken Erwärmung des Mörtels, sodaß der Wert von 82,0% willkürlich ist; denn wegen der großen Wärmeentwicklung ist der Wasseranspruch auch von der Menge der benutzten Substanz und der Geschwindigkeit der Wasserzugabe abhängig.

Der Brownmillerit hat den geringsten Wasseranspruch, entsprechend seiner Grobkörnigkeit und der erst kurze Zeit nach dem Anmachen einsetzenden Reaktion.

Das Calciumaluminatgemisch wurde mit mehr Wasser angemacht, als zur Herstellung eines Mörtels von einer Konsistenz, wie sie bei den übrigen Substanzen angewandt wurde, notwendig war. Beim Vorversuch hatte sich gezeigt, daß die Wassermenge von 42,9% nicht ausreichte. Der erhärtete Mörtel enthielt noch Nester von Material, welches nicht vollständig erhärtet war, und denen dem Augenschein nach das Wasser von den umliegenden Mörtelteilen entzogen worden war. Bei Luftlagerung traten diese Nester auch bei Anwendung von noch größeren Wassermengen auf. Bei 54,0% Anmachwasser und Lagerung der Körper nach einem Tag Luftlagerung unter Wasser erhärtete der Mörtel gleichmäßig, und war somit eine ausreichende Hydratation der Substanz sichergestellt.

Der Tonerdezement hat einen im Vergleich zum Portlandzement geringen Wasseranspruch. Er zeigt die bekannte Erscheinung des Absandens, d. h. der Abbindeprozeß wird an der Oberfläche des Mörtels durch Einwirkung von Kohlensäure auf die entstehende Aluminatlösung unter Wasserentzug gestört. Probekörper, die nach einem Tag Luftlagerung eine etwa 1 mm tiefe, nicht abgebundene

\*) Siehe Bilder 1—5.

Schicht zeigten, wurden darauf einmal unter Wasser, zum anderen in kohlenstofffreier, an Wasserdampf gesättigter Luft gelagert. Bei den unter Wasser gelagerten Körpern war die Oberflächenschicht infolge der nun zu großen Wassermenge aufgeweicht. Bei den an der Luft gelagerten Körpern erhärtete die anfangs nicht abgebundene Oberflächenschicht vollkommen. Wurden die Probekörper von Anfang an in feuchter, kohlenstofffreier Atmosphäre gelagert, so konnte das Absanden fast ganz vermieden werden.

Die Mischung I (5%  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) läßt sich leichter anrühren als reines Tricalciumsilikat. Der Mörtel verhält sich ähnlich dem des Portlandzementes, er „schmiert“ und hat eine größere, zweifellos durch die schnelle Reaktion des Tricalciumaluminates bedingte Plastizität.

Die Mischung II (15%  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) hat schon einen größeren Wasseranspruch als Portlandzement. Durch die Reaktion des Tricalciumaluminates wird ein größerer Teil des Anmachwassers verbraucht.

b) Die Abbindezeiten des reinen Tricalciumsilikates, des mit Gips versetzten Portlandzementes und des Tonerdezementes sind ähnlich.

Das Tricalciumaluminat ist ein ausgesprochener Raschbinder. Der Mörtel ist schon vor dem Einbringen in die Form abgebunden und muß übertührt werden.

Beim Brownmillerit setzt die Reaktion etwa 3—5 Minuten nach dem Anmachen plötzlich ein unter Aufnahme des ganzen Anmachwassers. Ein Abscheiden von Anmachwasser, wie beim Tricalciumsilikat tritt nicht ein.

Das Calciumaluminatgemisch beginnt spät abzubinden, was wohl mit der größeren Anmachwassermenge zusammenhängt, ist jedoch schnell erhärtet.

Bei den Mischungen wird das Abbinden durch den Gehalt an Tricalciumaluminat stark beeinflusst. Schon bei Mischung I tritt der Beginn des Abbindens sehr früh, nach 20 Minuten ein.

Trotzdem die Abbindezeit nur roh geprüft wurde, sind doch die charakteristischen Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Klinkermineralien zu erkennen.

c) Als Maß der Volumenbeständigkeit sind in der letzten Spalte die Differenzen der Entfernungen der Nadelspitzen der benutzten stark verkleinerten Le-Chatelier-Nadeln, vor und nach dem Kochen gemessen, eingetragen. Als volumenunbeständig muß nach dieser Probe der Brownmillerit angesprochen werden. Wie bei den späteren Untersuchungen gefunden wurde, reicht beim Brownmillerit die Anmachwassermenge zur vollständigen Hydratation nicht aus, und die Volumenvergrößerung beim Kochen muß auf eine starke nachträgliche Wasseraufnahme zurückgeführt werden. Bei der Wasserlagerung der Brownmilleritkörper konnte keine Volumenunbeständigkeit beobachtet werden.

Bei der Mischung II trat ein Schwinden ein. Auch bei den Prismenkörpern der Mischung II wurde ein starkes Schwinden beobachtet. Die Körper lagen nach der Erhärtung lose in den Formen.

## 2. Die Festigkeiten.

Die Festigkeiten reiner Klinkermineralien sind schon verschiedentlich bestimmt und mit denen der Zemente verglichen worden. Es seien hier die Versuche von D. L. Snader<sup>30)</sup> mit  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und von Spohn<sup>5)</sup> mit  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , und mit Mischungen von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  mit  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  erwähnt. Guttmann und Gille<sup>9)</sup> geben eine Zusammenstellung der bestimmten Zug- und Druckfestigkeiten der Zementsilikate und -aluminat und ihrer Gemische, soweit sie bis 1932 in der Literatur erschienen waren.

Da sowohl die angewandten Materialien als auch die Prüfmethode zu verschieden sind, lassen sich die von den einzelnen Forschern erhaltenen Zahlen schlecht miteinander vergleichen. Die nach dem gleichen Prüfverfahren erhaltenen Festigkeiten geben jedoch gute Vergleichswerte, so daß die vom Verfasser geprüften Materialien Aufschluß über die Bedeutung der einzelnen Zementkomponenten in bezug auf die Festigkeitseigenschaften der Zemente geben können.

Zahlentafel 4 enthält die gefundenen Festigkeitswerte und auf Tafel I sind sie graphisch dargestellt worden. Die Zahlentafel enthält alle gefundenen Biege- und Druckfestigkeiten, wie sie jeweils als Mittelwerte von drei Probekörpern erhalten wurden. Außerdem ist die Gewichtszunahme bei der Wasserlagerung in % des Gewichts nach einem Tag Luftlagerung angegeben. Die Gewichtszunahme gibt einen Anhaltspunkt für den Weiterverlauf der Reaktion während der Wasserlagerung.

Betrachten wir zunächst die Festigkeiten der gebrannten Klinkermineralien:

Das Tricalciumsilikat und das Calciumaluminatgemisch zeichnen sich aus durch ihre hohen Biegefestigkeiten, wobei die Biegefestigkeit des Tricalciumsilikates nach 7 Tagen vom Calcium-

aluminatgemisch schon nach 3 Tagen erreicht wird. Die Druckfestigkeit des Tricalciumsilikates steigt stetig an und erreicht nach 28 Tagen den hohen Wert von 1178 kg/qcm, während beim Calciumaluminatgemisch das Maximum der Druckfestigkeit schon nach 7 Tagen erreicht wird. Die charakteristischen Unterschiede in der Erhärtung des Portlandzementes und der des Tonerdezementes sind in den Festigkeitseigenschaften ihrer Hauptkomponenten, des Tricalciumsilikates und des Monocalciumaluminates, begründet, wie der Vergleich der Festigkeitskurven mit denen der Zemente zeigt.

Die Biegefestigkeiten und Druckfestigkeiten des Brownmillerits bleiben demgegenüber zurück, doch zeigt der Brownmilleritmörtel noch eine gute Nacherhärtung.

Beim Tricalciumaluminat ließ sich nur einmal, bei einer Wasserlagerung von 90 Tagen, eine geringe Biegefestigkeit, von 6 kg/qcm, feststellen. Durch das Übrerrühren wird das Gefüge des Mörtels gestört. Bei der oben beschriebenen Methode zur Bestimmung der Volumenverminderung bei der Reaktion von Tricalciumaluminat mit Wasser war die Probe im Reagenzröhrchen infolge der Verzögerung der Reaktion sehr gut erhärtet, jedoch konnte die Festigkeit hier nicht gemessen werden.

Die Festigkeitsergebnisse der Mischungen I und II zeigen den Einfluß des Tricalciumaluminates auf die Erhärtung des Tricalciumsilikates. Das Tricalciumaluminat wirkt einmal beschleunigend auf die Erhärtung, zum anderen wird das Verhältnis zwischen Biege- und Druckfestigkeit verändert. Die Mischung I, mit 5% Tricalciumaluminat, hat nach drei Tagen eine um 38% höhere Biegefestigkeit, und auch die Druckfestigkeit steigt schneller an. Bei der Mischung II, mit 15% Tricalciumaluminat, wirkt sich das Tricalciumaluminat schon ungünstig aus. Es machen sich Störungserscheinungen bemerkbar, die vielleicht mit dem Raschbinden zusammenhängen, da die Mischung ohne Gipszusatz verarbeitet wurde. Die Druckfestigkeitskurve der Mischung II hat einen ähnlichen Verlauf wie die des Portlandzementes, auch liegt bei beiden zwischen 7 und 28 Tagen das Verhältnis von Biege- zu Druckfestigkeit bei 1 : 12,7. Auffallend ist der Abfall der Biegefestigkeit bei Mischung II zwischen 3 und 7 Tagen.

Vergleicht man noch einmal den Festigkeitsverlauf des Portlandzementes mit dem des Tricalciumsilikates, so fällt auf, daß beim Portlandzement die Druckfestigkeit viel schneller ansteigt, während die Biegefestigkeit kleiner ist. Auf die schon nach drei Tagen erreichte hohe Druckfestigkeit ist außer dem Aluminatgehalt wohl auch der Gipsgehalt des Portlandzementes von Einfluß, während sich bei der Biegefestigkeit die weniger einheitliche Struktur und Zusammensetzung des Portlandzementes auswirken wird.

Beim Vergleich des Tonerdezementes mit dem Calciumaluminatgemisch ist der große Unterschied des Verhältnisses der Biegefestigkeit zur Druckfestigkeit auffallend, während die Festigkeitskurven an sich ähnlich verlaufen. Bei beiden tritt nach 7 Tagen ein Abfall der Druckfestigkeit ein. Beim Calciumaluminatgemisch fällt auch die Biegefestigkeit nach 28 Tagen wieder ab. Rückgänge der Festigkeiten sind in längeren Zeiträumen beim Tonerdezement des öfteren beobachtet worden<sup>31</sup>). Die Gründe hierfür sind bis jetzt jedoch noch nicht geklärt worden.

Im Zusammenhang mit den Festigkeitsrückgängen wurden Korrosionserscheinungen beobachtet. Bei den Probekörpern, die lange unter Wasser lagerten, wurden die Außenschichten langsam unter Weichwerden und unter Aufquellung zerstört. Beim Calciumaluminatgemisch war die Quellung stärker als beim Tonerdezement. Auch der relativ starke Anstieg der Gewichtszunahme des Calciumaluminatgemisches nach 7 Tagen deutet die Quellung des Körpers an. Beim Tonerdezement konnte die Gewichtszunahme nicht weiter gemessen werden, da beim Abtrocknen der Prismen die Oberfläche mitabgerieben wurde.

Vergleicht man die Werte der Gewichtszunahme untereinander, so erkennt man, daß nach 3 Tagen im allgemeinen nur noch eine schwache Gewichtszunahme stattfindet. Der Wert ist beim Tricalciumsilikat am kleinsten und steigt in der Reihenfolge Mischung I, Mischung II, Portlandzement. Die Unterschiede bei den einzelnen Substanzen sind wohl mit dadurch bedingt, daß während der Luftlagerung, infolge der stärkeren Temperaturerhöhung der Mischungen und des Zementes, beim Abbinden mehr Wasser verdunstet, welches bei der Wasserlagerung jedoch wieder aufgenommen wird. Die Gewichtszunahmen bei der Wasserlagerung sind beim Tonerdezement, Calciumaluminatgemisch und Brownmillerit höher als bei den Silikaten und dem Portlandzement. Hier wird bei der Hydratation mehr Wasser verbraucht, als im angemachten Mörtel vorhanden ist.

Die Zahlentafel 5 gibt noch einmal einen Gesamtüberblick über die Festigkeitsverhältnisse der Klinkerkomponenten im Vergleich zu denen des Portland- und Tonerdezementes.

### Zahlentafel 5.

Summe der Biegefestigkeiten und Druckfestigkeiten bei Wasserlagerung nach 3, 7, 28 bzw. 35 Tagen von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (= 100 gesetzt) im Vergleich zu den übrigen Materialien und das Verhältnis Summe der Biegefestigkeiten : Summe der Druckfestigkeiten.

	3CaO . SiO <sub>2</sub>	Portland- zement	Mischung I	Mischung II	Brown- mill.*)	Tonerde- zement	Calcium- aluminat- gemisch
Biegefestigkeit . . . .	100	68	96	56	67	81	110
Druckfestigkeit . . . .	100	124	85	73	56	187	112
<u>Biegefestigkeit . . . .</u>	<u>1 : 7,8</u>	<u>1 : 14,2</u>	<u>1 : 6,9</u>	<u>1 : 10,3</u>	<u>1 : 6,5</u>	<u>1 : 17,8</u>	<u>1 : 7,9</u>
<u>Druckfestigkeit . . . .</u>							

\*) Die 7-Tage-Werte wurden interpoliert.

Die Biegefestigkeiten bleiben bei allen Materialien bei Luftlagerung gegenüber der Wasserlagerung zurück, während die Druckfestigkeiten auf etwa gleicher Höhe liegen. Die Zahlentafel 4 enthält einzelne Festigkeitswerte nach längerer Luftlagerung (etwa 100 Tage). Bemerkenswert ist auch hier die starke Gewichtszunahme beim Tonerdezement. Beim Calciumaluminatgemisch wurde die Festigkeit bei Luftlagerung nicht bestimmt, da bei diesem, wie schon erwähnt, das Anmachwasser zur gleichmäßigen Erhärtung nicht ausreichte. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedenfalls zu groß als daß genügend Wasser von außen eingesogen werden kann.

Der Einfluß der Wärmeentwicklung des Zementes auf die Betonfestigkeit und der Einfluß der Lagertemperatur sind in der Englischen Baustoffprüfungsanstalt in London eingehend untersucht worden. Hiernach nimmt die Festigkeit des Portlandzementmörtels proportional der Wärmeentwicklung zu, während der Tonerdezementmörtel sich umgekehrt verhält<sup>32)</sup>. Da das Tricalciumaluminat bekanntlich unter starker Wärmeentwicklung hydratisiert wird, bewirkt die Zumischung von Tricalciumaluminat zum Tricalciumsilikat eine Temperaturerhöhung des Mörtels. Diese Temperaturerhöhung muß bewirken, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Tricalciumsilikates steigt, und eine bestimmte Festigkeit früher erreicht wird, also der Mörtel dadurch schneller erhärtet.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Festigkeiten des Tricalciumsilikatmörtels zu zeigen, wurde ein Vergleichsversuch gemacht und Tricalciumsilikat einmal bei 20° und einmal bei 30° angemacht und gelagert. Ebenso wurde Portlandzement behandelt. Zahlentafel 6 enthält die Ergebnisse des Versuchs.

### Zahlentafel 6.

	Tem- peratur °C	Gewichtszunahme bei der Wasserlagerung % nach Tagen		Biegefestigkeit bei der Wasserlagerung kg/qcm nach Tagen	
		7	28	7	28
Tricalciumsilikat . . . . .	20	1,05	1,75	73,3	92,7
	30	9,70	8,30	86,6	120,0
Portlandzement . . . . .	20	2,50	3,70	31,4	78,6
	30	7,15	5,60	50,0	49,6

Bei der Versuchsanordnung traten einige Mängel auf, die nicht vermieden werden konnten. Bei der Temperatur von 30° haben die Probekörper während der Luftlagerung einen größeren Teil Wasser durch Verdunstung verloren. Die Gewichtszunahme bei der Wasserlagerung zeigt, daß dieser Verlust nicht mehr ganz ausgeglichen wird, so haben die bei 30° gelagerten Probekörper auch nach 28 Tagen noch ein kleineres Gewicht als die bei 20° gelagerten. Dieser Wasserverlust muß sich natürlich auf die erreichten Biegefestigkeiten auswirken. Trotzdem sind die bei 30° erzielten Festigkeiten höher, nur beim Portlandzement steigt die Biegefestigkeit nach 7 Tagen nicht mehr weiter an, so daß nach 28 Tagen der bei 20° gelagerte Probekörper eine höhere Biegefestigkeit besitzt als der bei 30° gelagerte.

Die in der Zahlentafel 4 enthaltenen Biegefestigkeiten des Tricalciumsilikates liegen etwas höher als die bei 20° erhaltenen des letzten Versuches. Während die Festigkeiten auf Zahlentafel 4 mit 7 Monate altem Tricalciumsilikat erhalten wurden, wurde der letzte Versuch mit 1 Jahr 7 Monate altem Tricalciumsilikat durchgeführt. Bei den Mischungen war das Material 1 Jahr alt. Ob die Unterschiede der Festigkeitswerte auf Alterungserscheinungen des gesinterten Tricalciumsilikates beruhen, wäre noch durch eingehendere Versuche zu prüfen. *Schlöpfer* und *Berger*<sup>10)</sup> haben beim Tricalciumsilikat keine Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit mit dem Alter festgestellt. Die Alterung, welche von ihnen als Oberflächenverkleinerung durch Vergrößerung der anfänglich vorhandenen Kristalle während der Lagerzeit erklärt wird, wurde nur beim  $\alpha$ -CaO · SiO<sub>2</sub>,  $\beta$ -2CaO · SiO<sub>2</sub>, CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden.

### 3. Die Dampfdruckisothermen bei 20° C.

Das im erhärteten Mörtel enthaltene Wasser kann auf verschiedene Art und Weise gebunden sein. Durch die Aufnahme der Dampfdruckisothermen soll bestimmt werden, wie groß die einzelnen Anteile des Wassergehaltes im erhärteten Zementmörtel sind, obwohl zwischen den einzelnen Arten der Bindung des Wassers keine scharfen Grenzen gezogen werden können.

*Giertz-Hedström*<sup>20)</sup> gibt für die Wasserbindung im erhärteten Zementmörtel folgende Einteilung:

Das durch kalorimetrische Bestimmung der Schmelzwärme gemessene, ausfrierbare Wasser wird als „freies“ Wasser angesehen, das durch möglichst trockene Luft austreibbare als losegebundenes Wasser und das nicht austrocknenbare als festgebundenes Wasser.

Das hier als freies Wasser bezeichnete ist das mechanisch von den Poren des Mörtels aufgenommene Feuchtigkeitswasser. Aus den Dampfdruckkurven kann man nun auf die Art der Bindung des losegebundenen Wassers schließen. Der Sättigungsdruck des Wassers bei 20° C, der Dampfdruck des freien Wassers, beträgt 17,5 mm Hg. Wird der Dampfdruck geringer, so muß zunächst das freie Wasser verdampfen.

Die Beziehungen zwischen Dampfdruck und Art der Bindung des Wassers sind nun folgende: Ist das Wasser als Hydratwasser chemisch gebunden, so sind zu unterscheiden:

a) Kristallisierte Hydrate stöchiometrischer Zusammensetzung. In der Festigkeit der Wasserbindung kommen alle Abstufungen vor. Jedes Hydrat besitzt einen bestimmten Dampfdruck, und die Abgabe von Wasser findet erst statt, wenn der Wasserdampfdruck der umgebenden Atmosphäre kleiner als dieser geworden ist.

b) Mischkristalle von Hydraten (z. B. Hydrate des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Der Dampfdruck der Mischkristalle ist je nach der Zusammensetzung verschieden.

c) Amorphe Hydrate stöchiometrischer Zusammensetzung. Die zugehörigen Dampfdrucke ändern sich mit den Alterungserscheinungen. Der stabile Zustand, das endgültige thermodynamische Gleichgewicht ist noch nicht erreicht.

Außer als Hydratwasser gibt es noch verschiedene andere Bindungsarten des Wassers. Wesentlich für den Zement ist vor allem das im Gel kapillar gebundene Wasser. Die Grundsubstanz eines Gels mit kapillar gebundenem Wasser kann wasserfrei sein, oder sie enthält Hydratwasser nach einer der oben beschriebenen Arten gebunden. Der Dampfdruck des kapillar gebundenen Wassers ist abhängig vom Durchmesser der Poren. Bei isothermer Entwässerung entweicht das Wasser fortschreitend mit dem Sinken des Dampfdrucks, so daß die Entwässerungskurve Aufschluß über die Größe der vorhandenen Kapillaren zu geben vermag.

Nach *Hüttig* und *Toischer*<sup>33)</sup> hat die breiteste noch benetzte Kapillare, bei Annahme zylindrischer Hohlräume, bei einem Druck von 10 mm bei 20° einen Radius von  $1,9 \cdot 10^{-7}$  cm und bei 3 mm Druck einen Radius von  $6,2 \cdot 10^{-8}$  cm\*). Werden die Drucke noch geringer, so kommt man in das Gebiet, wo die entsprechenden Kapillarquerschnitte die Größe der Abstände der einzelnen Moleküle erreichen. Da die Größe des Wassermoleküls in der Größenordnung von  $10^{-8}$  cm liegt, gelten für die Verdampfung des Wassers bei 20° bei einem Absinken des Wasserdampfdruckes unter etwa 5 mm Hg demnach die osmotischen Gesetze. Wegen des kontinuierlichen Überganges läßt sich jedoch zwischen den Gebieten des kapillar und osmotisch gebundenen Wassers keine scharfe Grenze ziehen. In kristallisierten Stoffen bezeichnet man das osmotisch gebundene Wasser auch als zeolithisch gebunden.

\*) Nach der Formel von Zsigmondy berechnet. Zsigmondy: Kolloidchemie (Leipzig 1922), 229.

Die Dampfdruckisothermen bei 20° C wurden von erhärteten Proben des Portlandzementes des Tricalciumsilikates, des Tricalciumaluminates, des Brownmillerits, des Calciumaluminatgemisches und des Tonerdezementes bestimmt. Das Material, welches als Versuchsmaterial 1 bezeichnet worden ist, wird in Zahlentafel 7 näher charakterisiert.

Nun wird, wie schon erwähnt, in Zementmörteln auch nach langen Lagerungszeiten das Gleichgewicht zwischen den festen Mörtelstoffen und der Lösung nicht erreicht, sondern die Reaktion zwischen Wasser und Zement kommt vorher zum Stillstand. Die Proben wurden jedoch so lange unter Wasser gelagert, bis die Reaktion soweit abgeklungen war, daß während der Dauer der Bestimmung der Dampfdruckisothermen von 74 Tagen kein wesentliches Fortschreiten der Reaktion mehr zu erwarten war.

Jesser<sup>34</sup>) hat festgestellt, daß Portlandzement bei einer Dampfspannung unter 11,3 mm und Tonerdezement bei einer Dampfspannung unter 10,5 mm nicht weiterreagiert, indem er die Tensionssenkung bei Eigendampflagerung frischer Mörtel bestimmte.

Als Beispiel eines Austrocknungsvorgangs sind in Fig. 7 die Gewichtsprocente verdampften Wassers in Abhängigkeit von der Zeit der Austrocknung bei 4 mm Wasserdampfdruck aufgetragen. Die vorherige Austrocknung der Materialien hatte bei 5,4 mm stattgefunden. Die Geschwindigkeit der Austrocknung, die von der Menge des zu verdampfenden Wassers, von der Oberfläche und von der Porosität der Körnchen abhängig ist, wird durch diese Austrocknungskurven veranschaulicht. Das losegebundene Wasser wird zunächst an der Oberfläche der Materialkörnchen verdampfen, und die weitere Austrocknung wird nur in dem Maße vor sich gehen, wie das Wasser aus dem Innern der Körnchen infolge des entstehenden Druckgefälles durch die Kapillaren oder durch Diffusion an die Oberfläche wandert. Auffallend ist hier die anfänglich geringere Austrocknungsgeschwindigkeit beim Portlandzement- und beim Tricalciumsilikatmörtel, welche auch beim Austrocknen bei 5,4 mm Dampfdruck gefunden wurde. Sie muß durch die Struktur dieser Mörtel begründet sein.

Das endgültige Dampfdruckgleichgewicht ist auch bei der Austrocknungszeit von 5 Tagen noch nicht erreicht. Die Einstellung des Gleichgewichts würde sehr lange dauern. Zur Bestimmung der Anteile des gebundenen Wassers werden diese annähernden Werte für das Gleichgewicht jedoch genügen.

Zahlentafel 8 gibt den beim jeweiligen Wasserdampfdruck nach dem Austrocknen gefundenen Wassergehalt der Proben, in g auf 100 g Trockensubstanz bezogen, an. Die Fig. 8—13 enthalten die so bestimmten Dampfdruckisothermen (ausgezogene Kurven). Auf der Abszisse sind die Dampfdrucke in mm Hg, auf der Ordinate ist der zugehörige Wassergehalt in g aufgetragen.

Der Gehalt an „freiem“ Wasser wurde nicht bestimmt. Beim Zerkleinern und Absieben des Versuchsmaterials ist das Feuchtigkeitwasser, das freie Wasser, zum größten Teil verdunstet, da die Luft des Arbeitsraumes nicht gesättigt war. Der erste Wert (bei Versuchsbeginn) entspricht also nicht dem Sättigungsdruck von 17,5 mm Hg, sondern ist bei allen Substanzen nicht eindeutig festgelegt. Der Wassergehalt bei Versuchsbeginn wurde in der Darstellung der Dampfdruckisothermen somit gesondert eingetragen.

Die Dampfdruckisothermen geben nun Aufschluß über die Mengen und die Art des losegebundenen Wassers. Wäre im erhärteten Mörtel nur chemisch gebundenes Hydratwasser vorhanden, so verlief die Dampfdruckisotherme bis zum Dampfdruck des Hydrates waagrecht, da kein Wasser abgegeben würde. Bei Unterschreitung dieses Dampfdrucks muß sich die Abgabe von locker gebundenem Wasser eines kristallisierten bestimmten Hydrates nun in einer plötzlichen Abnahme des Wassergehaltes äußern, um nach Erreichung des Wassergehaltes eines Hydrates mit niederem Dampfdruck wieder waagrecht zu verlaufen. Die Kurve der Wasserabgabe des kapillargebundenen Wassers bei Erniedrigung des Dampfdrucks muß stetig verlaufen, der Wasserverlust ist nur stärker oder schwächer je nach dem Anteil der dem jeweiligen Dampfdruck entsprechenden Kapillarquerschnitte. Die Wasserabgabe des zeolithisch gebundenen Wassers würde nach dem osmotischen Gesetz  $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k}{n}$  erfolgen, wonach der Wassergehalt eine logarithmische Funktion des Dampfdrucks ist\*).

Über die Art der Bindung des durch Austrocknung nicht vertreibbaren, fest gebundenen Wassers ist aus den Dampfdruckisothermen noch nichts zu ersehen, solange nicht der Hydratationsgrad der Substanzen bekannt ist. Und hierzu ist es notwendig, die anderen Untersuchungsergebnisse mitheranzuziehen.

Betrachten wir zunächst die Abgabe des lose gebundenen Wassers.

\*) Über die Gültigkeit des Gesetzes siehe Hüttig, Fortschr. d. Ch., Phys. und phys. Ch. 18 (1924), 5.

Beim erhärteten Tricalciumsilikatmörtel, Fig. 8, verläuft die Kurve stetig unter Abgabe von 29,4% der bei 10,9 mm vorhandenen Wassermenge. Eine Stufe ist bei den benutzten Dampfdruckintervallen nicht zu erkennen. Wir haben demnach ein Gel vor uns, das etwa 30% des im erhärteten Mörtel vorhandenen Wassers als losegebundenes Wasser enthält, während das restliche festgebundene Wasser als chemisch gebundenes Hydratwasser in der Grundsubstanz des Gels oder in daneben entstandenen bei 0,05 mm Hg bei 20° C noch beständigen kristallinen Hydraten enthalten sein muß. Denn bei diesem Dampfdruck befinden wir uns im Gebiet der molekularen Proportionen, in welchem auch eine Anwendung der osmotischen Gesetze nicht mehr möglich sein wird<sup>33)</sup>.

Es ist bekannt, daß Tricalciumaluminat bei der Reaktion mit Wasser kristallines Tricalciumaluminathydrat bildet. Die Dampfdruckisotherme des Tricalciumaluminatmörtels, Fig. 9, verläuft beinahe waagrecht. Der Wert bei Versuchsbeginn lag wesentlich höher im Wassergehalt. Es wurde also dementsprechend eine dem Tricalciumaluminathydrat zukommende Stufe gefunden. Eine geringe Wasserabgabe tritt unterhalb 2,4 mm Dampfdruck ein.

Beim Brownmilleritmörtel beträgt der Wasserverlust beim Austrocknen zwischen 10,9 und 0,05 mm 14,7%. Die Kurve verläuft stetig, und der geringe Abfall der Kurve zeigt, daß nur ein kleiner Teil des Wassers kapillar gebunden ist. Entweder liegt hier ein Gel mit einer Grundsubstanz, die außerordentlich viel Wasser chemisch gebunden enthält, vor, oder das Hydratationsprodukt besteht zum kleinen Teil aus Hydrogel und zum großen Teil aus kristallinen Bildungen, die ihr Hydratwasser beim Austrocknen nicht verlieren.

Das letztere ist anzunehmen. Nach *Spohn*<sup>5)</sup> entsteht beim Erhärten des Brownmilleritmörtels kristallines Calciumaluminathydrat und ein gelartiges Calciumferrithydrat.

Welche Schlüsse lassen sich nun aus der aufgestellten Dampfdruckisotherme des Portlandzementmörtels ziehen? (Fig. 11.) Der gesamte Wasserverlust ist außerordentlich groß, er beträgt 41,9% des bei 10,9 mm enthaltenen Wassers. Er ist damit wesentlich größer als bei den reinen Mineralien.

Es ist ein schon lang gehegter Wunsch der Zementforscher die Hydratationsprodukte des Portlandzementes zu bestimmen. *Kühl* und *Wang*<sup>35)</sup> geben in der Einleitung ihrer Arbeit über die Reaktion zwischen Portlandzement und Wasser eine diesbezügliche Literaturzusammenstellung. Das hauptsächlichste Hydratationsprodukt ist das aus dem Tricalciumsilikat, dem Alit, bzw. aus dem Dicalciumsilikat entstehende Calciumhydroxylsilikatgel, dessen Zusammensetzung noch nicht vollständig geklärt ist. Ferner treten auf: das durch Abspaltung aus dem Tricalciumsilikat entstehende Calciumhydroxyd, Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze mit Gips und Calciumferrithydrat. Nun ist der Anteil der Kalk-Tonerde-Verbindungen am Portlandzementklinker, wie man aus der Analyse ungefähr errechnen kann, nur klein, er beträgt etwa 18%, so daß auch der Anteil ihrer Hydratationsprodukte nicht groß ist. Da auch der Brownmillerit nach der Hydratation nur sehr wenig losegebundenes Wasser enthält, spielt er keine ausschlaggebende Rolle. Der Gehalt des Klinkers an Tricalciumsilikat beträgt etwa 65%. Demnach muß der größte Teil des losegebundenen Wassers im Calciumhydroxylsilikatgel enthalten sein.

Die Dampfdruckisotherme des untersuchten Portlandzementmörtels zeigt im Bereich von ca. 7 bis 4 mm Hg eine Einknickung. Auch *Giertz-Hedström* beobachtete bei seinen Untersuchungen an erhärtetem Portlandzementmörtel diese Erscheinung<sup>20)</sup>. Die Einknickung tritt bei etwa gleichem Dampfdruck auf, bei welchem *van Bemmelen* in den Entwässerungskurven von Hydrogelen der Kieselsäure eine solche feststellte<sup>23)</sup>. Tricalciumsilikatmörtel zeigte diese Einknickung nicht; eine erschöpfende Erklärung für diese Erscheinung kann gegenwärtig noch nicht gegeben werden. Die zwischen 0,4 und 0,05 mm beobachtete kleine Stufe in der Dampfdruckisotherme läßt sich durch die Wasserabgabe von Calciumaluminathydraten oder ihrer Doppelsalze mit Gips erklären, denn diese Verbindungen verlieren ihr lose gebundenes Wasser nach *Mylius*<sup>36)</sup> noch nicht bei der Trocknung über Chlorcalcium, sondern erst über konzentrierter Schwefelsäure, bzw. Phosphorpentoxyd. 0,05 mm entspricht dem Dampfdruck von konzentrierter Schwefelsäure.

Beim Calciumaluminatgemisch, Fig. 12, beträgt die Wasserabgabe beim Austrocknen 17,2% der bei 10,9 mm im Mörtel enthaltenen Wassermenge. Der Anteil des chemisch festgebundenen Wassers ist also sehr groß, und beträgt 82,8% des gesamten Wassergehaltes. Nach *Assarson*<sup>37)</sup> erhärtet Monocalciumaluminat mit Wasser unter Bildung von einem Calciumhydroaluminatgel von monoaluminatischer Zusammensetzung. Neben diesem Gel bilden sich aber kristalline Calciumaluminathydrate, vor allem Dicalciumaluminathydrat, und wenig Tricalciumaluminathydrat. Da diese Bildung unter Aufnahme von Kalk aus der Aluminatlösung geschieht, muß nebenher Aluminiumhydroxyd aus-

scheiden. Da das gebrannte Calciumaluminatgemisch nun einen größeren Anteil Pentacalciumtricaluminat enthält, wird der Gehalt an kristallinen Calciumaluminathydraten hier größer sein als bei reinem Monocalciumaluminat.

Demnach muß ein Hydratationsprodukt vorliegen, das zum Teil aus Gelsubstanz und zum Teil aus kristallinen Neubildungen besteht. Aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve geht nun hervor, daß nur wenig losegebundenes Wasser vorhanden ist. Der Charakter der Kurve deutet darauf hin, daß außer den geringen Mengen kapillargebundenen Wassers bei den niederen Dampfdrücken ein größerer Teil zeolithisch bzw. losegebundenes Kristallwasser abgegeben wird.

Nach Assarson<sup>37)</sup> und Kühl und Berchem<sup>38)</sup> beruht die Hydratation des Tonerdezementes im wesentlichen auf der Reaktion der kalkarmen Aluminate. Die übrigen vorkommenden Verbindungen, wie  $\beta$ -Dicalciumsilikat, Dicalciumferrit, Dicalciumtitanat sind reaktionsträger und reagieren unter Bildung von Gelhüllen unter Abspaltung von Kalk. Die Gelhüllen verlangsamen die Reaktion und verhindern die vollständige Hydratation des Tonerdezementes.

Der Verlauf der Austrocknungskurve, Fig. 13, ist ähnlich dem der Austrocknungskurven des Brownmillerit- und des Tricalciumsilikatmörtels. Es wird fast nur kapillar und zeolithisch gebundenes Wasser abgegeben. Der Anteil austrocknenbaren Wassers beträgt 23,6% und ist damit größer als beim Calciumaluminatgemisch.

Der erste Austrocknungsversuch war bei 2,4 mm Hg verunglückt, und es wurde eine neue Probe des Versuchsmaterials 1b (siehe Zahlentafel 7) ausgetrocknet. Und zwar wurde gleich bei 0,4 mm Hg ausgetrocknet, um so den letzten Teil der Kurve zu bestimmen. Es zeigte sich nun, daß die Kurve etwas nach oben verschoben war, der Wassergehalt der Probe an festgebundenem Wasser war also größer. Bei Material 1a betrug die Zeit der Wasserlagerung 54 Tage und bei Material 1b 132 Tage. Infolge der längeren Wasserlagerung ist die Reaktion also etwas tiefer gegangen. Auch hier zeigt sich wieder, daß das beim Anmachen zugesetzte Wasser beim Tonerdezement zur vollständigen Hydratation nicht ausreicht. Ein Vergleich des Wassergehalts bei 10,9 mm des erhärteten Tonerdezementmörtels mit dem des Calciumaluminatgemisches ergibt, daß der Tonerdezement wesentlich langsamer reagiert. Nach der Berechnung enthält der benutzte Tonerdezement 62,65% Monocalciumaluminat. Die restlichen Mineralbestandteile des Tonerdezementes bewirken also eine Zunahme der Bildung von Gelsubstanz bei der Hydratation und damit eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Dampfdruckisothermen haben also ein Bild über die Verteilung und die Menge des losegebundenen Wassers gegeben. Ein gewisser Gelcharakter der erhärteten Portlandzement- und Tonerdezementmörtel geht deutlich aus ihnen hervor. Über die Zusammensetzung des Gels, über die Gleichgewichte bei den verschiedenen Dampfdrücken läßt sich ohne Kenntnis der Reaktionstiefe und der Art der Bindung des festgebundenen Wassers aus den Dampfdruckisothermen nichts Genaues aussagen. Auch sind die Mengenverhältnisse des Gels zum noch nicht hydratisierten Zement und zum kristallinen Hydratationsprodukt nicht genau zu ermitteln.

#### 4. Die Volumenverminderung des Systems (Zement + Wasser).

Daß sich die Bildung einer chemischen Verbindung unter Kontraktion der Einzelbestandteile durch Änderung der Abstände der Moleküle oder Atome vollziehen kann, ist bekannt. So ist auch die Hydratation der Zemente und Zementminerale mit einer Kontraktion verbunden.

Die Volumenverminderung wurde einmal nach der beschriebenen Methode direkt gemessen, zum anderen wurde sie aus den Dichten vor und nach der Reaktion berechnet. Die direkte Messung der Volumenverminderung wurde beim Tricalciumsilikat-, beim Tricalciumaluminat- und beim Calciumaluminatgemischmörtel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 9 und in den Fig. 14—17 eingetragen und dargestellt. Um die Werte miteinander vergleichen zu können, wurde die Kontraktion jeweils auf ccm/100 g Zementsubstanz umgerechnet. Die beobachtete Geschwindigkeit der Volumenverminderung ist gleichzeitig ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Beim Tricalciumsilikatmörtel, Fig. 14, wurden zwei Bestimmungen gemacht. Der erste Versuch fand mit frischgebranntem, wenige Tage altem, der zweite Versuch mit etwa 5 Monate altem Material statt. Außerdem wurde beim ersten Versuch als Meßgefäß nicht die vorher beschriebene Apparatur, sondern ein Pyknometer mit verlängertem Ansatzrohr benutzt. Das ältere Material zeigt eine geringere Volumenverminderung. Da die Änderung der Versuchsbedingungen auch von Einfluß sein kann, läßt dies nicht bestimmt auf eine Alterung des gebrannten Tricalciumsilikates schließen. Zu berücksichtigen ist auch, daß die Messung bei Versuch 2 1 Stunde nach dem Anrühren

und bei Versuch 1 25 Minuten nach dem Anrühren begonnen wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist beim Tricalciumsilikat zwischen 7 und 12 Stunden am größten, fällt dann langsam ab und ist nach 14 Tagen praktisch fast gleich Null.

Die von *Kühl*<sup>18)</sup> und *Gessner*<sup>19)</sup> erhaltenen Werte der Volumenverminderung beim normalen Portlandzement sind (auf 100 g umgerechnet) zum Vergleich in Fig. 15 eingetragen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in den ersten Stunden am größten, im Gegensatz zu der anfänglichen Verzögerung beim Tricalciumsilikat. Die erhaltenen Werte der Kontraktion liegen in der gleichen Größenordnung wie die des Tricalciumsilikates, jedoch sind die Werte von *Kühl* und *Gessner* untereinander ziemlich verschieden.

Der größte Teil der Volumenverminderung des Calciumaluminatgemisches, Fig. 16, erfolgt schon innerhalb des ersten halben Tages. Die Kontraktion nimmt nur noch langsam zu und ist nach 16 Tagen fast beendet, wobei kleine Schwankungen von 7 Tagen ab auftreten. Sie ist etwa dreimal so groß wie die des Tricalciumsilikates.

Zum Vergleich hiermit wurde die von Gessner bestimmte Kontraktion beim Tonerdezementmörtel in Fig. 15 eingetragen. Die Reaktion erleidet in den ersten Stunden eine kleine Verzögerung und verläuft dann ähnlich, erreicht jedoch nur  $\frac{2}{3}$  des Wertes des Calciumaluminatgemisches.

Die Bestimmung der Kontraktion beim Tricalciumaluminatmörtel konnte nur durch Anwendung von Alkohol als Verzögerer durchgeführt werden, wie oben beschrieben wurde. Bei dieser Versuchsanordnung wird die Kontraktion von Beginn der Reaktion an, auch während der ersten Stunde der Einwirkung des Wassers gemessen. Ein Nachteil der Versuchsanordnung ist die Volumenverminderung, die beim Mischen des absoluten Alkohols mit dem Wasser des Gefäßes eintritt. Diese Volumenverminderung, welche gesondert gemessen wurde und etwa 0,08 ccm pro g Alkohol betrug, muß daher von den erhaltenen Werten abgezogen werden. Fig. 17 enthält die beiden so erhaltenen Kurven. Die Kontraktion ist nach 49 Tagen, wo der Versuch abgebrochen wurde, ungefähr beendet, und der korrigierte Wert der Volumenverminderung beträgt hier 16,95 ccm/100 g. Eine Bestimmung des Wassergehaltes nach Abschluß des Versuches ergab 41,0%, also einen Wert, der den bei der Wasserlagerung von Tricalciumaluminat gefundenen Werten entspricht. Ohne Verzögerer würde die Reaktion des Tricalciumaluminates schon nach den ersten Stunden beendet sein. Die Größe der Volumenverminderung liegt auf der gleichen Höhe wie die des Calciumaluminatgemisches.

Für die Berechnung der Volumenverminderung aus den Dichten sei ein Beispiel angeführt:

Die Analyse des erhärteten Mörtels aus Calciumaluminatgemisch ergibt eine auf 100 g Substanz bezogene Zusammensetzung von: 100 g Calciumaluminatgemisch, 64,90 g H<sub>2</sub>O, 0,61 g CO<sub>2</sub>.

Das spez. Gewicht bei 20° der Bestandteile ist für:

Calciumaluminatgemisch 2,85, H<sub>2</sub>O 0,998, CO<sub>2</sub> 1,192

mithin das Volumen für Calciumaluminatgemisch 35,09, H<sub>2</sub>O 65,01, CO<sub>2</sub> 0,51 ccm.

Die Dichte der in CaCO<sub>3</sub> gebundenen CO<sub>2</sub> ist aus der Dichte des CaO von 3,3 und der des CaCO<sub>3</sub> von 2,71 berechnet worden.

Die Summe des Volumens von Calciumaluminatgemisch + Wasser + Kohlensäure beträgt daher für 165,51 g Mörtel . . . . . = 100,61 ccm.

Die nach der oben beschriebenen Methode bestimmte Dichte des erhärteten Mörtels

beträgt:  $d_{20} = 2,00$ . Das praktisch gefundene Volumen des Mörtels beträgt daher:  $\frac{165,51}{2,00} = 82,75$  ccm

Als Kontraktion pro 100 g Substanz erhält man . . . . . 17,86 ccm.

Beim Portlandzement und beim Tricalciumsilikat wurden die dem herausgelösten Calciumhydroxyd entsprechenden Kontraktionswerte noch berücksichtigt und dazu addiert. Die Volumenverminderung bei der Bildung des Ca(OH)<sub>2</sub> aus CaO und Wasser beträgt für 100 g CaO 3,406 ccm, wie sich aus den Dichten von CaO  $d=3,3$  und von Ca(OH)<sub>2</sub> kristallin  $d=2,239^{39)}$  ergibt.

Zahlentafel 10 enthält die so errechneten Werte, während in Zahlentafel 7 die näheren Angaben über die Versuchsmaterialien, deren Dichten bestimmt worden sind, enthalten sind. Bei Versuchsmaterial 1, das zur Bestimmung der Dampfdruckisothermen benutzt wurde, ist die Dichte erstmals nach dem Austrocknen und ein zweites Mal nach dem Wiederbewässern bestimmt worden. Die am ausgetrockneten Material bestimmten Dichten waren jedoch für eine Berechnung nicht zu gebrauchen. Das Toluol füllt die feinsten von Wasser entleerten Kapillaren nicht aus, so daß die Dichte zu niedrig ausfällt. Das Quellen und Schwinden infolge Aufnahme oder Abgabe von Wasser aus der Umgebung

der Körper läßt sich daher auch nicht aus den mit Toluol bestimmten Dichten berechnen. Die Bestimmung der Dichte des wiederbewässerten Materials erfolgte sogleich nach Abschluß der Bestimmung der Dampfdruckisothermen, so daß also das Material inzwischen 74 Tage älter geworden war.

Bei Versuchsmaterial 2 wurde die Dichte sogleich nach Herstellung des Materials, also wenige Tage nach Beendigung der Wasserlagerung, bestimmt. Versuchsmaterial 3 wurde aus Zylindern von 2 cm Durchmesser und Höhe hergestellt. Diese Zylinder, die für einen nicht durchführbaren Auslaageversuch verwendet werden sollten, wurden bei der Herstellung nicht so stark geklopft, so daß sie weniger Wasser abschieden als die Prismenkörper und dementsprechend nach 1 Tag Luftlagerung einen größeren Prozentsatz Wasser enthielten. Beim Tricalciumsilikat wurden hier außerdem statt 36,0% 43,7% Anmachwasser zugegeben. Der größere Wassergehalt ist beim Portlandzement- und beim Tricalciumsilikatmörtel zweifellos von Einfluß gewesen. Nach der Wasserlagerung ist bei Material 3 der Wassergehalt größer, und auch die Kontraktion hat hier entsprechend zugenommen.

*Gessner* hat bei größerem Wasserüberschuß auch eine größere Volumenverminderung gemessen und gibt als Grund die verschieden große Menge des in Wasser molekular gelösten Kalkes an<sup>19)</sup>. Wie eine Berechnung ergibt, reicht dieser Einfluß jedoch lange nicht aus, die Zunahme der Kontraktion zu erklären. Die Zunahme muß wohl darauf beruhen, daß bei einem größeren Wasserüberschuß im Mörtel die Reaktion tiefer gehen kann, also der Hydratationsgrad größer ist.

Wie stimmen nun die aus den Dichten berechneten Volumenverminderungen mit den direkt gemessenen überein? Zum Vergleich sind die berechneten Werte in Fig. 18 aufgezeichnet.

Beim Tricalciumsilikatmörtel erreicht Material 3 den höchsten Wert, welcher auf der gleichen Höhe wie der direkt gemessene des Versuches 2 liegt. Material 1 und 2 haben dagegen eine kleinere Kontraktion.

Beim Tricalciumaluminatmörtel beträgt die berechnete Kontraktion 18,05 ccm/100 g und liegt damit nur etwas höher als der Wert der direkten Messung nach 49 Tagen. Dieser Wert entspricht somit der Kontraktion des Tricalciumaluminates bei vollständiger Hydratation. *Thorvaldson, Grace* und *Vigfusson* haben als Dichte des  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ebenfalls den Wert  $d_{20}^\circ = 2,53$  gefunden<sup>40)</sup>.

Beim Brownmilleritmörtel ist die Kontraktion etwa einhalb mal so groß wie beim Tricalciumaluminatmörtel gefunden worden. Da die Kontraktion beim Brownmillerit noch nicht direkt gemessen wurde, ist über den Verlauf der Kontraktionskurve nichts bekannt. Aus der Zunahme des Wassergehaltes mit der Lagerzeit und aus dem höheren Kontraktionswert bei Material 1 ist zu entnehmen, daß die Reaktion im Gegensatz zum Tricalciumaluminat viel langsamer verläuft. Nach *Spohn*<sup>5)</sup> entsteht beim Brownmillerit dasselbe Hydratationsprodukt wie beim Tricalciumaluminat, nämlich das Tricalciumaluminathexahydrat. Bei vollständiger Hydratation würden 54,8 Gewichtsprozent des Brownmillerits Tricalciumaluminathexahydrat bilden. Wenn man annimmt, daß sich Kalk und Tonerde im Brownmillerit und Tricalciumaluminat in ähnlich dichter Packung befinden, so betrüge die Kontraktion bei der Bildung des Tricalciumaluminathydrates, auf 100 g Brownmillerit berechnet, etwa 9,89 ccm. Beim wiederbewässerten Material 1, welches noch nicht vollständig hydratisiert ist, beträgt die Kontraktion 10,17 ccm, ist also größer als dieser berechnete Wert. Dem entspricht, daß auch die Reaktion des 4. Kalkmoleküls und des Eisenoxydes mit einer Kontraktion verbunden ist.

Beim Portlandzement liegen die berechneten Werte in der Höhe der von *Kühl* und *Gessner* direkt bestimmten. Bei Material 3 ist die Kontraktion des Portlandzementmörtels doppelt so groß als bei Material 2, während der Wert des wiederbewässerten Materials 1 dazwischen liegt. Hier ist der Unterschied der Reaktionstiefen zu berücksichtigen, da bekanntlich die Reaktion beim Portlandzement- und beim Tricalciumsilikatmörtel nicht zu Ende verläuft, sondern noch Reste von unhydratisiertem Material im Mörtel zurückbleiben.

Das Verhältnis der Volumen von Zement und Wasser im angemachten Mörtel ist nach den Bestimmungen der Volumenverminderung von Einfluß auf die Größe der Kontraktion und demnach auch auf den Hydratationsgrad. Größerer Wasserzusatz bewirkt stärkere Quellung und damit stärkere Volumenverminderung des Systems (Zement+Wasser). Im ganzen liegen die Werte beim Portlandzement etwas höher als beim Tricalciumsilikat entsprechend der größeren Kontraktion der im Portlandzement enthaltenen Aluminate.

Die aus der Dichte berechneten Werte für die Volumenverminderung des Mörtels des Calciumaluminatgemisches sind höher als der direkt gemessene Wert. Da die Reaktionsgeschwindigkeit des Calciumaluminates zu Beginn der Reaktion sehr groß ist, und die Messung erst eine Stunde nach

dem Anmachen begonnen wurde, ist der direkt gemessene Wert um den dieser Zeit entsprechenden Betrag zu klein. Die Kontraktion beim Calciumaluminatgemisch ist die größte aller untersuchter Substanzen und überschreitet noch etwas den Wert des Tricalciumaluminates. Auffälligerweise wurden beim Calciumaluminatgemisch bei längerer Wasserlagerung kleinere Kontraktionswerte gefunden. Bei der direkten Messung wurde eine Abnahme der Kontraktion nicht beobachtet, der Versuch wurde nach 18 Tagen abgebrochen. Jedoch wurde schon auf die nach 7 Tagen eintretenden Schwankungen, die größer waren als bei den anderen Materialien, hingewiesen.

Beim Tonerdezementmörtel sind die drei Werte nach einer Wasserlagerung von 35, 93 und 132 Tagen berechnet worden. Die Kontraktion steigt auch noch nach 35 Tagen mit dem Alter weiter an, verändert sich jedoch zwischen 93 und 132 Tagen kaum noch. Der von *Gessner* gefundene Wert bei einer anderen Tonerdezementart liegt noch etwas höher. Wenn man berücksichtigt, daß der benutzte Tonerdezement nach der Berechnung aus der Analyse 62,65% Monocalciumaluminat enthält, die beim Calciumaluminatgemisch gefundenen Kontraktionswerte aber mehr als doppelt so hoch sind, so geht daraus hervor, daß der Tonerdezement auch nach langer Wasserlagerung nur zum Teil reagiert hat, und auch hier ein unhydratisierter Rest zurückgeblieben ist.

Die Werte der Volumenverminderung bei den Mischungen I und II zeigen den Einfluß des beigemischten Tricalciumaluminates. Zieht man den auf 5% bzw. 15% Tricalciumaluminat kommenden Anteil der Volumenverminderung ab, so betragen die auf 100 g Tricalciumsilikat umgerechneten Werte der Volumenverminderung in Mischung I=4,48 ccm und in Mischung II=5,12 ccm. Sie liegen also in der gleichen Größenordnung wie die bei reinem Tricalciumsilikat gefundenen Werte. Der beträchtliche Unterschied der Kontraktion zwischen dem Tricalciumsilikat der Mischungen I und II zeigt jedoch, daß die Reaktion des Tricalciumsilikates vom beigemischten Tricalciumaluminat unter Erhöhung des Hydratationsgrades beeinflusst wird.

## 5. Die Hydratationsprodukte der Zementmineralien und ihre Hydratwassermengen

Während durch die Aufnahme der Dampfdruckisothermen nur das Verhältnis von festgebundenem Wasser zu losegebundenem Wasser bestimmt werden konnte, soll im folgenden versucht werden, aus den bis jetzt erhaltenen Ergebnissen dieser Messungen und aus weiteren Untersuchungen Aussagen über die Hydratationsprodukte selbst und über die Bindung des Wassers in ihnen zu machen.

Die Schwierigkeit liegt hierbei in der schon mehrfach betonten Unvollständigkeit der Reaktion der wichtigsten Zementmineralien. Denn um den Reaktionsmechanismus zu klären, muß man den Anteil der an der Reaktion teilgenommenen Substanz kennen.

### a) Die Grundsubstanzen.

Die möglichen Hydratationsprodukte der Zemente und Zementmineralien sind schon des öfteren synthetisch hergestellt und untersucht worden. Aus den in der umfangreichen Literatur enthaltenen Angaben soll der Wassergehalt der Hydratationsprodukte bei vollständiger Hydratation rechnerisch ermittelt werden und mit den aus den Dampfdruckisothermen bestimmten Hydratwassermengen verglichen werden.

Die wichtigsten Hydratationsprodukte der abgebundenen Zemente sind: Calciumhydroxyd, Calciumsilikathydrate, eventuell Kieselsäurehydrat, Tonerdehydrat, Calciumaluminathydrate, Calciumalumiatsulfathydrate und Eisenoxydhydrat.

#### Das Calciumhydroxyd.

Freies Calciumhydroxyd ist im erhärteten Portlandzement nachweisbar und entsteht durch Abspaltung bei der Hydratation des Tricalciumsilikates. Aus Dampfdruckmessungen<sup>41)</sup> und Bestimmungen der Bildungswärme der bei der Hydratation von CaO entstehenden Hydratationsprodukte<sup>42)</sup> geht hervor, daß nur ein „Hydrat“ des CaO, das Hydroxyd  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , existiert. Das in Calciumhydroxydkristallen verschiedentlich, über 1 Mol hinausgehend, enthaltene Wasser ist nicht chemisch gebunden. *Wang*<sup>35)</sup> hat aus den Analysen der bei der Hydratation des Portlandzementes gefundenen Calciumhydroxydkristalle ebenfalls das Calciumhydroxyd mit 1 Mol Wasser gefunden. Auch das bei der Löschung des gebrannten Kalkes entstehende kolloide Produkt hat keine andere Zusammensetzung. Es kommen also auf 100 g CaO 32,2 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Das Kieselsäurehydrat.

Wie aus den verschiedensten Untersuchungen über die Einwirkung von Kalklösungen auf Kieselsäuregel hervorgeht, nimmt Kieselsäuregel beträchtliche Mengen Calciumhydroxyd auf. Obwohl im erhärteten Zementmörtel kein reines Kieselsäuregel vorliegt, soll hier das Verhalten und die Bindung des Wassers im Kieselsäuregel näher besprochen werden, da die Verhältnisse in dem später beschriebenen Calciumhydrosilikatgel ähnlich sind.

Charakteristisch für das Kieselsäurehydrat ist sein kolloider Zustand, seine Fähigkeit ein Hydrogel zu bilden. Nach den grundlegenden Arbeiten von *van Bemmelen* über das Kieselsäuregel<sup>23)</sup> wäre das Wasser im Gel nicht chemisch gebunden, sondern durch Adsorptionskräfte festgehalten. Bei den von *van Bemmelen* und anderen durchgeführten isothermen Entwässerungen von Kieselsäuregelen über Schwefelsäure wurde gefunden:

Bei einem Gehalt von 10 Mol Wasser wird das Gel bröckelig. Bei 6 Mol (60%) Wasser ist es zu einem trockenen Pulver zerreibbar. Bei etwa 1,7 Mol (etwa 30%) wird das Volumen der Masse, das bis dahin stark abgenommen hat, konstant und ändert sich auch beim weiteren Entwässern nicht mehr, das Gel wird kreideweiß. Bei etwa 1 Mol Wasser wird das Gel wieder klar. Dieses letzte Mol Wasser ist osmotisch gebunden und wird nur schwer abgegeben.

*Berl* und *Burkhard* bestimmten die Dampfdruckkurven und die Adsorptionsfähigkeiten verschieden hergestellter Kieselsäuregele<sup>43)</sup>. Das verschiedene Verhalten der Wasserbindung der Kieselsäuregele ist nach ihnen nicht auf verschiedene Hydratationsstufen zurückzuführen, sondern ist abhängig vom Grad der Polymerisation der Kieselsäure und von der Struktur des Gels.

Durch Herstellung eines genügend weitporigen Geles und Aufnahme seiner Dampfspannungen haben *Thiessen* und *Koerner*<sup>44)</sup> dagegen die Existenz verschiedener Kieselsäurehydrate festgestellt. Nach *Schwarz* und *Richter*<sup>45)</sup> lassen sich zwei Kieselsäurehydrate, das einer Metakieselsäure,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , und das einer Dikieselsäure,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , nachweisen. Die Metakieselsäure ist amorph, wie aus den Röntgenaufnahmen hervorgeht und bildet wohl das chemische Individuum des Kieselsäuregels. Die Dikieselsäure kann kristallin erhalten werden. Die Anwendung der Entwässerungsmethode mit Aceton durch *Willstätter* und *Kraut*<sup>46)</sup> oder mit flüssigem Ammoniak durch *Biltz*<sup>47)</sup> bestätigt die Existenz dieser Kieselsäurehydrate. Es ist jedoch nicht erwiesen, daß auch im normalen Kieselsäuregel ein bestimmtes Hydrat der Kieselsäure vorliegt.

Auch das amorphe Kieselsäuregel hat das Bestreben, in den stabileren kristallinen Zustand überzugehen, nur ist diese Kristallisationstendenz bei der Kieselsäure äußerst gering. Zwischen den Kapillarkräften des Gels und den Gitterkräften besteht ein stetiger Übergang. *Thiessen* und *Koerner*<sup>44)</sup> haben nun aus den erhaltenen Dampfdruckkurven die molekulare Bindungswärme des Wassers in den Kieselsäurehydraten berechnet. Sie erhielten bei der Metakieselsäure 1,5 kcal und bei der Orthokieselsäure,  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1,2 kcal, während beim Calciumhydroxyd die molekulare Bindungswärme des Wassers eine Größe von 15,64 kcal<sub>20°</sub> hat. Aus der geringen Bindungswärme erklärt sich die geringe Stabilität der Kieselsäurehydrate. Da Orthokieselsäure in Lösung nicht beständig ist und sich leicht polymerisiert, ist anzunehmen, daß unter Bedingungen, welche die Polymerisation erleichtern, aus der Orthokieselsäure unter äußerer Anhydridbildung eine Dikieselsäure  $2\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  oder durch intramolekularen Wasseraustritt eine Polymetakieselsäure,  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$ , entsteht.

## Die Calciumsilikathydrate.

Über das Wesen der Calciumsilikathydrate war bei Abschluß der Untersuchungen noch wenig bekannt. Insbesondere war zu klären, wie und in welchem Verhältnis die Bindung des Kalkes an die Kieselsäure stattfindet. Mit Sicherheit ist anzunehmen, daß ein amorphes Monocalciumhydrosilikat  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dessen Zusammensetzung dem natürlichen Silikat Blombierit entspricht, sich bilden kann<sup>48)</sup>. Sicher ist auch, daß das Monocalciumsilikatgel weiteren Kalk zu adsorbieren vermag. *Kühl* und *Wang*<sup>35)</sup> rechnen beim Portlandzement mit einem Calciumhydrosilikat von der Zusammensetzung  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  mit unbestimmtem Wassergehalt.

Während die meisten Untersuchungen im System Kalk-Kieselsäure-Wasser vorgenommen wurden, indem man Kieselsäure mit Kalkwasser behandelte oder indem man auf Calciumsilikate Kalkwasser verschiedener Konzentrationen einwirken ließ, versuchten *Kühl* und *Mann*<sup>49)</sup> die Gleichgewichte zwischen Kieselsäuren bzw. Calciumsilikathydraten und einer Kalklösung von beiden Seiten her zu erreichen. Sie fanden, daß es ein Calciumsilikathydrat mit weniger als 1 Mol CaO auf 1 Mol  $\text{SiO}_2$

nicht gibt, daß ein Gel von der Zusammensetzung  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$  in einem Kalkwasser beständig ist, welches 0,131 g  $\text{CaO}/1$  enthält, und daß eine Mischungsreihe gelförmiger Calciumsilikathydrate gebildet wird, welche vom  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$  bis zum  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$  reicht.

Im Gegensatz hierzu versuchten *Flint* und *Wells*<sup>50)</sup> die Gleichgewichte in der gelösten Phase des Systems Kalk-Kieselsäure-Wasser bei 30° C in Zusammenhang mit den Reaktionen von Wasser auf die Anhydride der Calciumsilikate zu bestimmen. Hiernach bestehen in einer Kalk-Kieselsäure-Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration des Calciumhydroxydes Bindungen zwischen Kieselsäure und Kalk, und zwar sind Calciumsilikate in Lösung, die sich von der Orthokieselsäure ableiten. Das in der kalkreichsten Lösung vorhandene Dicalciumsilikat  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  wird in 4 Stufen hydrolysiert zu  $\text{Ca}_3(\text{HSiO}_4)_2$ ,  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ , deren Molverhältnisse sich wie 3:2, 1:1 und 1:2 verhalten. Bei den Reaktionen von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  mit Wasser entstehen metastabile Lösungen, die hydratisierte Calciumsilikate ausscheiden. Aus den Verhältnissen in der Lösung wird auf die Zusammensetzung der festen Phase geschlossen. Die feste Phase besaß mikrokristallinen, bzw. amorphen Charakter und konnte wegen der geringen Menge nicht näher bestimmt werden.

*Nagai*<sup>51)</sup> hat durch hydrothermale Synthese die Calciumhydrosilikate  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend dem Afwillit, und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , entsprechend dem Hillebrandit, hergestellt. Das Dicalciumsilikathydrat wurde aus Mischungen von  $3\text{CaO} : 1\text{SiO}_2$  und  $5\text{CaO} : 1\text{SiO}_2$  bei 180—182° und 10 kg/qcm Druck in 6 Tagen hergestellt.

*Vigfusson*, *Bates* und *Thorvaldson*<sup>52)</sup> haben jetzt nun wohldefinierte Kristalle der Zusammensetzung  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unter hohem Druck mit Dampf bei 150° aus  $\text{CaO}$  und Quarz und aus  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  züchten können. Dieses Calciumsilikathydrat kristallisiert in langen dünnen Stäbchen, seine optischen Daten und auch sein Röntgenogramm sind jedoch von denen des Hillebrandits verschieden. Ein anderes Dicalciumsilikathydrat, das bei Behandlung von Gel mit überschüssigem Kalk unter gleichen Bedingungen entstand, kristallisiert in feinen Nadeln, und sein Röntgenogramm ist dem des Hillebrandits ähnlicher.

In frisch erhärteten Portlandzement- und Tricalciumsilikatmörteln, wo andere Bildungsbedingungen bestehen, sind, wie aus mikroskopischen Untersuchungen und aus den von Dr. Brandenberger ausgeführten Röntgenaufnahmen hervorgeht, keine kristallinen Hydrosilikate festzustellen. Dagegen konnten von Dr. Brandenberger in älteren Präparaten von Tricalciumsilikatmörtel Linien einer neuen Kristallart gefunden werden, worüber beim Tricalciumsilikat noch berichtet werden wird. Von Kühl wurden am Portlandzementgel Alterungserscheinungen mikroskopisch nachgewiesen<sup>53)</sup>. Zwanzig Jahre alte Dünnschliffe von abgebundenem Portlandzement zeigten gegen früher ein merklich stärkeres Leuchten im polarisierten Licht, und zwar zeigten die Präparate, die den größten Wasserzusatz erhalten hatten, die stärkste Veränderung. Das amorphe Gel geht also wahrscheinlich langsam in den kristallinen Zustand über unter Aufnahme von mehr oder weniger Wassermolekülen in das Kristallgitter.

Ob es sich beim Calciumhydrosilikatgel, wie es im Versuchsmaterial vorliegt, um ein amorphes Gel handelt, oder ob die Bausteine des Geles schon in Kristallgittern geordnet sind, läßt sich aus aufgenommenen Dampfdruckisothermen allein nicht entscheiden. Wahrscheinlich ist die Kristallisationstendenz bei Calciumhydrosilikaten größer als bei reiner Kieselsäure.

Der Wassergehalt der Calciumsilikathydrate ist noch unbestimmt. Bei dem Druck von etwa 3 mm Hg bei 20° erreichen die hiermit im Druckgleichgewicht befindlichen Kapillarquerschnitte die Größenordnung der Abstände der Moleküle. Das bei etwa diesem Dampfdruck im Calciumhydrosilikatgel vorhandene Wasser soll daher als gebunden angenommen werden, ohne über die Art der Bindung Näheres aussagen zu wollen, auch wenn zur Vereinfachung in der Folge mit molekularen Proportionen gerechnet wird.

#### Das Tonerdehydrat.

Während beim Kieselsäuregel eine Alterung unter Kristallbildung nur sehr langsam vor sich geht, verändert sich ein amorphes frisch entstandenes Tonerdegel verhältnismäßig schnell unter Entstehung der verschiedensten von den Bildungsbedingungen abhängigen Hydratstufen. Der Endzustand, dem das System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  zustrebt, ist das kristallisierte Tonerdehydrat Hydrargillit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das nach *Hüttig* und *Kostelitz*<sup>54)</sup> bei 20° einen Wasserdampfdruck von etwa  $5 \cdot 10^{-6}$  mm besitzt.

Das amorphe Tonerdegel, das etwa 1 Mol Wasser zeolithartig gebunden enthält, kristallisiert — d. h. verstärkt die Bindefestigkeit des Wassers — zum Monohydrat, dem Böhmit, oder unter weiterer

Wasseraufnahme zum Hydrargillit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Der Alterungsvorgang wird durch verschiedene Umstände beeinflusst. Verminderung des Dampfdrucks bewirkt Beschleunigung.

Nach *Willstätter, Kraut und Erbacher*<sup>55)</sup> bildet das Hydrogel der Tonerde verschiedene Isomere. Die  $\alpha$ -Verbindung  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit Hydratwasser ist nur wenige Stunden beständig. Durch Konstitutionsänderung geht sie in die  $\beta$ -Verbindung über, die kurz nach ihrer Entstehung etwas weniger Wasser, als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  entspricht, enthält. Diese geht nach etwa 3—4 Monaten in die  $\gamma$ -Verbindung über, deren Wassergehalt wieder  $\text{Al}(\text{OH})_3$  entspricht. Beim Übergang  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  erleiden die sauren und basischen Eigenschaften wesentliche Abschwächungen, wie sie in der geringen Löslichkeit in Salzsäure sich ausprägen. Die aus Aluminatlösungen mit Kohlensäure gefällte Tonerde ist mikrokristallin mit basischen Eigenschaften.

Die aus den Bildungswärmen berechnete molekulare Bindungswärme des Wassers beträgt beim Tonerdehydrat etwa  $2,9 \text{ kcal}_{20}^\circ$ . Sie ist also doppelt so groß wie die des Kieselsäurehydrates.

Das Tonerdegel bildet also nach entsprechender Zeit Hydrargillit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Auf 100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kommen demnach 53,0 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Die Calciumaluminathydrate.

Kristalline Calciumaluminathydrate entstehen aus Lösungen von Kalkaluminaten je nach den Konzentrationsverhältnissen und der Temperatur in wechselnder Zusammensetzung und Form. *Assarson* hat die Bildungsbedingungen eingehend studiert<sup>26)</sup>. Infolge Hydrolyse der Calciumaluminat- scheidet sich die Hydrate zum Teil nebeneinander in wechselnder Zusammensetzung ab, als Tetra-, Tri- und Dicalciumaluminathydrat. Aus kalkärmeren Lösungen scheidet sich ein Aluminiumhydroxydgel und ein Gel von monoaluminatischer Zusammensetzung aus. Aus verdünnten Lösungen und bei tieferer Temperatur bilden sich kristallwasserreichere Produkte. Die einzelnen Calciumaluminathydrate sind von *Mylius* rein dargestellt worden<sup>36)</sup>. Dieser gibt auch eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Forschern dargestellten Hydrate und ihren optischen Eigenschaften. Es sind folgende Calciumaluminathydrate von *Mylius* festgestellt worden:

	über $\text{P}_2\text{O}_5$ getrocknet	bei $105^\circ$ getrocknet
2 CaO . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 7 $\text{H}_2\text{O}$	2 CaO . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 5 $\text{H}_2\text{O}$	—
3 CaO . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 6 $\text{H}_2\text{O}$	—	—
3 CaO . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 12 $\text{H}_2\text{O}$	3 CaO . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 10 $\text{H}_2\text{O}$	6 $\text{H}_2\text{O}$
3 CaO . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 18 $\text{H}_2\text{O}$	3 CaO . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 9 $\text{H}_2\text{O}$	6 $\text{H}_2\text{O}$
4 CaO . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 13 $\text{H}_2\text{O}$	4 CaO . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 12 $\text{H}_2\text{O}$	7 $\text{H}_2\text{O}$

Diese Aluminat- kristallisieren mit zwei Ausnahmen in hexagonalen Plättchen oder Nadeln, nur das  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert regulär und das  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  in rhombischen Nadeln. Die Calciumaluminathydrate werden von Wasser zersetzt. Die Löslichkeit in Wasser ist jedoch sehr gering. Sie ist beim regulären Hexahydrat am kleinsten.

*Koyanagi*<sup>56)</sup> hat beim Hexahydrat Änderungen der Kristallform durch Lagerung in der Mutterlauge beobachtet. Bei der Lagerung in Kalkwasser blieben die Kristalle unverändert.

Wir haben bei den Calciumaluminatlösungen ein kompliziertes System vor uns, welches sich in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration und des Kalk-Tonerde-Verhältnisses der Lösung in bestimmter Richtung verschiebt. In stark konzentrierten Lösungen und bei erhöhter Temperatur ist z. B. das reguläre Tricalciumaluminathydrat die stabilste Form. Nach *Eitel*<sup>57)</sup> gehen schon bei  $20$ — $25^\circ$ , also etwas über Zimmertemperatur, die hexagonalen Kristalle der höheren Hydrate in die regulären des Hexahydrates über. Infolge des Temperaturanstieges während des Abbindens wird die thermische Stabilitätsgrenze der höheren Hydrate im Mörtel sogleich überschritten werden. Das kalkreichere Tetracalciumaluminathydrat entsteht aus kalkreichen Calciumaluminatlösungen von höherer Temperatur in geringerer Menge als in der Kälte<sup>37)</sup>.

Beim Hexahydrat ist alles Wasser festgebunden. Die molekulare Bindungswärme dieses Wassers beträgt nach *Thorvaldson, Brown und Peaker*<sup>58)</sup>  $9,64 \text{ kcal}$ . *Koyanagi* fand bei der Messung der Kristallisationswärme des Hexahydrates nur eine schwache Temperaturerhöhung<sup>56)</sup>. Addiert man die Bindungswärmen des Wassers in 3 Mol Calciumhydroxyd und in 1 Mol Tonerdehydrat und vergleicht die Summe mit der Bindungswärme von 6 Mol Wasser im Hexahydrat, so ist letztere nur um etwa  $2,1 \text{ kcal}$  größer.

Die höheren Hydrate der Calciumaluminat von hexagonaler Kristallform haben ihr weiteres Kristallwasser lose gebunden. Nach *Thorvaldson, Brown und Peaker* betragen die Hydratationswärmen, aus Lösungswärmen berechnet, pro g  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  etwa:

beim $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	214 cal,
beim $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	235 cal,
beim $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	251 cal,
beim $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11,6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	261 cal.

#### Die Calciumaluminatsulfathydrate.

Nach *Forsén*<sup>59)</sup> und *Mylius*<sup>36)</sup> bilden sämtliche Calciumsalze, welche das Schnellbinden des Portlandzementes verhindern, wie z. B. Calciumsulfat und Calciumchlorid in geringer Konzentration, schwerlösliche Doppelsalze mit Calciumaluminathydrat.

Portlandzementklinker ergibt mit Wasser bei Gegenwart von Gips eine aluminatfreie aber gips-gesättigte Lösung. Nach kurzer Zeit verschwindet auch der Gipsgehalt der Lösung. Aus Lösungen von Calciumaluminat und Gips bilden sich nach *Mylius* zwei Arten von Calciumaluminatsulfaten, und zwar:  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31,5\text{H}_2\text{O}$ , der Ettringit oder „Zementbazillus“ und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

In gipsreichen Lösungen ist die erste und in kalkreichen, gipsarmen Lösungen die zweite Verbindung beständig, wie aus den Beobachtungen von *Mylius* und *Koyanagi*<sup>60)</sup> hervorgeht. *Mylius* erwähnt eine Umwandlung der hexagonalen Tafeln des Sulfates  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{aq}$  aus Lösungen von Aluminiumsulfat und Kalkwasser in Nadeln des Ettringits, während *Koyanagi* einen umgekehrten Vorgang beim Portlandzement beschreibt, wobei er allerdings die entstehenden hexagonalen Tafeln, wohl irrtümlich, als Calciumaluminathydrat ansieht. Im Portlandzementmörtel könnte hiernach infolge der schnelleren Auflösung des Gipses zunächst das gipsreichere Calciumaluminatsulfat entstehen. Nachdem der zugesetzte Gips verbraucht ist, verändert sich das Verhältnis, die Lösung wird an Kalk und Aluminat reicher, und es könnte daher Rückbildung in das gipsärmere Calciumaluminatsulfat,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , mit Entwässerungsstufen von 10, bzw. 9 und 8 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , eintreten.

#### Das Eisenoxydhydrat.

In der Natur tritt das Eisenoxydhydrat vorwiegend in Form des Limonites auf; daneben sind einzelne Verbindungen mit konstantem Hydratwassergehalt, wie Goethit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bekannt.

Nach *Hüttig* und *Garside*<sup>61)</sup> altert ein amorphes Eisenoxydhydrogel in der Weise, daß ein Teil sich zum kristallinen Eisenoxyd und ein anderer Teil sich in der Richtung zum Goethit umwandelt. Es ist wahrscheinlich, daß ein Eisenoxydhydrogel ein Mol Wasser festgebunden enthält. Beim Entwässern wird das Hydroxyd leicht ganz wasserfrei und geht in Oxyd über. Bei einem Gehalt von 1 Mol Wasser kommen auf 100 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  11,3 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Eisenoxydhydrogel vermag Calciumhydroxyd zu adsorbieren, nähere Untersuchungen hierüber sind jedoch noch nicht bekannt.

Schließlich ist noch das durch Verunreinigung im Tricalciumsilikat enthaltene und im Portlandzement vorhandene MgO zu berücksichtigen, welches sich zu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  hydratisieren wird.

Die bei vollständiger Hydratation der Mineralien möglichen gebundenen Wassermengen sollen nun berechnet werden, um sie mit den aus den Dampfdruckisothermen bestimmten Mengen festgebundenen Wassers zu vergleichen, wobei die aus den anderen Untersuchungen, wie Bestimmung der Volumenkontraktion, Bestimmung des Gehalts an freiem Calciumhydroxyd bei den Silikaten, mikroskopische und Röntgenaufnahmen, erhaltenen Ergebnisse über die Tiefe der Reaktion mitherangezogen werden sollen. Bei diesem Vergleich werden noch Werte der Versuchsmaterialien 2 und 3 benutzt (siehe Zahlentafel 7), welche bei den Austrocknungsversuchen mit Kohlensäure-Luft-Gemisch erhalten wurden, und welche in Zahlentafel 18 enthalten sind. Bei der Berechnung dieser Werte wurde der bei 10,9 bzw. 0,4 mm bestimmte Wassergehalt um das bei der Umwandlung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in  $\text{CaCO}_3$  abgegebene Wasser vermehrt. Infolge der verschiedenen Zeiten der Wasserlagerung und veränderter Anmachwassermenge sind diese Kurven (Fig. 8—13) entsprechend der mehr oder weniger fortgeschrittenen Reaktion verschoben. Rechts neben den Dampfdruckisothermen sind hier noch die nach den Reaktionsschemen berechneten Hydratwassermengen aufgetragen.

## b) Das Tricalciumaluminat.

Beim Tricalciumaluminat liegen die Verhältnisse am einfachsten, da dieses mit Wasser unter Bildung des Hydrates  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  reagiert, denn infolge der starken Temperaturerhöhung des Mörtels bei der Reaktion sind keine anderen Hydrate existenzfähig. Die Wasserbindung verläuft also nach der Reaktion:



Auf 100 g Tricalciumaluminat kommen 40,0 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Aus der Dampfdruckkurve, Fig. 9, wird noch einmal bestätigt, daß das Tricalciumaluminat bei der Hydratation ein Hexahydrat bildet. Das Tricalciumaluminat ist im Mörtel vollständig hydratisiert.

Unter dem Mikroskop läßt erhärtetes Tricalciumaluminat die Bildung eines gleichmäßig gekörnten Hydratationsproduktes erkennen (Bild 7). Ein Aufleuchten im polarisierten Licht tritt nicht auf. Wie auch *Spohn*<sup>5)</sup> festgestellt hat, sind bei noch stärkerer Vergrößerung die Körnchen, die man leicht für Geltröpfchen halten kann, als reguläre Kriställchen zu erkennen. Die Korngröße der Neubildungen ist etwas größer als die des Ausgangsmaterials.

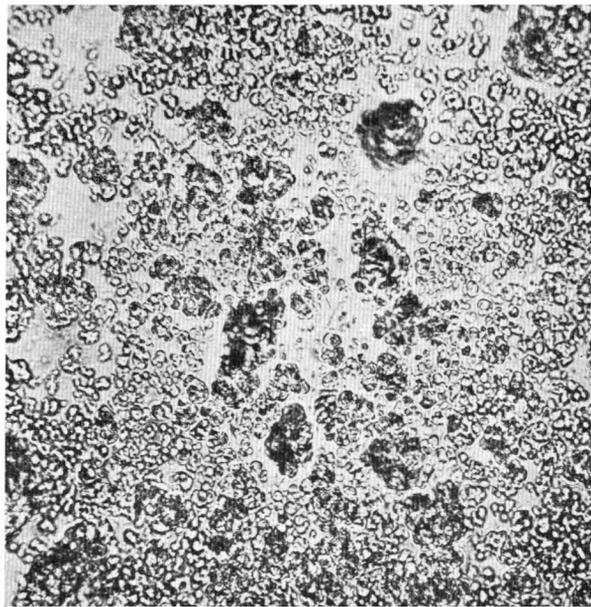
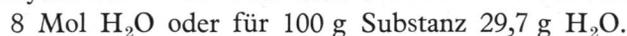


Bild 7.  
Tricalciumaluminat hydratisiert.  
1000 fach

## c) Der Brownmillerit.

Der Brownmillerit bildet bei der Hydratation ebenfalls Tricalciumaluminathexahydrat. Die restlichen Moleküle des  $\text{CaO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hydratisieren unter Bildung eines Calciumhydroxyd adsorbierenden Eisenoxydhydrogels. Möglicherweise entsteht auch Tetracalciumaluminathydrat. So wurden im erhärteten Brownmilleritmörtel 2,3%  $\text{CaO}$  als freies Calciumhydroxyd gefunden, und die Kontraktion überschritt den dem Tricalciumaluminathydrat entsprechenden Wert (siehe Seite 32).

Nach Reaktion (2)  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$  betrüge die Menge des Hydratwassers im erhärteten Brownmillerit bei vollständiger Hydratation:



Dagegen nach Reaktion (3)  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 13\text{H}_2\text{O} = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  betrüge die Menge des Hydratwassers:



Wahrscheinlich bilden sich hier jedoch nicht  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sondern etwas wasserreichere, limonitartige Hydrate unbestimmter Zusammensetzung.

Die mikroskopische Untersuchung des erhärteten Brownmilleritmörtels zeigt, daß der Brownmillerit langsam hydratisiert. Nach kurzer Wasserlagerung, Bild 8, besteht ein Brownmilleritkörnchen aus drei verschiedenen Substanzen, aus einem Kern von noch nicht hydratisiertem, dunkelbraunem Material, aus einer diesen einschließenden hellgelb gefärbten Substanz und aus der den übrigen Raum ausfüllenden farblosen Substanz von kleinen Körnchen, des Tricalciumaluminathydrates.

Bei langer Wasserlagerung, Bild 9, ist der Kern von unhydratisiertem Brownmillerit, welcher im polarisierten Licht aufleuchtet, verschwunden. Das dunkelbraun und gelb gefärbte Material ist Hydratationsprodukt des Eisenoxys. Jedoch tritt nun in geringen Mengen eine im polarisierten Licht aufleuchtende und von  $\alpha$ -Naphtholphtalein schwach blau gefärbte Substanz in sechseckigen Plättchen auf, die als Calciumhydroxyd oder auch als Tetracalciumaluminathydrat aufgefaßt werden muß.

Die Hydratation des Brownmillerits wird also unter Lösung von Kalk und Tonerde und Ausscheidung als Calciumaluminathydrat erfolgen, während das Eisenoxyd topochemisch als Calciumhydroxyd adsorbierendes Eisenoxydhydrogel hydratisiert wird.

Aus den Dampfdruckisothermen, Fig. 10, geht hervor, daß die gefundenen Anteile an festgebundenem Wasser die nach Reaktion (2) berechnete Hydratwassermenge noch nicht erreichen. Versuchsmaterial 1 wäre hiernach zu etwa 85% und Versuchsmaterial 2 zu etwa 100% hydratisiert. Wäre auch Tetracalciumaluminathydrat nach Reaktion (3) entstanden, so würde sich der Grad der Hydratation entsprechend verkleinern. Nach den berechneten Werten der Volumenverminderung ist jedoch der Hydratationsgrad des Brownmillerits ziemlich hoch. Demnach ist anzunehmen, daß die Bildung von Tetracalciumaluminathydrat im Brownmilleritmörtel hinter der Bildung von Tricalciumaluminathydrat zurücktritt.

Bei sehr langer Wasserlagerung nahm die Festigkeit des erhärteten Brownmilleritmörtels wieder ab, wobei das Material mürbe wurde. Bei vollständiger Hydratation und bei der in Gegenwart von genügend Wasser möglichen Bildung von Tetracalciumaluminathydrat wird demnach das Mörtelgefüge zerstört. Bild 9 entspricht diesem Zustand.

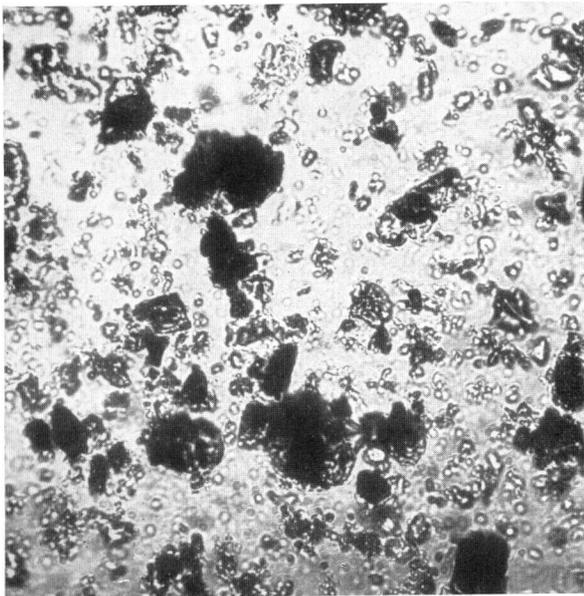


Bild 8.  
Erhärteter Brownmilleritmörtel,  
kurze Wasserlagerung.  
1000fach

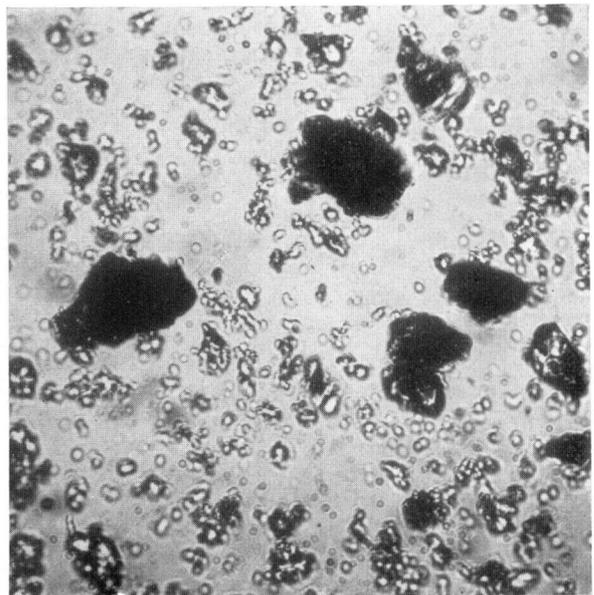


Bild 9.  
Erhärteter Brownmilleritmörtel,  
lange Wasserlagerung.  
1000fach

#### d) Das Tricalciumsilikat

Bei der Hydratation des Tricalciumsilikates beobachtet man unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen keine eigentlich in Lösung gehende Ausgangssubstanz. Es entsteht  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das teilweise gelöst wird, und ein Calciumhydrosilikatgel, welches das noch vorhandene Tricalciumsilikat-korn umhüllt. Bekanntlich reagieren die Calciumsilikate nur bis zu einer gewissen Tiefe der Zementkörnern, da diese sich mit einer so dichten Gelhülle umgeben, daß der Zutritt weiteren Reaktionswassers an den unhydratisierten Kern stark verzögert wird.

Zerdrückt man erhärtetes Tricalciumsilikat auf einem Objektträger, so zerfällt es in die einzelnen mit einer Gelhülle umgebenen Körnchen. Bild 10 zeigt mit 33% Wasser angemachtes Tricalciumsilikat

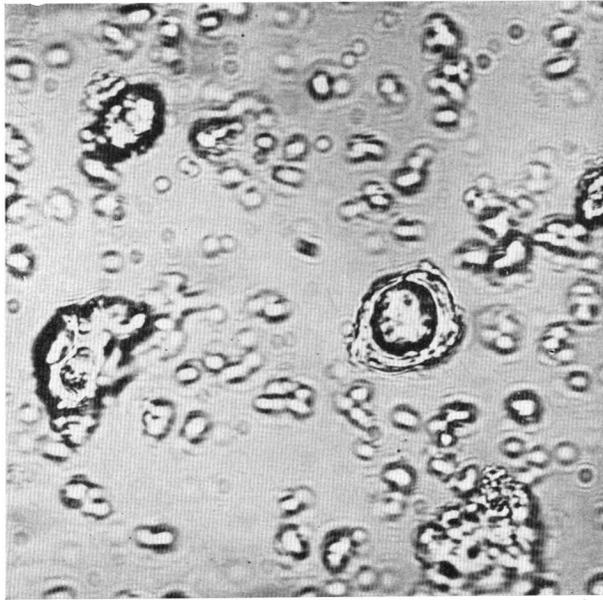


Bild 10.  
Tricalciumsilikatmörtel 28 Tage erhärtet, 33% Anmachwasser.  
1000fach.

nach 28tägiger Wasserlagerung in etwa 1000facher Vergrößerung. Das Körnchen von etwa  $15\mu$   $\varnothing$  zeigt deutlich die Ausbildung einer Gelhülle. Links im Bilde haften noch einige Körnchen aneinander, und man erkennt die aneinanderstoßenden Gelzonen der einzelnen Körnchen. Ein Vergleich eines bei  $30^\circ$  nach 21tägiger Wasserlagerung erhärteten Tricalciumsilikates, Bild 11, mit dem Ausgangsmaterial,

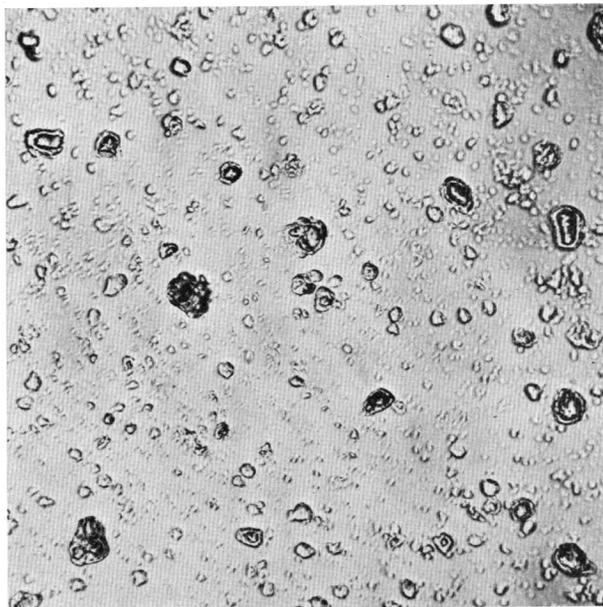


Bild 11.  
Tricalciumsilikatmörtel 21 Tage bei  $30^\circ$  erhärtet. 43% Anmachwasser.  
500fach.

Bild 3, zeigt deutlich die Veränderung und die unvollständige Hydratation der größeren Körnchen. Die Reaktionstiefe beträgt nach 28 Tagen etwa  $2\mu$ .

Wie schon bei der Beschreibung der Calciumsilikathydrate erwähnt wurde, ist noch zweifelhaft, welches Calciumsilikathydrat bei der Hydratation des Tricalciumsilikates entsteht. In der Glykolat-

methode zur Bestimmung des freien Calciumhydroxydes besitzen wir nun ein einfaches Verfahren, um das bei der Hydratation des Tricalciumsilikates abgespaltene Calciumhydroxyd zu messen. Da aber die Bestimmung des freien Calciumhydroxydes allein, infolge des unbekanntem Anteils an hydratisiertem Tricalciumsilikat, keinen eindeutigen Bescheid über die bei der Hydratation freiwerdenden Anzahl Mole Kalk gibt, wurde versucht, vollständig hydratisiertes Tricalciumsilikat herzustellen.

Die Beeinflussung der Reaktion Tricalciumsilikat + Wasser ist möglich durch Veränderung des Anmachwassergehaltes, durch Erhöhung der Temperatur oder durch Vergrößerung der Oberfläche des Tricalciumsilikates unter Anwendung feinerer Körnung. Es wurden daher verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, die im folgenden näher beschrieben werden.

Im erhärteten Tricalciumsilikatmörtel wurde der Gehalt an freiem Calciumhydroxyd, an Wasser und an Kohlensäure bestimmt. Bei den lange unter Wasser gelagerten Probekörpern wurde durch Analyse auch der herausgelöste Kalk berechnet. Durch Addition des freien Calciumhydroxydes (Konstitutionswasser abgezogen), des an Kohlensäure gebundenen Kalkes und des herausgelösten Kalkes erhält man den gesamten in Freiheit gesetzten Kalk. Drückt man diesen Wert in Prozent des gesamten, im Ausgangsmaterial vorhandenen, an Kieselsäure gebundenen Kalkes aus, so erhält man ein Maß für den Grad der Kalkabspaltung bei der Hydratation des Tricalciumsilikates. Bei der Abspaltung von 1 Mol Kalk betrüge der Wert des abgespaltenen Kalkes im Höchsthalle 33,3%, nämlich bei vollständiger Hydratation zu Dicalciumsilikathydrat.

In Zahlentafel 11 sind die für die einzelnen Versuche errechneten Werte aufgeführt.

### Der Einfluß der Anmachwassermenge und der Dauer der Lagerung.

Zunächst sind die bei den Versuchsmaterialien 1, 2 und 3 gefundenen Werte eingetragen. Zwischen 71 und 94 Tagen hat die Reaktionstiefe nur noch wenig zugenommen. Versuchsmaterialien 1 und 2 mit 36,4% Anmachwasser und Versuchsmaterial 3 mit 43,7% Anmachwasser zeigen schon einen beträchtlichen Unterschied in der Menge des abgespaltenen Kalkes. Während der 144tägigen Luftlagerung ist dieser bei Material 3 bis auf 22,9% angestiegen.

Auf Fig. 19 ist die Menge des freien Calciumhydroxydes in Abhängigkeit von der Dauer der Lagerung dargestellt. Für die langen Lagerungszeiten mußte hierzu eine logarithmische Teilung gewählt werden. Die Kurve b des Versuchsmaterials 3 verläuft beträchtlich steiler als die Kurve der Versuchsmaterialien 1 und 2. Der Grund liegt in dem höheren Wassergehalt beim Anmachen und in dem Unterschied in der Herstellung der Probekörper. Versuchsmaterial 1 und 2 war aus Prismen von 3 . 3 . 1 cm, bei deren Herstellung ein Teil des Anmachwassers infolge der Verdichtung durch Klopfen wieder abgeschieden wurde, hergestellt. Das Porenvolumen, also der Wassergehalt der Prismen nach dem Anmachen, läßt sich aus dem Gehalt des erhärteten Körpers an Tricalciumsilikat berechnen. Hiernach enthielt der Körper etwa 25 g Wasser auf 100 g Tricalciumsilikat. Etwa die gleiche Menge, wie sie im Versuchsmaterial bei Versuchsbeginn enthalten war und welche in Fig. 8 links neben den Dampfdruckisothermen aufgetragen wurde. Sie liegt beim Tricalciumsilikat auch etwa auf der gleichen Höhe wie die Wassermenge bei 10,9 mm Hg. Zur weiteren Hydratation steht hier im Körper selbst also kein Wasser mehr zur Verfügung, und infolge der Dichte und der Festigkeit des Calciumhydroxysilikatgels vermag kein Wasser mehr zu den noch unhydratisierten Kernen der Körnchen zu dringen. Bei Versuchsmaterial 3, aus Zylinderkörpern, ist das Porenvolumen und dementsprechend der Wassergehalt beträchtlich größer, so daß hier die Reaktion weiter, d. h. tiefer gehen kann.

Zur Bestimmung des Einflusses der im angemachten Mörtel vorhandenen Wassermenge auf die Reaktionstiefe wurde noch eine besondere Versuchsreihe angesetzt. Es wurden Mörtel, die 20, 25, 30, 35, 40 und 45 Gewichtsteile Wasser enthielten, angemacht. 1,5—2 g Tricalciumsilikat wurden mit den entsprechenden Mengen kohlenstofffreien, destillierten Wassers auf einem kleinen Uhrglas angerührt. Die Proben wurden in kohlenstofffreier Atmosphäre 1 Tag an der Luft und dann, jede Probe für sich, in kleinen Schälchen unter Wasser gelagert.

25% Anmachwasser waren zu wenig, um einen homogenen Brei herzustellen, der Mörtel war nicht rührbar. Mit 33% war der Mörtel erdflecht, mit 43% plastisch, mit 54% dünnflüssig, mit 67 und 82% eine wässrige Suspension. Die Proben wurden nach 7 und nach 28 Tagen auf Gehalt an freiem Calciumhydroxyd und auf Wassergehalt geprüft. Zahlentafel 11 enthält die erhaltenen Werte und in Fig. 20 sind das freie Calciumhydroxyd und der Wassergehalt in Abhängigkeit von der Lagerungszeit und der Anmachwassermenge dargestellt. Nach dem einen Tag Luftlagerung waren Nr. 1—4

abgebunden und erhärtet, bei Nr. 4 war die Oberfläche jedoch noch weich. Nach der Wasserlagerung von 6 Tagen waren Nr. 1—3 gut erhärtet, Nr. 4 war weniger hart, und Nr. 5 und 6 waren so weich, daß sie mit einem Spatel durchschnitten werden konnten. Nr. 1 hat wegen der zu geringen Anmachwassermenge viele Luftporen und nimmt daher bei der Wasserlagerung noch viel Wasser auf. Nr. 2 ist so dicht hergestellt, daß der Wassergehalt im erhärteten Mörtel die Anmachwassermenge schon nicht mehr übersteigt. Der Wassergehalt im erhärteten Mörtel bleibt mit steigender Anmachwassermenge bei Nr. 3, 4 und 5 immer weiter hinter dieser zurück. Eine Anmachwassermenge über 67%, hat auf den Wassergehalt des erhärteten Mörtels schon keinen Einfluß mehr. Durch Sedimentation des Tricalciumsilikates entsteht im abgelagerten Mörtel ein bestimmtes Volumenverhältnis von Tricalciumsilikat zu Wasser, welches auch durch eine weitere Wasserzugabe nicht beeinflußt wird, da hierdurch nur die Flüssigkeitssäule über dem Mörtel steigt.

Aus den gefundenen Werten an abgespaltenem Kalk geht hervor, daß auch ein höherer Wassergehalt des Mörtels, als der Konsistenz mit etwa 43% Anmachwasser entspricht, keine wesentliche Steigerung der Reaktionstiefe hervorruft, während bei einer Verkleinerung des Wasservolumens im Mörtel durch Verdichtung, wie bei den Prismenkörpern, die Reaktionstiefe verkleinert wird. Versuche mit Wasserüberschuß, wie Nr. 7 und 8 ergeben den nach 603 Tagen Wasserlagerung erreichten Höchstwert von 29,09% freiem Calciumhydroxyd. Die Werte des Versuches Nr. 4 mit denen von Nr. 7 und 8 verbunden ergeben die Kurve d in Fig. 19.

Bei luftgelagerten Proben (Versuche Nr. 9, 10 und 11 der Zahlentafel 11) nimmt, wie auch aus dem Vorversuch hervorging, der Wassergehalt nach etwa 17 Tagen nur noch wenig zu. Da das im Mörtel vorhandene Wasser zur vollständigen Hydratation nicht ausreicht, steigt bei längerer Lagerung, z. B. bis zu 550 Tagen auch der Gehalt an freiem Calciumhydroxyd nur noch wenig und erreicht nur 23% des Gesamtkalkes (Kurve c).

Als Ergebnis liegt also vor: Die beim Abbinden des Tricalciumsilikates im Mörtel vorhandene Wassermenge ist für die erreichte Reaktionstiefe maßgebend. Denn, während des Abbindens wird der vom Anmachwasser ausgefüllte Raum des Mörtels durch Quellung des Tricalciumsilikates mit Gel ausgefüllt. Bei einem dichtgepackten Mörtel mit geringerem Wassergehalt ist dieser Raum kleiner als bei einem voluminösen wasserreichen Mörtel. Um zu einem Endzustand mit gleichen Hydratationsprodukten, eben dem dichten, erhärteten Calciumsilikathydrogel, zu gelangen, muß sich im zweiten Fall mehr Tricalciumsilikat hydratisieren als im ersten. Überschreitet das Volumen des Anmachwassers eine gewisse Grenze, etwa bei 45% Anmachwasser, so bildet sich bei Wasserlagerung ein wasserreicheres, weniger dichtes Hydratationsprodukt mit geringerer Festigkeit.

### Der Einfluß der Temperatur.

Alle Versuche waren bis jetzt bei Zimmertemperatur (im Mittel 20°) durchgeführt worden. Der Versuch zur Bestimmung des Temperatureinflusses auf die Festigkeit des Tricalciumsilikatmörtels (Nr. 12 und 13) zeigt, daß der Gehalt an freiem Calciumhydroxyd des bei 30° angemachten und gelagerten Mörtels nur wenig höher als der Gehalt des bei 20° gelagerten ist, da bei der Luftlagerung des ersten Tages zu viel Anmachwasser verdampft ist (siehe Seite 26).

Daher wurde der angemachte Mörtel bei einer anderen Versuchsreihe in kleinen Glasröhrchen eingefüllt, welche oben zugeschmolzen wurden, um so eine Verdampfung des Wassers bei Temperaturerhöhung zu verhindern. Der Mörtel wurde durch Zentrifugieren in die Röhrchen hineingebracht und die Luftblasen dadurch entfernt. Damit eine zur vollständigen Hydratation ausreichende Wassermenge zur Verfügung stand, wurde das Tricalciumsilikat mit 43% Wasser angemacht. Zunächst wurden Proben bei Zimmertemperatur gelagert und als Vergleichsversuche nach 1, 3, 7 und 21 Tagen untersucht (Versuche Nr. 14—17). Darauf wurden zwei Proben bei 33° im Thermostaten gelagert und nach 7 und 21 Tagen geprüft (Versuche Nr. 18 und 19). Auch hier verdampft das freie Wasser infolge der Reaktionswärme noch aus dem Mörtel und scheidet sich in der Spitze des Röhrchens über dem Mörtel ab, so daß hier auffallenderweise der Wassergehalt des Mörtels mit der Dauer der Lagerung abnimmt. Versuche Nr. 20 und 21, nach einer Lagerung von 1 und 3 Tagen bei 96°, zeigen eine starke Kalkabspaltung schon nach einem Tage, und das freie Calciumhydroxyd nimmt bei weiterer Lagerung nur noch wenig zu. Die Kurven e, f und g in Fig. 21 veranschaulichen die Abspaltung von Calciumhydroxyd in Abhängigkeit von der Temperatur während der ersten 21 Tage.

Die Temperaturerhöhung bewirkt also keine ausschlaggebende Zunahme der Reaktionstiefe, sondern nur eine Beschleunigung des Hydratationsprozesses durch Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

### Der Einfluß der Mahlfeinheit.

Um eine vollständige Hydratation im Mörtel zu erreichen, blieb auch noch der Weg, durch größere Mahlfeinheit des Tricalciumsilikates die wirksame Oberfläche zu vergrößern, übrig.

Mit Hilfe eines Winsichters wurden einige Gramm Tricalciumsilikat von einer Korngröße zwischen 1 und 7  $\mu$  gesammelt und ausgeschieden. Diese Fraktion wurde mit 45,0 bzw. 49,3% Wasser angemacht. Die größere Feinheit bedingte diesen größeren Wasserzusatz. In geschlossenen Glasröhrchen wurde der Mörtel bei 100° 1 und 3 Tage lang gelagert (Versuche Nr. 22 und 23). Zum Vergleich wurde der Rest, die gröbere Fraktion, ebenfalls in Röhrchen bei 100° während 3 und 8 Tagen gelagert (Versuche Nr. 24 und 25). Nach dreitägiger Lagerung des Feinsten bei 100° wird ein Wert von 26,64% abgespaltenen Kalkes erreicht. Aus dem Verlauf der Kurve h in Fig. 21 ist zu erkennen, daß diese sich dem Wert von 33,3% nähert. Wegen Mangel an Material konnte ein Versuch mit längerer Lagerungsdauer leider nicht mehr durchgeführt werden. Bei der gröberen Fraktion, Kurve i, liegen die Werte für den abgespaltenen Kalk schon beträchtlich tiefer.

Eine mikroskopische Untersuchung des Feinsten nach dreitägiger Lagerung bei 100° ergibt, daß in den größeren Körnchen nur noch geringe Reste von unhydratisiertem Material vorhanden sind (siehe Bild 12). Das Bild 13 gestattet noch einen Vergleich des „Restes“ mit dem „Feinsten“ nach dreitägiger Erhärtung bei 100°. Die größeren Körnchen enthalten entsprechend mehr unhydratisierte Substanz. Bei den bei 100° und — da das Röhrchen geschlossen ist — unter Druck erhärteten Proben ist unter dem Mikroskop im polarisierten Licht eine schwache Aufhellung des gebildeten Hydratationsproduktes zu erkennen. Die Alterung des Gels wird demnach durch die Temperaturerhöhung und die Erhöhung des Drucks beschleunigt.

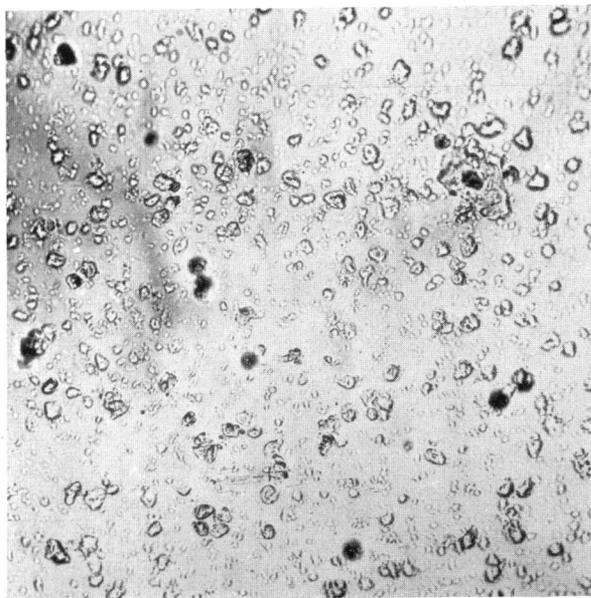


Bild 12.  
Tricalciumsilikatmörtel  
„Feinstes“ 3 Tage 100°  
500fach

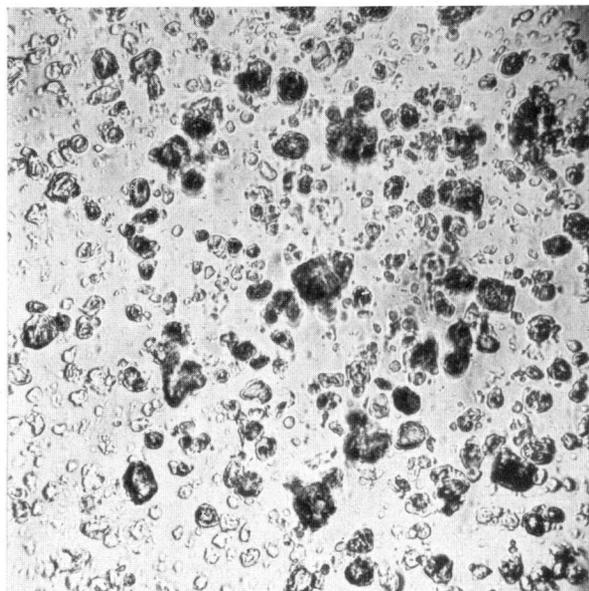


Bild 13.  
Tricalciumsilikatmörtel  
„Rest“ 3 Tage 100°  
500fach

Röntgenaufnahmen wurden von Präparaten des Versuchsmaterials 2, des Versuchs Nr. 3 nach 28tägiger Lagerung und der Versuche Nr. 8, 20 und 23 gemacht. An Neubildungen kristalliner Art tritt  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  weit hervor. Um die Präparate besser auf restliches Tricalciumsilikat und weitere Neubildungen untersuchen zu können, wurde ihnen das freie Calciumhydroxyd mit Glykol entzogen, worauf sie mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurden. Beim Präparat des Versuchsmaterials 2 und bei Versuch Nr. 20 (1 Tag bei 96°) sind die Linien des  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  noch in beträchtlicher Intensität

zu erkennen. Bei Nr. 3 (28 Tage) und Nr. 23 (3 Tage bei 100°) wird die Intensität geringer, und beim Präparat des Versuchs Nr. 8 (603 Tage) dem Präparat, bei welchem als höchster Wert der Kalkabspaltung 0,875 Mol gefunden wurde, sind keine Linien des  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  mehr zu erkennen. Nachdem ungefähr ein Drittel des ursprünglichen  $\text{CaO}$  als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entfernt ist, ist  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  also röntgenographisch nicht mehr nachzuweisen.

Die von Dr. Brandenberger ausgeführten Röntgenaufnahmen lassen erkennen, daß die Annahme, daß nur 1 Mol Kalk bei der Hydratation des Tricalciumsilikates abgespalten wird, und ein Dicalciumsilikathydrat entsteht, zu Recht besteht.

In im allgemeinen geringerer Intensität, jedoch reziprok zu der des  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , treten einige neue Linien einer neuen Kristallart auf. Das Kristallisationsvermögen dieser Kristallart ist jedoch ganz wesentlich geringer als jenes des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Das Dicalciumsilikathydrat, um das es sich hier handeln dürfte, liegt nach der Beschaffenheit der Interferenzen auch bei den Präparaten langer Lagerung und erhöhter Temperatur nur in sehr mäßig ausgebildeten Kristallen vor.

Rechnet man nun aus den bei den Versuchsmaterialien 1 und 3 gefundenen Werten des abgespaltenen Kalkes den Hydratationsgrad, der einer Abspaltung von 1 Mol Kalk entspricht, aus, und berechnet man nun aus den oben gefundenen Kontraktionswerten die Kontraktion pro 100 g vollständig hydratisiertes Tricalciumsilikat, so erhält man:

bei Versuchsmaterial	Hydratationsgrad	Kontraktion/100 g	
		gefunden	berechnet
1	49,4 <sup>0</sup> /o	4,05 ccm	<b>8,20 ccm</b>
3	68,7 <sup>0</sup> /o	5,58 ccm	<b>8,13 ccm</b>

Die auf vollständig hydratisiertes Tricalciumsilikat berechneten Werte stimmen also gut überein.

Der bei 3 mm Hg aus den Dampfdruckisothermen, Fig. 8, entnommene Wassergehalt des Tricalciumsilikatmörtels beträgt:

für Versuchsmaterial 1 etwa 19,7 g/100 g  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  
 „ „ 3 „ 26,5 g/100 g  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Der dem berechneten Hydratationsgrad entsprechende Wassergehalt für 100 g vollständig hydratisiertes Tricalciumsilikat beträgt:

für Versuchsmaterial 1 . . . . . 39,85 g,  
 „ „ 3 . . . . . 38,30 g.

Diese Werte kommen dem der Bindung von 5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  bei der Hydratation des Tricalciumsilikates entsprechenden Wert von 39,5 g  $\text{H}_2\text{O}$  sehr nahe.

Man kann auf Grund dieser Feststellungen annehmen, daß das Hydratationsprodukt als ein Dicalciumsilikathydratgel anzusprechen ist, welches bei 20° und 3 mm Hg Wasserdampfdruck 4 Mole gebundenes Wasser enthält.

Rechnet man nun das bei Versuchsmaterial 1 zwischen 10,9 und 3,0 mm Hg abgegebene Wasser in Höhe von 3,8 g/100 g  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  auf Mole  $\text{H}_2\text{O}$ , den 5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  bei 3 mm entsprechend, um, so findet man, daß im Calciumsilikathydratgel ungefähr 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  kapillar gebunden sind.

#### e. Die Mischungen von Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat.

Da im Portlandzementklinker Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat nebeneinander vorkommen, sollte, nachdem die Reaktionen der beiden reinen Komponenten untersucht worden waren, studiert werden, wie sich ihre Reaktionen in den Gemischen gegenseitig beeinflussen.

Im einzelnen sind es die Fragen, wie die bei Gegenwart von Tricalciumaluminat entstehende Calciumaluminatlösung die Reaktion des Tricalciumsilikates beeinflusst, und wie das abgespaltene Calciumhydroxyd auf die Hydratation des Tricalciumaluminates einwirkt.

Nach Wells<sup>62)</sup> quillt das Tricalciumsilikat in reinem Wasser zu einer lockeren Gelmasse auf, während in Calciumaluminatlösungen keine Quellung eintritt. Nach Wieland<sup>63)</sup> fällt aus Lösungen von Natriumsilikat durch Zugabe einer Natriumaluminatlösung eine Adsorptionsverbindung aus, die Kieselsäure und

Tonerde im gleichen Verhältnis enthält, wie sie gemischt wurden. Kieselsäure und Tonerde flocken sich gegenseitig wegen ihrer entgegengesetzter Ladung aus. *Forsén*<sup>55)</sup> führt das Schnellbinden von Portlandzement auf die bei der Reaktion zwischen Aluminaten und Silikaten eintretenden gegenseitigen Ausflockung zurück.

Entsteht nun beim Tricalciumsilikat eine Calciumsilikatlösung, und flocken sich die Kieselsäure einer Calciumsilikatlösung und die Tonerde einer Calciumaluminatlösung gegenseitig aus? Es wurde vom Verfasser versucht, diese Ausflockung experimentell nachzuweisen.

3 g frisch gebranntes Tricalciumsilikat wurden hierzu in 380 ccm kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser 2 Stunden geschüttelt, und die Lösung unter Kohlensäureabschluß abfiltriert.

100 ccm des klaren Filtrates enthielten:  $\text{SiO}_2$  0,0098 g  
 $\text{CaO}$  0,0776 g  
 Sa. 0,0874 g

Es waren also geringe Mengen von Kieselsäure in der Lösung enthalten. Diese Silikatlösung erleidet rasch Veränderungen. Läßt man sie einige Tage abgeschlossen stehen, so ist die Kieselsäure vollständig als kalkreicher Niederschlag ausgeschieden. Auch nach längerem Schütteln ist fast keine Kieselsäure mehr in der Lösung zu finden. Auch bei Benutzung von wenige Wochen altem Tricalciumsilikat nimmt die gelöste Kieselsäuremenge stark ab.

Da nach *Chassevent*<sup>64)</sup> gelöster Kalk auf kolloidal gelöste Kieselsäure coagulierend wirkt, ist es verständlich, daß beim Schütteln von Tricalciumsilikat mit Wasser nur während des ersten Zeitabschnittes Kieselsäure in Lösung gefunden werden kann. Der gelöste Kalk läßt die Kieselsäure fast augenblicklich nach Beginn der Reaktion koagulieren. Dies läßt sich auch aus den schon erwähnten von *Flint* und *Wells* aufgestellten Gleichgewichtsbedingungen der Kalk-Kieselsäure-Lösung entnehmen.

Zur Bereitung einer Calciumaluminatlösung wurden 3 g Calciumaluminatgemisch in 380 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  1 Stunde geschüttelt. 100 ccm der unter Kohlensäureabschluß filtrierten Lösung enthielten:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1307 g  
 $\text{CaO}$  0,0705 g  
 Sa. 0,2012 g

$\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (Mol) = 1,05.

Ein Teil der Tonerde ist in dieser schwach opalisierenden Flüssigkeit kolloidal gelöst.

300 ccm der Silikatlösung wurden nun mit 340 ccm der Aluminatlösung zusammengeschüttelt. Es entstand sofort eine Trübung und nach kurzer Zeit setzten sich gelartige Flocken auf dem Boden ab. Der Niederschlag wurde abfiltriert und analysiert, wobei wieder der Zutritt von Luftkohlensäure vermieden wurde. Der trockene Niederschlag bestand aus:

30,7%  $\text{SiO}_2$ , 40,5%  $\text{CaO}$ , 28,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

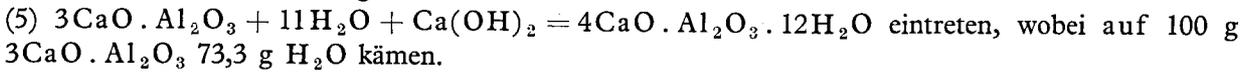
100 ccm des Filtrates enthielten noch:  $\text{SiO}_2$  0,0008 g,  $\text{CaO}$  0,0688 g,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,0660 g.

Bei längerem Stehenlassen der zusammengeschüttelten Lösungen findet noch eine weitere Ausflockung von Aluminat statt. So hatte bei einem Versuch, wo der Niederschlag mit der Lösung 3 Tage stehen gelassen wurde, der Niederschlag die Zusammensetzung: 15%  $\text{SiO}_2$ , 55%  $\text{CaO}$ , 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Es trifft also zu, daß Tonerde und Kieselsäure sich gegenseitig ausflocken. Nun tritt gelöste Kieselsäure infolge der rasch zunehmenden Kalkkonzentration im Anmachwasser nur zu Beginn der Reaktion auf, und die gelösten Kieselsäuremengen sind so gering, daß das Schnellbinden des Gemisches von Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat nicht durch dieses Ausflocken verursacht sein kann.

Wie schon auf Seite 36 erwähnt wurde, bildet sich in kalkreichen Calciumaluminatlösungen ein Tetracalciumaluminathydrat. *Mylius*<sup>36)</sup> hat dieses Hydrat rein dargestellt und nachgewiesen, daß es eine einheitliche chemische Verbindung ist. Es kristallisiert hexagonal, und über Calciumchlorid im Vakuum oder über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknete Präparate enthalten rund 12 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Während *Kühl* und *Wang*<sup>35)</sup> die Frage der Bildung des Tetracalciumaluminates im Portlandzementmörtel noch offen lassen, nimmt *Forsén*<sup>59)</sup> die Bildung des Tetracalciumaluminathydrates aus Tricalciumaluminat und Calciumhydroxyd an. Neuerdings ist von *Kühl*, *Thilo* und *Chi Yü*<sup>65)</sup> die Bildung von Tetracalciumaluminathydrat aus Tricalciumaluminat und gesättigtem Kalkwasser einwandfrei festgestellt worden. *Spohn*<sup>6)</sup> hat in mikroskopischen Präparaten einer Mischung von 80% Tricalciumsilikat und 20% Tricalciumaluminat beobachtet, daß die Bildung von Calciumhydroxydkristallen wesentlich verringert erschien.

Im Mörtel der Mischung würde also die Reaktion



Die Bindung von Calciumhydroxyd nach Reaktion (5) f\u00fchrt nun zu einer Abnahme des im M\u00f6rtel enthaltenen freien Calciumhydroxydes. Es war daher zu vermuten, die Bestimmung des freien Calciumhydroxydes nach der Glykolatmethode k\u00f6nne auch hier wiederum Aufschlu\u00df \u00fcber den Reaktionsverlauf geben.

Zahlentafel 12 gibt die bestimmten und aus dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt berechneten Mengen an abgespaltenem Kalk in % des an  $\text{SiO}_2$  gebunden gewesenen Kalkes an. Die erhaltenen Werte sind an Prismen, die zur Festigkeitspr\u00fcfung gedient hatten, bestimmt worden, mit Ausnahme der Werte des Versuchsmaterials 3, nach 35 Tagen Wasserl\u00e4gerung.

In Fig. 22 sind diese f\u00fcr die Mischungen I und II bestimmten Werte in Abh\u00e4ngigkeit von der Lagerungszeit eingetragen. Zum Vergleich wurde die Kurve des abgespaltenen Kalkes bei reinem Tricalciumsilikat (Versuch Nr. 12 aus Zahlentafel 11) miteingetragen. Bei der Mischung I liegt der Gehalt an freiem Calciumhydroxyd etwas h\u00f6her als bei reinem Tricalciumsilikat. Im \u00fcbrigen verl\u00e4uft die Kurve \u00e4hnlich.

Bei der Mischung II betr\u00e4gt der Prozentsatz des freien Calciumhydroxydes bis zu 7 Tagen fast das Doppelte. Zwischen 7 und 28 Tagen tritt dann bei dieser Mischung eine bedeutende Abnahme des freien Calciumhydroxydes ein. Es mu\u00df hier eine Bindung des Calciumhydroxydes stattgefunden haben, und man mu\u00df daher annehmen, da\u00df die Bildung von Tetracalciumaluminathydrat eingetreten ist. Durch die in der Mischung II enthaltenen 15%  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  k\u00f6nnten 5% des im  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  enthaltenen Kalkes gebunden werden, also ein Wert, der etwa der Kalkabnahme zwischen 7 und 28 Tagen entspricht. In Mischung I k\u00f6nnten 1,5% des Kalkes durch  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  gebunden werden, jedoch wurde hier keine Abnahme des Gehaltes an freiem Calciumhydroxyd beobachtet. Sie k\u00f6nnte schon vor der ersten Messung, nach 3 Tagen, aufgetreten sein.

W\u00fcrde man bei der Mischung II nach etwa 36 Tagen das im Tetracalciumaluminathydrat gebundene Mol  $\text{CaO}$  zum freien Calciumhydroxyd hinzurechnen, so w\u00fcrde man Werte erhalten, die \u00fcber den Grenzwert von 33,3% des Dicalciumsilikathydrates hinausgingen. Entweder tritt hier wieder ein Zerfall des Tetracalciumaluminathydrates ein, oder die Hydratation des Tricalciumsilikates hat in Gegenwart von Tricalciumaluminat unter Bildung eines kalk\u00e4rmeren Calciumsilikathydrates, unter Abspaltung von mehr als ein Mol Kalk, stattgefunden. Das erstere ist unwahrscheinlich, f\u00fcr die Bildung eines kalk\u00e4rmeren Calciumsilikathydrates sprechen dagegen verschiedene Gr\u00fcnde, auf die an anderer Stelle hingewiesen wird.

Bei den Untersuchungen mit Portlandzementklinker ist bis jetzt immer ein Calciumsilikathydratgel, das weniger als 2 Mol Kalk auf 1 Mol Kiesels\u00e4ure enthielt, festgestellt worden.

Wie stimmt nun der aus den Dampfdruckisothermen zu entnehmende Gehalt an festgebundenem Wasser der erh\u00e4rteten Mischungen hiermit \u00fcber ein?

Nimmt man an, da\u00df das Tricalciumaluminat unter Kalkaufnahme Tetracalciumaluminathydrat gebildet hat, w\u00e4hrend das Tricalciumsilikat nach Reaktion (4) hydratisiert wurde, so m\u00fcssen bei 3 mm Hg und  $20^\circ$  100 g der Mischung an festgebundenem Wasser enthalten:

Mischung I	95 g $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	nach Reaktion (4)	36,6 g $\text{H}_2\text{O}$
	5 g $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	,,	(5) 3,7 g $\text{H}_2\text{O}$
Mischung II	85 g $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	,,	(4) 32,7 g $\text{H}_2\text{O}$
	15 g $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	,,	(5) 11,0 g $\text{H}_2\text{O}$

Rechnet man nun den Gehalt an festgebundenem Wasser der Proben, deren Dampfdruckisothermen, in Fig. 11, aus dem Ergebnis des Karbonatisierungsversuches erhalten wurden (Zahlentafel 12, Versuche Nr. 2 und 10), aus, wobei angenommen wird, da\u00df das Tricalciumaluminat wegen seiner gro\u00dfen Reaktionsf\u00e4higkeit vollst\u00e4ndig nach Reaktion (5) hydratisiert ist, und der Hydratationsgrad des Tricalciumsilikates aus dem abgespaltenen Kalk berechnet wird, so erh\u00e4lt man:

bei Mischung I:  $\text{CaO}$  abgesp. 20,24% = Hydratationsgrad 60,8%,  $\text{H}_2\text{O}$  festgebunden/100 g Substanz:

f\u00fcr $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	. . . . .	22,3 g
,, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	. . . . .	3,7 g
		Sa. 26,0 g

bei Mischung II: CaO abgesp. 29,60% = Hydratationsgrad 88,8%, H<sub>2</sub>O festgebunden/100 g Substanz:  
für 3CaO . SiO<sub>2</sub> . . . . . 29,0 g  
„ 3CaO . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . . . . . 11,0 g  
Sa. 40,0 g

Demgegenüber wurden aus den Dampfdruckisothermen bei 3 mm Hg folgende ungefähre Werte abgelesen:

bei Mischung I . . . . . 27,0 g  
„ „ II . . . . . 33,0 g

Bei Mischung I stimmt also der berechnete Wert mit dem aus der Kurve entnommenen ungefähr überein; demnach wäre hier kein anderer Reaktionsverlauf gegenüber dem reinen Tricalciumsilikat festzustellen. Bei Mischung II dagegen weichen die beiden Werte erheblich voneinander ab. Der berechnete Wassergehalt ist zu groß. Der aus der Kurve entnommenen gebundenen Wassermenge entspricht ein Hydratationsgrad des Tricalciumsilikates von nur 67%.

Es müßte daher bei einem Teil des Tricalciumsilikates der Mischung II die Kalkabspaltung über ein Mol hinausgegangen sein unter Bildung von Hydratationsprodukten mit entsprechendem Wassergehalt. Das Kalk-Kieselsäure-Verhältnis dieses neuen Calciumsilikathydrates kann sowohl 3:2 als auch 1:1 sein. Und die 67% hydratisiertes Tricalciumsilikat wären dann entweder zu 40% als 2:1 und zu 60% als Silikathydrat 3:2 oder zu 70% als 2:1 und zu 30% als Silikathydrat 1:1 vorhanden. Wie schon erwähnt, hält *Kühl* nach den Untersuchungen von *Mann*<sup>49)</sup> eine Mischungsreihe aus Monocalciumsilikathydrat und aus Dicalciumsilikathydrat für wahrscheinlich.

Bei den Versuchen Nr. 1 und 9 (Zahlentafel 12) wurden nun durch Abzug der den 5 bzw. 15% 3CaO . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechenden Kontraktionswerten die gefundenen Volumenverminderungen (Zahlentafel 10, im Anhang) auf das Tricalciumsilikat der Mischungen umgerechnet. Unter der Annahme, daß alles Tricalciumaluminat zu Tetracalciumaluminathydrat, und daß das Tricalciumsilikat in Mischung II dem oben gefundenen Verhältnis der Silikathydrate entsprechend hydratisierte, wurde aus dem abgespaltenen Kalk der Hydratationsgrad des Tricalciumsilikates berechnet. Die so aus dem Hydratationsgrad berechnete Kontraktion für 100 g vollständig hydratisiertes 3CaO . SiO<sub>2</sub> soll nun mit dem beim reinen Tricalciumsilikatmörtel gefundenem Werte verglichen werden.

	Kontraktion		CaO abgespalt. %	3 CaO . SiO <sub>2</sub> hydrat. %	Kontrakt./100 g 3 CaO . SiO <sub>2</sub> ccm
	gefunden ccm	berechnet ccm			
Mischung I . . . . .	5,16	4,48	19,12	57,4	<b>7,81</b>
Mischung II . . . . .	7,06	5,12	28,86	65,3	<b>7,85</b>

Das Ergebnis ist eine Bestätigung für den Wert des berechneten Hydratationsgrades. Die untereinander kaum verschiedenen Kontraktionswerte für 100 g Tricalciumsilikat liegen nur um etwa 0,3 ccm unter den bei reinem Tricalciumsilikat berechneten (Seite 44). Eine etwaige Beeinflussung der Kontraktion durch den anderen Reaktionsverlauf blieb hierbei unberücksichtigt.

Das mikroskopische Bild der erhärteten Mischungen ist dem des Tricalciumsilikates ähnlich. Die Mischung II zeigt im polarisierten Licht doppelbrechende Teilchen, die jedoch nicht genauer bestimmt werden konnten. Es kann Calciumhydroxyd oder Tetracalciumaluminathydrat vorliegen.

Die Biegefestigkeit der Mischung II erfuhr zwischen 3 und 7 Tagen einen Rückgang. Dieser Festigkeitsabfall wäre möglicherweise der Bildung von Tetracalciumaluminathydrat zuzuschreiben.

Die Hydratation der Mischungen ist bei Wasserlagerung der Mörtel untersucht worden. Da bei der Bildung von Tetracalciumaluminathydrat nach Reaktion (5) Wasser aufgenommen wird, ist es sehr fraglich, ob diese auch bei Luftlagerung der Mörtel eintritt.

Die bei der Hydratation der Mischung stattfindenden Vorgänge können auf Grund dieser Befunde folgendermaßen charakterisiert werden:

Das Tricalciumaluminat wird schnell zu Tricalciumaluminathydrat hydratisiert. Die hierbei freiwerdende Reaktionswärme erhöht die Mörteltemperatur und beschleunigt dadurch auch die Reaktion des Tricalciumsilikates. Durch die rasche Bindung des Wassers und die vermehrte Gelbildung wird der Mörtel schnellbindend.

Nachdem der Mörtel abgekühlt ist, und sich Calciumhydroxyd in reichlicher Menge gebildet hat, kann aus dem Tricalciumaluminhydrat und Calciumhydroxyd jedoch nur in Gegenwart von genügend Wasser das Tetracalciumaluminhydrat entstehen.

Die Lösung von Tricalciumaluminat und Kalk hat einen geringeren pH-Wert als eine reine gesättigte Kalklösung bzw. als die bei der Hydratation von reinem Tricalciumsilikat entstehende übersättigte Kalklösung. In einer solchen Aluminatlösung wird das Dicalciumsilikat hydrolysiert, so daß sich im Gegensatz zum reinen Tricalciumsilikatmörtel ein Calciumsilikathydratgel mit einem niedrigeren Kalkgehalt bilden kann.

Nach Beendigung der Hydratation des Tricalciumaluminates stellt sich der dem Calciumhydroxyd entsprechende pH-Wert ein, und das restliche Tricalciumsilikat reagiert unter Bildung von Dicalciumsilikathydrat.

### f) Die Hydratation des Portlandzementes.

Der Hydratationsvorgang des Portlandzementmörtels soll nun auf Grund der Reaktionen der einzelnen Zementkomponenten unter Berücksichtigung ihrer gegenseitigen Beeinflussung erklärt werden.

Obwohl die mineralogische Zusammensetzung des Portlandzementes sich nicht ohne weiteres aus seiner Analyse berechnen läßt, da, wie *Spohn*<sup>5)</sup> gefunden hat, der Klinker ein mehr oder weniger eingefrorenes Gleichgewicht eines Systems aus „Schmelze mit Bodenkörper“ im physikalischen Sinne darstellt, so soll seine Zusammensetzung trotzdem aus der Analyse berechnet werden. Die glasig erstarrte Schmelze, von der jeder Klinker einen Anteil enthält, wird letzten Endes die gleichen Hydratationsprodukte bilden wie die reinen kristallisierten Mineralien. Nur wird der zeitliche Ablauf der Reaktion ein anderer sein.

Die glasig erstarrte Schmelze reagiert heftiger mit Wasser als die kristallinen Verbindungen. Der zeitliche Ablauf der Reaktion ist im kristallisierten Klinker auch anders wie in einem Gemenge reiner Mineralien, wie sie die Mischungen I und II darstellen. Bei einem Gemenge entscheidet allein die Reaktionsgeschwindigkeit des Minerals und sein Anteil in der Mischung für den Angriff des Wassers. Bei der innigen Durchdringung oder gegenseitigen Lösung der Mineralien im Klinker reagieren nur die jeweils an der Oberfläche der Klinkerkörnchen liegenden Mineralteilchen, und die Hydratation des schneller reagierenden Minerals wird durch das langsamer reagierende daher beeinflusst werden.

Die sog. normative mineralogische Zusammensetzung des Portlandzementklinkers wäre aus der Analyse, nach dem von *Platzmann*<sup>66)</sup> nach *Bogue* angegebenen Verfahren berechnet, folgende:

3CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	63,3%
2CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	11,4%
3CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,9%
4CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,4%
MgO . . . . .	1,8%
CaO frei . . . . .	0,59%

100 g Portlandzement mit 4,7 g Gips enthalten daher:

3CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	61,2%
2CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	11,0%
3CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,7%
4CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15,8%
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	3,7%
MgO . . . . .	1,7%
CaO frei . . . . .	0,6%

Der Rest besteht aus dem Unlöslichen, Kohlensäure und dem Hydratwasser des Gipses.

Wie hat nun das Tricalciumsilikat im Portlandzementmörtel reagiert? Hierüber soll wieder die Bestimmung des freien Calciumhydroxydes Auskunft geben.

Zahlentafel 13 enthält die beim Portlandzement auf die gleiche Art wie bei den Mischungen bestimmten und berechneten Werte für das freie Calciumhydroxyd, ausgedrückt in Prozent des im 3CaO . SiO<sub>2</sub> gebunden gewesenen Kalkes. Nach der Analyse beträgt die Menge des in 3CaO . SiO<sub>2</sub> gebundenen Kalkes für 100 g Zement=45,1 g. Da das Dicalciumsilikat nur schwach und ohne Kalkspaltung hydratisiert wird, bleibt es hier unberücksichtigt.

Die gefundenen Mengen an freiem Calciumhydroxyd im Portlandzementmörtel betragen nun weit über ein Drittel, fast die Hälfte dieses Wertes. Es wurden also fast 1,5 Mol Kalk abgespalten.

Demnach entsteht bei der Hydratation des Tricalciumsilikates im Portlandzementmörtel ein kalkarmes Calciumsilikathydrat, vorausgesetzt, daß  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{F}_2\text{O}_3$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  keinen Kalk abgespalten haben, was angenommen werden darf. Der Grad der Abspaltung von Kalk ist beim Portlandzement höher als bei der Mischung II.

Die Bildung von Tetracalciumaluminathydrat aus Tricalciumaluminat und Calciumhydroxyd wird in diesem Portlandzementmörtel nicht stattfinden. Dafür ist der Gehalt des Zementes an Tricalciumaluminat zu gering, bzw. der Gipsgehalt zu groß. Das Tricalciumaluminat wird vollständig zur Bildung des Doppelsatzes mit Gips verbraucht werden.

100 g Portlandzement würden nun nach den bis jetzt gefundenen Ergebnissen bei den Klinkerkomponenten unter vollständiger Hydratation bei 3 mm Hg  $20^\circ$  an festgebundenem Wasser enthalten:

für 61,2 g $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . . . . .	24,2 g $\text{H}_2\text{O}$ entsprechen	5 Mol
„ 11,0 g $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . . . . .	4,6 g $\text{H}_2\text{O}$	„ 4 „
„ 3,7 g $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	2,0 g $\text{H}_2\text{O}$	„ 8 „
„ 15,8 g $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	4,2 g $\text{H}_2\text{O}$	„ 8 „
„ 3,7 g $\text{CaSO}_4$ . . . . .	1,0 g $\text{H}_2\text{O}$	„ 2 „
„ 1,7 g $\text{MgO}$ . . . . .	0,7 g $\text{H}_2\text{O}$	„ 1 „
„ 0,6 g $\text{CaO}$ . . . . .	0,2 g $\text{H}_2\text{O}$	„ 1 „
<hr/>	<hr/>	
100 g Portlandzement . . . . .	36,9 g $\text{H}_2\text{O}$	

In Fig. 11 ist der gefundene Wert von 36,9 g  $\text{H}_2\text{O}$  rechts neben den Dampfdruckisothermen aufgetragen. Aus der Dampfdruckisotherme des Portlandzementmörtels 3 nach 35 Tagen Wasser- und 144 Tagen Luftlagerung ist bei 3 mm Hg ein Wassergehalt von etwa 34,4 g abzulesen. Demnach wäre dieser Zementmörtel zu ca. 93% hydratisiert.

Wie groß ist nun der aus der Volumenverminderung berechnete Hydratationsgrad? Die Kontraktion des Portlandzementmörtels bei vollständiger Hydratation ist nicht bekannt. Berechnet man sie aus den bei den reinen Mineralien erhaltenen Werten, so ist das Ergebnis:

Anteil der Kontraktion:	ccm/100 g
der Calciumsilikate . . . . .	72% von 8,1 ccm = 5,9 ccm
des Tricalciumaluminats . . . . .	3,7% „ 18,0 „ = 0,7 „
des Brownmillerits . . . . .	15,8% „ 11,5 „ = 1,8 „
des Restes . . . . .	etwa 0,1 „
<hr/>	<hr/>
Sa. = Kontraktion für 100 g Portlandzement . . . . .	etwa 8,5 ccm

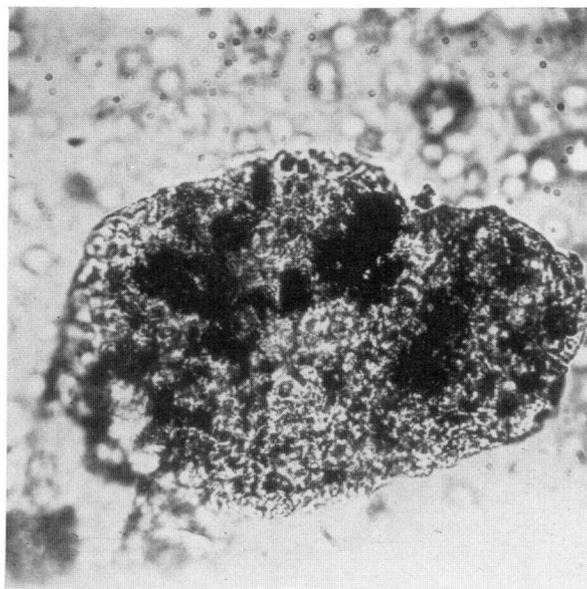


Bild 14.  
Portlandzementmörtel erhärtet, lange Wasserlagerung, 45% Anmachwasser.  
1000fach.

Nun war bei Versuchsmaterial 3 eine Kontraktion von 8,01 ccm gefunden worden. Demnach müßte dieser Portlandzementmörtel fast vollständig, nämlich zu ca. 95%, hydratisiert sein. Dieses Ergebnis stimmt mit dem aus den vorstehenden Untersuchungen erhaltenen unter Berücksichtigung der sich bei der Berechnung vergrößernden Fehlerquellen gut überein.

Betrachtet man nun den Gehalt an abgespaltenem Calciumhydroxyd des entsprechenden Versuches Nr. 3 in Zahlentafel 13, so muß man annehmen, daß im Portlandzementmörtel ein Calciumsilikathydratgel entsteht, welches etwa 3 Moleküle Kalk auf 2 Moleküle Kieselsäure enthält.

Der erhärtete Portlandzementmörtel läßt im Gegensatz zum Tricalciumsilikatmörtel unter dem Mikroskop die Ausbildung einer Gelhülle um einen unhydratisierten Kern schlecht erkennen. Schon durch den größeren Feinheitsgrad des benutzten Portlandzementes, durch seine Struktur und seinen größeren Hydratationsgrad ist eine Gelhüllen- und Kernbildung schwerer zu beobachten. Das Bild des erhärteten Portlandzementmörtels, Bild 14, zeigt eine feinkörnige Gelmasse, welche noch schwarze Körnchen von unhydratisiertem Material und einzelne dunkelgelb gefärbte Körnchen, wohl hydratisierter Brownmillerit, enthält. Die Gelmasse zeigt stellenweise schwaches Aufleuchten im polarisierten Licht, läßt jedoch keine Kristallbildung erkennen.

Ferner kann über die Hydratation des Portlandzementes angenommen werden:

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionstiefe ist beim Portlandzement beträchtlich höher als beim reinen Tricalciumsilikat.

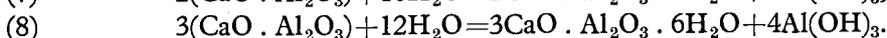
Das Tricalciumsilikat hydratisiert unter Abspaltung von etwa 1,5 Mol Kalk. Der Einfluß der Aluminate—hierzu gehört auch der Brownmillerit—wird sich während der ganzen Reaktionszeit bemerkbar machen. Denn infolge der gegenseitigen Durchdringung und innigen Mischung der einzelnen Mineralien im Portlandzementklinker ist die Hydratation des Aluminates nicht so schnell beendet wie bei den angewandten Mischungen von Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat.

### g) Das Calciumaluminatgemisch.

Das Calciumaluminatgemisch enthält Monocalciumaluminat und Pentacalciumtrialuminat.

Das Monocalciumaluminat bildet bei der Reaktion mit Wasser eine metastabile Lösung, in welcher das gelöste Calciumaluminat zum Teil in Calciumhydroxyd und Tonerdehydrat hydrolysiert ist. Diese metastabile Lösung erleidet leicht und schnell Veränderungen unter Ausflockung von Tonerdehydrat. Je nach den Versuchsbedingungen und der Konzentration des Kalkes in der Lösung entsteht als Fällungsprodukt ein Hydrogel von monoaluminatischer Zusammensetzung, das nach *Allen* und *Rogers*<sup>67)</sup> 4 Mol H<sub>2</sub>O festgebunden enthält, Tonerdehydrat und kristallines Dicalciumaluminathydrat oder Tonerdehydrat und kristallines Tricalciumaluminathydrat.

Wenn man nur die Anteile „festgebundenen“ Wassers in den Calciumaluminathydraten berücksichtigt, so würde die Hydratation nach folgenden Reaktionsschemen verlaufen können:



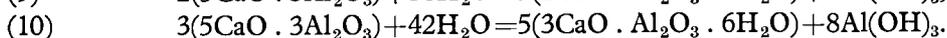
Das Tricalciumaluminathydrat mit 6 Hydratwasser ist das stabilste und schwerlöslichste dieser Calciumaluminathydrate. Nach *Mylius*<sup>36)</sup> beträgt die Löslichkeit, ausgedrückt in mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

in 100 ccm H<sub>2</sub>O bei 19° beim 2CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O . . . . . 12,4 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

und beim 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O . . . . . 6,5 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Mit steigender Temperatur der Aluminatlösung wird die Bildung von Tricalciumaluminathexahydrat begünstigt.

Beim Pentacalciumtrialuminat verläuft die Hydratation ähnlich, nur bilden sich infolge des höheren Kalkgehaltes die kristallinen Calciumaluminathydrate leichter und in größerer Menge nach folgenden Reaktionsschemen:



Bei den Aluminaten ist es nun nicht möglich, durch Bestimmung des Gehalts an freiem Calciumhydroxyd einen Anhaltspunkt für den Hydratationsgrad zu bekommen, da dieses nicht entsteht, und eine Methode zur Bestimmung des bei der Reaktion entstehenden freien Tonerdehydrates ist noch nicht bekannt.

So bleibt zur näheren Bestimmung des Hydratationsgrades nur die Heranziehung der Dampfdruckisotherme und der Kontraktion übrig.

Nach den Reaktionen (6), (8) und (10) werden pro Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  und pro Mol  $\text{CaO}$  1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  gebunden, während nach den Reaktionen (7) und (9) pro Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  und pro Mol  $\text{CaO}$  2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  gebunden werden.

Die Hydratwassermengen, die Anteile des bei 3 mm Hg bei 20° festgebundenen Wassers, bei vollständiger Hydratation betragen daher:

	nach Reaktion (6), (8), (10)	(7), (9)
für 59,5 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	31,6 g	31,6 g $\text{H}_2\text{O}$
„ 36,9 g $\text{CaO}$ . . . . .	11,8 g	23,7 g $\text{H}_2\text{O}$
„ 100 g Calciumaluminatgemisch . . . . .	43,4 g	55,3 g $\text{H}_2\text{O}$ .

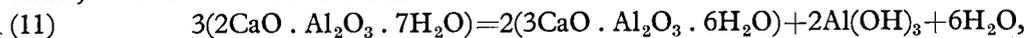
Diese Werte sind wiederum rechts neben den Dampfdruckisothermen in Fig. 12 aufgetragen worden.

Der Mörtel aus Calciumaluminatgemisch zeigt nun ein eigenartiges Verhalten. Versuchsmaterial 3, mit kurzer Wasserlagerung, enthält mehr festgebundenes Wasser als Versuchsmaterial 2 mit langer Wasserlagerung. Bei letzterem Material wird ein großer Teil des Wassergehaltes schon bei 10,9 mm abgegeben. Es ist nun nicht anzunehmen, daß die Reaktionstiefe bei Versuchsmaterial 2 um den entsprechenden Betrag kleiner ist.

Aus den für die Volumenverminderung des Systems (Zement+Wasser) erhaltenen Werten ging hervor, daß das Calciumaluminatgemisch schon nach etwa 16 Tagen vollständig hydratisiert ist. Demnach ist anzunehmen, daß dies auch beim Material, das für die physikalischen Messungen verwendet worden ist, der Fall war. Die Unterschiede der Mengen festgebundenen Wassers müssen also auf verschiedenartige Hydratation beruhen. Bei Versuchsmaterial 3 liegt der gefundene Wassergehalt noch etwas über dem, welcher der Bildung von Dicalciumaluminathydrat entspricht. Es wäre also bei Versuchsmaterial 3 das  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  entstanden. Bei Versuchsmaterial 1 und 2 liegen dagegen die Werte zwischen den dem Di- und Tricalciumaluminathydrat entsprechenden Wassermengen, so daß hier vermutlich ein größerer Teil als  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vorliegt.

Einerseits liegt die Ursache hierzu wohl in den veränderten Versuchsbedingungen. Bei Versuchsmaterial 3, den Zylinderkörpern, stand bei der Hydratation eine genügende Wassermenge während des ersten Tages zur Verfügung, während die Prismenkörper der Versuchsmaterialien 1 und 2 in den ersten 24 Stunden infolge stärkerer Austrocknung etwas weniger Wasser enthielten.

Andererseits ist es, wie aus verschiedenen Beobachtungen zu entnehmen ist, möglich, daß bei längerer Wasserlagerung eine Umbildung des  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zum  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  stattfindet, nach dem Reaktionsschema:



so daß das  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ein instabiles Zwischenprodukt wäre. Da sich die Konzentration der aus Monocalciumaluminat entstehenden metastabilen Lösungen mit der Zeit verändert, und Tricalciumaluminathydrat das stabilste Endprodukt ist, ist diese Umsetzung durchaus möglich.

Über ein Jahr lang in Wasser gelagerte erhärtete Prismen aus Calciumaluminatgemisch besaßen um den gut erhärteten Kern mit muscheligen Bruch eine einige Millimeter tiefe Schicht aus weicherem körnigen Material.

Auch die bei längerer Wasserlagerung gefundene geringere Volumenverminderung (Fig. 18) und die Abnahme der Druckfestigkeit bei 28 Tagen Wasserlagerung weisen auf eine Veränderung im Mörtel hin. Die Frage der Umsetzung von Di- in Tricalciumaluminathydrat wäre noch eingehender zu untersuchen. Hierbei wäre festzustellen, ob auch bei reinem Monocalciumaluminat und im Tonerdezementmörtel diese Umbildung auftritt.

### Die Hydratation des Tonerdezementes.

Auch für den Tonerdezement gilt, daß sich die Reaktionen der einzelnen Komponenten gegenseitig beeinflussen. Die im benutzten Tonerdezementklinker vorhandenen Mineralien hydratisieren mit ungleichmäßiger Geschwindigkeit. Das Monocalciumaluminat reagiert sehr leicht, das Dicalciumsilikat und Dicalciumtitanat träge und das Dicalciumferrit sehr langsam. Wie aus einer früheren Arbeit des Verfassers<sup>38)</sup> über die Hydratation des Tonerdezementes hervorgeht, verhindern die langsam reagierenden, eine Gelhülle bildenden Bestandteile, wie das Dicalciumsilikat, eine vollständige Hydratation des Tonerdezementes.

Berechnet man den Hydratwassergehalt des vollständig hydratisierten Tonerdezementes, wobei angenommen sei, daß die Kieselsäure 2 Mol, das Titanoxyd 2 Mol, das Eisenoxyd 1 Mol\*), das Calcium-

\*) enthält wahrscheinlich etwas mehr Wasser.

sulfat 2 Mol „festgebundenen“ Wassers enthalte, und das Monocalciumaluminat nach Reaktion (7) hydratisiert ist, so erhält man:

für 2,78 g $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . . . . .	1,2 g $\text{H}_2\text{O}$
„ 62,65 g $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	35,7 g $\text{H}_2\text{O}$
„ 21,01 g $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	4,2 g $\text{H}_2\text{O}$
„ 4,81 g $2\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ . . . . .	1,8 g $\text{H}_2\text{O}$
„ 3,37 g $\text{CaSO}_4$ . . . . .	0,4 g $\text{H}_2\text{O}$
„ 0,36 g $\text{MgO}$ . . . . .	0,2 g $\text{H}_2\text{O}$
für 100 g Tonerdezement . . . . .	<u>43,5 g <math>\text{H}_2\text{O}</math></u>

Der Vergleich des Gehalts an festgebundenem Wasser bei 3 mm Hg für 100 g Tonerdezement, aus Fig. 13, mit dem errechneten Wert zeigt, daß die Reaktion unvollständig ist. Der Hydratationsgrad der Versuchsmaterialien 2 und 3 betrage etwa 70% und der des Versuchsmaterials 1b etwa 60%. Der Wassergehalt des Mörtels liegt schon über der zum Anmachen benutzten Wassermenge von 30 g. Da im erhärteten Mörtel kein freies Wasser mehr vorhanden ist, könnte eine weitere Hydratation nur unter weiterer Wasseraufnahme von außen stattfinden.

Aus den beim Tonerdezement gefundenen Werten der Volumenverminderung ist nichts Näheres über die Reaktionstiefe zu entnehmen, da die Kontraktion für vollständige Hydratation des Tonerzementes nicht bekannt ist. Aus dem Vergleich der Kontraktion des Tonerzementes mit der des Calciumaluminatgemisches kann man jedoch ebenfalls auf eine Hydratation von etwa 60–70% schließen.

Wie erfolgt nun die Hydratation des Tonerzementes im Vergleich zu der des Monocalciumaluminates und des Calciumaluminatgemisches?

Bei der Reaktion des Dicalciumsilikates und des Dicalciumferrites des Tonerzementes wird eine geringe Menge  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  frei, so daß hier in bezug auf die Kalkkonzentration ähnliche Verhältnisse wie im Calciumaluminatgemisch vorliegen. Dieses Calciumhydroxyd kann mit dem gelösten Monocalciumaluminat weiteres Dicalciumaluminathydrat bilden.

Erscheinungen, die wie beim Calciumaluminatgemisch auf eine Bildung von Tricalciumaluminat schließen ließen, wurden beim Tonerzementmörtel nicht beobachtet. Solange noch unhydratisiertes Monocalciumaluminat vorhanden ist und sich auflöst, dürfte die Reaktion nur bis zum Dicalciumaluminathydrat gehen. Da nun der Tonerdezement auch bei längerer Lagerung nur zum Teil hydratisiert war, wird die Bildung von Tricalciumaluminathydrat hier überhaupt nicht oder erst viel später eintreten. Die verschiedentlich beobachteten Festigkeitsrückgänge<sup>31)</sup> stehen vielleicht mit dieser nachträglichen Bildung von Tricalciumaluminathydrat in Zusammenhang.

Auch beim Tonerdezement wurde bei langer Wasserlagerung die Außenschicht der Körper etwas aufgeweicht, jedoch lange nicht in dem Maße wie beim Calciumaluminatgemisch.

## 6. Die Korrosion der Mörtel durch Auslaugung.

Es wurden zwei Versuchsreihen, die eine mit Versuchsmaterial 2 und 160 ccm, bei 20° C, die andere mit Versuchsmaterial 3\*) und 120 ccm Wasser, bei 15° C, durchgeführt.

Ein Maß für die Auslaugung der Mörtel ist der Verbrauch von  $\frac{1}{10}$  n HCl bei der Titration der erhaltenen Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit und der Menge des durchgeflossenen Wassers. Zahlentafel 14 enthält die erhaltenen Werte, und in Fig. 23 ist die verbrauchte Salzsäure in Abhängigkeit von der Menge durchgeflossenen Wassers für die einzelnen Mörtel dargestellt. Die Geschwindigkeit der Auslaugung nimmt mit der Zeit bei allen Materialien etwas ab. Bei den silikatischen Mörteln wurde das Filter nach einiger Zeit verstopft, so daß die Durchflußgeschwindigkeit von 1 ccm/min nicht mehr eingehalten werden konnte, und schließlich der Wasserdurchgang ganz aufhörte. So wurden beim Tricalciumsilikat des ersten Versuches für die letzten 20 ccm 70 Minuten und beim Portlandzement 85 Minuten gebraucht. Beim zweiten Versuch war das Filter schon nach 120 ccm verstopft, beim Tricalciumsilikat und beim Portlandzement wurden hier für die letzten 20 ccm 115 Minuten benötigt.

Die silikatischen Mörtel haben also eine Tendenz zur Selbstdichtung, wie sie Kühhl, Parga-Pondal und Baentsch<sup>27)</sup> bei ihren Versuchen mit Portlandzementmörtel ebenfalls festgestellt haben.

Um beim Tricalciumsilikat die Auslaugung einmal weiter fortsetzen zu können, wurde ein Auslaugeversuch mit Tricalciumsilikatmörtel unter Benutzung eines gröbereren Filters unternommen, wobei die Verstopfung des Filters vermieden werden konnte.

\*) s. Zahlentafel 7.

Die Geschwindigkeit der Auslaugung ist bei Versuchsreihe 2 größer. Infolge der anderen Art des Beireitens der Probekörper ist nämlich das hier benutzte Versuchsmaterial 3 wasserreicher und damit poröser.

Die ausgelaugten Substanzen wurden in Prozent der Trockensubstanz in Zahlentafel 15 angegeben. Es wurde nur Kalk und Tonerde in Lösung gefunden. Die dem gelösten Calciumhydroxyd und dem gelösten Tonerdehydrat entsprechenden Hydratwassermengen wurden ausgerechnet und ebenfalls auf die Trockensubstanz bezogen angegeben. Bei den Aluminaten und dem Tonerdezement wurde noch das Molverhältnis der Lösung Kalk : Tonerde bestimmt.

Zur Veranschaulichung wurden die gelösten Substanzen nochmals in Prozenten der benutzten Mörtelsubstanz in Fig. 24 und Fig. 25 graphisch aufgetragen, wobei in Fig. 25 die analytische Zusammensetzung der Mörtel in bezug auf Gehalt an  $H_2O$ ,  $CO_2$  und freies  $Ca(OH)_2$  miteingetragen wurde.

Das Verhalten der einzelnen Mineralien und Zemente bei der Auslaugung soll nun im folgenden näher beschrieben werden.

### Tricalciumsilikat.

Das Tricalciumsilikat spaltet bei der Hydratation Calciumhydroxyd ab. Dieses Calciumhydroxyd wird in beträchtlicher Menge herausgelöst. Der gelöste Anteil ist jedoch größer als die ursprünglich im Mörtel vorhandene Menge freien Calciumhydroxydes. Der Versuch 3, eine mit mehr Wasser, über einen längeren Zeitraum durchgeführte Auslaugung von Tricalciumsilikatmörtel, zeigt, daß die Geschwindigkeit der Kalkabgabe mit der Zeit stetig abnimmt, siehe Fig. 26 und Zahlentafel 16.

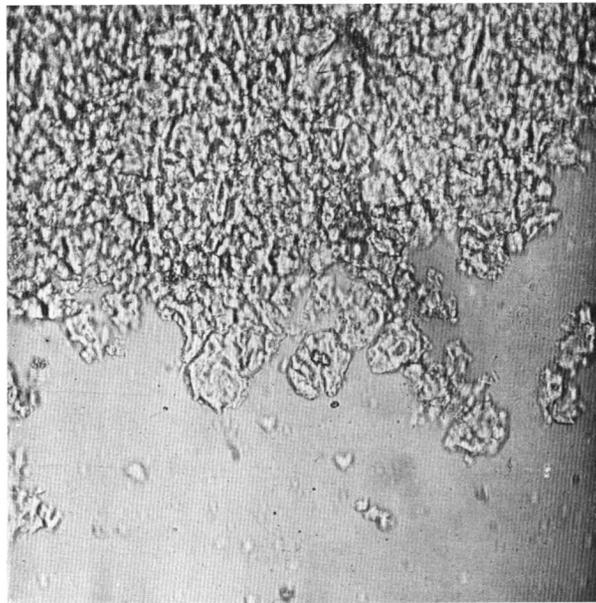


Bild 15.  
Tricalciumsilikatmörtel, ausgelaugt, 750 ccm  $H_2O$ ,  
500fach

Eine nach dem Durchfluß von 750 ccm Wasser gemachte Mikroaufnahme, Bild 15, zeigt, daß der Mörtel eine gleichmäßig gequollene Gelmasse bildet. Beim Zerdrücken der Masse zerfällt sie in die den ursprünglichen Tricalciumsilikatkörnern entsprechenden Teilchen. Einzelne größere Körner enthalten noch einen kleinen Rest unhydratisierter Substanz. Wie die Analyse des Mörtels nach dem Durchfluß von 1250 ccm Wasser ergibt, enthält dieser noch 1,2 Mol  $CaO$  auf 1 Mol  $SiO_2$ . Demnach wird das letzte an Kieselsäure gebundene Mol Kalk schwerer herausgelöst. Etwas Kieselsäure war bei Versuch 3 mit durchs Filter gegangen, während bei den Versuchen 1 und 2 die Kieselsäure das benutzte feinere Filter verstopfte.

Bei der angewandten Durchflußgeschwindigkeit entstand keine gesättigte Kalklösung. Bei Versuch 1 enthielt die Lösung im Mittel 27,8 mg und bei Versuch 2 37,5 mg  $CaO/100$  ccm  $H_2O$ .

Destilliertes Wasser wirkt also auf hydratisiertes Tricalciumsilikat ein unter Herauslösung des freien Calciumhydroxydes und unter weiterer Kalkabgabe des Calciumsilikathydrates, wobei das Gerüst des Silikatgels erhalten bleibt und Wasser von diesem aufgenommen wird. Das letzte an Kieselsäure gebundene Mol Kalk wird schwerer herausgelöst.

## Tricalciumaluminat.

Die bei den Aluminaten in 100 ccm Wasser gelöste Tonerde wird mit der von *Mylius*<sup>36)</sup> bestimmten Löslichkeit der Calciumaluminathydrate in Zahlentafel 17 verglichen.

Beim Tricalciumaluminatmörtel beträgt das Molverhältnis Kalk : Tonerde in der Lösung 2,96. Es wird also Tricalciumaluminathydrat gelöst. In 100 ccm Wasser wird etwas mehr aufgelöst als der von *Mylius* angegebenen Löslichkeit entspricht. Demnach ist, obwohl die Löslichkeit des Tricalciumaluminathexahydrates sehr gering ist, die Lösungsgeschwindigkeit sehr groß. Die Korrosion des erhärteten Tricalciumaluminates ist also in erster Linie von dem Mengenverhältnis Wasser : Mörtel abhängig, und die in Lösung gehende Menge Tricalciumaluminathydrat ist in den Grenzen der Versuchsbedingungen proportional der angewandten Wassermenge.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß das Versuchsmaterial nur an der Oberfläche der Mörtelkörnchen angegriffen wird.

## Die Mischungen.

Die Mischung I, mit 5% Tricalciumaluminat, verhält sich ähnlich wie reines Tricalciumsilikat. Die Menge gelösten Kalkes ist hier noch größer, 42,1 mg/100 ccm H<sub>2</sub>O, und sie entspricht dem etwas größeren Prozentsatz freien Calciumhydroxydes des erhärteten Mörtels. Tonerde wurde in Lösung nur in ganz geringer Menge gefunden. Die mikroskopische Untersuchung läßt keine Veränderung am Material nach der Auslaugung erkennen.

Die Mischung II, mit 15% Tricalciumaluminat, enthält noch einen größeren Prozentsatz freien Calciumhydroxydes, die gelöste Menge Kalk ist jedoch wesentlich geringer als beim reinen Tricalciumsilikatmörtel, sie beträgt nur noch 32,3 mg/100 ccm H<sub>2</sub>O. Gelöste Tonerde wurde nur in Spuren gefunden.

Die große Menge Tricalciumaluminat beeinflußt also die Kalkauslaugung des erhärteten Tricalciumsilikates günstig. Die Kalkauslaugung geht bei beiden Mischungen über den Anteil des vorhandenen freien Calciumhydroxydes hinaus. Der Unterschied in der Kalkauslaugung bei den Mischungen kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Nach dem Ergebnis vorstehender Untersuchungen ist bei Mischung II ein größerer Teil des Kalkes an das Aluminat gebunden, und auch die Kalkbindung im entstandenen kalkärmeren Calciumsilikathydrat ist fester als im Dicalciumsilikathydrat, wie es sich in reinem Tricalciumsilikatmörtel ausschließlich bildet. Der etwas verschiedene Anteil der Mischungen an hydratisiertem Tricalciumsilikat dürfte kaum auf die Kalkauslaugung von Einfluß sein.

Die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeiten von Calciumhydroxyd und Calciumaluminat wird sich bei den angewandten Versuchsbedingungen kaum auswirken, da eine gesättigte Kalklösung bei 20° etwa 120 mg CaO/100 ccm H<sub>2</sub>O enthält, also weit mehr als in Lösung erhalten wurde. Von Bedeutung sowohl auf die Auslaugung des Aluminates als auch die des Calciumhydroxydes wird jedoch die Durchlässigkeit der Gelhülle sein. Das gelöste Calciumhydroxyd diffundiert durch die Gelhülle nach außen, während das Kieselsäuregel für das Tonerdehydrat undurchlässig ist. Das bei einer Hydrolyse des Aluminates freiwerdende Tonerdehydrat wird vom Kieselsäuregel daher zurückgehalten werden und auf das Gel verdichtend wirken.

Unter dem Mikroskop ist auch bei der Mischung II keine wesentliche Veränderung nach der Auslaugung wahrzunehmen.

## Der Brownmillerit.

Der Brownmillerit verhält sich, entsprechend der Ähnlichkeit seiner Hydratationsprodukte, fast gleich wie das Tricalciumaluminat. Die in Lösung gegangene Tonerde beträgt 5,45 mg/100 ccm H<sub>2</sub>O. Das Molverhältnis Kalk : Tonerde der Lösung ist 3,75, entspricht also mehr einem Tetracalciumaluminathydrat bzw. wird Kalk vom Eisenoxydhydrogel abgegeben. Die Lösung des Calciumaluminathydrates wird durch die gelartigen Hydratationsprodukte des Eisenoxydes etwas behindert. Die mikroskopische Untersuchung zeigt eine Korrosion der Oberfläche der Körnchen des Versuchsmaterials.

## Der Portlandzement.

Der erhärtete Portlandzementmörtel zeigt sich gegenüber dem Angriff des Wassers noch beständiger als die Mischungen aus Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat. In 100 ccm H<sub>2</sub>O wurden bei Versuch 1 22,2 mg und bei Versuch 2 27,2 mg CaO gelöst. Das im Mörtel vorhandene freie Calciumhydroxyd

ist hier durch die benutzten Wassermengen nicht ganz herausgelöst worden, während beim Tricalciumsilikat und bei den Mischungen die Kalkauslaugung wesentlich über den Wert des freien Calciumhydroxydes hinausging. Tonerde wurde auch beim Portlandzementmörtel nur in ganz geringer Menge in Lösung gefunden. Die gegenüber dem Tricalciumsilikat und den Mischungen geringere Kalkauslaugung beim Portlandzement entspricht dem Aluminatgehalt und dem größeren Hydratationsgrad des Materials.

Bei der mikroskopischen Untersuchung wurde keine Korrosion der Oberfläche der Materialkörnchen beobachtet, jedoch die Bildung einer dichten Gelhaut. So waren im polarisierten Licht vorher stark aufleuchtende Teilchen nach der Auslaugung verschwunden oder verdeckt. (Auslaugung des Calciumhydroxydes.)

*Werner*<sup>68)</sup> hat festgestellt, daß 12—15% des Zementmaterials in Form von CaO leicht herausgelöst werden, während der Rest langsamer in Lösung geht. Diese 12—15% entsprächen etwa dem Gehalt des Mörtels an freiem Calciumhydroxyd. *Werner* fand ferner, daß die Kalkauslaugung beim Portlandzement vom Alter des Mörtels und vom Wassergehalt kaum beeinflusst wird.

In den Lösungen aus Portlandzementmörtel wurden nur Spuren von SO<sub>3</sub> gefunden. *Kühl, Pargapondal* und *Baentsch*<sup>27)</sup> haben ebenfalls gefunden, daß Sulfat nur in ganz geringer Menge in Lösung geht, da der Gips des Portlandzementes als schwerlösliches Calciumaluminatsulfathydrat gebunden ist.

### Das Calciumaluminatgemisch.

Beim Tricalciumaluminat und beim Brownmillerit ist ungefähr soviel Aluminat in Lösung gegangen, wie der Löslichkeit der Hydrate entspricht. Auch beim Calciumaluminatgemisch ist dies der Fall. So betrug das Molverhältnis der Lösung Kalk : Tonerde bei Versuch 1 3,00 und bei Versuch 2 2,01 und die verschiedenen Mengen gelöster Tonerde, nach Zahlentafel 17 bei Versuch 1 6,20 mg und bei Versuch 2 8,00 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/100 ccm H<sub>2</sub>O, entsprechen etwa der von *Mylius* bestimmten verschiedenen Löslichkeiten von 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O und 2CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O. Demnach wäre bei Versuch 1 Tricalciumaluminathydrat und bei Versuch 2 Dicalciumaluminathydrat in Lösung gegangen. Schon bei der Bestimmung der Hydratwassermengen (S. 51) war angenommen worden, daß der erhärtete Mörtel des Versuchsmaterials 2 Tricalciumaluminathydrat und der Mörtel des Versuchsmaterials 3 mehr Dicalciumaluminathydrat enthalte. Der Auslaageversuch gibt also eine Bestätigung dieser Annahmen.

Beim Calciumaluminatgemisch läßt die Geschwindigkeit der Auslaugung mit der Zeit etwas nach. Das im Mörtel vorhandene Tonerdehydratgel erschwert wohl die tiefere Auslaugung der Körnchen.

Die mikroskopische Untersuchung läßt eine Korrosion der Oberfläche der Materialkörnchen erkennen.

### Der Tonerdezement.

Der erhärtete Tonerdezement zeigt eine auffallende Beständigkeit gegenüber destilliertem Wasser. Die in Lösung gegangene Tonerde beträgt nur 4,6 bzw. 2,8 mg/100 ccm H<sub>2</sub>O.

Der Tonerdezement zeigt nun eigenartigerweise in bezug auf das Molverhältnis der Lösung das umgekehrte Verhalten wie das Calciumaluminatgemisch. Bei Versuchsmaterial 2 beträgt das Molverhältnis 1,82 und bei Versuchsmaterial 3 3,21. Wenn man berücksichtigt, daß im erhärteten Tonerdezementmörtel auch noch unhydratisiertes Material vorhanden ist, und daß durch mehr oder weniger starke Auflösung von unhydratisiertem Monocalciumaluminat, welches leicht in Lösung geht, das Verhältnis der gelösten Substanzen bei der Auslaugung von erhärtetem Tonerdezementmörtel leicht verschoben wird, ist eine Erklärung dieses Unterschiedes möglich. So hat *Werner*<sup>68)</sup> bei der Auslaugung von erhärtetem 28 Tage altem Tonerdezementmörtel gefunden, daß Kalk und Tonerde in beinahe gleichen Gewichtsteilen, also dem Versuchsmaterial 2 entsprechend, in Lösung gehen.

Die größere Undurchlässigkeit des hydratisierten Tonerdezementes gegenüber den reinen Aluminaten hatte sich schon durch die langsamere Hydratationsgeschwindigkeit gezeigt. Sie beeinflusst auch in hohem Grade die Auslaugung. Schon bei der erwähnten früheren Untersuchung des Verfassers über die Reaktion eines eisenfreien silikatischen Tonerdezementes mit Wasser war gefunden worden, daß das Silikat des Tonerdezementes eine für das Aluminat undurchlässige Schicht um die Zementkörnchen bildet. Ähnlich wirkt in dem hier benutzten fast silikatifreien Tonerdezement das Ferrit. Für die gute Erhärtung und die Beständigkeit des Tonerdezementmörtels sind also die silikatischen und ebenso die ferritischen Anteile des Tonerdezementklinkers von großer Bedeutung.

Der Tonerdezement leistet von den untersuchten Substanzen der Auslaugung durch destilliertes Wasser den größten Widerstand.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt keine merkliche Veränderung der Materialkörnchen.

## 7. Die Einwirkung von gasförmiger Kohlensäure.

Es wurden auch bei dieser Untersuchung zwei Versuchsreihen, eine mit Versuchsmaterial 2 und eine mit Versuchsmaterial 3, durchgeführt.

Alle erhaltenen Analysenwerte wurden auf 100 g Trockensubstanz umgerechnet, um einen Vergleichsmaßstab für alle Substanzen und Materialien zu erhalten. Zahlentafel 18 gibt die berechneten Werte, welche nach folgendem Schema erhalten wurden, an.

Zunächst wurde der jeweilige Wasser- und Kohlensäuregehalt bestimmt. Vor und nach jeder Karbonatisierung wurde der Gehalt an freiem Calciumhydroxyd nach der Glykolatmethode gemessen und berechnet. Aus dem Kohlensäuregehalt wurde der an  $\text{CO}_2$  als  $\text{CaCO}_3$  gebundene Kalk berechnet und schließlich die Summe des Hydroxyd- und Karbonatkalkes gebildet. Bei der Karbonatisierung findet die Reaktion:  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  statt. Bei der Aufnahme von 1 Mol  $\text{CO}_2$  wird also 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben. Verdunstet dieses abgegebene Wasser durch das Austrocknen bei 10,9 bzw. 0,4 mm Hg vollständig, so muß die Gewichtszunahme für 1 Mol aufgenommener Kohlensäure jeweils  $44 - 18 = 26$  g betragen. Diese „theoretische“ Gewichtszunahme wurde nun aus der aufgenommenen Kohlensäure berechnet und jeweils mit der durch Wägung bestimmten und der aus der Analyse, durch Subtraktion der Wasserabgabe von der Kohlensäurezunahme berechneten, verglichen.

Die Unterschiede der Werte der aus der Analyse berechneten und der gewogenen Gewichtszunahmen können auf Analysenfehlern oder noch mehr auf Fehlern bei der Wägung der benutzten Proberöhrchen beruhen. Dagegen zeigen die Unterschiede dieser Werte mit der theoretischen Gewichtszunahme, daß entweder bei der Karbonatisierung mehr Wasser abgegeben wurde, als 1 Mol pro 1 Mol  $\text{CO}_2$ , oder daß ein Teil dieses Mols abgegebenen Wassers wieder anderweitig gebunden wurde und im Mörtel blieb.

Um die unter der Einwirkung der Kohlensäure bestimmten Werte des Wassergehaltes bei 10,9 und 0,4 bzw. 0,35 mm Hg für die Berechnung des Gehalts an festgebundenem Wasser der Hydratationsprodukte mitbenutzen zu können, wurde, wie dort schon erwähnt, das  $\text{CaCO}_3$  wieder auf  $\text{Ca(OH)}_2$  umgerechnet. Die so errechneten Wassergehalte sind in der Zahlentafel 18 mitangeführt und so für die weiteren Dampfdruckisothermen benutzt und in die Fig. 8—13 eingetragen worden.

Die übrigen Zahlenwerte der Zahlentafel 18 sind in Fig. 27 graphisch aufgetragen. Zunächst ist bei jedem Material die analytische Zusammensetzung der Ausgangssubstanz, getrennt nach Trockensubstanz und Glühverlust, aufgetragen. Dazu sind die Anmachwassermenge und die theoretisch bei vollständiger Hydratation notwendige Hydratwassermenge eingetragen. Rechts daneben folgen dann die Analysenwerte der einzelnen Versuchsstadien der Karbonatisierung.

Die bei den einzelnen Substanzen erhaltenen Ergebnisse sollen nun besprochen werden:

### Tricalciumsilikat und Mischung I.

Zwischen Versuchsmaterial 2 (Versuchsreihe I) und Versuchsmaterial 3 (Versuchsreihe II) des Tricalciumsilikates besteht in bezug auf die Einwirkung der Kohlensäure ein beträchtlicher Unterschied. Material 3 ist dreimal so stark karbonatisiert worden wie Material 2. In Fig. 27 ist auch die Kalkmenge eingezeichnet, welche bei vollständiger Hydratation des Tricalciumsilikates unter Bildung von Dicalciumsilikathydrat abgespalten würde (1 Mol). Wie man erkennt, geht bei Versuch II die Menge des abgespaltenen Kalkes und karbonatisierten Kalkes schon bei der ersten Karbonatisierung bei 10,9 mm über diesen Wert hinaus. Es wird also nicht nur das freie Calciumhydroxyd karbonatisiert, sondern auch das Dicalciumsilikathydrat wird von der Kohlensäure unter Karbonatisierung seines Kalkes angegriffen.

Hier wird also die stärkere Säureeigenschaft der Kohlensäure gegenüber der Kieselsäure wirksam.

Die Mischung I, mit 5% Tricalciumaluminat, verhält sich fast gleich wie das Tricalciumsilikat des Versuches II, nur ist die Wasserabgabe bei der Austrocknung von 10,9 mm auf 0,35 mm Hg etwas größer.

Die theoretisch berechnete Gewichtszunahme ist beim Tricalciumsilikat und bei Mischung I kleiner als die gemessene. Das heißt also, daß ein Teil des bei der Karbonatisierung des Calciumhydroxydes freiwerdenden Wassers nicht verdampft, sondern im Mörtel festgehalten wird. Da der Mörtel noch unhydratisierte Substanz enthält, ist anzunehmen, daß dieses Wasser, es sind etwa 1%, eine weitere Hydratation bewirkt. Bei der Zerstörung des Calciumsilikathydrates durch die Kohlensäure wird vielleicht auch noch vom Kieselsäurehydrat Wasser abgegeben.

Worauf beruht nun der Unterschied im Verhalten dieser drei Tricalciumsilikatmörtel bei der Karbonatisierung bei der Wasserdampfspannung von 10,9 mm? Versuchsmaterialien 2 und 3 sind verschieden hergestellt worden und sind daher auch verschieden erhärtet (siehe Zahlentafel 7). Die Menge des Anmachwassers betrug bei Material 2 36,0% und bei 3 des Tricalciumsilikates 43,7%. Der Wassergehalt nach der Wasserlagerung betrug bei Material 2 27,4%, bei Material 3 34,0% und bei Mischung I 37,1%. Das Tricalciumsilikat ist etwa bei Material 2 zu 50%, bei Material 3 zu 69% und in Mischung I zu 61% hydratisiert.

Der Gehalt des erhärteten Tricalciumsilikatmörtels an losegebundenem Wasser und der Grad der Hydratation sind bei der Einwirkung der Kohlensäure von großem Einfluß. Der größere Wassergehalt des Calciumsilikathydratgeles und die dadurch bedingte größere Porosität des Mörtels wirken auf die Karbonatisierung stark beschleunigend.

Der Einfluß des geringen Zusatzes von Tricalciumaluminat bei Mischung I macht sich nicht bemerkbar und ist daher unbedeutend.

### Tricalciumaluminat und Brownmillerit.

Da erhärtetes Tricalciumaluminat kein freies Calciumhydroxyd enthält, sollte es von Kohlensäure weniger stark angegriffen werden. Der Angriff wurde jedoch stärker als beim Tricalciumsilikat des Versuchsmaterials 2 gefunden. Bemerkenswert ist, daß hier die Karbonatisierung bei 0,4 mm, also in trockener Atmosphäre, beim Aluminat stärker erfolgt als beim Silikat.

Der Brownmillerit verhält sich ähnlich, nur ist der Angriff, dem geringeren Gehalt an hydratisierter Substanz entsprechend, etwas schwächer.

Die theoretische Gewichtszunahme ist beim Tricalciumaluminatmörtel nach der Karbonatisierung bei 10,9 mm größer als die gemessene. Es müßte also etwas mehr Wasser abgegeben worden sein, als dem Calciumhydroxyd entspricht. Die Bestimmungen sind jedoch zu ungenau, um hieraus einen bestimmten Schluß zu ziehen. Beim Brownmillerit ist der Unterschied noch geringer.

### Mischung II.

Der erhärtete Mörtel der Mischung II, der nach der Berechnung etwa zu 67% hydratisiertes Tricalciumsilikat enthält, wird fast in dem gleichen Maße karbonatisiert wie das reine Tricalciumsilikat. Der Einfluß der beigemischten 15% Tricalciumaluminat macht sich jedoch in einer stärkeren Karbonatisierung bei 0,35 mm geltend.

### Portlandzement.

Beim Portlandzement wurden wieder zwei Versuche, einer mit Material 2 und der andere mit Material 3, durchgeführt. Obwohl der erste Versuch verunglückte und nicht zu Ende geführt werden konnte, ist der Einfluß des nur um 4% größeren Wassergehaltes bei Material 3 zu erkennen.

Von allen Materialien ging die Karbonatisierung beim Portlandzementmörtel am schnellsten vonstatten. Über die Hälfte des im Portlandzement vorhandenen Kalkes wurde karbonatisiert. Dies stimmt damit überein, daß bei der Berechnung der Hydratation des Portlandzementmörtels Material 3 der von allen Substanzen größte Gehalt an freiem Calciumhydroxyd und eine entsprechende etwa 90%ige Hydratation gefunden wurde.

Wie aus den Bestimmungen des freien Calciumhydroxydes nach den Karbonatisierungen hervorgeht, ist bei den Silikaten und im Portlandzement auch nach der zweiten Karbonatisierung noch ein erheblicher Prozentsatz von freiem Calciumhydroxyd vorhanden. Der Angriff der Kohlensäure erfolgt an der Oberfläche der Körnchen, die Kohlensäure dringt nur bis zu einer gewissen Tiefe vor. Aus mikroskopischen Beobachtungen kann dies ebenfalls festgestellt werden. Berücksichtigt man also, daß die Kohlensäure nur von einem Teil der Versuchssubstanz aufgenommen wurde, so kann man annehmen, daß die Kohlensäure das Calciumsilikathydrat und das Calciumaluminathydrat schließlich vollständig unter Karbonatisierung des gesamten Kalkes zersetzt.

*Bukowski* hat im Laboratorium von Prof. *Schlöpfer* der E. M. P. A. frisch angemachte flache Portlandzementkuchen aus gipsfreiem Zement an der Luft bei 20° gelagert und die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft sowie die Abspaltung von freiem Calciumhydroxyd gemessen. Er hat hierbei die in Zahlentafel 19 enthaltenen Werte erhalten:

### Zahlentafel 19.

#### Karbonatisierung bei der Erhärtung von Portlandzement.

Angemacht mit	Alter in Tagen	In % von 100 g Trockensubstanz			
		H <sub>2</sub> O	CaO als Ca (OH) <sub>2</sub>	CaO als CaCO <sub>3</sub>	CaO Sa.
destill. Wasser 50%o . . . .	1	20,1	5,43	1,39	6,73
	2	17,8	6,36	2,84	9,20
	6	14,9	5,35	5,15	10,50
	32	12,9	4,46	14,07	18,53
ges. Gipslösung 50%o . . .	1	20,1	4,84	1,23	6,07
	2	17,7	6,59	2,10	8,69
	6	15,3	6,64	4,23	10,87
	32	13,2	5,42	12,73	18,15

Es zeigt sich bei diesen Versuchen, daß trotz des geringen Kohlensäuregehaltes der Luft der Mörtel zu einem verhältnismäßig großem Teil karbonatisiert worden ist.

#### Calciumaluminatgemisch.

Auch beim Calciumaluminatgemisch wurde je ein Versuch mit Versuchsmaterial 2 und 3 durchgeführt. Der Angriff der Kohlensäure entspricht ungefähr der Einwirkung auf den Tricalciumaluminatmörtel. Die Einwirkung auf Versuchsmaterial 2 ist jedoch doppelt so groß wie auf Versuchsmaterial 3, was wiederum aus der unterschiedlichen Struktur der erhärteten Materialien erklärt werden kann.

Es wurde gefunden, daß Versuchsmaterial 2 zum größten Teil aus Tricalciumaluminathydrat und Tonerdehydrat besteht, Versuchsmaterial 3 dagegen zum Teil Dicalciumaluminathydrat enthält. Der Wassergehalt nach der Wasserlagerung ist bei beiden Materialien fast gleich. Da jedoch Versuchsmaterial 2 etwa 16% von den Poren aufgenommenes Feuchtigkeitswasser enthält, welches bei 10,9 mm abgegeben wird, ist dieser erhärtete Mörtel viel poröser als Material 3 und dadurch dem Angriff der Kohlensäure stärker ausgesetzt.

#### Tonerdezement.

Entsprechend der Beständigkeit gegenüber der Auslaugung durch destilliertes Wasser ist der Tonerdezementmörtel auch gegenüber dem Angriff der Kohlensäure am haltbarsten.

Der Tonerdezementmörtel enthält ein Gel mit sehr wenig losegebundenem Wasser, und der Hydratationsgrad des Tonerdezementes ist geringer als der reiner Aluminate. Die beiden Versuche mit den verschiedenen Versuchsmaterialien zeigen keinen wesentlichen Unterschied in der Wasserbindung und in der Karbonatisierung.

#### 8. Das Schwindmaß der erhärteten Mörtel infolge Austrocknung.

Bei dieser Schwindmessung sollte die schon bestimmte Volumenveränderung bei der Erhärtung infolge der Volumenkontraktion des Systems (Zement + Wasser) ausgeschaltet und nur die Volumenverminderung der erhärteten Mörtel infolge Austrocknung, also Wasserabgabe nach außen, gemessen werden. Daher wurden die Mörtelprismen erst nach sechsmonatiger Wasserlagerung, nach welcher Zeit man die Reaktion praktisch als beendet ansehen kann, ausgetrocknet, um ihre Schwindmaße nach der oben beschriebenen Methode zu bestimmen. Es wurde also hier das Schwinden in Abhängigkeit vom Wasserverlust gemessen.

Es war nur beim Portlandzement, beim Tricalciumsilikat und beim Tonerdezement gelungen, eine glatte Stirnfläche des Probekörpers, wie sie zur Längenmessung notwendig war, zu erhalten. Beim Calciumaluminatgemisch, beim Tricalciumaluminat und beim Brownmillerit waren die benutzten Glasplättchen, wohl durch zu starke Volumenveränderungen bei der Wasserlagerung, abgefallen, so daß die Stirnflächen dann unter dem Einfluß des Wassers rauh wurden, und eine genaue Längenmessung nicht mehr möglich war.

Die Prismen von Portlandzement, Tricalciumsilikat und Tonerdezement wurden bei 10,9 mm und darauf bei 2,4 mm Hg Wasserdampfdruck bei 20° C ausgetrocknet und ihre Längenabnahme hierbei bestimmt. Der Wasserverlust wurde aus der Gewichtsabnahme in % des gesamten im erhärteten Mörtel vorhandenen Wassers berechnet, während die Längenabnahme in % der Prismenlänge (30 mm) umgerechnet wurde. In Zahlentafel 20 sind die erhaltenen Ergebnisse aufgeführt:

**Zahlentafel 20.**

Schwinden infolge Austrocknung der 6 Monate in Wasser gelagerten Mörtel von:

	Wasserdampfdruck: 10,9 mm = 62% rel. Feuchtigkeit			Wasserdampfdruck: 2,4 mm = 14% rel. Feuchtigkeit		
	ausgetrocknet Tage	Wasser- verlust %	Längen- abnahme %	ausgetrocknet Tage	Wasser- verlust %	Längen- abnahme %
Portlandzement .....	2	38,8	0,48	—	—	—
	3	39,6	0,56	3	47,7	1,20
	7	40,3	0,72	16	57,1	1,37
3 CaO . SiO <sub>2</sub> .....	2	2,4	0,24	—	—	—
	—	—	—	5	10,1	0,88
	7	3,0	0,48	16	20,7	1,20
Tonerdezement .....	2	9,8	0,76	2	15,0	1,64
	—	—	—	3	17,4	1,80
	7	10,2	0,83	16	23,2	1,88

In Fig. 28 sind die Längenabnahmen in Abhängigkeit vom Wasserverlust eingetragen.

Betrachten wir zunächst die Kurve des Portlandzementes. Während des Austrocknens bei 10,9 mm verdunstet zunächst das mechanisch gebundene Feuchtigkeitswasser, wobei nur eine geringe Längenabnahme eintritt. Darauf beginnt das kapillargebundene Wasser zu verdampfen, wobei das Volumen des Mörtelkörpers stark zu schwinden beginnt. Die Verdampfung des kapillargebundenen Wassers wird bei 2,4 mm fortgesetzt. Hierbei nimmt die Längenabnahme weiter stark zu, um dann langsamer sich zu verändern, da die nun einsetzende Verdampfung des zeolithisch gebundenen Wassers oder des chemisch lose gebundenen Hydratwassers keine Längenabnahme des Körpers mehr verursacht. Unterhalb des Dampfdrucks von 2,4 mm wurden die Körper daher nicht weiter ausgetrocknet, da die Messungen hier infolge der geringen Veränderungen auch zu ungenau wurden.

Die Schwindkurve des Tricalciumsilikates hat einen ähnlichen Verlauf. Nur enthält der Portlandzementmörtel noch einen Anteil freien Feuchtigkeitswassers. Die größere Porosität des Portlandzementmörtels, der größere Anteil an hydratisierter Substanz und damit der größere Gelgehalt bedingen einen größeren Wasserverlust und eine stärkere Längenabnahme beim Austrocknen des kapillargebundenen Wassers. So ist zwischen 10,9 und 2,4 mm das Schwindmaß des Tricalciumsilikatmörtels dem Wasserverlust entsprechend kleiner. Das Verhältnis zwischen Längenabnahme und Wasserverlust zwischen 10,9 und 2,4 mm ist bei beiden Mörteln fast gleich.

Das Schwindmaß zwischen 10,9 und 2,4 mm ist somit der im Calciumhydrosilikatgel vorhandenen Menge lose gebundenen Wassers proportional.

Das beim Portlandzementmörtel gefundene Ergebnis stimmt mit dem von *Jesser*<sup>24)</sup> erhaltenen im wesentlichen überein. *Jesser* hat noch eingehende Untersuchungen über die Rückführbarkeit der Längenänderung durch Wiedersättigung mit Wasser durchgeführt und hierbei gefunden, daß die Raumverminderung nur zum Teil rückführbar ist. Durch Altern der Gelmasse, welches durch die künstliche Austrocknung beschleunigt wird, nimmt die Schwind- und Quelfähigkeit ab. Wegen der Vergrößerung der Struktur nimmt das Gel bei der Wiederbewässerung nicht mehr die gleiche Menge Wasser auf.

Obwohl der Gehalt an kapillargebundenem Wasser beim Tonerdezementmörtel kleiner ist, zeigt dieser ein stärkeres Schwinden. Eine Erklärung hierfür kann nur die andere

Struktur des Tonerdezementmörtels sein. Hier liegt ein Calciumaluminathydrat- bzw. ein Tonerdehydrat-Eisenoxyd-Hydrogel vor, welches andere Eigenschaften wie das Calciumsilikathydrogel besitzen wird.

Das Schwindmaß von erhärteten Mörteln, bei denen die chemische Reaktion bereits beendet ist, infolge Austrocknung ist also abhängig:

1. vom Gehalt des Mörtels an hydratisierter Substanz,
2. von der Art des vorhandenen Geles,
3. vom Anteil des Geles an kapillargebundenem Wasser.

# F. Folgerungen aus den Ergebnissen für das Abbinden und Erhärten der Zementmörtel.

## 1. Die Reaktionen im Mörtel

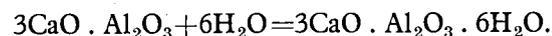
(zu Frage 1)

Im reinen Tricalciumsilikatmörtel entsteht Dicalciumsilikathydrat und Calciumhydroxyd. Das Calciumhydroxyd ist kristallin, das Dicalciumsilikathydrat bildet ein Gel, welches bei einem Wasserdampfdruck von 3 mm Hg bei 20° C etwa 4 Mol H<sub>2</sub>O gebunden enthält, so daß man die Reaktion wie folgt schreiben kann:

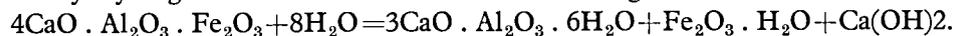


Die Kristallisationstendenz des Dicalciumsilikathydratgels ist sehr gering, und die Kristallbildung wird durch höhere Temperatur und größeren Wassergehalt des Mörtels begünstigt.

Das Tricalciumaluminat bildet mit Wasser angemacht kubisches Tricalciumaluminathexahydrat nach der Reaktion:



Im Mörtel des Brownmillerit entsteht zunächst Tricalciumaluminathexahydrat, Calciumhydroxyd und ein Eisenoxydhydrogel. Die Reaktion kann also etwa folgendermaßen formuliert werden:



Der Wassergehalt des Eisenoxydhydrogels dürfte bei vollständiger Hydratation etwas höher sein.

Das Calciumhydroxyd wird größtenteils vom Eisenoxydhydrogel adsorbiert, es könnte aber auch mit dem Tricalciumaluminathydrat unter weiterer Wasseraufnahme das Tetracalciumaluminathydrat  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  bilden.

Monocalciumaluminat und Pentacalciumtrialuminat bilden im Mörtel Tonerdehydratgel und kristallines Dicalciumaluminathydrat und Tricalciumaluminathydrat. Aus der entstehenden metastabilen Lösung der Aluminate bilden sich je nach den Versuchsbedingungen und Konzentrationsverhältnissen die einzelnen Hydratationsprodukte nebeneinander in mehr oder weniger großer Menge. Aus dem Monocalciumaluminat kann sich auch ein Monocalciumaluminathydrogel bilden, während beim Pentacalciumtrialuminat infolge des höheren Kalkgehaltes der Anteil an entstehendem Tricalciumaluminathydrat größer sein wird als beim Monocalciumaluminat. Höhere Temperatur begünstigt die Bildung des schwerer löslichen, kubischen Tricalciumaluminathydrates.

## 2. Die gegenseitige Beeinflussung der Reaktionen und der Abbindevorgänge

(zu Frage 2)

Im Mörtel des Gemisches von Tricalciumaluminat und Tricalciumsilikat wird das Tricalciumaluminat zunächst mit größerer Geschwindigkeit hydratisiert als das Silikat. Im Gemisch mit 15% Tricalciumaluminat beschleunigt die freiwerdende Hydratationswärme des Aluminates die Reaktion des Tricalciumsilikates, wobei dieses unter Hydrolyse in der Aluminatlösung unter Ausscheidung von Calciumhydroxyd ein Calciumsilikathydratgel bildet, welches weniger als 2 Mol CaO auf 1 Mol SiO<sub>2</sub> gebunden enthält.

Das Tricalciumaluminat kann mit der aus dem Tricalciumsilikat abgespaltenen großen Menge Calciumhydroxyd in Gegenwart von Wasser das wasser- und kalkreichere Tetracalciumaluminathydrat mit einem Wassergehalt von 12 Mol bei etwa 3 mm Hg Wasserdampfdruck bei 20° bilden. Durch tiefere Temperatur wird die Bildung begünstigt.

Im Portlandzementmörtel entstehen folgende Reaktionsprodukte:

Aus den Silikaten bildet sich kristallines Calciumhydroxyd und ein Calciumsilikathydratgel, welches etwa 3 Mol CaO auf 2 Mol SiO<sub>2</sub> enthält, wobei noch nicht geklärt ist, ob dieses Gel ein Calciumsilikathydrat von der Zusammensetzung  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  enthält, oder ob eine Mischung aus Dicalciumsilikathydrat und Monocalciumsilikathydrat vorliegt. Der Gips des Portlandzementes bildet mit Tricalciumaluminat ein schwerlösliches, kristallines Calciumaluminatsulfathydrat; von den beiden bekannten Sulfoaluminaten  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31,5\text{H}_2\text{O}$  (Ettringit) und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  dürfte das letztere vorherrschen, da es bei hoher Kalkkonzentration die stabilere Verbindung

darstellt. Der Rest des auch aus dem Brownmillerit entstehenden Tricalciumaluminathydrates kann mit abgespaltenem, freiem Calciumhydroxyd Tetracalciumaluminathydrat bilden. Außerdem entsteht ein kalkhaltiges Eisenoxydhydrogel.

Im Tonerdezementmörtel entstehen neben den Hydratationsprodukten, welche den Calciumaluminaten entsprechen, wie Monocalciumaluminathydratgel, Tonerdehydratgel und kristallines Dicalciumaluminathydrat, kalkhaltige silikatische und ferritische Hydrogele. Der bei der Hydratation der Silikate und Ferrite freiwerdende Kalk bildet mit Monocalciumaluminat Dicalciumaluminathydrat. Die Kieselsäure- und Eisenoxydhydrogele verlangsamen die Reaktion der Aluminate.

Die Erhärtung der hydraulischen Mörtel beruht auf der Bildung einer neuen festen Phase als Reaktionsprodukt zwischen Wasser und dem Bindemittel.

Mit „Abbinden“ des Mörtels bezeichnet man die erste Stufe der Erhärtung. Ein „abgebundener“ Mörtel ist soweit verfestigt, daß er eine Verarbeitung nicht mehr zuläßt. Der größte Teil der chemischen Reaktionen im Mörtel findet während der Abbindezeit statt. Damit ein Mörtel abbindet, ist es notwendig, daß zunächst das Anmachwasser soweit gebunden wird, daß die Kapillarkräfte wirksam werden können, da diese die erste Verfestigung bewirken.

Die zum Anmachen benutzte Wassermenge beeinflusst daher die Abbindezeit, weshalb bei der Normenprüfung der Abbindeverhältnisse eine bestimmte Konsistenz des Mörtels vorgeschrieben wird, da bei größerem Wasserzusatz auch eine entsprechend längere Zeit verstreicht, bis der notwendige Prozentsatz des Anmachwassers gebunden ist. Für die Abbindezeit sind vor allem die Geschwindigkeit der Wasserbindung und der Dispersitätsgrad der Neubildungen maßgebend.

Das Tricalciumaluminat wird in kürzester Zeit vollständig hydratisiert, und der Mörtel bindet daher schon während des Anmachens ab.

Beim Tricalciumsilikat setzt die Reaktion langsam ein, beschleunigt sich aber dann selbst so, daß der Mörtel nach einigen Stunden abbindet.

Beim Brownmillerit setzt die Reaktion zwar bald ein, der Mörtel beginnt nach einigen Minuten abzubinden, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich kleiner als beim Tricalciumaluminat.

Die Mischungen von Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat binden je nach ihrem Mischungsverhältnis verschieden ab, jedoch langsamer als Tricalciumaluminat und schneller als reines Tricalciumsilikat. In den Mischungen beschleunigt einerseits die unter Wärmeentwicklung einsetzende Hydratation des Tricalciumaluminates die Reaktion des Tricalciumsilikates, während andererseits nach den Untersuchungen von *Bates*<sup>69)</sup>, welcher Mischungen von Tricalciumaluminat mit Calciumhydroxyd untersuchte, das aus dem Tricalciumsilikat abgespaltene Calciumhydroxyd die Reaktion des Calciumaluminates unter Bildung von Tetracalciumaluminathydrat verlangsamen wird.

Um ein Schnellbinden zu verhüten, gibt man Gips beim Mahlen des Portlandzementklinkers hinzu. *Forsén*<sup>59)</sup> führt die Abbindeverzögerung bei Zugabe von Gips auf die Ausfällung der Aluminate infolge Bildung des Doppelsalzes mit Tricalciumaluminat zurück. Es ist jedoch nicht möglich, die Bildung des sehr kristallwasserreichen Doppelsalzes und die Menge der gebildeten Kristalle mit der Abbindeverzögerung in Beziehung zu bringen und *Roller*<sup>70)</sup> führt in seiner Arbeit über das Abbinden des Portlandzementes die vergessenen Untersuchungsergebnisse von *Candlot* an, nach denen gerade die Aluminat-sulfathydratbildung mit Schnellbinden verbunden ist<sup>71)</sup>.

Gips wirkt auch auf Mischungen von Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat und auf reinen Tricalciumsilikatmörtel abbindeverzögernd ein, wie schon *Spohn*<sup>5)</sup> gefunden hat. Vom Verfasser wurde ebenfalls festgestellt, daß Gips das Abbinden von Tricalciumsilikat verzögert.

Es bedarf also noch weiterer Untersuchungen, um die verzögernde Wirkung des Gipses auf die Reaktionen des Portlandzementes und seiner Komponenten sicher zu erklären.

### 3. Der Wasserbedarf und die Bindung des Wassers im erhärteten Mörtel.

(zu Frage 3)

Der Wasserbedarf der Mineralien und Zemente beim Anmachen zur Herstellung eines plastischen Mörtels ist einmal abhängig vom Feinheitsgrad der Substanz, gleich wie beim Anmachen eines inerten Pulvers. Ferner kann das bei der Reaktion des Anmachwassers mit der Substanz entstehende Hydratationsprodukt infolge seiner anderen Dispersität oder die Veränderung der Oberflächenspannung durch

die im Anmachwasser gelösten Stoffe die Plastizität des Mörtels verändern und dadurch den Wasserbedarf beeinflussen.

So wird bei den Mischungen von Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat mehr Wasser zum Anmachen benötigt, als den zugesetzten Prozenten Tricalciumaluminat entsprechen würde.

Wird schließlich, wie beim Tricalciumaluminatmörtel, ein großer Teil des Wassers schon während des Anmachens gebunden, so wird mehr Wasser benötigt, als der Mörtel bei der Erhärtung aufnehmen kann.

Das Wasser ist im erhärteten Mörtel als festgebundenes, als losegebundenes oder als freies Wasser vorhanden. Als freies Wasser wird das mechanisch aufgenommene Feuchtigkeitswasser, als losegebundenes, das bis zum Wasserdampfdruck von 3 mm Hg bei 20° austreibbare und als festgebundenes Wasser wird der restliche Teil des im Mörtel vorhandenen Wassers bezeichnet.

Die Menge des festgebundenen Wassers ist bei den Substanzen vom Gehalt des Mörtels an Hydrationsprodukten, also vom Reaktionsgrad der Substanz, abhängig. Der Reaktionsgrad wird wieder von den verschiedensten Faktoren beeinflusst.

Tricalciumsilikat benötigt zur vollständigen Hydratation nach Reaktion (4) unter Bildung von Calciumhydroxyd und Dicalciumsilikathydrat mit 4 Mol H<sub>2</sub>O 39,5% festgebundenes Wasser. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch gering, und die Hydratation erfolgt nur bis zu einer gewissen Tiefe der Körnchen, welche von den Lagerverhältnissen und der Dichte des Mörtels, die durch das Verhältnis von Wasser zu Tricalciumsilikat gegeben ist, abhängig ist.

Tricalciumaluminat benötigt zur vollständigen Hydratation unter Bildung des Hexahydrates 40% Wasser. Die Reaktion erfolgt schnell und ist vollständig.

Brownmillerit gebraucht bei vollständiger Hydratation nach Reaktion (2) unter Bildung von Tricalciumaluminathexahydrat etwa 30% festgebundenes Wasser. Die Hydratation erfolgt mit geringer Geschwindigkeit. Sie wird durch das entstehende Eisenoxydhydrogel verlangsamt und ist nach entsprechend langer Zeit vollständig.

Die kalkarmen Calciumaluminatbenötigen am meisten Wasser zur vollständigen Hydratation, und zwar je nach den entstehenden kristallinen Calciumaluminathydraten 43—58%. Die Hydratation erfolgt mit kleinerer Geschwindigkeit als beim Tricalciumaluminat und mit größerer als bei den Silikaten und beim Brownmillerit. Bei Gegenwart von genügend Wasser ist die Hydratation nach einiger Zeit vollständig.

Der Gehalt an festgebundenem Wasser in den Zementmörteln ist abhängig von den Anteilen der in den Zementen vorhandenen verschiedenen Mineralien und von deren Reaktionsgrad. Kennzeichnend für die Zemente ist, daß sie ebenfalls infolge der entstehenden dichten Gelhüllen der Silikate und Ferrite nur bis zu einer gewissen Tiefe reagieren.

Bei vollständiger Hydratation betrüge der Gehalt an festgebundenem Wasser beim benutzten Portlandzement etwa 37% und beim benutzten Tonerdezement etwa 43,5%.

Der Gehalt der erhärteten Mörtel an losegebundenem Wasser ist am geringsten beim kristallinen Tricalciumaluminatmörtel und steigt mit dem Anteil der erhärteten Mörtel an gelartigen Hydrationsprodukten vom Brownmillerit über Calciumaluminatgemisch, Tricalciumsilikat zu den Zementen. Der Wassergehalt dieser Gele ist in gewissen Grenzen vom Volumenverhältnis Wasser : Zement im Mörtelgemisch beim Anmachen und von der Art der Lagerung abhängig.

#### 4. Die Ursachen der Volumenveränderungen der Mörtel.

(zu Frage 4)

Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß die Art der Wasserbindung bei der Erhärtung von Einfluß auf die Volumenveränderungen der Mörtel ist. Obwohl das einzelne Zementkorn bei der Hydratation quillt, wird bei der Wasserbindung durch die Zemente und die Klinkerkomponenten stets eine Volumenverminderung des Gesamtsystems (Bindemittel + Wasser) beobachtet, und zwar ist diese Kontraktion am größten bei der Hydratation der Aluminate. So beträgt sie bei vollständiger Hydratation beim Tricalciumaluminat für den Mörtel, der auf 100 g  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 33,3 \text{ ccm}$  40 ccm Wasser enthält 18 ccm, das sind etwa 24,5% des Mörtelvolumens, und beim Tricalciumsilikat beträgt die Kontraktion bei einem Mörtel mit gleichem Wassergehalt für 100 g  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = 31,0 \text{ ccm} + 40 \text{ ccm H}_2\text{O}$  etwa 8,1 ccm, das sind 11,5% des Ausgangsvolumens.

Wie wirkt sich nun eine Volumenveränderung der Mörtelsubstanz auf die Größe des Mörtelkörpers aus? Die Zu- und Abnahme der Körpergröße bezeichnet man mit Quellen und Schwinden des Mörtels. Die Untersuchungen über das Schwinden von Mörteln in Abhängigkeit vom Wasserverlust durch Austrocknen von erhärteten Mörtelprismen haben ergeben, daß nur bei der Abgabe des im Gel kapillar gebundenen Wassers eine wesentliche Längenabnahme der Körper eintritt. Solange der Mörtel noch einen Anteil freien Wassers enthält, wird dieses bei der weiteren Hydratation des Bindemittels oder bei der Austrocknung dem Mörtelkörper entzogen, ohne daß sich das Volumen des Körpers merklich ändert.

Der Schwindvorgang sowie der reversible Vorgang des Quellens sind Adsorptionserscheinungen an zweiphasigen Gebilden, und es ist eine besondere Aufgabe der Kolloidforschung die Zusammenhänge zwischen Quellbarkeit und Struktur zu klären. Es bestehen hier die verschiedensten Theorien und Möglichkeiten der Einlagerung und Anlagerung zwischen den Strukturelementen, auf die hier nicht eingegangen werden soll. Auch die Quellung eines Gels ist mit einer Komprimierung der aufgenommenen Flüssigkeit verbunden. Die Quellbarkeit eines Geles wird in Beziehung zu den elastischen Eigenschaften des Geles stehen, aber die elastischen Eigenschaften ändern sich auch mit dem Austrocknungs- bzw. Quellungsgrad.

Um den Einfluß der Struktur der erhärteten Mörtel auf die Volumenveränderungen der Körper zu veranschaulichen, sollen die beiden extremen Fälle der Bildung eines „nichtquellbaren“ und eines „unbegrenzt quellbaren“ Mörtelkörpers angenommen werden. In Fig. 29 sind nun die bei isothermer Erhärtung eintretenden Vorgänge zeichnerisch schematisch dargestellt.

So lange der Mörtel noch nicht abgebunden ist, wirkt sich die bei der Hydratation eintretende Volumenverminderung des Systems (Zement+Wasser) bei beiden Fällen in einer entsprechenden Volumenverminderung des Mörtelprismas aus (2).

Der abgebundene Mörtel des nichtquellbaren Körpers besteht aus einem Volumenteil Zement, aus einem Volumenteil Hydratationsprodukt und aus einem Volumenteil freiem Wasser. Eine weitere Reaktion unter „innerer Absaugung“ (3) zwischen dem noch nicht hydratisierten Zement und dem freien Wasser verstärkt die Masse des Hydratationsproduktes. Die bei dieser Reaktion eintretende Volumenverminderung des Systems (Zement+Wasser) wirkt sich nun infolge der Starrheit des Körpers nicht mehr auf das äußere Volumen des Mörtelkörpers aus, sondern der vom freien Wasser ausgefüllte Raum wird bei der Bindung des Wassers außer von neuem Hydratationsprodukt bei Luftlagerung mit Luft und bei Wasserlagerung mit neu aufgenommenem Wasser ausgefüllt. Bei Austrocknung (4) wird das ganze noch vorhandene freie Wasser verdampfen. Bei nachheriger Wasserlagerung (5) wird es wieder aufgenommen werden, ohne daß sich das Volumen des Mörtelprismas ändert, und schließlich wird bei vollständiger Hydratation des Zementes noch eine der Volumenverminderung entsprechende Wassermenge dazu aufgenommen werden können.

Der abgebundene Mörtel des unbegrenzt quellbaren Körpers besteht aus einem Volumenteil Zement, aus einem Volumenteil Hydratationsprodukt, in diesem Falle quellbares Gel, und aus einem Volumenteil losegebundenem Wasser. Das entstandene Gel soll also alles Wasser als losegebundenes Wasser aufgenommen haben. Die nach dem Abbinden weiter fortschreitende Reaktion unter „innerer Absaugung“ (6) unter entsprechender Volumenverminderung des Systems wird hier eine Volumenabnahme des Mörtelkörpers bewirken. Das Gel wird hierbei an losegebundenem Wasser ärmer, da dieses in die sich neubildende Grundsubstanz des Gels als festgebundenes Wasser aufgenommen wird, es wird also ausgetrocknet. Eine weitere Austrocknung durch trockene Luft hat eine dem abgegebenen Wasser entsprechende weitere Volumenabnahme des Körpers zur Folge (7). Bei Wasserlagerung wird das durch die „innere Absaugung“ oder durch Austrocknen entstandene Schwinden durch Quellen des Gels infolge Wasseraufnahme von außen wieder aufgehoben (8).

Der unbegrenzt quellbare Körper kann durch fortgesetzte Aufnahme von losegebundenem Wasser durch das Gel weiter wachsen. Reicht das im Mörtel vorhandene Wasser zur vollständigen Hydratation des Zementes nicht aus, so kann weiteres Hydratationswasser von außen aufgenommen werden, und die Volumenveränderung des Körpers ergibt sich als Differenz des aufgenommenen Wasservolumens und der Volumenverminderung bei der eingetretenen Hydratation. Wird mehr Wasser aufgenommen, als der Volumenverminderung durch Bindung der ursprünglich im Mörtel vorhandenen Wassermenge entspricht, so wird der quellbare Körper entsprechend wachsen.

Ein Zementmörtel besitzt nach der Erhärtung jedoch nur eine begrenzte Quellbarkeit. Falls nun bei der Hydratation von Zementbestandteilen an einzelnen Stellen des erhärteten

Mörtels mehr Wasser von außerhalb aufgenommen wird, als der Kontraktion des Systems des abgebundenen Mörtels entspricht, so muß, falls die Grenze der Quellbarkeit überschritten wird, eine Störung des Gefüges eintreten. Dies äußert sich in einer Festigkeitsabnahme des Mörtels, und schließlich bilden sich Treibriße.

So ist es erklärlich, daß CaO im Zementklinker, bei dessen Hydratation auch keine wesentliche Kontraktion eintritt, sowie MgO, welches nur sehr langsam hydratisiert wird, oder die Bildung des wasserreichen Ettringits bei dauernder Berührung von Mörteln mit Gipslösung treibend wirken.

## 5. Die Einflüsse der Mineralien auf die Festigkeit und Volumenbeständigkeit der Zementmörtel.

(zu Frage 5)

Zwischen den Festigkeiten der Zementmörtel einerseits, ihrer Volumenbeständigkeit, den Reaktionen und Hydratationsprodukten der Zementmineralien und ihrer Wasserbindung andererseits bestehen gewisse Zusammenhänge, über die aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgendes ausgesagt werden kann:

Für die Erhärtung ist wesentlich, daß das Wasser im Mörtel soweit gebunden wird, daß die Adhäsions- und Kohäsionskräfte zwischen den einzelnen Teilchen der Neubildungen wirksam werden können. Ist von vornherein ein zu großes Wasservolumen im Mörtel vorhanden, so kann keine Erhärtung eintreten, es sei denn, daß das überschüssige Wasser nach außen abgegeben wird.

So erhärtete das mit zuviel Wasser angemachte Tricalciumaluminat nicht mehr. Jedoch konnte eine Verfestigung erreicht werden, als man das überschüssige Wasser durch schnelles Erhitzen austrieb, oder als die Reaktion durch Anmachen mit Alkohol so verzögert wurde, daß nur soviel Wasser vom Mörtel aufgenommen wurde, wie gebunden werden konnte.

Für die Festigkeit eines erhärteten hydraulischen Bindemittels ist das Verhältnis von unhydratisierter Substanz zu Menge des Hydratationsproduktes zu Gehalt an freiem Wasser entscheidend. Die Bedeutung des Wasserzementfaktors für die Betonbereitung ist bekannt. Die Abhängigkeit der technisch wichtigen Eigenschaften des Betons vom Grad und der Art der Wasserbindung ist schon von *Werner* und *Giertz-Hedström* untersucht worden<sup>72)</sup>. Sie fanden, daß die Festigkeiten in einem bestimmten Verhältnis mit dem Anteil der festen Phase im erhärteten Mörtel wachsen.

Nun ist der Wassergehalt der erhärteten Mörtel und der Anteil an festgebundenem Wasser nicht allein von der Menge des Anmachwassers abhängig, sondern einerseits wird bei der Luftlagerung Wasser nach außen abgegeben, andererseits wird bei der Wasserlagerung Wasser von außen wieder aufgenommen; auf diesen Wasseraustausch, der wiederum Volumenveränderungen der Mörtel verursacht, ist die Struktur der Neubildungen von großem Einfluß.

So geht aus den Untersuchungen hervor, daß die Gelhüllen bildenden Silikate und Ferrite den weiteren Zutritt von Wasser zu den unhydratisierten Resten der Zemente verhindern können. Durch die „innere Absaugung“ werden sowohl die Gelhüllen als auch die Gesamtmörtelkörper verdichtet, so daß auch ein Eindringen von Wasser von außen schließlich nur in beschränktem Maße möglich ist. Bei den gelhaltigen Mörteln verhindert also diese Verdichtung der Gelhüllen ein stärkeres Quellen der Körper bei der Wasserlagerung. Bei Ausbildung grobkristalliner Hydratationsprodukte, wo also Gelhüllen nicht entstehen, schreitet die Reaktion der Mineralien soweit fort, bis alle Substanz hydratisiert ist, wobei das noch benötigte Wasser von außen aufgenommen wird.

Beim Calciumaluminatgemisch ist verschiedentlich Quellen beobachtet worden. So zersprang das bei der Bestimmung der Volumenkontraktion benutzte Glasschälchen, und ein Mörtelprisma, welches 1½ Jahre unter Wasser lagerte, war um etwa 10% gequollen, da das ursprünglich im Mörtel vorhandene Wasser zur Reaktion nicht ausreichte, und bei der Wasserlagerung mehr Wasser aufgenommen wurde, als der Volumenverminderung bei der Reaktion entsprach. Dieselbe Ursache wird die Volumenunbeständigkeit des Brownmillerits bei der Le-Chatelier-Probe haben.

*Bogue, Lerch* und *Taylor*<sup>12)</sup> haben den Einfluß der Zusammensetzung des Portlandzementklinkers auf die Volumenbeständigkeit untersucht und unter anderem gefunden, daß die Quellung in Wasser und das Schwinden bei Luftlagerung Funktionen des Gehaltes des Zementes an Tricalciumaluminat sind, und zwar ist das Quellen und das Schwinden um so größer, je mehr Tricalciumaluminat der Zement enthält. Bei Mörteln mit sehr viel Tricalciumaluminat vergrößert ein stärkerer Gipszusatz die Quellung unter Bildung des kristallwasserreichen Calciumaluminatsulfhydrates, wobei nur der Gips die Quellung beeinflusst, welcher nach dem Abbinden reagiert. Zu großer Aluminat- und Gipsgehalt führt zum Treiben.

Diese Ergebnisse sind mit der obigen Deutung der Vorgänge in guter Übereinstimmung. Bei der Wasserlagerung verursachen die mit großer Bindungsenergie viel Wasser bindenden Mineralien eine stärkere Wasseraufnahme, während sie bei der Luftlagerung ein stärkeres Austrocknen der Körper durch „innere Absaugung“ bewirken.

Wie wirkt sich nun die Volumenverminderung des Systems (Zement+Wasser) auf das Schwinden der Zementmörtelprismen aus? Würde sich z. B. die bei der Hydratation der Zemente eintretende Volumenverminderung vollkommen als Schwindung des Mörtelkörpers auswirken, so müßten die aus der Kontraktion berechneten Werte für die Längenabnahme mit den direkt gemessenen übereinstimmen.

Die Berechnung der Längenabnahme bei Versuchsmaterial 3 ergibt:

	Pro 100 g Substanz		Volumenabnahme %	Längenabnahme %
	Volumen des Mörtels ccm	Kontrakt. ccm		
Portlandzement . . . . .	81,91	8,17	9,98	<b>3,3</b>
Tonerdezement . . . . .	68,85	7,25	10,52	<b>3,5</b>
3CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	65,96	5,58	8,46	<b>2,8</b>

Ist  $\Delta v$  die Volumenabnahme, so wird die Volumeneinheit  $1 - \Delta v$  und die Längeneinheit wird  $\sqrt[3]{1 - \Delta v}$ , d. h. die Längenabnahme beträgt, da  $\Delta v$  klein gegen 1, etwa  $\frac{1}{3} \Delta v$ .

In der Praxis der Zementprüfung wird das Schwinden in der Regel als Längenabnahme eines Prismas aus reinem Zementmörtel gemessen. So wird nach den Schweizerischen Normen ein Prisma von den Abmessungen  $10 \times 10 \times 50$  cm benutzt und die Längenänderung bei der Lagerung in einem Raum von  $15^\circ$  C und von 70% relativer Feuchtigkeit mit dem Amslerschen Schwindmeßapparat bestimmt. Die Messung erfolgt erstmalig nach 24 Stunden, vom Anmachen des Mörtels an gerechnet. Die während der ersten 24 Stunden eintretende Volumenveränderung wird also nicht mitgemessen. Die der Volumenverminderung während der ersten 24 Stunden entsprechenden Längenverkürzungen müssen daher von den oben erhaltenen Werten abgezogen werden. Sie betragen nach den Kurven in Fig. 14 und 15 für Portlandzement etwa 40%, für Tonerdezement etwa 75% und für Tricalciumsilikat etwa 50% des Wertes. Demnach wären die der Schwindmessung nach 24 Stunden entsprechenden Längenverkürzungen beim Portlandzement etwa 2,0%, beim Tonerdezement etwa 0,9% und beim Tricalciumsilikat etwa 1,4%. Praktisch werden jedoch nur Werte in der Größenordnung von 0,1% beim Portlandzement und von 0,08% beim Tonerdezement gefunden, wobei die Veränderung des Wassergehaltes des Schwindprismas bei der angewandten Lagerungsart nur gering ist.

Die Volumenverminderung des Systems (Zement+Wasser) wirkt sich demnach nur zum kleinen Teil als Längenverkürzung der Prismen aus. Als Auswirkung der Volumenverminderung sind im Mörtelkörper sowohl ganz feine Schwindrisse als auch Luftporen entstanden. Das wahre Schwindmaß wird bei den großen Prismen nicht gemessen. Die bei kleineren Prismen gefundenen Längenabnahmen sind im Verhältnis schon etwas größer, etwa doppelt so groß.

Wie groß ist nun die Schwindbarkeit der Mörtel beim Austrocknen?

Jesser<sup>24)</sup> hat gefunden, daß die reversiblen Raumänderungen luftgelagerter Portlandzementmörtel, die sich in den Grenzen der Wasserdampfspannung der Luft 6,4 bis 12,7 mm vollziehen, den Änderungen der Menge des Adsorptionswassers proportional sind.

Auch bei der Austrocknung der kleinen Mörtelprismen zwischen 10,9 und 2,4 mm Wasserdampfspannung ist eine Beziehung zwischen Wasserverlust und Raumänderung vorhanden (Fig. 28).

Vom Kieselsäuregel ist bekannt, daß es bei einem Wassergehalt von 1,7 Mol nicht mehr schwindet. Das Dicalciumsilikathydratgel hat bei einem Wassergehalt von etwa 4 Mol, welcher diesem Wassergehalt des Kieselsäuregels ungefähr entspricht, da 2 Mol H<sub>2</sub>O an CaO gebunden sind, seine Schwindbarkeit verloren.

Das Verhältnis von Wasserverlust zur Volumenabnahme kann als Maß für die Schwindbarkeit der Mörtel beim Austrocknen gelten. Die Berechnung des Wasserverlustes und der Volumenabnahme bei der Austrocknung zwischen 10,9 und 2,4 mm Wasserdampfspannung ergibt:

	Wasserverlust ccm	Volumenabnahme ccm	$\frac{\text{Wasserverlust}}{\text{Volumenabnahme}}$
Beim Portlandzement .....	0,415	0,058	<b>7,13</b>
Beim Tricalciumsilikat .....	0,198	0,071	<b>2,79</b>
Beim Tonerdezement .....	0,190	0,092	<b>2,06</b>

Die Zementmörtel besitzen nur eine begrenzte Schwind- und Quellbarkeit. Die Schwindbarkeit des erhärteten Tonerdezementmörtels wurde wesentlich größer als die des Portlandzementmörtels gefunden.

Zwischen der Festigkeit und der Struktur der erhärteten Mörtel lassen sich Beziehungen finden. So ist die Biegefestigkeit beim gelbildenden Tricalciumsilikatmörtel am höchsten. Die Aluminatmörtel mit größerem Anteil an kristallinen Neubildungen haben hohe Druckfestigkeiten.

Von Bedeutung ist auch der Rückgang der Biegefestigkeit der Mischung von Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat bei der Bildung von Tetracalciumaluminathydrat infolge Struktur- oder Volumenveränderung des Mörtels.

## 6. Die Auslaugung der Mörtel.

(zu Frage 6)

Im Silikatmörtel wird durch destilliertes Wasser sowohl freies Calciumhydroxyd als auch der über 1 Mol hinaus im Silikathydratgel gebundene Kalk leicht ausgelaugt.

Die reinen Aluminatmörtel werden als Calciumaluminathydrate schnell gelöst. Die Löslichkeit der Hydrate ist jedoch gering.

In den Zementmörteln verhindern die dichten Gelhüllen eine Auslaugung der Aluminate, und die Mörtel können selbstdichtend wirken. So wird aus dem Portlandzementmörtel fast nur Calciumhydroxyd ausgelaugt. Während das gelöste Calciumhydroxyd durch die Gelhüllen diffundiert, ist das Kieselsäuregel für das bei der in der Lösung stattfindenden Hydrolyse des Calciumaluminathydrates entstehende Tonerdehydrat undurchlässig, so daß hierdurch noch eine Verdichtung des Gels eintreten kann.

Beim Tonerdezementmörtel ist die Auflösung der Calciumaluminathydrate geringer als beim reinen Aluminatmörtel, da die silikatischen und ferritischen Gele die Auflösung der Calciumaluminathydrate erschweren.

## 7. Die Karbonatisierung der Mörtel.

(zu Frage 7)

Im erhärteten Mörtel wird nicht nur das freie Calciumhydroxyd von gasförmiger Kohlensäure karbonatisiert, sondern auch die Calciumaluminathydrate und Calciumsilikathydrate werden unter Karbonatisierung ihres Kalkes angegriffen.

Der Angriff der Kohlensäure ist um so stärker, je mehr hydratisierte Substanz im Mörtel vorhanden ist, und je mehr lose gebundenes Wasser das Hydratationsprodukt enthält.

Während die bei der Hydratation der Aluminate entstehende Calciumaluminatlösung gegen Kohlensäure sehr empfindlich ist, sind die kristallinen Calciumaluminathydrate gegen Kohlensäure beständiger, so daß erhärtete Aluminatmörtel nur wenig karbonatisiert werden.

Das bei der Umwandlung von  $\text{Ca(OH)}_2$  in  $\text{CaCO}_3$  freiwerdende Wasser kann verdunsten, oder es kann durch noch im Mörtel vorhandene unhydratisierte Substanz gebunden werden.

Das Gefüge des Mörtels wird durch die Karbonatisierung nicht zerstört. Das Molvolumen von Calciumkarbonat ist geringer als das von kristallinem Calciumhydroxyd, so daß hierdurch die Beobachtung von stärkerem Schwinden in kohlensäurehaltiger Atmosphäre bei vollständigem Verdampfen des freiwerdenden Wassers erklärlich ist.

## Zusammenfassung.

1. Es wurden die mörteltechnischen Eigenschaften, wie Wasseranspruch, Abbindezeit, Raumbeständigkeit und Festigkeiten von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , eines Calciumaluminatgemisches ( $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) und von Mischungen von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  mit  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  im Verhältnis 95/5 und 85/15 im Vergleich mit einem Portlandzement und einem Tonerdezement untersucht.

2. Erhärtete Mörtel der Klinkermineralien und des Portland- und Tonerdezementes wurden bei  $20^\circ\text{C}$  ausgetrocknet, und aus den Dampfdruckisothermen wurde auf die Art der Bindung des Wassers geschlossen.

3. Die Volumenveränderungen der Mörtel bei der Reaktion des Systems (Zement + Wasser) wurden aus dem spezifischen Gewichten der erhärteten Mörtel berechnet und beim  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , und beim Calciumaluminatgemisch gemessen.

4. Beim  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , bei den Mischungen aus  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und beim Portlandzement wurde das im Mörtel als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  abgespaltene  $\text{CaO}$  nach der Glykolatmethode bestimmt. Die Beeinflussung der Reaktion des  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  durch Veränderung des Wassergehaltes des Mörtels, durch größere Mahlfeinheit und durch Temperaturerhöhung und die gegenseitige Beeinflussung der Hydratation von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  wurden untersucht.

5. Die möglichen Hydratationsprodukte der Zementmaterialien werden, soweit bekannt, aufgeführt. Aus den Messungen der Volumenverminderung, den Dampfdruckisothermen, der Bestimmung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und aus Beobachtungen unter dem Mikroskop wird der Anteil der in den erhärteten Mörteln reagierten Substanz geschätzt und die Menge des in den Hydratationsprodukten gebundenen Wassers berechnet.

6. Es wurden Schwindmessungen durch Austrocknen von erhärteten Mörteln von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , Portland- und Tonerdezement gemacht. Die Auslaugbarkeit der erhärteten Mörtel der Klinkermineralien und der beiden Zemente durch destilliertes Wasser und die Karbonatisierung durch gasförmige Kohlensäure wurden geprüft.

7. Es wird versucht an Hand der Untersuchungsergebnisse zu erklären, welche Bedeutung den Reaktionen der einzelnen Klinkermineralien und den im Mörtel entstehenden Hydratationsprodukten für die Eigenschaften der Zementmörtel, wie Abbindezeit, Wassergehalt, Festigkeit, Raumbeständigkeit, Schwinden, Auslaugung und Karbonatisierung, zukommt.

## Literaturverzeichnis.

1. Rankin, Journ. Ind. Eng. Chem. 7 (1915), 466.
2. Hansen, Brownmiller und Bogue, Journ. Amer. Chem. Soc. 50 (1928), 396.
3. Hansen und Bogue, Journ. Amer. Chem. Soc. 48 (1926), 1261.
4. Lea und Parker, Roy. Soc. of London 1934, Phyl. Transaction of the Series A No 731 Vol 234.
5. Spohn, Dissertation T. H. Berlin, 1932; Zement 21 (1932), 702, 717, 731, 22 (1933), 371.
6. Solacolu, Mittlg. aus dem Zementtechn. Inst. d. T. H. Berlin XXXXI „Die Nutzenwendung des Rankinschen Diagramms auf die Praxis des Zementbrennens“. 1932.
7. Sundius, Ztschr. anorg. Chem. 213 (1933), 4, 343.
8. Schwiete und Büssem, Tonindustrie-Ztg. 56 (1932), 801.
9. Guttmann und Gille, Zement 22 (1933), 204, 383, 402.
10. Schläpfer und Berger, Bericht Nr. 67 der E.M.P.A. Zürich 1933.
11. Bogue u. Lerch, Ind. Eng. Chem. 26 (1934), 837.
12. Bogue, Lerch und Taylor, Ind. Eng. Chem. 26 (1934), 1049.
13. Schläpfer und Bukowski, Bericht Nr. 63 der E.M.P.A. Zürich 1933.
14. Hansen und Brownmiller, Amer. Journ. Sci. 15 (1928), 225.
15. Killig, Zement 21 (1932), 148.
16. Kühl, Tonindustrie-Ztg. 53 (1929), 374.
17. Le Chatelier, Bull. soc. encour. ind. nat. 5 (1900), 54—57.
18. Kühl, Tonindustrie-Ztg. 36 (1912), 1331, Zement 12 (1923), 176.
19. Gessner, Bericht Nr. 41 der E.M.P.A. Zürich (1929); Kolloid-Ztschr. 46 (1928), 207, 47 (1929) 65.
20. Giertz-Hedström, Zement 20 (1931), 672, 734.
21. Krauß, Jörns und Schriever, Zement 19 (1930), 1054, 21 (1932), 31, 89.
22. Krauß und Prüssing, Zement 23 (1934), 486, 499.
23. Van Bemmelen, „Die Adsorption“, Dresden 1910; Ztschr. anorg. Chem. 59 (1908), 225.
24. Jesser, „Einfluß der Wasserdampftension der Luft auf das Volumen des Zementmörtels“, Zementverlag 1913.
25. Platzmann, Zement 21 (1932), 381; Humm, Zement 21 (1932), 536.
26. Assarson, Ztschr. anorg. Chem. 200 (1931), 385.
27. Kühl, Parga-Pondal und Baentsch, Zement 23 (1934), 69, 84, 100, 116, 127, 141.
28. Roos af Hjelmsäter, Prot. d. Züricher Kongr. d. I.V.M.I. Zürich 1932, 600.
29. Rengade, Prot. d. Züricher Kongr. d. I.V.M.I. Zürich 1932, 647.
30. Snader, Concrete 35 (1932), April, Mai.
31. Suenson, Zement 22 (1933), 483.
32. Bericht Zement 23 (1934), 75.
33. Hüttig und Toischer, Kolloidchem. Beihefte 31 (1930), 349.
34. Jesser, Zement 16 (1927), 741.
35. Kühl u. Wang, Zement 21 (1932), 105, 120, 134, 165.
36. Mylius, Acta acad. Aboensis, Math. et Phys. VII, 3. „Über Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze“.
37. Assarson, Zement 23 (1934), 1, 15.
38. Kühl und Berchem, Zement 21 (1932), 547, 561.
39. Joye und Demont, Journ. Chim. physique 26, 317.
40. Thorvaldson, Grace und Vigfusson, Canad. Journ. Res. 1, 201—213 (Sept. 1929).
41. Hüttig und Arbes, Ztschr. anorg. Chem. 191 (1930), 161.
42. Roth und Chall, Ztschr. Elektroch. 34 (1928), 185.
43. Berl und Burkhard, Ztschr. anorg. Chem. 171 (1928), 102.
44. Thiessen und Körner, Ztschr. anorg. Chem. 197 (1931), 307.
45. Schwarz und Richter, Ber. d. Chem. Ges. 60 (1927), 1111, 2263.
46. Willstätter, Kraut und Lobinger, Ber. d. Chem. Ges. 62 (1929), 2027, 58 (1925), 2462, 61 (1928), 2280.
47. Biltz, Ztschr. Elektroch. 33 (1927), 491.
48. Koyanagi, Zement 22 (1933), 705.
49. Kühl und Mann, Mittlg. aus d. Zementtechn. Inst. d. T. H. Berlin L „Kalziumsilikathydrate“. 1934.
50. Flint und Wells, Bur. of Standards Res. Paper Nr. 687; Ref. Zement 29 (1935), 109, 125.
51. Nagai, Ztschr. anorg. Chem. 207 (1932), 321.
52. Vigfusson, Bates und Thorvaldson, Canad. Journ. Res. 11 (1934), 520.
53. Kühl, „Zementchemie in Theorie und Praxis“, S. 52.
54. Hüttig und Kostelitz, Ztschr. anorg. Chem. 187 (1930), 1.
55. Willstätter, Kraut und Erbacher, Ber. d. Chem. Ges. 56 (1923), 149, 1117, 57 (1924), 63, 1082, 1491, 58 (1925), 2448, 2458.
56. Koyanagi, Zement 22 (1933), 129.
57. Eitel, Zement 19 (1930), 394.
58. Thorvaldson, Brown und Peaker, Amer. Chem. Soc. 52 (1930), 3936.
59. Forsén, Zement 22 (1933), 73, 87, 100.
60. Koyanagi, Zement 20 (1931), 968, 1016.
61. Hüttig und Garside, Ztschr. anorg. Chem. 179 (1929), 49.
62. Wells, Bur. of Standards Res. Paper Nr. 34.
63. Wieland, Dissertation Zürich, 1930.
64. Chassevent, Zement 23 (1934), 237.
65. Kühl, Thilo und Chi Yü, Zement 23 (1934), 249.
66. Bogue, Platzmann, Zement 23 (1934), 331.
67. Allen und Rogers, Amer. Chem. Journ. 24 (1900), 304.
68. Werner, Zement 20 (1931), 626.
69. Bates, Journ. Amer. Ceram. Soc. 1 (1918), 679.
70. Roller, Ind. Eng. Chem. 26 (1934), 669, 1077.
71. Candlot, Bull. soc. encour. ind. nat. 89 (1890), 682; „Ciment et chaux hydrauliques“ Paris 1898.
72. Werner und Giertz-Hedström, Zement 20 (1931), 984, 1000.



### Zahlentafel 4.

### Festigkeiten.

Probekörper : 1 . 1 . 3 cm, plastisch.

Lagerung : 1 Tag über 10%ige Kalilauge, dann Wasserlagerung oder Luftlagerung (gesättigt).

	Alter in Tagen	Wasserlagerung				Luftlagerung	
		3	7	35	105		
<b>Portlandzement</b> {	Gewichtszunahme . . . . . %	3,4	3,6	4,7	3,4		
	Kleinbiegefestigkeit . . . kg/qcm	38,1	54,9	75,4	36,7		
	Druckfestigkeit . . . . . kg/qcm	660	700	1039	928		
	Alter in Tagen	Wasserlagerung				Luftlagerung	
		3	7	28	72	100	
<b>3 CaO . SiO<sub>2</sub></b> . . . . . {	Gewichtszunahme . . . . . %	2,4	2,3	2,9	4,3	1,7	
	Kleinbiegefestigkeit . . . kg/qcm	52,8	86,4	110,0	107,3	71,0	
	Druckfestigkeit . . . . . kg/qcm	247	512	1178	—	1290	
	Alter in Tagen	3	Wasserlagerung		Luftlagerung		
			7	28 (29° C)	28 (20° C)		
<b>Mischung I</b> 95% 3 CaO . SiO <sub>2</sub> + 5% 3 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gewichtszunahme . . . . . %	2,8	2,7	3,3	3,2		
	Kleinbiegefestigkeit . . . kg/qcm	72,2	81,6	85,4	86,2		
	Druckfestigkeit . . . . . kg/qcm	288	563	896	800		
<b>Mischung II</b> 85% 3 CaO . SiO <sub>2</sub> + 15% 3 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gewichtszunahme . . . . . %	3,1	2,95	3,5	3,5		
	Kleinbiegefestigkeit . . . kg/qcm	53,0	38,4	66,4	46,9		
	Druckfestigkeit . . . . . kg/qcm	415	485	640	518		
	Alter in Tagen	Wasserlagerung				Luftlagerung	
		90				99	
<b>3 CaO . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> . . . . . {	Gewichtszunahme . . . . . %	+ 1,3				— 14,4	
	Kleinbiegefestigkeit . . . kg/qcm	6,0				15,4	
	Druckfestigkeit . . . . . kg/qcm	—				60,0	
	Alter in Tagen	3	Wasserlagerung		Luftlagerung		
			35	83	99		
<b>Brownmillerit</b> . . . {	Gewichtszunahme . . . . . %	3,8	5,4	3,3	0,5		
	Kleinbiegefestigkeit . . . kg/qcm	42,2	76,8	68,0	49,2		
	Druckfestigkeit . . . . . kg/qcm	239	573	—	643		
	Alter in Tagen	Wasserlagerung					Luftlagerung
		3	7	35	55	134	104
<b>Tonerdezement</b> . . . {	Gewichtszunahme . . . . . %	4,1	5,2	—	—	—	7,4
	Kleinbiegefestigkeit . . . kg/qcm	63,0	64,0	76,6	91,6	105,0	51,9
	Druckfestigkeit . . . . . kg/qcm	1214	1418	989	—	—	1358
	Alter in Tagen	3	Wasserlagerung			Luftlagerung	
			7	28	73		
<b>Calcium- aluminatgemisch</b> {	Gewichtszunahme . . . . . %	5,1	5,4	9,5	14,1		
	Kleinbiegefestigkeit . . . kg/qcm	82,5	87,7	104,7	75,8		
	Druckfestigkeit . . . . . kg/qcm	626	828	673	—		

### Zahlentafel 7.

Das aus den Probekörpern hergestellte Versuchsmaterial.

Nr.	Art	Versuchsmaterial			Tage Wasser- lager	Auf 100 g Trockensubstanz kommen:			
		Nr.	angemacht			H <sub>2</sub> O g	CO <sub>2</sub> g	CaO als Ca (OH) <sub>2</sub> g	CaO heraus- gelöst g
			am	mit Wasser % <sub>0</sub>					
1	3 CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	1	7. XII. 32	36,0	71	23,40	0,50	10,95	1,48
		2	24. I. 33	36,0	94	27,35	0,40	9,45	3,33
		3	31. VIII. 33	43,7	35	34,05	0,00	10,95	—
2	3 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1	7. XII. 32	82,0	89	48,80	1,20	—	—
		2	7. XII. 32	82,0	89	41,60	1,20	—	—
3	4 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	8. XII. 32	29,5	82	27,50	0,90	—	—
		2	30. I. 33	28,2	93	32,00	0,66	2,30	—
4	Portlandzement . . . . .	1	9. XII. 32	45,0	67	39,20	1,83	—	—
		2	28. I. 33	45,0	92	43,50	0,53	17,70	1,50
		3	31. VIII. 33	45,0	35	47,50	2,21	17,00	—
5	Calciumaluminatgem. . . . .	1	6. XII. 32	55,0	72	57,40	0,31	—	—
		2	25. I. 33	54,0	84	64,90	0,61	3,15	—
		3	31. VIII. 33	54,0	35	63,20	1,03	—	—
6	Tonerdezement . . . . .	1 a	8. XII. 32	30,0	54	25,14	—	—	—
		1 b	14. XII. 32	30,0	132	33,90	—	—	—
		2	29. I. 33	30,0	93	35,40	0,82	0,54	—
		3	31. VIII. 33	30,0	35	36,10	1,03	—	—
7	Mischung I . . . . .	3	31. VIII. 33	41,0	35	37,15	0,41	12,32	—
8	Mischung II . . . . .	3	31. VIII. 33	51,1	35	45,40	1,02	14,00	—

Lagerkörper des Versuchsmaterials 1 und 2: Prismen 3 . 3 . 1 cm

„ „ „ 3: Zylinder 2 cm Ø, 2 cm hoch

Lagertemperatur: im Mittel 20° C.

**Zahlentafel 8.**

**Bestimmung der Dampfdruckisothermen bei 20° C.**

Versuchsmaterial Nr. 1

Bei einem Wasserdampfdruck von mm Hg	Wassergehalt der Proben in g bezogen auf 100 g Trockensubstanz					
	1 3 CaO. SiO <sub>2</sub>	2 3 CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Brown- mill.	4 Portland- zement	5 Calc.-Alum. Gem.	6 Tonerdezement a            b
Versuchsbeginn . . .	23,40	48,80	27,50	39,20	57,40	25,14    33,90
10,9	23,50	39,70	27,50	38,45	54,80	25,02    —
8,0	23,03	39,50	27,20	35,05	53,45	24,05    —
5,4	21,55	39,05	26,55	30,60	52,10	22,97    —
4,0	20,60	39,00	26,15	29,35	51,65	22,35    —
2,4	19,20	38,90	25,35	27,55	50,65	21,42    —
0,4	17,03	37,50	23,95	24,75	46,35	—        23,32
0,05	16,60	37,20	23,45	22,35	45,35	—        22,35
Summe des ausgetrock- neten Wassers in g .	6,90	2,50	4,05	16,10	9,45	6,02
in % des Wassergehaltes bei 10,9 mm Hg . . .	29,4	6,3	14,7	41,9	17,2	23,6



**Zahrentafel 10.**

Die aus den Dichten berechneten Volumenverminderungen.

Nr.	Versuchsmaterial		Alter in Tagen		Wassergehalt %	Spez. Gewicht d <sub>20°</sub>	Kontraktion ccm/100 g
	Art	Nr.	W. Lg.	L. Lg.			
1	3 CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	1	71	74	21,10	2,45	4,05
		2	94	—	27,35	2,24	3,16
		3	35	—	34,05	2,22	5,58
2	3 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1	89	74	39,00	2,53	18,05
3	4 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1	82	74	26,85	2,85	10,17
		2	93	—	32,00	2,52	7,29
4	Portlandzement . . . . .	1	67	74	37,30	2,14	6,38
		2	92	—	43,50	1,98	4,08
		3	35	—	47,50	2,03	8,17
5	Calciumaluminatgemisch . . . . .	1	72	74	57,20	2,09	17,36
		2	84	—	64,90	2,00	17,86
		3	35	—	63,20	2,05	19,15
6	Tonerdezement . . . . .	1b	132	—	33,90	2,35	8,83
		2	93	—	35,40	2,30	8,77
		3	35	—	36,10	2,21	7,25
7	Mischung I . . . . .	3	35	—	37,15	2,14	5,16
8	Mischung II . . . . .	3	35	—	45,40	2,05	7,06

### Zahlentafel 11.

## Die Kalkabspaltung bei der Hydratation des Tricalciumsilikates.

Ver- such Nr.	Art des Versuchs	Art und Dauer der Lagerung in Tagen		Temp. °C	Bezogen auf 100 g 3CaO · SiO <sub>2</sub>				abgespaltenes CaO in % des gesamten CaO				
					Wassergehalt		CaO als		heraus- gelöst	als Ca (OH) <sub>2</sub>	als CaCO <sub>3</sub>	Sa.	Sa. korrig. (-0,96% CaO frei)
					beim An- machen g	nach- her g	Ca (OH) <sub>2</sub> g	CaCO <sub>3</sub> g					
	Versuchsmaterial	Luft	Wasser	20									
	Nr. 1	1	71		36,0	23,3	10,95	0,62	2,03	14,78	0,61	17,42	16,46
	2	1	94		36,0	27,4	9,45	0,51	4,56	12,52	0,67	17,75	16,79 *)
	3	1	35		43,7	34,0	10,85	—	—	14,85	—	14,85	13,89
	3	1	35 144 L		43,7	34,0	16,08	1,34	—	22,02	1,84	23,86	22,90
1	Einfluß der Menge des Anmachwassers	1	6	20									
		1	27		25,0	35,7	10,10	—	0,80	13,84	—	14,64	13,68
2		1	6										
		1	27		33,3	38,5	14,36	0,38	2,00	19,70	0,52	22,22	21,26
3		1	6										
		1	27		42,9	31,3	8,40	—	0,80	11,50	—	12,30	11,34
4		1	6										
		1	27		53,9	31,1	12,63	0,37	2,00	17,30	0,50	19,80	18,84
5		1	6										
		1	27		42,9	39,6	8,20	—	0,80	11,22	—	12,02	11,06
6		1	6										
		1	27		53,9	40,8	15,30	0,37	2,00	21,00	0,50	23,50	22,54 *)
7	Wasserüberschuß		Wasserlag.	20									
8			140		52,9	39,0	18,00	3,40	—	24,65	4,66	29,31	28,35
			603		—	50,6	18,00	—	5,40	24,65	—	30,05	29,09 *)
9	Vorversuch		Luftlag.	20	45,0								
10			17			32,8	14,88	—	—	20,43	—	20,43	19,47
11			90			34,4	16,50	—	—	22,60	—	22,60	21,64
			550			35,5	10,10	7,45	—	13,80	10,20	24,00	23,04
12	Einfluß der Tem- peratur (Festigkeits- versuch)	Luft	Wasser	20									
		1	6		36,4	22,3	9,15	1,94	—	12,54	2,66	15,20	14,24
		1	27										
		1	27		29,2	13,55	1,85	—	18,56	2,54	21,10	20,14	
13		1	6	30									
		1	27		25,5	9,12	2,20	—	—	12,50	3,02	15,52	14,56
14	im geschlossenen Röhrchen gelagert			20	43,0	36,0	5,30	—	—	7,26	—	7,26	6,30
15			3			32,6	6,80	—	—	9,28	—	9,28	8,32
16			7			29,6	7,70	—	—	10,55	—	10,55	9,59
17			21			23,8	12,10	—	—	16,55	—	16,55	15,59
18			7	33		30,0	10,70	—	—	14,70	—	14,70	13,74
19			21			27,9	16,25	—	—	22,25	—	22,25	21,29
20			1	96		32,3	14,55	—	—	19,96	—	19,96	19,00 *)
21		3			33,7	16,85	—	—	23,10	—	23,10	22,14	
22	Einfluß der Mahl- feinheit												
	Feinstes . . . . .	1		100	45,0	29,1	15,20	—	—	20,80	—	20,80	19,94
23	„ . . . . .	3			49,3	29,0	20,15	—	—	27,60	—	27,60	26,64 *)
24	Rest . . . . .	3			43,0	29,0	15,20	—	—	20,80	—	20,80	19,94
25	„ . . . . .	8			43,0	27,2	15,70	—	—	21,50	—	21,50	20,54

\*) Bei diesen Versuchen wurden Röntgenaufnahmen gemacht.

Zahlentafel 12.

Die Kalkabspaltung bei der Hydratation der Mischungen von Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat.

Versuch Nr.	Art des Versuchs	Art und Dauer der Lagerung in Tagen				Tempe- ratur °C	bezogen auf 100 g Mischung				abgespaltenes CaO in % des CaO aus 3 CaO · SiO <sub>2</sub>				
		Luft		Wasser			Wasser- gehalt g	Ca (OH) <sub>2</sub> g		CaO als g		als Ca (OH) <sub>2</sub>	als CaCO <sub>3</sub>	Sa.	Sa. Korrig. (-0,82% CaO)
		Luft	Wasser	Luft	Wasser			Ca (OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca (OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>				
<b>Mischung I</b>															
1	Versuchsmaterial 3. . .	1	35			20	37,1	12,32	0,52	17,78	0,75	18,53	17,62		
2	" 3. . .	1	35	144		20	37,1	12,86	0,78	18,53	1,12	19,65	18,74		
3	Prismen (Festigkeitsversuch)	1	2			20	27,9	9,88	0,81	14,25	1,17	15,42	14,51		
4		1	6			20	32,9	10,80	0,51	15,60	0,74	16,34	15,43		
5		1	27			20	37,3	11,34	1,23	16,36	1,77	18,13	17,22		
6		1	27			29	36,6	8,93	1,05	12,88	1,51	14,39	13,48		
7	(nach dem Zerdrücken)	1	6	6	100	20	32,1	13,27	0,59	19,12	0,85	19,97	19,15		
8		1	27	3	143	20	32,6	12,48	1,02	18,00	1,47	19,47	18,65		
<b>Mischung II</b>															
9	Versuchsmaterial 3. . .	1	35			20	45,4	14,00	1,30	22,85	2,10	24,68	23,86		
10	" 3. . .	1	35	144		20	45,4	14,83	0,94	23,90	1,52	25,42	24,60		
11	Prismen (Festigkeitsversuch)	1	2			20	35,8	17,48	1,04	28,20	1,68	29,58	29,06		
12		1	6			20	38,5	16,76	1,33	27,02	2,14	29,16	28,34		
13		1	27			20	43,2	10,52	1,19	16,93	1,92	18,90	18,03		
14		1	27			29	31,8	13,26	1,01	21,40	1,63	23,03	22,21		
15	(nach dem Zerdrücken)	1	2	3	106	20	40,8	18,85	1,08	30,40	1,74	32,14	31,32		
16		1	6	6	100	20	38,6	17,36	1,43	27,98	2,30	30,28	29,46		
17		1	27	3	143	20	40,8	17,80	1,08	28,70	1,74	30,44	29,62		

**Zahlentafel 13.**

Die Kalkabspaltung bei der Hydratation des Portlandzementes.

Versuch Nr.	Art des Versuchs	Art und Dauer der Lagerung in Tagen			Tempe- ratur °C	Bezogen auf 100 g Portlandzement			abgespaltenes CaO in % des CaO aus 3CaO · SiO <sub>2</sub> (45,1 g)		
		Luft	Wass.	Luft		Wasser- gehalt g	CaO als		als Ca(OH) <sub>2</sub>	als CaCO <sub>3</sub>	Sa.
							Ca(OH) <sub>2</sub> g	CaCO <sub>3</sub> g			
1	Versuchsmaterial 2	1	92		20	43,5	17,70	0,74	39,30	1,64	40,94
2	„ 3	1	35		20	47,5	17,00	2,81	37,70	6,23	43,93
3	„ 3	1	35	144	20	47,5	16,30	3,29	36,15	7,29	43,44
4	Prismen	1	6		20	37,3	14,70	3,84	32,60	8,52	41,12
5	„	1	27		20	39,0	14,40	5,09	31,95	11,29	43,24
6	„	1	6		30	39,9	16,60	2,70	36,80	5,99	42,79
7	„	1	27		30	41,3	16,00	5,17	35,50	11,47	46,97

## Auslaugung.

**Zahlentafel 14.**

Verbrauch von  $\frac{1}{10}$  n HCl bei der Titration.

**Versuch 1.** Versuchsmaterial 2 ( $p_{H_2O} = 10,9$  mm)  
0,3 g Substanz + 160 ccm H<sub>2</sub>O  
Durchflußgeschwindigkeit: 1 ccm/min.  
Temperatur: 20° C.

Nr.	Material	Versuchszeit: 1. Tag		Versuchszeit: 2. Tag		Sa. ccm		
		9h 30—11h	3h 30—5h	9h—12h	2h—5h			
Verbrauch von $\frac{1}{10}$ n HCl, ccm je 20 ccm Lösung								
1	Portlandzement . . . . .	2,80	1,70	1,55	1,25	1,25 1,15 <sup>1)</sup>	1,15 <sup>1)</sup> 1,00	11,85
2	3 CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	3,40	2,20	1,85	1,50	1,70 <sup>2)</sup> 1,50 <sup>2)</sup>	1,55 1,60 <sup>4)</sup>	15,30
5	3 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,10	0,80	0,80	0,70	0,75 0,65	0,80 <sup>3)</sup> 0,85 <sup>1)</sup>	6,45
6	4 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,00	0,95	0,83	0,70	0,65 0,70	0,75 0,70	6,28
7	Tonerdezement . . . . .	0,40	0,35	0,30	0,25	0,25 0,20	0,20 0,20	2,15
8	Calciumaluminatgemisch	1,10	0,85	0,75	0,50	0,50 0,35	0,55 0,60	5,20

Durchflußzeit: <sup>1)</sup> 30' <sup>2)</sup> 35' <sup>3)</sup> 40' <sup>4)</sup> 70'.

**Versuch 2.** Versuchsmaterial 3  
0,3 g Substanz + 120 ccm H<sub>2</sub>O  
Durchflußgeschwindigkeit: 1 ccm/min.  
Temperatur: 15° C.

Nr.	Material	Versuchszeit: 1 Tag, 9h—6h						Sa. ccm
		Verbrauch von $\frac{1}{10}$ n HCl, ccm je 20 ccm Lösung						
1	Portlandzement . . . . .	3,05	1,80	1,55	1,70 <sup>2)</sup>	2,05 <sup>5)</sup>	2,00 <sup>6)</sup>	12,15
2	3 CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	4,00	2,90	2,60	2,15 <sup>1)</sup>	2,35 <sup>1)</sup>	2,10	16,10
3	Mischung I . . . . .	3,95	2,85	2,50	2,75 <sup>3)</sup>	2,80 <sup>4)</sup>	3,00 <sup>6)</sup>	17,85
4	Mischung II . . . . .	3,70	2,60	2,05	1,80	1,95 <sup>1)</sup>	2,10 <sup>2)</sup>	14,20
7	Tonerdezement . . . . .	0,35	0,35	0,25	0,25	0,20	0,20	1,60
8	Calciumaluminatgemisch	0,85	0,90	0,55	0,60	0,50	0,40	3,80

Durchflußzeit: <sup>1)</sup> 25' <sup>2)</sup> 30' <sup>3)</sup> 50' <sup>4)</sup> 55' <sup>5)</sup> 60' <sup>6)</sup> 115'

**Zahlentafel 15.**

Zusammensetzung der herausgelösten Substanzmengen.

Nr.	Material	Ver- such Nr.	Gehalt der Substanz an:			Herausgelöst:						CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mol
			H <sub>2</sub> O %	CO <sub>2</sub> %	CaO als Ca(OH) <sub>2</sub> %	CaO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Sa. %	Hydratwasser von		Ca(OH) <sub>2</sub> + Al(OH) <sub>3</sub> %	
									CaO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %		
1	Portlandzement . . . . .	1	29,7	0,40	12,35	11,83	Spur	11,83	3,80	0,00	15,63	—
		2	31,7	1,50	11,35	10,09	0,33	10,42	3,24	0,17	13,83	—
2	3 CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	1	20,8	0,27	7,85	14,82	—	14,82	4,76	—	19,58	—
		2	25,4	0,00	8,10	15,00	—	15,00	4,82	—	19,82	—
3	Mischung I . . . . .	2	27,0	0,30	8,96	16,87	0,27	17,14	5,42	0,14	22,70	—
4	Mischung II . . . . .	2	31,0	0,70	9,56	12,90	Spur	12,90	4,15	—	17,05	—
5	3 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1	29,2	0,84	—	6,30	3,87	10,17	2,02	2,05	14,24	2,96
6	4 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1	24,3	0,50	1,73	5,97	2,90	8,87	1,92	1,54	12,33	3,75
7	Tonerdezement . . . . .	1	24,9	0,65	0,40	2,43	2,43	4,86	0,78	1,29	6,93	1,82
		2	26,3	0,75	—	2,00	1,13	3,13	0,64	0,60	4,37	3,21
8	Calciumaluminatgemisch . . . . .	1	32,0	1,00	2,12	5,50	3,30	8,80	1,77	1,75	12,32	3,00
		2	38,4	0,85	2,30	3,53	3,20	6,73	1,13	1,70	9,56	2,01

**Zahlentafel 16.**

Auslaugung von Tricalciumsilikatmörtel.

**Versuch 3.** Versuchsmaterial 3 ( $p_{H_2O} = 10,9$  mm)  
0,3 g Substanz + 1250 ccm H<sub>2</sub>O  
Durchflußgeschwindigkeit: 1 ccm/min.  
Temperatur: 19° C.

Versuchszeit	Wasser ccm	Sa. ccm	$\frac{1}{10}$ n HCl ccm	Sa. ccm
1. Tag	300	300	23,30	23,30
2. „	200	500	6,80	30,10
3. „	200	700	3,60	33,70
4.—6. „	200	900	3,30	37,00
7.—8. „	200	1100	2,30	39,90
9.—10. „	150	1250	1,30	40,60

Gehalt von 0,3 g Substanz an:

SiO <sub>2</sub>	CaO	CaO als Ca(OH) <sub>2</sub>	
vorher:			
0,0570	0,1676	0,0363	g
herausgelöst:			
0,0089	0,1137	0,1502	g
15,6	68,0		%
im Rest:			
0,0481	0,0539	—	g
$\frac{CaO}{SiO_2}$ Mol im Rest = 1,20			

**Zahlentafel 17.**

In 100 ccm H<sub>2</sub>O sind mg CaO und mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelöst worden:

Material	Versuch 1 20°	Versuch 2 15°	
3 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	7,25	—	mg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Calciumaluminatgemisch	6,20	8,00	
4 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5,45	—	
Tonerdezement . . . . .	4,60	2,80	
3 CaO . SiO <sub>2</sub> . . . . .	27,8	37,5	mg CaO
Mischung I . . . . .	—	42,1	
Mischung II . . . . .	—	32,3	
Portlandzement . . . . .	22,2	27,2	
Tonerdezement . . . . .	4,6	5,0	
Löslichkeit nach Mylius 19° C mg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /100 ccm H <sub>2</sub> O			
3 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 6 H <sub>2</sub> O . . . . .		6,5	
2 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 7 H <sub>2</sub> O . . . . .		12,4	
4 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 12 H <sub>2</sub> O . . . . .		7,3	

## Zahlentafel 18.

Karbonatisierung und Dampfdruckisothermen

Versuch I = Versuchsmaterial 2  
Versuch II = Versuchsmaterial 3

Nr.	Material	Auf 100 g Trockensubstanz kommen:																											
		g H <sub>2</sub> O				g CO <sub>2</sub>				g Gewichtszunahme				g CaO als:				g Ca(OH) <sub>2</sub> + CaCO <sub>3</sub>				g H <sub>2</sub> O nach der Umrechnung von CaCO <sub>3</sub> als Ca(OH) <sub>2</sub>							
		nach der Anmachenslauge		vor und nach der Karbonatisierung bei mm Hg		nach der		1. Karbonatisierung		2. Karbonatisierung		Ca(OH) <sub>2</sub> frei		CaCO <sub>3</sub>		Ca(OH) <sub>2</sub> + CaCO <sub>3</sub>		vor und nach der Karbonatisierung bei mm Hg											
		10,9	0,4	0,35	0,4	10,9	0,4	0,35	0,4	10,9	0,4	0,35	0,4	10,9	0,4	0,35	0,4	10,9	0,4	0,35	0,4								
1	3CaO · SiO <sub>2</sub> . . .	I 36,0	27,4	26,3	24,4	18,3	17,5	0,40	4,78	5,93	3,20	2,48	2,59	0,56	0,26	0,68	—	9,70	7,80	0,51	6,10	7,57	—	15,80	14,87	26,5	26,4	20,3	19,9
		II 43,7	34,1	30,2	26,2	17,8	17,7	1,05	15,23	16,53	—	10,18	9,00	0,00	0,23	0,17	16,08	11,60	1,34	19,40	21,07	17,42	31,00	30,07	30,6	32,4	24,0	24,4	
2	3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	I 82,0	41,6	41,8	39,2	38,2	37,7	1,20	5,44	8,61	1,33	1,64	2,49	1,38	2,67	1,87	0,—	0,—	1,53	6,94	11,29	1,53	6,94	11,29	42,3	41,4	40,4	41,2	
3	Mischung I . . .	II 41,0	37,2	34,3	30,5	19,2	19,1	0,61	11,97	13,5	8,16	7,56	6,71	—	1,48	0,90	12,86	11,26	0,78	15,25	17,20	13,64	26,51	24,89	34,6	35,4	24,1	24,6	
4	Mischung II . . .	II 51,1	45,5	41,3	34,1	22,1	21,9	0,74	14,15	18,50	6,99	6,21	7,92	3,08	4,15	2,57	14,83	7,27	0,94	18,05	23,60	15,77	25,32	29,50	41,6	39,9	27,9	29,5	
5	4 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	I 28,2	32,0	32,1	30,6	26,2	25,3	0,70	4,81	6,46	2,50	2,61	2,43	1,87	0,75	0,98	2,30	0,—	0,98	6,11	8,24	3,19	6,11	8,24	32,4	32,6	28,2	27,9	
		I 45,0	44,0	42,9	36,7	—	—	0,57	10,00	—	4,64	3,23	5,57	—	—	—	17,70	11,30	—	0,73	12,73	—	18,43	24,04	—	43,1	40,8	—	—
6	Portlandzement	II 45,0	47,5	41,6	31,3	20,3	19,7	2,58	26,92	29,00	13,68	14,04	14,37	0,41	1,48	1,23	16,30	4,48	2,05	3,29	34,28	36,90	19,59	38,76	38,95	42,7	42,3	31,3	31,6
		I 54,0	65,0	47,8	46,2	40,8	40,0	0,65	7,76	11,70	4,83	5,51	4,20	2,63	3,13	2,32	3,10	1,50	0,—	0,73	9,84	14,91	3,83	11,34	14,91	48,1	49,4	44,0	44,8
7	Calciumaluminatgemisch	II 54,0	63,2	61,6	61,3	50,8	49,7	1,38	4,37	5,64	2,66	2,69	1,77	-0,32	0,17	0,75	—	—	—	1,76	5,57	7,19	1,76	5,57	7,19	62,2	63,1	52,6	52,0
		I 30,0	35,1	33,4	32,9	26,0	25,8	0,87	4,10	6,20	2,00	2,73	1,91	1,61	1,90	1,24	0,50	0,70	0,—	1,11	5,20	7,90	1,61	5,90	7,90	33,8	34,6	27,7	28,3
8	Tonerzement	II 30,0	36,2	35,2	35,1	27,8	25,6	1,63	3,66	4,79	1,98	1,93	1,20	-0,96	-1,07	0,67	—	—	—	2,08	4,66	6,11	2,08	4,66	6,11	35,9	36,6	29,3	27,6

# Tafel I. Festigkeiten.

Kleinprüfkörper 1 cm × 1 cm × 3 cm plastisch.  
Wasserlagerung.

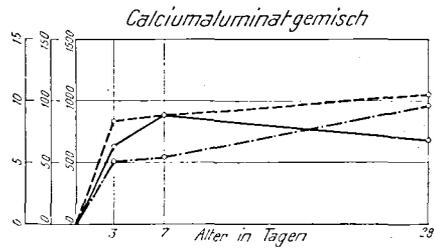
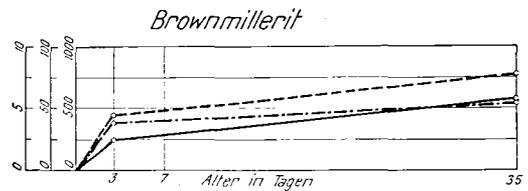
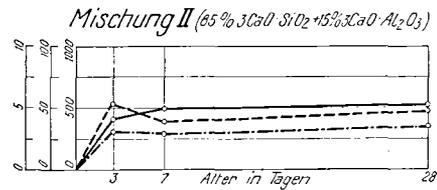
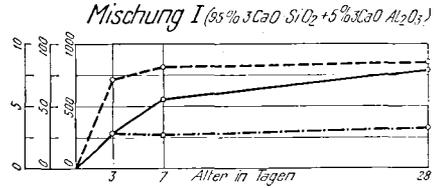
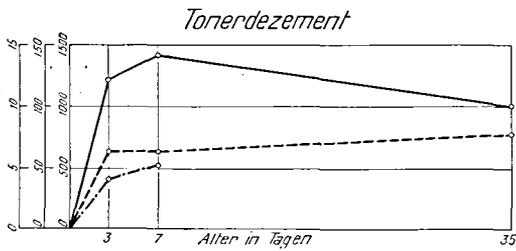
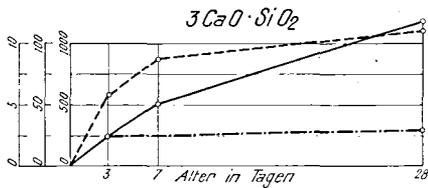
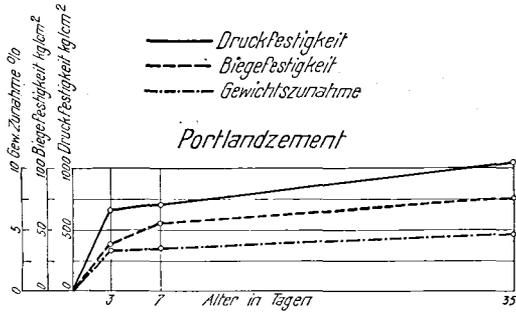


Fig. 1.  
Gewichtsveränderung von Mörteln bei Lagerung  
in an Wasserdampf gesättigter Luft.  
Oberfläche der Mörtelproben 12,6 cm<sup>2</sup>.

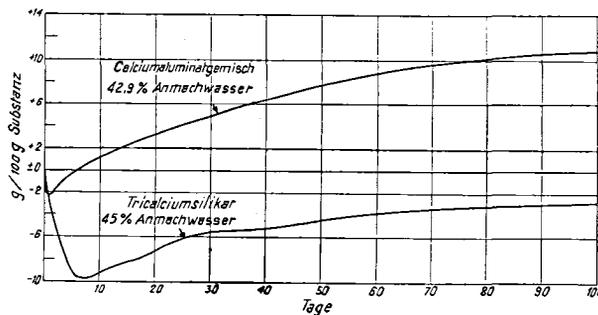


Fig. 2.  
Verkleinerte Le-Chatelier-Nadel.

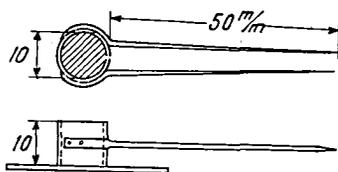


Fig. 3.  
Form zur Herstellung der Probe-  
körper.

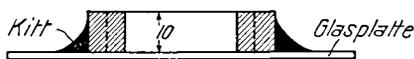
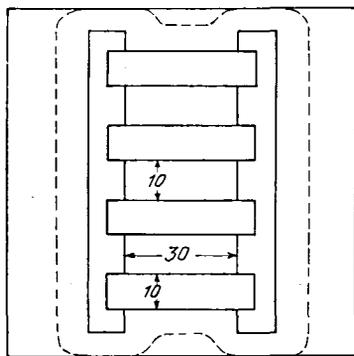


Fig. 4.  
Meßgefäß zur Bestimmung der Volumen-  
verminderung des Systems  
(Zement + Wasser).

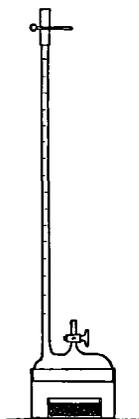


Fig. 5.  
Apparatur zur Bestimmung der Dampfdruck-  
isothermen.

- A = Strömungsmesser
- B = Waschflasche Kalilauge
- C = Trockenturm CaCl<sub>2</sub>
- D = Waschflaschen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
bestimmter Konzentration
- E = Gefäß mit Versuchsmaterial

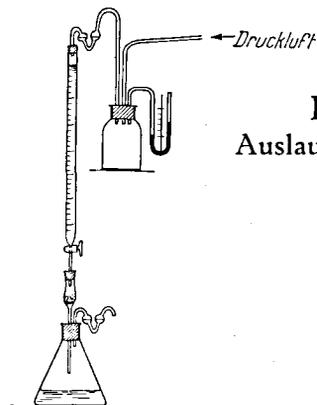
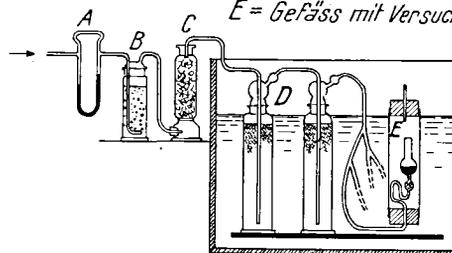


Fig. 6.  
Auslageapparat.

Fig. 7.  
Austrocknung. P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 5,4 ÷ 4,0 mm.

- 1 = Tricalciumsilikat
- 2 = Tricalciumaluminat
- 3 = Brownmillerit
- 4 = Portlandzement
- 5 = Calciumaluminatgemisch
- 6 = Tonerdezement

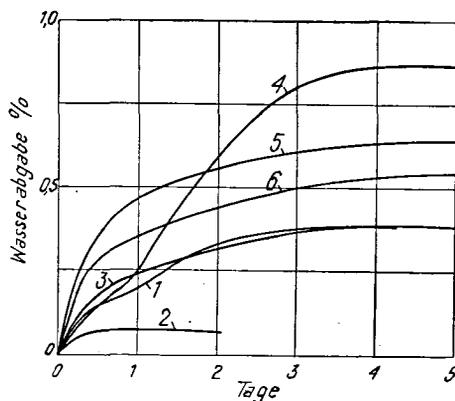


Fig. 8.  
Dampfdruckisothermen von Tricalciumsilikat 20° C.

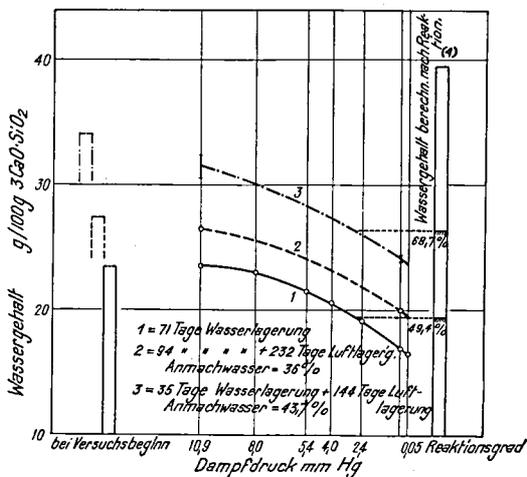


Fig. 9.  
Dampfdruckisothermen von Tricalciumaluminat 20° C.

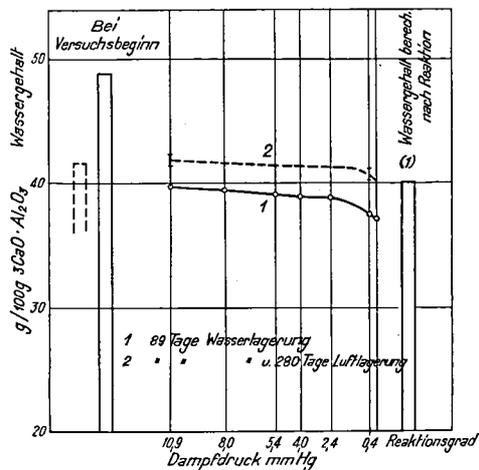


Fig. 10.  
Dampfdruckisothermen von Brownmillerit 20° C.

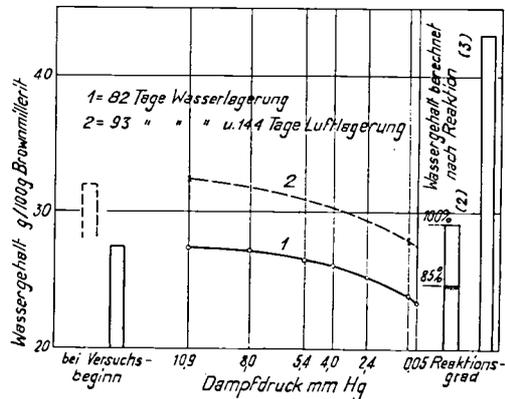


Fig. 11.  
Dampfdruckisothermen von Portlandzement und der Mischungen I und II.

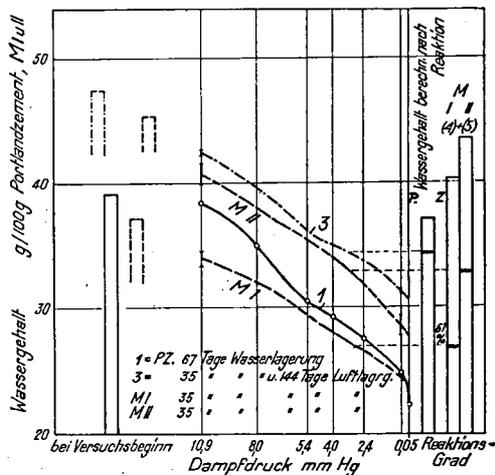


Fig. 12.  
Dampfdruckisothermen von Calciumaluminatgemisch 20° C.

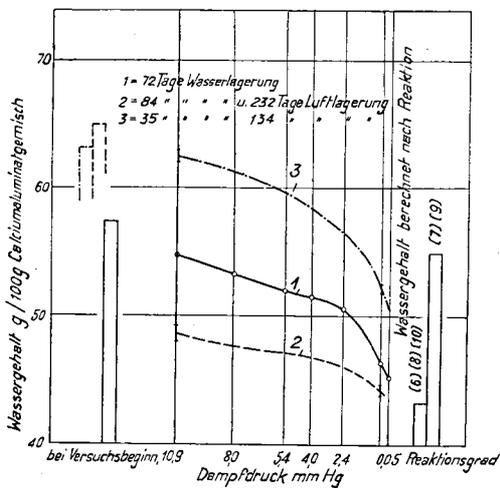


Fig. 13.  
Dampfdruckisothermen von Tonerdezement 20° C.

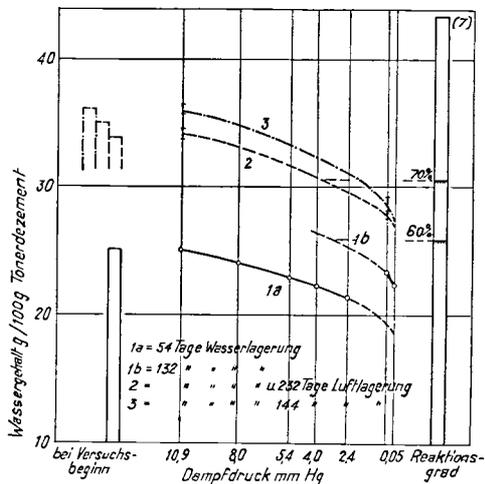


Fig. 14.  
Volumenkontraktion  
von Tricalziumsilikat + Wasser.

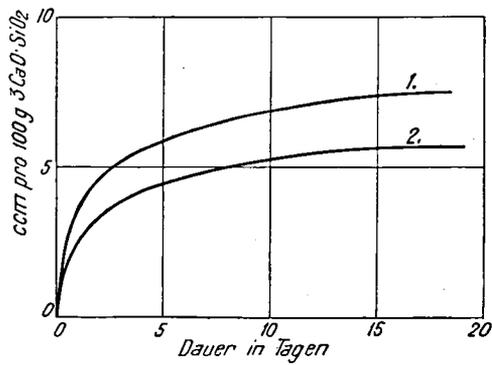


Fig. 15.  
Volumenkontraktion von Zementen.

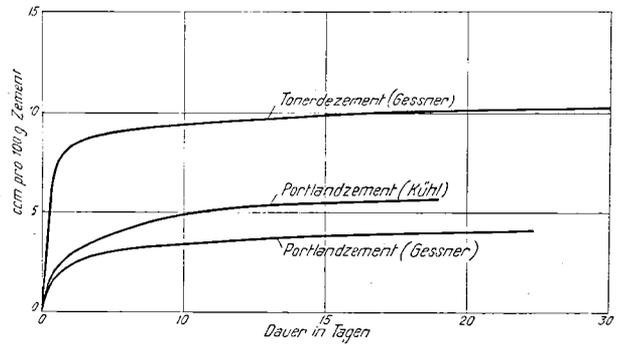


Fig. 16.  
Volumenkontraktion von Calcium-  
aluminatgemisch.

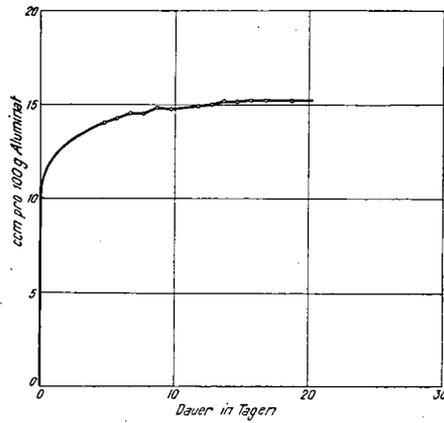


Fig. 17.  
Volumenkontraktion von Tricalciumaluminat.

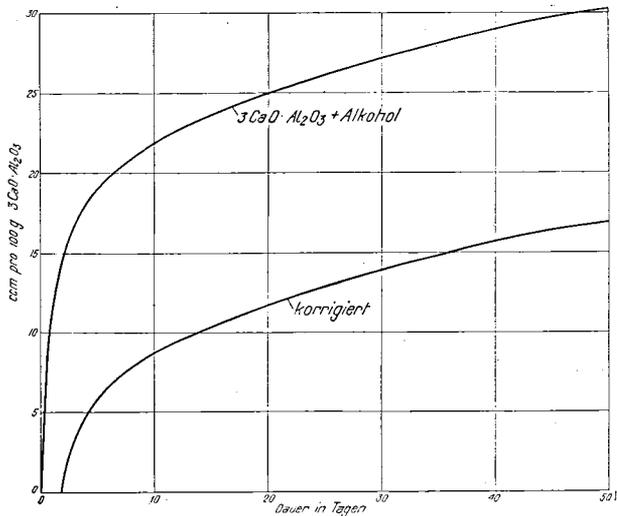


Fig. 18.  
Volumenkontraktion aus den Dichten  
berechnet.

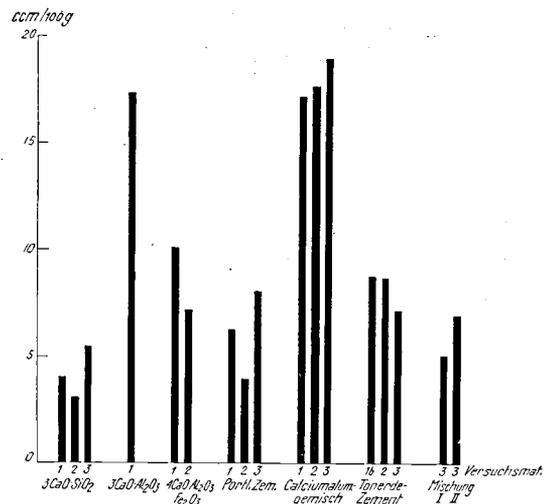


Fig. 19.

Einfluß der Lagerzeit auf die Reaktion  
 $(3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ .

- a = Versuchsmaterial 1 u. 2 36% Anmachwasser
- b = Versuchsmaterial 3 44% Anmachwasser
- c = Wasserüberschuß
- d = Luftlagerung (Vorversuch)

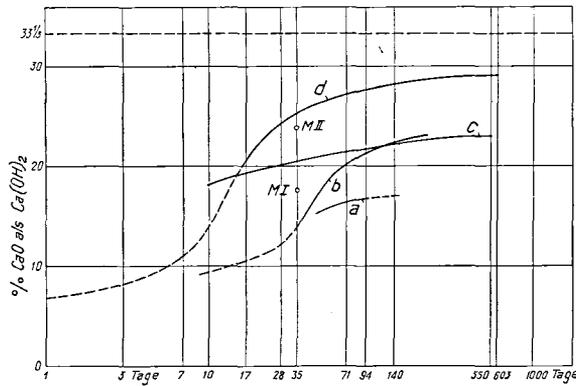


Fig. 20.

Einfluß der Anmachwassermenge  
 auf die Reaktion.

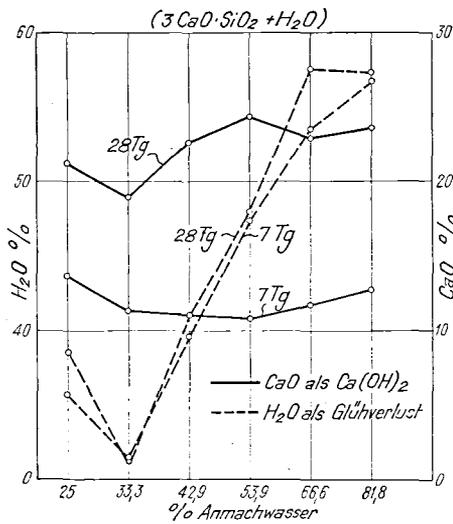


Fig. 21.

Einfluß der Mahlfeinheit und der Temperatur  
 auf die Reaktion  $(3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ .

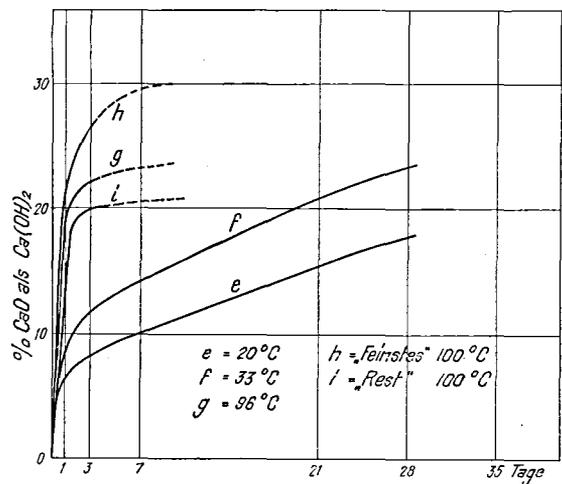


Fig. 22.

Der Einfluß von  $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  auf die  
 Reaktion  $(3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ .

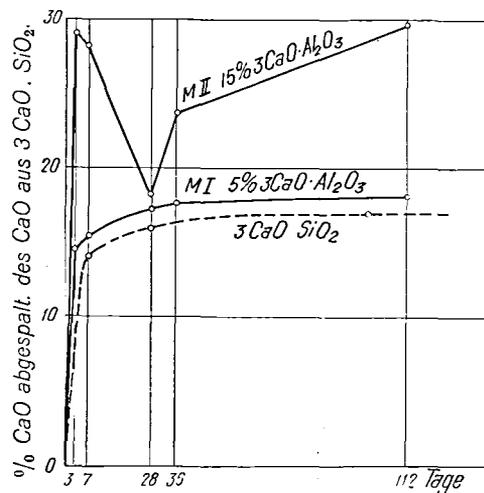


Fig. 23 bis 26.  
Auslaugung.  
Versuchsmaterial 0,3 g 1 ccm H<sub>2</sub>O/mm.

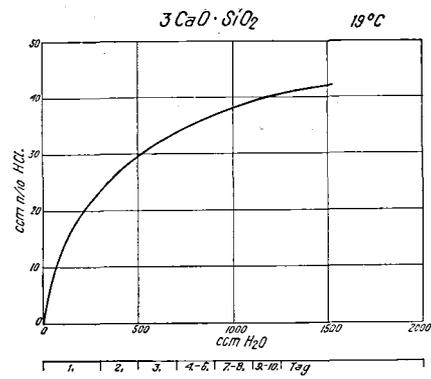
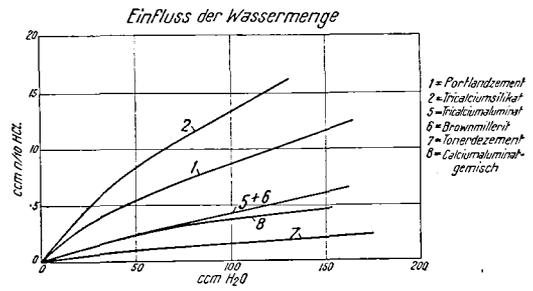
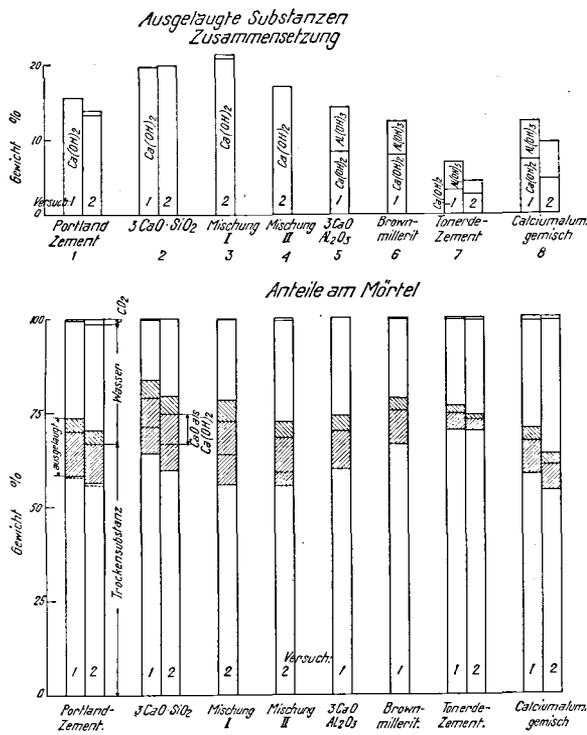


Fig. 27.  
Karbonatisierung.

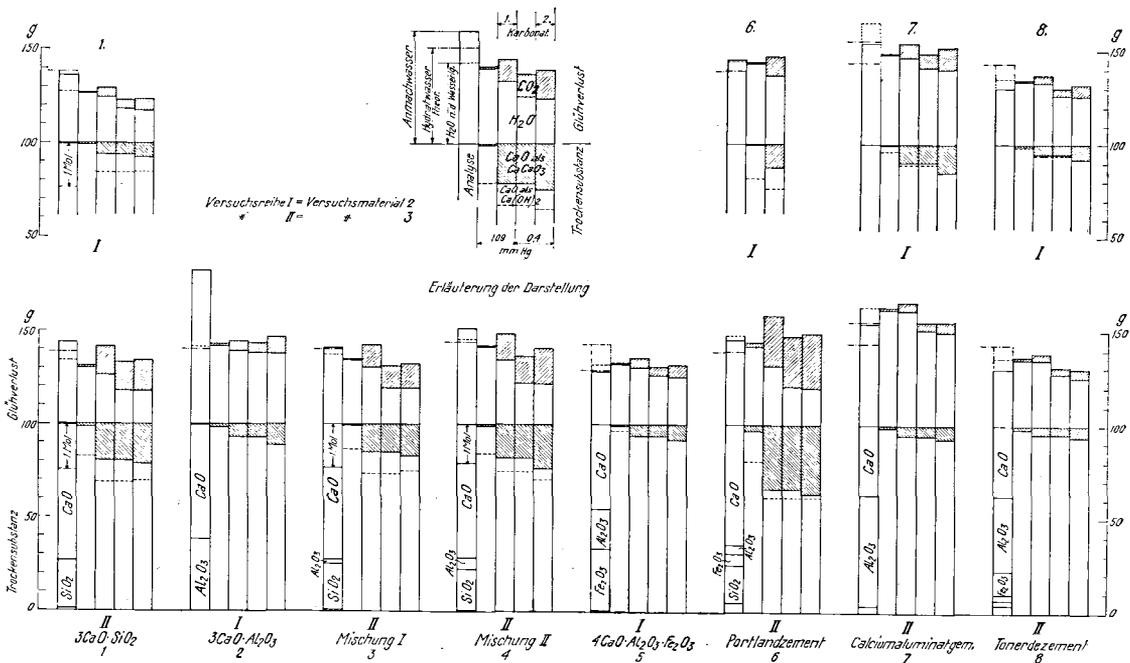


Fig. 28.  
Schwindmessung bei Austrocknung.

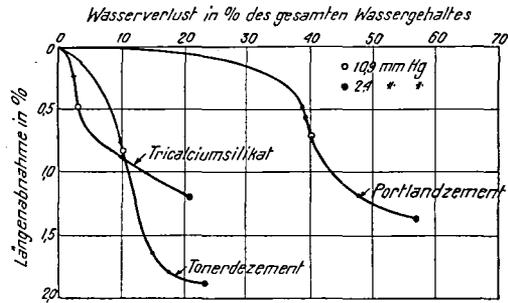
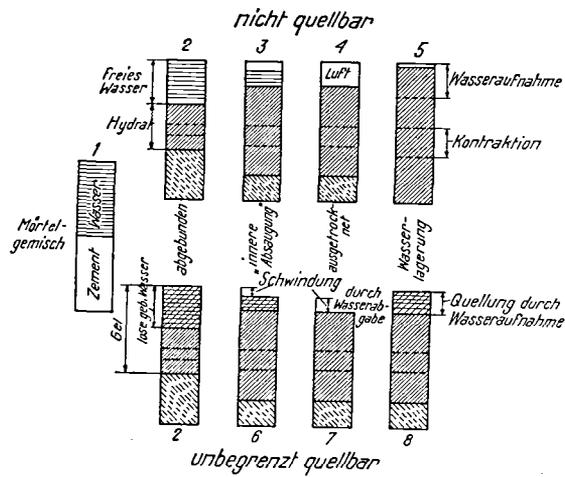


Fig. 29.  
Die Volumenveränderungen.



## Lebenslauf.

Am 13. November 1906 wurde ich als Sohn des Architekten Fritz Berchem zu Essen (Ruhr) geboren. Von Ostern 1912 ab besuchte ich die Vorschule und anschließend ab Ostern 1915 das Helmholtz-Realgymnasium zu Essen. Ostern 1924 bestand ich dort die Reifeprüfung.

Zum Sommersemester 1924 schrieb ich mich an der Technischen Hochschule zu Stuttgart in der Fakultät für Architektur ein. In den Oster- und Herbstferien war ich auf verschiedenen Baustellen praktisch tätig. Nach fünfsemestrigem Studium und Ablegung der Teilprüfungen in den Fächern: Perspektive, Heizung und Lüftung, Baukonstruktionen und Baukostenberechnungen, Technische Mechanik und Baustofflehre, trat ich am 1. Juli 1926 bei den Paderborner Kalkwerken, den nachmaligen Paderborner Portlandzementwerken „Atlas“, die Stellung als Bauführer an.

Nach Fertigstellung der Bau- und Montagearbeiten des Zementwerkes im Frühjahr 1927 beschäftigte ich mich mit zementtechnischen Arbeiten und entschloß mich, Chemie zu studieren. So ging ich zum Sommersemester 1927 an die Technische Hochschule Berlin und bestand in der Fakultät für Stoffwirtschaft am 14. Mai 1930 die Diplom-Vorprüfung und am 21. November 1931 die Diplom-Hauptprüfung. Während der letzten drei Semester arbeitete ich im Zementtechnischen Institut bei Prof. Kühl an einer Diplomarbeit über die Reaktion von Tonerdezement mit Wasser.

Zum 1. Januar 1932 ging ich zur Eidgen. Materialprüfungsanstalt in Zürich, war dort vier Monate als Volontär tätig und arbeitete dann bis zum 1. Mai 1934 im Laboratorium von Prof. Schläpfer an der Anfertigung einer Doktorarbeit.

Hans Berchem.