

Untersuchungen über die Einwirkung von reinem und von kohlenensäurehaltigem Wasser auf abgebundenen Portlandzement.

Von der

**Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich**

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

No. 486.

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Jakob A. Schaufelberger, dipl. Ing.-Chemiker

aus Kempten-Wetzikon (Zürich).

Referent: Herr Prof. Dr. E. Bosshard.

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz.

Weida i. Thür. 1927.

Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.**

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1924 bis zum Sommersemester 1926 im Technisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E. Bosshard,

auf dessen Anregung hin diese Arbeit unternommen wurde, für die stete wohlwollende Unterstützung derselben herzlich zu danken.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	9
Allgemeiner Teil	11
Die Konstitution des Portlandzementes	11
Die Hydratation des Portlandzementes	18
Chemische Einflüsse auf Portlandzement	25
Experimenteller Teil	32
Versuche	37
1. Versuche mit kohlenstoffreiem Wasser	38
2. Versuche mit kohlenstoffhaltigem Wasser	47
Zusammenfassung aller Ergebnisse dieser Untersuchungen	60

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Schon vor einer Reihe von Jahren sind Klagen über mangelnde Widerstandsfähigkeit von Portlandzement gegenüber Meerwasser und gewissen Grundwässern laut geworden. In der Schweiz hat man im Winter 1921/22 die unliebsame Entdeckung gemacht, daß an einigen Orten, wo Drainleitungen, statt wie bis anhin aus Tonröhren, aus Zementröhren gelegt worden waren, diese stellenweise stark angegriffen, ja oft dem Zusammenbruch nahe waren. Solche und ähnliche Beobachtungen ließen eine Untersuchung über das Verhalten von Zementröhren in Meliorationsböden wünschenswert erscheinen, welche im Auftrag einer besonders hierfür bestellten Kommission von Dr. Geßner im agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule durchgeführt wurden.

Wie aus den Berichten von Geßner¹ hervorgeht, hat er die Böden und das Grundwasser aus Orten, wo zerstörte Zementleitungen gefunden wurden, analysiert, sowie auch die betreffenden Betonarten, um einen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Böden und den zutage getretenen Zerstörungserscheinungen herauszufinden.

Sowohl in den Publikationen von Geßner, als auch an anderen Stellen der diesbezüglichen Literatur findet man Berichte über

¹ Betonzerstörungen durch chemische Einwirkungen des Grundwassers, Schweizerische Zeitschrift für Straßenwesen 1925, No. 5 und 6. Die mutmaßlichen Ursachen der Zerstörungserscheinungen an Zementröhren in Meliorationsböden. Resultate der chemischen Untersuchungen über die Ursachen der Zementzerstörungen durch chemische Einflüsse der Grundwässer und Böden (Berichte an die Kommission, Manuskripte).

Zerstörungserscheinungen an Beton durch kohlenstoffhaltige Wässer und Abwässer.

Eingehende Untersuchungen über Stärke und Art der Einwirkung der Kohlensäure in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur auf abgebundenen Portlandzement im Vergleich mit der Einwirkung von kohlenstofffreiem Wasser bilden den Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Allgemeiner Teil.

Die Konstitution des Portlandzementes.

Portlandzement entsteht, wenn man Kalkmergel oder künstliche Mischungen von Kalk und Ton mit etwa 76—77% Calciumcarbonat auf etwa 1400—1450° erhitzt. Bei dieser Temperatur findet eine Verdichtung, „Sinterung“ der Masse statt unter Bildung von Portlandzementklinker, einer dichten steinartigen Masse, die an der Luft beständig ist und sich auch beim Benetzen mit Wasser nicht wesentlich ablöscht. Durch mehlfines Mahlen des Klinkers entsteht aus diesem der handelsübliche Portlandzement.

Der Portlandzement stellt keine einheitliche chemische Verbindung dar, er ist ein kompliziertes Gefüge. Die chemische Analyse sagt nur, welche chemischen Elemente darin vorhanden sind, nicht aber, in welchen Verbindungen diese im Zement vorkommen. Daher ist die „Konstitution“ des Portlandzementes bisher noch nicht völlig aufgeklärt. Der Prozentgehalt der einzelnen im Zement enthaltenen Elemente ist kein bestimmter, sondern schwankt zwischen folgenden Grenzzahlen¹:

Kieselsäure	(SiO ₂)	18—26 %.
Tonerde	(Al ₂ O ₃)	4—12 %.
Eisenoxyd	(Fe ₂ O ₃)	2— 5 %.
Kalk	(CaO)	58—66 %.
Manganoxyd	(MnO)	0— 5 %.
Magnesiumoxyd	(MgO)	1— 5 %.
Schwefelsäureanhydrid	(SO ₃)	0,5—2,5 %.
Sulfidschwefel	(S)	0— 1 %.
Alkalien	(Na ₂ O, K ₂ O)	0,5—5,5 %.

¹ H. Kühl in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. VIII, S. 252.

Bei der großen volkswirtschaftlichen Bedeutung, die der Zement als wichtigstes Baumaterial der Gegenwart erlangt hat, war es in Ermangelung einer wissenschaftlichen Konstitutionsformel notwendig, daß sich Erzeuger und Verbraucher über das Fabrikationsverfahren und die Eigenschaften, die der fertige Portlandzement aufweisen soll, einigten. Die in allen Kulturstaaten bestehenden Produzenten- und Verbrauchervereinigungen stellten gemeinsam Bestimmungen und „Normen“ auf für eine einheitliche Benennung, Klassifikation und Prüfung der hydraulischen Bindemittel, worin außer einer technischen Begriffserklärung gewisse Höchstgrenzen von geringfügigen Zusätzen zur Erreichung wichtiger Eigenschaften, ferner Bestimmungen über die Abbindeverhältnisse, über Raumbeständigkeit, Feinheit der Mahlung, Festigkeitsverhältnisse u. a. m. enthalten sind. Nach unseren schweizerischen Normen versteht man unter Portlandzement „Erzeugnisse, welche aus Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen von ton- und kalkhaltigen Materialien durch Sinterung im Feuer und darauf folgende Zerkleinerung auf Mehlfineheit gewonnen werden“.

Durch jahrzehntelange Erfahrung in der Zementfabrikation hat man gefunden, daß die Prozentzahlen für den Kalkgehalt des gebrannten Klinkers einerseits und für die Summe von Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd andererseits in einem bestimmten festen Verhältnis zueinander stehen müssen, um dem Zement die gewünschten Eigenschaften, gute Festigkeit und Volumenbeständigkeit zu erteilen. Man nennt dieses Verhältnis den „Hydraulischen Modul“ und hat ihm den Wert 2,1—2,2 gegeben. Die Radikale SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 werden als die „Hydraulefaktoren“ bezeichnet.

Da die Hydraulefaktoren — wie wohl anzunehmen ist — einander nicht vollwertig vertreten können, so ist es auch nicht gleichgültig, in welchem Verhältnis diese zueinander stehen. Analog dem von Michaelis eingeführten „hydraulischen Modul“ heißt das Verhältnis zwischen der Summe der Prozentzahlen für Tonerde und Eisenoxyd einerseits und dem Prozentgehalt an Kieselsäure andererseits „Silikat-Modul“ und muß bei einem guten Zement zwischen den Grenzen 1 : 1,8 und 1 : 3,5 liegen.

Für die vorliegende Untersuchung ist es wichtig zu wissen, welche Verbindungen im fertigen Portlandzement vorhanden sind

und was daraus beim Erhärten mit Wasser entsteht, sowie auch, wie sich die Erhärtungsprodukte in Berührung mit neuen Wassermengen verhalten.

Infolge der oben erwähnten Zersetzlichkeit des Portlandzementes und seiner heterogenen Struktur ist das Problem der Zementforschung als ein recht schwieriges zu bezeichnen, mit dem sich schon viele und bedeutende Forscher beschäftigt haben.

Eine Reihe von Forschern, so Fuchs¹, Pettenkofer², Erdmenger³ und Rohland⁴ halten den Zement für ein Gemenge von Kalk, Ton und aufgeschlossener Kieselsäure, bei dem sich bei der Erhärtung die Kieselsäure mit dem freien Kalk zu Monocalciumsilikat verbindet. Andere nehmen an, daß sich beim Brennen eine Verbindung zwischen Calciumoxyd und Kieselsäure bildet, deren Kalkgehalt höchstens der Formel $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ entspricht und daß im Zement immer freier Kalk vorhanden sei. Beim Erhärten mit Wasser entstehen dann nach dieser Theorie Monocalciumsilikat und Calciumhydroxyd, das sich durch die Einwirkung der Kohlensäure aus der Luft allmählich in Calciumcarbonat umwandelt. Vertreter dieser Theorie sind: Berthier⁵, Rivot und Chatonier⁶, Feichtinger⁷, Zulkowsky⁸, Frémy⁹, Oddo¹⁰, Hart¹¹ und andere.

Die Einführung der mikroskopischen Untersuchungsmethoden durch A. Winkler¹², H. Le Chatelier¹³, Törnebohm und

¹ Fuchs, Über Kalk und Mörtel, München (1856); derselbe, Über die Eigenschaften, Bestandteile und chemischen Verbindungen der hydraulischen Mörtel, München (1856).

² Dinglers Polytechnisches Journal **152**, 1949 (1859).

³ Tonindustrie-Zeitung 1878, 232; 1879, 5, 171, 179, 454; 1880, 1.

⁴ Der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkte, Leipzig (1903).

⁵ Ann. Chim. Phys. (2), **22**, 62.

⁶ Ann. des Mines (5), **9**, 505 (1856).

⁷ Dinglers Polytechnisches Journal **152**, 174, 176 (1859).

⁸ Zeitschrift des Niederösterreichischen Ingenieur-Vereins 1863.

⁹ Compt. rend. **60**, 993 (1865).

¹⁰ Accad. dei Linc. Rend. 5a, 361 (1896).

¹¹ Tonindustrie-Zeitung 1899, 659.

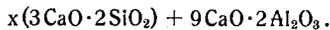
¹² Journal für praktische Chemie **67** (1856), 444.

¹³ Constitution des mortiers hydrauliques, Annales des Mines, Mai-Juin 1887.

v. Glasenapp brachte dann neue Gesichtspunkte über die Konstitution des Zementes.

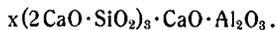
Le Chatelier und Törnebohm untersuchten auf mikroskopischem Wege Dünnschliffe von Portland-Zementklinkern und beobachteten darin vier verschiedene Kristallarten, die Törnebohm Alit, Belit, Celit und Felit nannte.

Der Alit ist der am häufigsten im Portlandzementklinker vorkommende und nach Törnebohm der Träger der hydraulischen Erhärtung. Er kristallisiert in farblosen, rhombischen oder hexagonalen Tafeln und soll folgende Zusammensetzung besitzen:



Er ist schwach doppelbrechend.

Dem Belit soll folgende Formel zukommen:



Er ist gelblich gefärbt und stark doppelbrechend, sein Vorkommen ist aber nicht so häufig, wie das des Alits. Der Celit besteht aus doppelbrechenden Körnern und soll die Zusammensetzung $3\text{CaO}(\text{FeAl})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ besitzen. Der Felit endlich soll nach v. Glasenapp¹ nur eine Abart des Alits sein.

Fast die ganze Zementforschung der letzten Jahrzehnte hat sich darum gedreht, diese vier Kristallarten rein auf künstlichem Wege darzustellen und ihre Eigenschaften mit denen des Portlandzementes zu vergleichen.

Le Chatelier schreibt dem Tricalciumsilikat ($3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) die wichtigste Rolle beim Erhärten des Zementes zu. Als Ergebnis späterer Untersuchungen glaubt er aber auch an das Vorhandensein von Kalkaluminaten und mißt auch diesen große Bedeutung für das Abbinden bei. Es gelang ihm diverse Kalkaluminat künstlich herzustellen, von denen er das $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ als im Zement vorhanden annimmt.

Dieser Ansicht sind auch Newberry und Schmidt², denen es gelang, das Tricalciumsilicat künstlich darzustellen und die es

¹ Zement-Protokoll 1913, zitiert nach Kühl und Knote.

² Tonindustrie-Zeitung 1903.

als den Alit des Portlandzementklinkers bezeichnen, im Gegensatz zu Schott¹, der die Vermutung ausspricht, daß der Hauptbestandteil von Portlandzement aus einer Doppelverbindung von Bicalciumsilikat und Bicalciumaluminat bestehe, welche Kalk in fester Lösung enthalte. Nach Schott ist das Tricalciumsilikat kein Bestandteil des Portlandzementklinkers.

Zum gleichen Schluß kommt auch Zulkowsky². Als Ergebnis seiner Untersuchungen zerfällt das Bicalciumsilikat mit Wasser in Monocalciumsilikat und Kalkhydrat. Die Erhärtung des Zementes soll durch Kristallisation des Kalkhydrats, verbunden mit einer Quellung des Calciumsilikats bewirkt werden. In seiner Arbeit spricht Zulkowsky die Vermutung aus, daß zwei Modifikationen der Kieselsäure existieren, von denen die Orthokieselsäure ein instabiles, zerrieselndes, die Metakieselsäure ein stabiles hydraulisches Dicalciumsilikat bildet. Das Metasilikat sei nur durch starkes Abschrecken der Schmelze vor der Verwandlung in die instabile Form zu bewahren.

Nachdem durch Newberry und Rebuffat festgestellt worden war, daß Al_2O_3 und Fe_2O_3 einander im Portlandzement ersetzen können, konzentrierten sich die Arbeiten auf die Erforschung des Dreistoffsystems Kalk — Kieselsäure — Tonerde, innerhalb dessen man in erster Linie den Hauptbestandteil des Portlandzementklinkers, den kristallisierten Alit festzustellen suchte.

Durch Schmelzen von aus reinem $CaCO_3$, Al_2O_3 und SiO_2 hergestellten Mischungen mittels des elektrischen Lichtbogens erhielt Jänecke³ ein Produkt, dem er die Formel $8CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ gibt, und das er als den Alit des Zements bezeichnet.

Im letzten Jahrzehnt waren es dann vor allem die Amerikaner Shepherd und Rankin⁴, die sich in großzügiger Weise an die Erforschung des Dreistoffsystems Kalk — Kieselsäure — Tonerde machten, indem sie die in diesem System möglichen Verbindungen, Kristallausscheidungen usw. erforschten und das ungefähre Gebiet innerhalb des Reiches dieser Verbindungen abgrenzten, in welches

¹ Doktor-Dissertation Heidelberg, 1906.

² Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel, Berlin (1901).

³ Zement-Protokoll 1913.

⁴ Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **92**, (1915), 213; **71**, (1911), 19.

die Portlandzemente auf Grund ihrer chemischen Analyse und ihres Herstellungsprozesses einzuordnen sind. Auf Grund von etwa 7000 Erhitzungsversuchen mit nachfolgenden optischen Prüfungen der Produkte kamen die genannten Forscher zum Schluß, daß der Portlandzement im wesentlichen ein Gemisch von $3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$, $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit etwas $5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ und möglicherweise einer geringen Menge von Kalk sei.

Bei der Erforschung des Dreistoffsystems Kalk — Kieselsäure — Tonerde hat man aber lange Jahre hindurch den Fehler gemacht, daß man sich zu wenig an die bei der praktischen Portlandzementfabrikation vorliegenden Verhältnisse hielt. Die verschiedenen untersuchten Verbindungen, die man rein künstlich in kleinen Mengen hergestellt hatte, waren immer aus der Schmelze gewonnen worden. Portlandzement wird aber nicht geschmolzen, sondern nur gesintert; es mußten daher öfters Temperaturen angewandt werden, die bei der Portlandzementfabrikation gar nicht vorkommen.

Die Verhältnisse der Praxis hat dann Nacken¹ näher erforscht, indem er durch Anbohren eines Drehrohrofens und während des Brennprozesses vorgenommene Temperaturmessungen ein genaues Temperaturdiagramm des Brennprozesses aufnahm und dieses mit dem Gefüge der bei den einzelnen Temperaturen entstehenden Produkte verglich.

Auf diese Arbeiten von Nacken gründen sich die neuen Forschungen auf dem Gebiete der Konstitution des Portlandzementklinkers durch einen seiner Schüler, W. Dyckerhoff², der die im Dreistoffsystem Kalk — Kieselsäure — Tonerde möglichen Verbindungen darstellte, so die Arbeiten von Shepherd und Rankin nachprüfend, diese chemisch und petrographisch untersuchte und den Darstellungsprozeß durch Erhitzungskurven erfaßte, indem er sowohl die reinen Verbindungen als auch technisches und synthetisches Rohmehl, die Verhältnisse der Praxis nachahmend, erbrannte und so den Brennprozeß in seinen einzelnen Phasen aufklärte.

¹ Zement-Protokoll 1921.

² Doktor-Dissertation Frankfurt a. M., 1925.

Auf Grund dieser Arbeiten stellt sich Dyckerhoff den Brennprozeß und die Konstitution des Portlandzements folgendermaßen vor:

Bei 910° entweicht die Kohlensäure aus dem Kalk. Bei etwa 1100° bildet sich Monocalciumaluminat, zwischen 1100 und 1200° Dicalciumsilikat. Der Rest besteht in der Hauptsache aus Kalk, Tonerde und Eisenoxyd und schmilzt bei etwa 1285°. Diese Restschmelze umhüllt die Kristalle von Bicalciumsilikat. Bei der weiteren Erhitzung nehmen diese aus der Restschmelze Kalk in fester Lösung auf, dessen Menge Dyckerhoff auf etwa 10% der Gesamtmenge des Dicalciumsilikats schätzt. Diese Aufnahme bestimmt zum größten Teil die Qualität des erbrannten Bindemittels. Eine weitergehende Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt im Bereich der in der Praxis vorkommenden Temperaturen nicht.

Das an Kalk angereicherte Dicalciumsilikat ist der Konstituent des Klinkers, der die hydraulische Erhärtung bewirkt, der Alit der Zementnomenklatur. Der Menge nach nimmt dieser Hauptbestandteil etwa 60% des Klinkervolumens ein.

Die Aufgabe der Restschmelze ist eine zweifache. Sie vermittelt die Aufnahme des in ihr enthaltenen Kalküberschusses durch das Silikat, und sie fixiert dieses bei ihrer Erstarrung in einer hydraulisch wirksamen instabilen Modifikation. Sie ist daher eine unerläßliche Vorbedingung der Entstehung eines hydraulischen Bindemittels, trotzdem sie beim Abbinden und Erhärten keine wesentliche Rolle spielt. Diese Fixierung wird durch rasche Abkühlung der erbrannten Masse günstig beeinflußt.

Die Bedeutung des Eisengehalts und der Alkalien ist ebenfalls eine zweifache. Durch den Zusatz von Eisen und Alkalien wird einmal der Schmelzpunkt der Masse um etwa 110° erniedrigt, und zweitens wird die Viskosität dieser Schmelze so stark verringert, daß sie den Bodenkörper rasch und vollständig umhüllen kann. Es ist daher leicht, einen Zement zu erbrennen, der keine Tonerde enthält, jedoch im Bereich der technisch erreichbaren Temperaturen schwierig, einen Zement herzustellen, der nur aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde besteht, da hierzu der Klinker auf weit über 1500° erhitzt werden muß.

Weder Tricalciumsilikat, noch die Verbindung $8\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ können im Verlauf des in der Technik angewandten Brennverfahrens entstehen. Mischkristalle von Tricalciumsilikat mit Tricalciumaluminat existieren nicht. Alle zur Aufklärung der Konstitution der Portlandzementklinker aufgestellten Hypothesen, die eine dieser drei Möglichkeiten voraussetzen, sind nach Dyckerhoff hinfällig.

Er weist zwar die Existenz einer Verbindung $8\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, wie sie von Jänecke angenommen wurde, als im Dreistoffsystem $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ möglich nach, bestreitet aber deren Vorhandensein im Portlandzementklinker. Jänecke¹ wendet sich gegen diese Auffassung, indem er auf Grund optischer Vergleiche daran festhält, daß dem Alit die Formel $8\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ zukomme, die Dyckerhoffsche Verbindung $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ hingegen für den Belit des Portlandzementes hält. Gegen das Vorhandensein der Jäneckeschen Verbindung spricht aber doch wohl auch ihr hoher Schmelzpunkt von 2130° , welche Temperatur im Verlaufe des Brennprozesses gar nicht vorkommt.

Durch die Dyckerhoffsche Arbeit haben wir ein im großen und ganzen ziemlich klares Bild über die Bildung des Portlandzementklinkers und dessen Konstitution erhalten. Vielleicht, daß die Anwendung von Röntgenstrahlen, wie sie Nacken² in seinen neuesten Arbeiten anwendet, dieses Problem weiter lösen wird.

Die Hydratation des Portlandzementes.

Wenn man bedenkt, daß man heute noch nicht in allen Punkten über die Konstitution des Portlandzementes einig ist, so ist es verständlich, daß sich auch die Ansichten über die Hydratation desselben noch nicht ganz decken.

Eine der bekannteren älteren Theorien über den Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel überhaupt stammt von Michaelis sen.³ und wird als die sogenannte „Quellungstheorie“ bezeichnet. Michaelis betrachtet den Zement-

¹ Zement 1925, 272.

² Zement 1925, 419.

³ Michaelis, Der Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel, Dresden 1909.

klinker als eine von Kalk stark übersättigte Lösung von Kalk, Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd und stellt sich den Abbinde- und Erhärtungsvorgang folgendermaßen vor: Das Anmachwasser löst zunächst Kalk, Calciumaluminat, Calciumsulfat, Alkalisilikat und wahrscheinlich auch etwas Calciumferrit auf, und es bildet sich eine übersättigte Lösung von Kalk, Tricalciumaluminat und -ferrit und von Calciumsulfat. Letzteres vereiniget sich, soweit als der Vorrat an Gips reicht, mit dem Tricalciumaluminat zu Calciumsulfoaluminat. In dieser übersättigten Lösung tritt nun alsbald Kristallisation dieser Verbindungen ein, und es bilden sich vorzugsweise Kristallnadeln von Tricalciumsilikat, die büschelförmig von Kristallisationszentren ausgehen. Daneben entstehen auch Calciumhydroaluminat und -ferrit in Form von äußerst kleinen hexagonalen Tafeln.

An dieser ersten Phase ist die Kieselsäure noch ganz unbetheilig. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit geht sie etwas langsamer in Lösung und es entsteht bald ein Gel von Calciumhydrosilikat, das die Zementkörner umgibt. Dieses Gel ist zunächst noch ein sehr kalkarmes, es verhält sich aber wie ein Silicagel und nimmt durch Adsorption immer mehr Kalk in sich auf. Anfangs noch wasserreich, wird es immer wasserärmer, da die innere Masse der Zementkörner, die sich auch hydratisieren, ihm dieses entzieht. Auf diese Weise tritt ein Ausgleich in der Wasserkonzentration ein und damit gleichzeitig ein Fortschreiten der Hydratation. Es entsteht schließlich ein vollkommen wasser- und durchlässiges festes Gel, in welches die Calciumsilikatnadeln filzartig eingebettet sind, wodurch die zunehmende Erhärtung des Mörtels bewirkt wird. Zu dieser Gelerhärtung kommt nun die Festigkeitszunahme durch die Kristallisation von Calciumhydroaluminat und -ferrit, welche sich langsam durch Umkristallisation aus der übersättigten Lösung bilden.

Le Chatelier¹, H. Ambronn², S. Keisermann³, F. Blumenthal⁴ und andere haben die Vorgänge beim Abbinden und Er-

¹ Mortiers hydrauliques, Paris 1904.

² Tonindustrie-Zeitung 33, 28.

³ Kolloidchemische Beihefte 1, 423.

⁴ Dissertation Jena, 1914.

härten des Zements mikroskopisch verfolgt, indem sie fein gemahlene Zement auf dem Objektträger des Mikroskops mit wenig Wasser verrührten und mit dem Deckglas bedeckten.

In den ersten Tagen bilden sich an den Zementkörnern nadel- und plattenförmige Kristalle in großer Anzahl. Die Nadeln sind außerordentlich fein, in ihrem Durchmesser ultramikroskopisch und mit den von den benachbarten Teilchen ausgehenden Nadeln eng verbunden. Dieses Ineinandergreifen bewirkt ein festes Aneinanderhaften der einzelnen Teilchen. Ambronn betrachtet diesen Vorgang als den Beginn des Erhärtens. Die Plättchen, dem hexagonalen Kristallsystem angehörend, bilden ebenso wie die feinen Nadeln um die Körner herum einen Kranz, und da auch diese innig ineinandergreifen, hält Ambronn es für wahrscheinlich, daß sie ebenfalls zum festen Aneinanderhaften der einzelnen Zementkörner beitragen. Nach einigen Tagen treten dann noch andere wesentlich größere Kristalle auf, die auch dem hexagonalen System angehören und manchmal einen Durchmesser bis zu 0,5 mm und mehr erreichen. Ambronn konnte dieselben aber nur an der Oberfläche des abgebundenen Zements beobachten. Nach längerer Zeit tritt dann die Ausscheidung einer kolloidalen Masse in Erscheinung, die die verschiedenen Kristallformen umhüllt und durch allmähliche Inkrustation mit submikroskopischem Kalk und Kieselsäureverbindungen nach Ambronn die wesentliche Ursache der endgültigen Erhärtung des Zements bildet.

Über die qualitative Zusammensetzung der auf diese Weise zu beobachtenden Kristallformen gibt die Arbeit von S. Keiser-
mann einigen Aufschluß. Er hat die kristallographische und mikrochemische Untersuchung der bei der Hydratation entstehenden Körper durch ein Tinktionsverfahren ergänzt. Bei der Untersuchung des Verhaltens von Tonerde, Kalk und Kieselsäure sowie jenes der wichtigsten in Betracht kommenden Verbindungen dieser Oxyde gegenüber einer großen Zahl von Farbstoffen fand er, daß z. B. Patentblau Tonerde und tonerdehaltige Substanzen intensiv anfärbt, während es Kieselsäure und Kalk und deren Verbindungen nicht färbt. Als Reagens auf Kalk diente Keisermann alkoholisches Anthrapurpurin, auf freie amorphe

Kieselsäure neutrales Methylenblau. Die gebundene Kieselsäure in den hier in Betracht kommenden Silikaten wurde durch die essigsäure Lösung dieses Farbstoffes nachgewiesen. Von der Annahme ausgehend, daß im Klinker Dicalciumsilikat und Tricalciumsilikat vorhanden seien, und gestützt auf die Arbeiten von Jordis und Kanter¹, welche nachwiesen, daß mehr als einbasische Silikate in wässriger Lösung nicht bestehen können, kommt Keisermann zu folgenden Schlußfolgerungen:

Die bei der Hydratation von Calciumsilikaten auftretenden feinen Nadeln sind wasserhaltiges Calciummonosilikat. Die Gelmasse des Zementes ist ebenfalls hydratisiertes Calciummonosilikat, sie bildet sich unter denselben Bedingungen wie die feinen Nadeln, ist tonerdefrei und unterscheidet sich von den Nadeln nur durch ihren größeren Wassergehalt. Wahrscheinlich enthält sie ein wenig freies Kalkhydrat.

Die großen hexagonalen Kristalle bestehen aus Calciumhydrat. Die kleinen Plättchen sind wasserhaltiges Tricalciumaluminat, was Keisermann aus Hydratationsversuchen an Calciumaluminaten folgert.

Bei der Hydratation kann auch freies Calciumhydroxyd entstehen durch Zersetzung von Dicalciumsilikat, aber nur in beschränktem Maße.

Die Hydratation des Dicalciumsilikats allein bedingt das Abbinden und leitet damit den Vorgang des Erhärtens ein. Dem Tricalciumaluminat spricht Keisermann jede Bedeutung für das Abbinden und Erhärten des Zementes ab, es sei lediglich Flußmittel, indem es die Schmelztemperatur des Zementes herabsetze und durch seine Anwesenheit die Hydratationszeit verkürze.

Zu dem gleichen Resultat in bezug auf die qualitative Zusammensetzung der einzelnen Kristallformen kommt Blumenthal, der ein ähnliches Tinktionsverfahren anwendet. Er hält aber die mit Wasser entstehenden Kristallformen nicht einfach für hydratisierte, im Klinker fertig vorliegende Verbindungen, sondern für zum Teil aus den einzelnen Komponenten entstandene Neubildungen.

¹ Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, No. 20/21.

Das wird z. B. bei dem oft im abbindenden Zement zu beobachtenden Calciumsulfoaluminat der Fall sein, das nach übereinstimmenden neueren Untersuchungen¹ eine Doppelverbindung aus Tricalciumaluminat und Gips mit viel Kristallwasser ist.

Nach den Arbeiten von Keisermann und seinen Nachfolgern glaubte man lange Zeit hindurch, die Hydratation des Portlandzements nun aufgeklärt zu haben. Man scheint jedoch, ähnlich wie bei der Konstitutionsforschung, den Fehler gemacht zu haben, daß man auch hier den Verhältnissen der Praxis zu wenig Rechnung getragen hat. Wenn man auf dem Objektträger des Mikroskops gemahlene Klinker mit einigen Tropfen Wasser anrührt, so führt man dem Zement bedeutend mehr Wasser zu, als dies beim Anmachen desselben unter normalen Bedingungen der Fall ist. Das Auftreten eines Gels bei der Hydratation des Zementes beweist, daß man es hier mit kolloidchemischen Vorgängen zu tun hat, und gerade bei diesen spielt die Konzentration der einzelnen Komponenten eine sehr große Rolle.

Das Bild, das sich dem Beobachter bietet, wenn er in der oben erwähnten Weise die Hydratation verfolgt, ist sehr stark verschieden von dem mikroskopischen Bild eines Dünnschliffes von normal abgebundenem Portland-Zement. Man sieht zwar auch hier feinste Ansätze von Kristallbildung, im ganzen aber erscheint der abgebundene Zement als wenig differenzierte Masse, die in der Hauptsache von gelartiger Struktur ist, und die das Vorhandensein von Kristallkeimen nur durch eine diffuse Aufhellung im polarisierten Licht erkennen läßt. Man wird in einem solchen Dünnschliff meist vergeblich die Nadeln des Monocalciumhydroxilikats oder die Plättchen des Tricalciumhydroaluminats, die Tafeln von Kalkhydrat oder die Nadelbüschel von Calciumsulfoaluminat suchen. Auch wenn man hin und wieder einen wohlausgebildeten Kristall im Dünnschliff finden kann, so ist das noch kein Beweis dafür, daß sich die Beobachtungen von Keisermann, Blumenthal und deren Nachfolgern voll und ganz auf die Erhärtungsvorgänge am normal abbindenden Portlandzement übertragen lassen.

¹ Z. B. H. Kühl im Zement-Protokoll 1924:

Um diese Verhältnisse klarzulegen, wird es nötig sein, die Hydratation des Zementes bei verschiedenen Wassermengen zu studieren und die Erklärung dafür zu finden, warum dieser Prozeß bei Gegenwart von viel Wasser anders verläuft als bei Anwendung von nur wenig Anmachwasser. Es müssen also in erster Linie Methoden gefunden werden, die es gestatten, das Abbinden und Erhärten unter Verhältnissen zu studieren, die denen der Technik möglichst nahe kommen.

Ein solches Verfahren ist von Pulfrich¹ versucht worden. Er verfolgte das Abbinden wie Keisermann und Genossen unter dem Mikroskop, gebrauchte aber den Kunstgriff, daß er das Wasser mit Glycerin verdünnte, um so dessen Konzentration herabzusetzen, die einzelnen Klinkerkörner aber doch soweit auseinanderhalten zu können, daß deren Beobachtung möglich war. Erst bei Zusatz von mehr als 55% Wasser zum Glycerin trat eine Reaktion ein. Bei 60% Wasser war nach 2 Wochen Gelbindung ohne jegliche Kristallisation zu beobachten, bei 70% Wasser erschien nach 10 Tagen reichlich Gel und vereinzelt kleine Nadeln von Calciumhydrosilikat. Bei 75% Wasser mehrten sich die Nadeln, hauptsächlich an den Stellen, wo wenig Zementpulver lag, während sonst meist Gel entstand, das sich rasch über das ganze Präparat verbreitete. Calciumaluminatblättchen beobachtete Pulfrich aber erst bei einem 90%igen Wasserzusatz. Aus diesen Beobachtungen zieht er folgenden Schluß: Bei der technischen Wasserzugabe von 26% entstehen nur Gele. Auf der Vermehrung dieser Gele und der damit in Zusammenhang stehenden Wasserentziehung beruht die Erhärtung. Der technische Wasserzusatz reicht weder zur Bildung der Silikatnadeln, noch zur Kristallisation des Calciumaluminats aus.

Die bereits erwähnte Tatsache, daß im Dünnschliff von normal abgebundenem Portlandzement im allgemeinen keine wohlausgebildeten Kristalle zu finden sind, spricht stark für diese Ansicht. Es ist aber doch auch möglich, daß Pulfrich in seinen Folgerungen etwas zu weit gegangen ist, denn es wird ihm trotz seines Kunstgriffes kaum möglich gewesen sein, die Anmachwassermenge zu seinen Pulverpräparaten so zu dosieren, daß sie den in der

¹ Kolloid-Zeitschrift 34 (1924), 117.

Praxis vorliegenden Verhältnissen entsprochen hat, und zweitens hat Glycerin in dem hier vorliegenden System vielleicht auch eine gewisse Rolle gespielt.

Während Pulfrich den Zement mit sehr wenig Wasser in Berührung brachte, untersuchte Hägermann¹ das Verhalten von Portlandzement gegenüber sehr großen Wassermengen. Durch dessen Arbeit erfahren wir etwas mehr über die Rolle des Kalkes im abbindenden Zement und finden die Ansicht Keisermanns bestätigt, daß das Gel Kalk enthalte. Hägermann arbeitete in der Weise, daß er abgebundenen und wieder pulverisierten Zement mit immer neuen Wassermengen behandelte und fand dabei, daß der Gelmasse mit jeder neuen Wasserbehandlung Kalk entzogen wird, daß sich dieser darin aber wieder ersetzt, indem die noch nicht hydratisierten inneren Teile des Zementkornes unter Vergrößerung der Gelschicht neues Calciumhydrat abspalten. Es findet also gewissermaßen eine Wanderung des Kalkes von innen durch die Gelschicht hindurch nach außen statt. Erst nachdem alles Dicalciumsilikat hydratisiert ist, stellt sich zwischen dem Kalkgehalt des Gels und dem des Wassers ein Gleichgewicht ein. Bei erneuter Zugabe von Wasser geht dann wieder Kalk aus dem Gel in Lösung, bis sich wieder ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Konzentration des Kalkes im Gel und der Konzentration des Kalkes im Wasser gebildet hat. Hägermann glaubt, daß man so durch fortwährende Erneuerung des Wassers sämtlichen Kalk aus dem Gel auslaugen könne, so daß zuletzt die reine Kieselsäure zurückbleiben werde.

Auf Grund der hier skizzierten Forschungsergebnisse kann man sich heute von der Hydratation des Portlandzementes folgendes Bild machen: Nach dem Zusammenbringen des Zementes mit dem nötigen Anmachwasser lösen sich zunächst die einzelnen Komponenten und es entstehen übersättigte Lösungen. Da die Wassermenge sehr klein ist, wird nur die äußerste Hülle der Zementkörner aufgelöst werden. Infolge ihrer hohen Konzentration gehen die Lösungen bald in kolloiden Zustand über und es entsteht ein Gel, welches die einzelnen noch nicht hydratisierten

¹ Zement 1922, 377 ff.

Zementkörner umhüllt. Die verschiedenen gelösten Bestandteile setzen sich zum Teil miteinander um, der Alit, nach Dyckerhoff Dicalciumsilikat, geht unter Verlust eines Teiles seines Kalkgehaltes in Monocalciumsilikat über und das frei gewordene Calciumhydroxyd geht zum Teil als solches in Lösung, zum Teil wird es durch das aus hydratisiertem Calciumsilikat bestehende Gel adsorbiert werden. Dadurch, daß der noch nicht hydratisierte innere Teil der Zementkörner dem Gel immer mehr Wasser entzieht um sich selber auch zu hydratisieren, werden in geringer Menge Kalk und Calciumsilikateilchen auskristallisieren und, da sie in das Gel eingebettet sind, zur Erhärtung des Zementes beitragen. Das Festerwerden des Zementkörpers im Laufe der Zeit scheint in erster Linie auf einem Ausgleich in der Hydratation zu beruhen.

Karbonatbildung, der man früher eine große Rolle, bei der Hydratation des Portlandzementes zugeschrieben hat, wird nur an den Teilen der Zementkörper, die mit der Luft in Berührung kommen, eintreten können.

Chemische Einflüsse auf Portlandzement.

Die Widerstandsfähigkeit des Portlandzementes ist in erster Linie bedingt durch die chemischen Eigenschaften seiner Komponenten. Zu diesen sind auch die Zuschlagstoffe — Sand, Kies usw. — zu zählen, mit denen der Zement meist zu Beton verarbeitet wird. Daß die Art dieser Zuschlagstoffe für die Beständigkeit des Betons von großem Einfluß ist, ist einleuchtend, ihr Einfluß kann sowohl ein günstiger als auch ein ungünstiger sein; die Zuschläge können Verbindungen enthalten, die leicht durch Wasser aufgelöst und aus dem Mörtel fortgeführt werden, was naturgemäß eine Lockerung und eine Vergrößerung der Porosität desselben mit sich bringt. Von großer Wichtigkeit ist aber auch die Korngröße und die Form der Zuschlagstoffe; mit einem zu großen Korn wird es weniger leicht möglich sein eine dichte Mörtelmischung herzustellen als mit feinkörnigen Zuschlägen. Aber auch ganz feiner Sand kann ungeeignet sein, dann nämlich, wenn die einzelnen Körner nicht scharfkantig sind, wenn sie

glatte Oberflächen aufweisen. Goslich¹ berichtet von einem Falle, wo Betonblöcke an Küstenbauten innerhalb weniger Jahre so weich geworden waren, daß man mit dem Taschenmesser Stücke davon wegschneiden konnte. Als Zerstörungsursache mußten in erster Linie die Zuschlagstoffe, feiner Dünensand und Granitblöcke mit ganz glatter Oberfläche, verantwortlich gemacht werden. Nur mit scharfkantigen Zuschlägen mit rauher Oberfläche kann ein inniger Zusammenhalt mit dem Bindemittel erwartet werden.

Je dichter der Beton angemacht ist, um so solider ist er, je poröser er ist, umso größer ist die Oberfläche, die er dem angreifenden Agens darbietet. In der Literatur ist in der Tat von Zerstörungserscheinungen berichtet worden, die nur durch zu wenig dichte Mörtelmischung entstanden sein konnten².

Von ebensogroßem Einfluß wie die Zuschlagstoffe ist die Beschaffenheit des Anmachwassers. Darin gelöste Stoffe können den Abbindevorgang und die chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit des Zementes in ganz verschiedener Weise beeinflussen. Im allgemeinen ist ein höherer Gehalt des Anmachwassers an gelösten Bestandteilen, als wie ihn ein normales Brunnenwasser führt, nicht erwünscht. Im abgebundenen Zement ist immer freier Kalk vorhanden, weshalb das System stets alkalisch reagiert. Unter dieser alkalischen Reaktion bilden sich die einzelnen Komponenten. Eine Änderung in der Reaktion wird also den Abbindevorgang ganz empfindlich stören, das Anmachwasser darf deshalb keine Säuren enthalten. Basen sind im allgemeinen unschädlich, doch können sie unter Umständen durch eine allzstarke Beschleunigung des Abbindevorganges nachteilig wirken. Ebenso sind Salze meist nicht schädlich, sofern sie nicht sauer reagieren und nicht in zu hoher Konzentration im Anmachwasser enthalten sind. Nach Abrams³ erleiden Zemente erst durch Wasser mit mehr als 5% NaCl wesentliche Festigkeitseinbuße. Nicht ungünstig wirkt ein mäßiger Gehalt

¹ Zement 1924, 164.

² Gary, Zeitschr. f. angew. Chemie 1919, 32, II, 435; Vicat, Ann. des Ponts et Chaussées, 1891.

³ Structural Materials Research Laboratory, Lewis Inst. Chicago, Bull. No. 12, 1924, zitiert nach Kleinlogel, Einflüsse auf Beton.

an Calciumchlorid, solches wird oft absichtlich zur Regulierung der Abbindezeit zugesetzt, ein kleiner Zusatz davon wirkt verzögernd, ein größerer beschleunigend und innerhalb gewisser Grenzen auch festigkeitserhöhend. Seine Wirkung beruht vermutlich auf der intermediären Bildung eines Calciumoxychlorids¹. Hervorzuheben ist noch sein günstiger Einfluß auf die Raumbeständigkeit des Zementes. Durch eine Calciumchloridlösung wird nicht nur das Kalktreiben verhindert², sondern auch das Schwinden des Zementes³.

Auch ein mit geeigneten Zuschlagstoffen und reinem Wasser angemachter Mörtel kann durch gewisse chemische Einflüsse zerstört werden. Am gefährlichsten für den erhärteten Zement ist natürlich der Einfluß von Säuren, welche immer mit demselben reagieren. Starke Säuren, die durch rasche und vollständige Zersetzung des Bindemittels zerstörend auf den Betonein wirken, kommen in der Natur normalerweise nicht vor. Unter den schwachen Säuren sind es Kohlensäuren und Humussäuren, die schon häufig zu Zerstörungen von Baugesegenständen geführt haben.

Bei der Hydratation von Portlandzement entsteht u. a. freies Calciumhydrat⁴, auf dieses wirkt die Kohlensäure zuerst unter Carbonatbildung ein. Es bildet sich also um den Zementkörper herum eine dichte Schicht von CaCO_3 ⁵, die den Mörtel vorläufig vor der weiteren Einwirkung von Kohlensäure schützt. Ist aber ein Überschuß an freier Kohlensäure vorhanden, so bildet sich das lösliche Calciumbicarbonat, als welches ein bedeutender Teil des Kalkes aus dem Zement weggeführt werden kann.

Nach den Arbeiten von Tillmans und Heublein⁶ ist es jedoch nur ein Teil der in einem Wasser enthaltenen freien Kohlensäure, die kalklösend, d. h. zerstörend auf den Beton einwirkt. Um Erdalkalibicarbonat in Wasser in Lösung zu halten

¹ Candot, Tonindustrie-Zeitung 1892, 890.

² O. Schmidt, Der Portlandzement, S. 156, Stuttgart (1906).

³ Guttman, Zement 1920, 310, 429.

⁴ Passow, Zement 1923, 87ff.; Klein und Phillips, Bur. Standards, Techn. Paper 43, 1914; Klein, Trans. Faraday Soc. 14, 22 (1919).

⁵ Goslich, Zement 1923, 262.

⁶ Gesundheits-Ingenieur 35, 669.

und vor der Zersetzung zu bewahren ist immer eine gewisse Menge freier Kohlensäure nötig und nur Wässer, die mehr CO_2 enthalten, als zur Inlösunghaltung der Bicarbonate nötig ist, wirken zerstörend auf kohlensauren Kalk und somit auch auf Beton ein. Kommt der Beton nur mit wenig Kohlensäure in Berührung, so vermag diese, wie bereits erwähnt, nur das freie Kalkhydrat in das unlösliche Carbonat überzuführen. Schlimmer ist es, wenn aggressive Kohlensäure enthaltendes Wasser an Beton vorbeifließt, wenn der Andrang der Kohlensäure ein sich stetig erneuernder ist. Unter solch ungünstigen Umständen kann selbst ein guter Beton einer allmählichen Zersetzung verfallen.

In der Literatur sind zahlreiche Zerstörungserscheinungen von Beton durch Kohlensäure beschrieben¹:

H. Geßner² berichtet über die Zerstörung der Fundamentpfeiler eines Gebäudes, deren unterster aus Beton bestehender Teil während 30 Jahren im Grundwasser stand und nach dieser Zeit in der Zone der Grundwasserschwankungen vollständig zerstört worden war. Die von ihm ausgeführte Betonanalyse gab einwandfreien Aufschluß über die Ursache dieser Erscheinung. Während die Betonpfeiler aus Zonen, die noch gut erhalten waren, einen Kalkgehalt von 39,37 und einen CO_2 -Gehalt von 24,64% (auf die lufttrockene Probe bezogen) aufwiesen, stiegen die betreffenden Prozentzahlen bei den zerstörten Stücken auf 46,60 und 35,30, bei 10,12% in HCl Unlöslichem. Das noch vorgefundene Zerstörungsprodukt bestand also zu mehr als 80% aus Calciumcarbonat, was ohne Zweifel nur durch das stark kohlensäurehaltige Grundwasser bewirkt worden sein konnte. Es war also nicht nur das freie Kalkhydrat mit Kohlensäure abgesättigt worden, sondern es war auch ein großer Teil des Calciumsilikates zersetzt und in Carbonat übergeführt worden.

Zwei andere Fälle von Zementzerstörungen durch Kohlensäure erwähnt in einer neueren Arbeit Nehring³. Hier war die Zer-

¹ U. a. in Kleinlogel, Einflüsse auf Beton, Berlin 1925.

² Resultate der chemischen Untersuchungen über die Ursachen der Zerstörungserscheinungen durch chemische Einflüsse der Grundwässer und Böden. Autographierter Bericht, Zürich 1925.

³ Zeitschr. f. angew. Chemie 1926, 883 (Nr. 29).

setzung sogar noch weiter fortgeschritten, indem ein großer Teil des Ca-Gehaltes bereits durch das angreifende Agens aus dem Zement fortgeführt worden war. Es handelt sich in beiden Fällen um Zerstörungen von Zementdrainröhren in Mineralböden. Im ersten ist es ein Sammlerdrain, der 14 Jahre lang in einem kalkreichen, sandigen Lehmboden gelegen hatte und nach dieser Zeit teilweise zerstört worden war. Die Röhren waren stellenweise gänzlich durchfressen und wiesen Löcher auf. An einzelnen Orten war der Zement vollkommen aufgelöst worden und nur die Zuschlagstoffe übrig geblieben. Die vergleichenden Analysen von unangegriffenen und von zerstörten Betonstücken gab auch hier die Erklärung für die Zerstörungsursache, sie zeigten in den angegriffenen Röhren eine ziemlich starke Abnahme des Gehaltes an CaO und CO₂, während die übrigen Bestandteile alle eine prozentuale Erhöhung erfahren hatten. Es war also der Kalk, der angegriffen und herausgelöst worden war. Die Bodenanalyse ergab nichts, das eine solche Erscheinung rechtfertigen konnte, wohl aber die Analyse des Grundwassers. Dieses wies einen Gehalt von 36 mg freier CO₂ und von 66 mg Bicarbonat-Kohlensäure im Liter auf, was nach Tillmanns und Heublein (loc. cit.) einer Menge von 30 mg aggressiver Kohlensäure entspricht. Diese konnte wohl für die Zerstörungen verantwortlich gemacht werden, sie hatte erst den größten Teil der Ca-Verbindungen in Carbonat übergeführt und dann dasselbe unter Bildung von Bicarbonat in Lösung gebracht. Eine weitere Stütze für diese Erklärung besteht darin, daß es Nehring gelang, durch Ausschütteln des angegriffenen Zements mit Wasser eine gewisse Menge Bicarbonat nachzuweisen.

Fast genau die gleichen Verhältnisse liegen im zweiten von Nehring erwähnten Falle vor. Auch hier war als Zerstörungsursache das Grundwasser zu bezeichnen, das einen Gehalt von 33 mg freier Kohlensäure im Liter aufwies.

Nach Herrmann¹ bildet sich beim Abbinden des Zementes zirka 40% freies Calciumhydroxyd, aus diesem kann durch Carbonatisierung nur 57,3% Calciumcarbonat entstehen. Wenn nun Geßner und auch andere Forscher in zerstörten Mörtelstücken

¹ Zentralblatt der Bauverwaltung 1923, S. 1.

mehr als 80% CaCO_3 gefunden haben, so weist das darauf hin, daß sich die Einwirkung der Kohlensäure nicht auf den freien Kalk beschränkt, sondern, daß diese weiter geht unter Zersetzung der Calciumaluminat- und -silikate. Nehring hat auch diese Verhältnisse näher untersucht und kommt auf Grund von Versuchen zu dem Schlusse, daß nach Carbonatisierung des freien Calciumhydroxyds erst die Aluminat- und dann die Silikate zersetzt werden, wobei die ausgeschiedene Kieselsäure in den unlöslichen Zustand übergeht. Auf diese Weise kann der Gehalt an CaCO_3 eine solche Höhe erreichen und die zerstörende Wirkung der Kohlensäure eine so intensive sein, wie dies aus den erwähnten Beispielen, die sich noch vermehren ließen, hervorgeht.

Nebst den Zerstörungserscheinungen durch kohlensäurehaltige Wässer sind für die vorliegende Arbeit auch die bisherigen Beobachtungen über den Einfluß von reinen Wässern von Bedeutung, d. h. von Wässern, deren Gehalt an gelösten Bestandteilen ein sehr kleiner ist. Zuzufolge ihres hohen Lösungsvermögens sind auch sie imstande zerstörend auf Zementbauten einzuwirken. Sie machen sich vor allem durch Auslaugung des freien Kalkes bemerkbar, was bei der leichten Löslichkeit des letzteren [1,72 g Ca(OH)_2 in 1 Liter] leicht begreiflich ist. Unter besonders ungünstigen Verhältnissen, große, sich stetig erneuernde, also fließende Wassermengen, kann ihr Einfluß aber noch weiter gehen und unter Kieselsäureabscheidung zu einer Zersetzung der Calciumsilikate und -aluminat- führen¹.

Das Auslaugungsvermögen von Wasser gegenüber Zement wird durch einen hohen Gehalt an Calcium- und Magnesiumbicarbonaten ganz bedeutend herabgesetzt. Kommen diese doppelkohlensäuren Salze mit dem Kalkhydrat des Zementes zusammen, so verwandeln sie dieses unter Abgabe eines Teiles ihrer Kohlensäure in das schwerlösliche Calciumcarbonat. Sie gehen dabei selber in diese Verbindung über und wirken besonders dadurch günstig, daß sich auf diese Weise eine Schutzschicht bildet, die den Zement vor der weiteren Auslaugung bewahrt.

Da reine Wässer in der Natur selten auftreten, so sind durch solche verursachte Betonzerstörungen nicht so häufig: In der

¹ Vgl. Hundeshagen in Kleinogel, Einflüsse auf Beton.

Generalversammlung des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten im Jahre 1897¹ berichtet Fresenius darüber, daß an Wasserbehältern in Aschern der Portlandzementverputz durch sehr reines Wasser innerhalb kurzer Zeit in eine schleimige kalkarme Masse verwandelt worden sei. Auf die gleiche Ursache waren Zerstörungserscheinungen im Bernauer Moor zurückzuführen, über die Rodt² berichtet.

Die nachstehenden Versuche werden zur Klärung der Verhältnisse beitragen können, die bei Zementstörungen sowohl durch reine Wässer als durch kohlen säurehaltige auftreten.

¹ Zitiert nach Kleinlogel.

² Der Ausschuß für Eisenbeton, Heft 49: Versuche über das Verhalten von Mörtel und Beton im Moor, Berlin 1922.

Experimenteller Teil.

Um den Verlauf der Veränderungen möglichst genau kennen zu lernen, denen erhärteter Zement sowohl unter der Einwirkung von reinem Wasser, als auch von kohlenensäurehaltigem ausgesetzt ist, wurden die im nachfolgenden beschriebenen Versuche ausgeführt. Den Verhältnissen der Praxis würde es am besten entsprochen haben, wenn man erhärtete Probekörper in den beiden Medien gelagert und von Zeit zu Zeit sowohl Lösung als Zement analysiert hätte. Gleichzeitige Verfolgung der Änderungen in den physikalischen Eigenschaften der Probekörper würde das Bild vervollständigt haben. Versuche dieser Art sind schon mehrfach von Materialprüfungsanstalten durchgeführt worden¹, sie konnten aber für die vorliegende Arbeit nicht angewandt werden, da analytisch verfolgbare Veränderungen bei einem solchen Verfahren erst nach längeren Zeiträumen zutage treten. Überdies hätte eine solche Versuchsanordnung noch den Nachteil gehabt, daß sich die Veränderungen der Probekörper nicht gleichmäßig über dieselben erstreckt hätten, da ja hauptsächlich die Oberfläche derselben angegriffen worden wäre. Die Probenahme für die chemische Analyse wäre also auch mit Schwierigkeiten verbunden gewesen. Wenn ich aber erhärteten Zement mahlte und das erhaltene Pulver in kohlenensäurehaltigem Wasser aufschwemmte, so mußten sich die zu erwartenden Reaktionen in einem viel kürzeren Zeitraume abspielen. Die Art der sich bei den einzelnen Körnchen abspielenden Vorgänge mußte hierbei dieselbe sein, wie wenn die betreffenden Medien mit der Oberfläche von größeren Zementkörpern reagieren würden.

¹ Vgl. Mayard, Tonindustrie-Zeitung, 1909, 1463.

Es sind in letzter Zeit eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, deren Verfasser sich einer solchen oder ähnlichen Technik bedienen:

Rodt¹ ließ Portlandzementmörtel ein Vierteljahr erhärten, pulverisierte ihn und siebte ihn durch ein 6000-Maschensieb. Dann schüttelte er die Menge erhärtetes Zementpulver, die 1 g ursprünglichem Zement entsprach, mit 250 ccm destilliertem Wasser in einer Flasche 3 Stunden lang, entnahm dann nach 24 stündigem Absitzenlassen 200 ccm Flüssigkeit, die er durch frisches destilliertes Wasser ersetzte. Das wurde mehrmals wiederholt. Die entnommenen Flüssigkeiten wurden dann analysiert, wobei es sich zeigte, daß in erster Linie Kalk in Lösung ging. Die Abspaltung desselben war nach der ersten Behandlung besonders stark, nach der vierten nur noch unbedeutend und nach der siebenten trat wieder eine Zunahme ein. In den Lösungen wurde außer Kalk auch Kieselsäure gefunden. Rodt untersuchte ferner die Wirkung von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser und fand, daß dasselbe eine stark zersetzende Wirkung ausübe, während z. B. die Bicarbonatkohlensäure und die geringe Menge freier Kohlensäure eines natürlichen Wassers in der Weise anders wirkten, als sie den hydrolytisch abgespaltenen Kalk als Calciumcarbonat fällten und so bewirkten, daß fast kein freier Kalk in Lösung ging.

Durch Behandlung von Portlandzement mit großen Wassermengen fanden Cabolet und Strebel², daß derselbe mit Leichtigkeit die Hälfte seines gesamten Kalkgehaltes an Wasser abgibt.

Hägermann³ prüfte das Verhalten von Portlandzement in reinem Wasser, um, wie bereits an anderer Stelle erwähnt, daraus Schlüsse über die Abbindeverhältnisse zu erhalten. Für seine Versuche verwendete auch er meist erhärteten und wieder pulverisierten Portlandzement und benutzte folgende Methode: In einen geschlossenen Kolben, der zum Durchleiten von kohlenstofffreier Luft eingerichtet ist, bringt er das Zementpulver mit dem Wasser zusammen. Durch ein Rührwerk mit hoher Um-

¹ Zement, 1907, 377 ff.

² Protokoll des Vereins deutscher Portland-Zement-Fabrikanten 1908, 69.

³ Zement 1922, 377 ff.

Schaufelberger.

drehungszahl wird ein Zusammenkleben der Zementteilchen verhindert und gleichzeitig eine innige Durchmischung erreicht. Nach einer gewissen Zeit wird das Rührwerk abgestellt, die Lösung abgehebert und unter Luftabschluß durch eine besondere Filtriervorrichtung filtriert. Die erhaltenen Lösungen werden dann auf ihren Kalkgehalt hin analysiert. In einer Versuchsreihe untersuchte Hägermann so den Einfluß der Korngröße des Zementpulvers und fand, was zu erwarten war, daß mit zunehmender Feinheit mehr Kalk in Lösung geht und bestimmte dann die von den verschiedenen Korngrößen und Substanzmengen in einzelnen Zeitabschnitten in Lösung gehenden Mengen CaO. Durch Einwirkung eines bestimmten Quantum destillierten Wassers auf eine bestimmte Menge Zement während verschiedenen Zeitabschnitten erhielt er Löslichkeitskurven, die in der ersten Viertelstunde steil ansteigen, dann während einer Stunde parallel zur Zeitachse laufen, um wieder emporzusteigen und sich dann immer mehr der Richtung der Zeitachse zu nähern. Nach einer 24stündigen Behandlung soll nach Hägermann keine Kalkaufnahme der Lösung mehr erfolgen, es sei ein „Ruhezustand“ eingetreten. Hägermann deutet die erhaltenen Kurven wie folgt: In der ersten Viertelstunde gehen Kalkhydratkristalle in Lösung und freigelegte Klinkerteilchen werden zersetzt. Es gehen hierbei neben Kalk noch Tonerde und Kieselsäure kolloidal in Lösung. Zufolge der großen Rührgeschwindigkeit und der entgegengesetzten elektrostatischen Ladungen koagulieren die Tonerde und Kieselsäure rasch und adsorbieren Kalk aus der Lösung. Infolgedessen verschwindet eine Zeit lang ebensoviel Kalk aus derselben als solcher aus dem Zement in Lösung geht, bis das Adsorptionsmittel gesättigt ist und die Lösungsgeschwindigkeit wieder überwiegt. Zuletzt wird dann die Einwirkung des Wassers behindert, indem die Klinkerkörner durch das Kieselsäuregel umhüllt werden und auf diese Weise ein Stillstand in der Reaktion eintritt. Bei der Behandlung von erhärtetem Portlandzement mit immer neuen Mengen destillierten Wassers nimmt die Kalkmenge, die in Lösung geht, immer mehr ab. Nach der fünften Behandlung tritt dabei meist ein Sprung in der Kurve ein, welche Erscheinung Hägermann dahin deutet, daß in diesem Moment sämtlicher Klinker zersetzt

ist und nur noch die Gele (Kieselsäure- und Tonerdegel) Kalk adsorbiert enthalten. Von diesem Augenblick an existiert ein konstantes Konzentrationsverhältnis zwischen dem Kalkgehalt des Gels und demjenigen der Lösung. Diese Auffassung Hägermanns scheint durch die Berechnung des Teilungskoeffizienten nach der Formel von Freundlich bestätigt zu werden. Etwas unklar sind die Untersuchungen des Forschers über das Verhalten von Portlandzement in destilliertem Wasser bei Zutritt von Kohlensäure, sowie seine Versuche über die Löslichkeit der Kieselsäure.

In ihrer Methodik ähnlich meinen nachfolgenden Versuchen sind die Arbeiten von Benson, Herrik und Matsumoto¹. Sie untersuchten die Löslichkeit von unabgebundenem und von erhärtetem und wieder gemahlenem Portlandzement in destilliertem und in kohlen säurehaltigem Wasser, sowie in verdünnten Lösungen von organischen Substanzen (5%ige Zuckerlösung, Fichtennadel- und Fichtenrindenlösungen). Auch hier wurden die Zementpulver in den verschiedenen Lösungsmitteln geschüttelt und die Löslichkeitsverhältnisse studiert durch Variation der Dauer des Schüttelns und durch Veränderung des Verhältnisses von Zement zu Lösungsmittel. Die Bestimmung der gelösten Substanz geschah durch Eindampfen der filtrierte n Lösungen zur Trockene und durch anschließende Analyse. Gestützt auf die Arbeiten von Rankin² und von Klein und Phillips³ nehmen die Forscher an, daß im unabgebundenen Portlandzement 35% Tricalciumsilikat und 46,5% Dicalciumsilicat vorhanden seien. Diese Annahme scheint nun durch ihre Versuche bestätigt zu werden, indem sie aus der Menge des in Lösung gegangenen Kalkes finden, daß sich bei der Hydrolyse zuerst das Tricalciumsilikat zersetzt unter Kalkabgabe an das Wasser, daß beim Fortschreiten der Hydrolyse aber auch die übrigen Kalkverbindungen zersetzt werden. Zwischen der Löslichkeit von unabgebundenem und von erhärtetem Zement finden die Forscher keinen wesentlichen Unterschied. Wie Hägermann, so haben auch Benson und Genossen bei ihren Versuchen nur relativ kurze Zeit geschüttelt,

¹ Ind. and Eng. Chem. 1924, 1063.

² Trans. Faraday Soc. 14, 22 (1919).

³ Bur. Standards, Techn. Paper 43 (1914).

eine längere Dauer als 24 Stunden schien ihnen für ihre Versuche von geringem Wert zu sein.

Dasselbe kann über die Arbeit von Schumann¹ gesagt werden, die von den erwähnten nur darin abweicht, daß Schumann von vorneherein annimmt, daß beim Schütteln von Zement mit destilliertem Wasser nur Kalk in Lösung gehe und die Analyse der erhaltenen Lösungen daher so vornimmt, daß er einen aliquoten Teil derselben einfach mit $n/10$ HCl titriert.

Vor kurzem ist am hiesigen Laboratorium eine Arbeit von Schönenberger² erschienen, der ebenfalls die Löslichkeitsverhältnisse von unabgebundenem Portlandzement in kohlenstoffsaurem destilliertem und in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser untersuchte. Die Versuche Schönenbergers unterscheiden sich von denjenigen von Hägermann, Benson, Schumann und Genossen vor allem dadurch, daß er den Zement längere Zeit schüttelte als jene, die Hydrolyse also weiter verfolgte und durch den exakten Vergleich des Einflusses von kohlenstoffsaurem Wasser mit solchem, das an Kohlensäure gesättigt ist. Er fand, daß ersteres Kalk in bedeutenden Mengen aus dem Zement herauszulösen vermag, was besonders dann der Fall ist, wenn die Lösung von Zeit zu Zeit durch frisches Wasser ersetzt wird. Die Löslichkeit der übrigen Bestandteile, MgO, Sesquioxyde und Kieselsäure ist gering. Die Versuche mit kohlenstoffsaurem Wasser ergaben, daß die Kohlensäure die Löslichkeit sämtlicher Bestandteile begünstigt. Vor allem werden größere Mengen MgO und Kieselsäure herausgelöst. Während der Behandlung mit Kohlensäure erfolgt die vollständige Karbonatisierung der Calciumsilikate.

Es war nun interessant, dieselben Versuche in derselben Anordnung mit dem gleichen, aber erhärteten Zement auszuführen, um zu sehen, ob ein prinzipieller Unterschied im Verhalten von unabgebundenem und abgebundenem Zement gegenüber Wasser und Kohlensäure zutage trete.

¹ Zement 1926, 239.

² F. Schönenberger, Dissertation E. T. H. Zürich, 1927.

Versuche.

Wie bereits erwähnt, wurden die Untersuchungen über das Verhalten von Zement gegenüber kohlenstoffreiem und mit solcher gesättigtem Wasser an dem gleichen, aber erhärteten Zement vorgenommen, wie ihn Schönenberger für seine Versuche benutzt hatte. Es war hochwertiger Portlandzement, Marke „Holderbank Spezial“ aus der Aargauischen Portlandzementfabrik Holderbank-Wildegg, welcher folgende physikalische Eigenschaften aufwies (untersucht nach den schweizerischen Normen für hydraulische Bindemittel):

Erhärtungsbeginn	2 Stunden, 45 Minuten.
Temperaturerhöhung	4° C.
(Temperatur der Luft	14° C.)
Wasserzusatz zum Bindemittel	25,25 %.
Feinheit (4900 Maschen)	1,5 %.

Zugfestigkeit:

Nach 7 Tagen	40,5 kg/cm ² .
Nach 28 Tagen	47,2 kg/cm ² .

Druckfestigkeit:

Nach 7 Tagen	660 kg/cm ² .
Nach 28 Tagen	790 kg/cm ² .

Die chemische Analyse des Zementes wurde nach Gary¹ durchgeführt und ergab:

Glühverlust	0,98 %.
Kieselsäure (SiO ₂)	21,55 %.
Unaufgeschlossener Rückstand	0,84 %.
Sesquioxyde	8,81 %.
(Eisenoxyd, Fe ₂ O ₃)	3,48 %.
Kalk (CaO)	64,17 %.
Magnesia (MgO)	2,02 %.
Schwefelsäure (SO ₃)	2,12 %.
Rest (nicht bestimmt)	0,35 %.
	100 %.

Ein Teil von diesem Zement wurde mit Leitungswasser (25,25%, auf Zement bezogen) angemacht und während einem Monat er-

¹ Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. II, 860 ff. (1922).

härten gelassen. Der abgebundene Zement wurde dann in der Kugelmühle gemahlen, hernach im Achatmörser fein zerrieben und gebeutel.

Die Analyse des lufttrockenen abgebundenen Zementes ergab:

Glühverlust	17,70 %.
Kieselsäure und Unlösliches	18,08 %.
Kalk (CaO)	52,85 %.
Magnesia (MgO)	1,90 %.
Sesquioxyde	7,37 %.
Schwefelsäure (SO ₃)	1,77 %.
Rest (nicht bestimmt)	0,33 %.
	<hr/>
	100 %.

Mit diesem Zement wurden alle meine Versuche ausgeführt.

1. Versuche mit kohlensäurefreiem Wasser.

Zu meinen Untersuchungen über die Löslichkeit von Portlandzement in reinem Wasser benutzte ich gewöhnliches destilliertes Wasser, das ich noch von der stets darin enthaltenen Kohlensäure befreite, indem ich es nochmals über Bariumhydroxyd destillierte. Die Destillation erfolgte aus einem gewöhnlichen Glaskolben. Um ein Mitreißen von Barytteilchen zu verhüten, schaltete ich zwischen diesen und den Kühler einen mit Glasperlen gefüllten Hempelaufsatz ein. Der Barytzusatz betrug 1 g pro Liter Wasser. Bei Verwendung von Platingefäßen hätte ich wahrscheinlich ein noch etwas reineres Produkt erhalten, doch konnte davon Abstand genommen werden, da ich meine nachstehend beschriebenen Versuche auch wieder in Glasgefäßen vornahm. Dieselben Verunreinigungen (Alkalien des Glases!), die ich bei der Destillation in Platingefäßen vermieden hätte, wären bei meinen Versuchen dann doch wieder entstanden. Nach Vernon¹ ist der durch die Verwendung von Glas-Retorten entstehende Fehler ein sehr kleiner, insbesondere fällt er für den Vergleich der einzelnen Versuchsergebnisse außer Betracht. Wegen des eventuellen Einflusses der Alkalien des Glases wurden sämtliche Versuche in aus demselben Glasfluß hergestellten Flaschen ausgeführt.

¹ Vernon, Dissertation E. T. H. Zürich, 1914.

Einige Vorversuche ergaben, daß auch nach 24stündigem Schütteln von Portlandzement mit Wasser noch kein vollständiger Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Stoffen eingetreten ist, daß vielmehr bei einer noch längeren Behandlung des Zementes mit Wasser noch mehr Kalk aus dem ersteren in Lösung geht.

Zur Untersuchung dieser Verhältnisse führte ich nun folgenden Versuch aus: In eine $\frac{3}{4}$ Liter fassende Flasche brachte ich unter möglichster Vermeidung von CO_2 -Zutritt 500 ccm kohlensäurefreies Wasser und 5 g Zementpulver. Die Flasche wurde sofort gut verschlossen und auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt mit durchschnittlich 130 Bewegungen pro Minute. Intensives Schütteln war vor allem nötig, um ein Zusammenbacken des Zementes am Boden der Flasche zu verhindern. Nach 24 Stunden stellte ich die Maschine ab und ließ die Flasche eine Stunde lang ruhig stehen, um die aufgewirbelten Zementkörner absitzen zu lassen. Die überstehende Flüssigkeit war nach dieser Zeit meist fast ganz klar geworden. Davon wurden dann genau 250 ccm abgehebert und, wenn die Lösung nicht vollständig klar war, noch filtriert und dann analysiert.

Die Analyse wurde nach der oben zitierten Methode von Gary ausgeführt: 100 ccm der Lösung wurden auf dem Wasserbad eingedampft und zum Trockenrückstand 25 ccm Salzsäure (1:1) zugesetzt und mindestens 6 Stunden stehen gelassen. Dann wurde auf zirka 75 ccm verdünnt, auf dem Wasserbad erhitzt und von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert. Nach dem Auswaschen wurde das Filter mit der Kieselsäure im Platintiegel eingeäschert, geglüht und gewogen. Aus dem salzsauern Filtrat von der Kieselsäure-Bestimmung fällte ich nun die Sesquioxyde in der Hitze mit konzentriertem Ammoniak und bestimmte sie in bekannter Weise als Oxyde. Im Filtrat von den Sesquioxyden wurde dann der Kalk als Calciumoxalat gefällt, durch ein gehärtetes Filter filtriert und nach dem Auswaschen mit heißem Wasser in verdünnter warmer Schwefelsäure gelöst und das CaO durch Titration mit $n/10$ Kaliumpermanganat bestimmt. In dem restierenden Filtrat wurde dann noch das Mg als Phosphat gefällt und in gewohnter Art als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Tabelle 1.

Versuch 1:

5 g hydratisierter Portlandzement,
500 ccm kohlensäurefreies Wasser, verschiedene Zeiten geschüttelt.

Temperatur: 13—15° C.

CaO als Oxalat mit n/10 KMnO_4 titriert.

Zeit des Schüt- telns	SiO_2 in 100 ccm Lösung mg	R_2O_3 in 100 ccm Lösung mg	KMnO_4 n/10 ccm	CaO in 100 ccm Lösung g	Spalte 6*	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in 100 ccm Lösung mg	als MgO berech- net mg
24 Stdn.	0,5	0,7	25,2	0,0666	0,1230	1,8	0,6
48 „	0,5	0,9	40,20	0,1063	0,1404	1,9	0,7
3 Tage	0,4	1,0	41,10	0,1112	0,1543	2,0	0,7
4 „	0,5	0,7	46,15	0,1218	0,1613	2,0	0,7
5 „	0,5	0,6	42,15	0,1140	0,1505	2,6	0,9
6 „	0,9	1,0	39,4	0,1041	0,1439	2,4	0,8
7 „	1,0	1,0	39,5	0,1044	0,1439	2,5	0,9
8 „	1,0	0,8	40,0	0,1057	0,1380	2,5	0,9
9 „	0,9	0,7	40,6	0,1073	0,1380	2,6	0,9
10 „	0,9	0,7	40,2	0,1063	0,1346	2,6	0,9
25 „	0,8	1,0	50,0	0,1321	—	2,6	0,9

Faktor KMnO_4 n/10 0,9425.

* Spalte 6 enthält die Menge CaO in Gramm pro 100 ccm, die Schö n-berger bei seinen entsprechenden Versuchen mit unabh endenem Port-landzement erhielt.

Indem ich nun eine Zementprobe von 5 g einen Tag lang schüttelte, eine gleiche andere Probe 2 Tage lang usw., bis 25 Tage lang und die hierbei entstehenden Lösungen analysierte, ermittelte ich den Einfluß der Zeit auf das betreffende System. Die Temperatur, die bei diesen Versuchen herrschte, schwankte zwischen 13 und 15° C. In Tabellen 1 und 2 habe ich die Re-sultate von zwei solchen Versuchsreihen zusammengestellt. Wie

Tabelle 2.

Versuch 2 (Wiederholung von Versuch 1).

5 g hydratisierter Portlandzement.

500 ccm Kohlensäurefreies Wasser, verschiedene Zeiten geschüttelt.

Temperatur 13—15° C.

Tabelle enthält die herausgelösten Oxyde in 100 ccm Lösung.

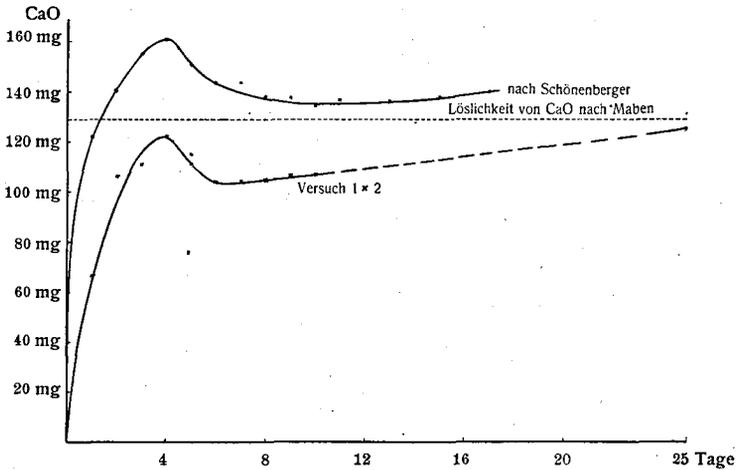
Zeit des Schüt- telns	SiO ₂ in 100 ccm Lösung mg	R ₂ O ₃ in 100 ccm Lösung mg	KMnO ₄ n/10 ccm	CaO in 100 ccm Lösung g	Spalte 6*	Mg ₂ P ₂ O ₇ in 100 ccm Lösung mg	als MgO berech- net mg
24 Std.	0,4	0,9	24,3	0,0642	0,1230	1,9	0,7
48 "	0,4	0,9	40,25	0,1064	0,1404	1,9	0,7
3 Tage	0,4	1,0	41,10	0,1112	0,1543	2,0	0,7
4 "	0,4	0,6	45,50	0,1202	0,1613	2,0	0,7
5 "	0,6	0,6	41,10	0,1112	0,1505	3,0	1,1
6 "	0,9	1,0	39,40	0,1041	0,1439	1,9	0,7
25 "	0,5	0,8	47,60	0,1258	—	2,4	0,8

Faktor von KMnO₄ n/10: 0,9425.

* Spalte 6 aus Schönenberger (loc. cit.); 5 g Zement enthalten: 0,9040 g SiO₂; 0,3685 g R₂O₃; 0,095 g MgO; 2,6425 g CaO.

daraus ersichtlich, ist in der Hauptsache Kalk in Lösung gegangen, während die Menge der anderen gelösten Bestandteile, Kieselsäure, Sexquioxyde und Magnesia nur gering ist. Die qualitative Prüfung auf Sulfationen fiel negativ aus. Vergleichshalber habe ich die von Schönenberger bei den entsprechenden Versuchen mit unabgebundenem Portlandzement erhaltenen Werte beigefügt. In Kurve 1 habe ich die Werte für CaO aus Versuch 1 als Konzentrations-Zeit-Kurve aufgetragen. Wie daraus ersichtlich, steigt der Kalkgehalt der Lösungen am Anfang rasch an, die Kurve erreicht am 4. Tag ein erstes Maximum. Sie sinkt dann wieder etwas, um nach einiger Zeit von Neuem, aber langsamer anzusteigen. Nach 25 Tagen enthielten 100 ccm der Zement-

lösung 0,1321 g CaO, 0,0008 g SiO₂, 0,0010 g Sesquioxyde und 0,0009 g Magnesia. In dieser Zeit wurden also genau 25% des vorhandenen Kalkes durch das CO₂-freie Wasser aufgelöst, und es resultierte eine an Kalk gesättigte Lösung. Der Charakter der von mir durch Schütteln von abgebundenem Portlandzement mit reinem Wasser ermittelten Löslichkeitskurve stimmt, wie aus Kurvenbild 1 hervorgeht, mit derjenigen überein, die Schönenberger bei seinen entsprechenden Versuchen mit nichthydratisiertem Zement erhalten hat. Eine Überschreitung der Löslichkeitsgrenze



Kurvenbild 1.

fand bei meinen Versuchen aber nicht statt. Die Erklärung für diese Differenz liegt vielleicht darin, daß das Wasser mit dem unabgebundenen Zement naturgemäß viel stärker reagiert als mit dem hydratisierten, zudem sind bei letzterem die freien Kalkkristalle und die Körner von Calciumsilikat meist von einer dichten Hülle des kieselsäurereichen Gels umgeben und somit vor der lösenden Einwirkung des Wassers stärker geschützt.

Was die Abnahme des Kalkgehaltes der Lösungen nach dem 4. Tag anbetrifft, so kann man dieselbe vielleicht folgendermaßen erklären: Der in Lösung gegangene Kalk ist bei der Hydratation des Dicalciumsilikates entstanden und wird allmählich wieder von

dem Gel des Zementes adsorbiert. Die Lösungsgeschwindigkeit des Kalkes ist in den ersten Tagen am größten und nimmt dann aber bald wieder ab, so daß nach dem 4. Tage die Menge des pro Zeiteinheit adsorbierten Kalkes größer ist als die Menge des in Lösung gehenden Kalkes. Mit der zunehmenden Sättigung des Geles an Kalk nimmt die Adsorptionsgeschwindigkeit dann aber wieder ab, so daß der Vorgang der Lösung nun wieder überwiegt. Da diese Erscheinung sowohl in den Versuchen Schönenbergers, als auch in meinen beiden Versuchsreihen zutage tritt, so können wohl kaum Analysefehler dafür verantwortlich gemacht werden.

Die beschriebenen Versuche bieten nur ein unvollständiges Bild von dem Mechanismus der Einwirkung von großen Wassermengen auf Portlandzement, insbesondere auch deshalb, weil am Schlusse der Versuchsreihen an Kalk gesättigte Lösungen resultierten. Sie wurden in erster Linie ausgeführt, um einen Vergleich mit den entsprechenden Versuchen Schönenbergers mit unabgebundenem Zement anstellen zu können. Bedeutend wichtiger für die Lösung des vorliegenden Problems sind die nachfolgenden Versuche mit steigenden Mengen des Lösungsmittels. Sie wurden folgendermaßen ausgeführt:

In 500 ccm kohlensäurefreies Wasser wurden 5 g abgebundener und wieder pulverisierter Portlandzement eingetragen und wie vorhin sofort auf der Maschine kräftig geschüttelt. Nach 24 Stunden wurde dann unterbrochen und die Flaschen eine Stunde lang ruhig stehen gelassen, damit sich die suspendierten Teilchen nach Möglichkeit absetzen konnten. Ein Zusammenbacken des Zementes am Boden der Flaschen fand hierbei nicht statt. Hernach wurden genau 250 ccm der Lösung abgehebert und, falls trübe, rasch filtriert. Die der Flasche entnommene Lösung wurde durch 250 ccm frischen, über Baryt destillierten Wassers ersetzt, die Flasche wieder gut verschlossen und sofort wieder von neuem mit Schütteln begonnen. Nach 24 Stunden wurde dann wieder unterbrochen und 250 ccm der Lösung entnommen usw. Das wurde an zwei Parallelversuchen, die ich miteinander auf der gleichen Maschine schütteln ließ, während 25 Tagen durchgeführt, Aus den Versuchen 1 und 2 war, wie

Tabelle 3.

5 g Portlandzement,
500 ccm kohlensäurefreies Wasser, Temperatur 16—18° C.
Nach je 24 Stunden 250 ccm Lösung entnommen und durch
Wasser ersetzt.

Kalkgehalt der Lösungen:

Geschüttelt Tage	I.		II.	
	HCl n/10 für 100 ccm Lösung ccm	CaO in 100 ccm Lösung g	HCl n/10 für 100 ccm Lösung ccm	CaO in 100 ccm Lösung g
1	17,5	0,10340	17,8	0,10516
2	12,7	0,07057	13,3	0,0785
3	9,9	0,0585	10,5	0,0621
4	7,7	0,0455	8,1	0,0478
5	6,0	0,0355	6,4	0,0378
6	5,2	0,0307	4,95	0,0292
7	4,25	0,0251	4,35	0,0257
8	3,7	0,0218	3,8	0,0224
9	3,4	0,0200	3,45	0,0204
10	2,95	0,01743	3,0	0,0177
11	2,6	0,0154	2,7	0,0160
12	2,35	0,01388	2,55	0,0150
13	2,13	0,0126	2,4	0,0142
14	2,1	0,0124	2,3	0,0136
15	1,9	0,0112	2,05	0,0121
16	1,8	0,0106	2,0	0,0118
17	1,75	0,0103	1,90	0,0112
18	1,6	0,0094	1,8	0,0106
19	1,6	0,0094	1,7	0,0100
20	1,5	0,0089	1,58	0,0093
21	1,3	0,0076	1,53	0,0090
22	1,3	0,0076	1,45	0,0085
23	1,3	0,0076	1,33	0,0079
24	1,3	0,0076	1,33	0,0079
25	1,2	0,0071	1,33	0,0079

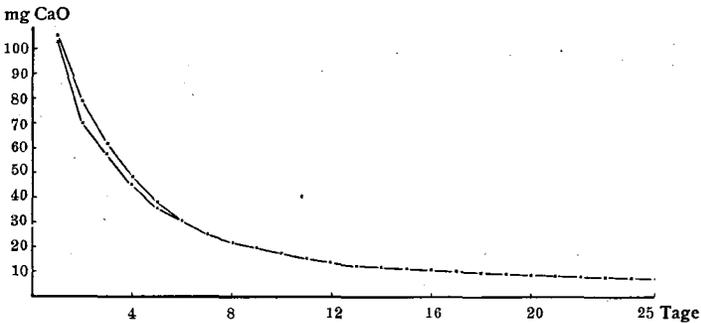
im ganzen 0,58008 g CaO

0,61176 g CaO

CaO herausgelöst: 1,4502 g = 54,89%, 1,5294 g = 57,87%.

Titer der n/10 HCl: 1,0538.

bereits erwähnt, hervorgegangen, daß außer Kalk nur minimale Mengen von Kieselsäure, Sesquioxiden und Magnesia durch reines Wasser aus dem Zement herausgelöst werden. Die Untersuchung der entnommenen Proben konnte also auf eine Bestimmung des Ca(OH)_2 -Gehaltes beschränkt werden. Durch einige vergleichende Analysen fand ich, daß der Kalkgehalt der Lösung mit hinreichender Genauigkeit durch Titration derselben mit $n/5$ Salzsäure bestimmt werden konnte. Die auf diese Weise gefundenen Werte für die zwei Versuchsreihen sind in Tabelle 3 zusammengestellt, Kurvenbild 2 enthält die Zeit/Konzentrations-Diagramme derselben.



Kurvenbild 2.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, sind bei fortwährender Erneuerung des Wassers bis zu $57,8\%$ des anfänglich im Zement enthaltenen Kalkes herausgelöst worden.

Die ungelöste Restsubstanz wurde im kohlensäurefreien Luftstrom bei $110-135^\circ \text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in gewohnter Weise analysiert. Sie enthielt:

Kieselsäure SiO_2	$30,91\%$	$30,90\%$.
Sesquioxyde R_2O_3	$13,17\%$	$13,00\%$.
Kalk CaO	$40,39\%$	$40,40\%$.
Magnesia MgO	$1,40\%$	$1,44\%$.

Vergleicht man diese Resultate mit denjenigen, die Schöenberg mit dem abgebundenen Zement erhalten hat, so findet man nur den Unterschied, daß die herausgelöste Kalkmenge bei ihm nach dem 14. Tag einen konstanten Wert angenommen hat,

der bis zum 25. Tag auf der Höhe von 13 mg pro Tag geblieben ist. Infolgedessen ist die Gesamtmenge herausgelösten Kalkes bei ihm größer, sie beträgt 1,5795 und 1,6968 g bzw. 49,23 und 52,88% des vorhandenen Kalkes. Zwischen dem Verhalten des unangebundenes und dem des erhärteten Zementes ist also — in Bestätigung der Arbeiten Bensons (loc. cit.) — kein wesentlicher Unterschied in Erscheinung getreten.

Aus den Analysenresultaten scheint hervorzugehen, daß bei meinen letzten Versuchen fast nur Monocalciumsilikat und Calciumaluminat zurückgeblieben sind.

Nach Klein und Phillips (loc. cit.) entsteht bei der Hydratation von Dicalciumsilikat freier Kalk laut der folgenden Gleichung:



Bei Annahme der von Dyckerhoff aufgestellten Theorie über die Konstitution des Portlandzementklinkers kann man nun für den Kalkgehalt meines Zementes folgende Bilanz ziehen: Es sind vorhanden 18,08% Kieselsäure. Diese haben als Dicalciumsilikat 33,58% CaO gebunden. Die 7,37% Sesquioxyde, die in der Hauptsache als Aluminiumoxyd vorhanden sind, binden als Tricalciumaluminat 12,11% CaO. Von den insgesamt 52,85% CaO meines Zementes sind also 45,69% an diese Oxyde gebunden, es resultieren 7,16% freier Kalk. Dieser wird bei der Behandlung mit Wasser in erster Linie in Lösung gegangen sein, ebenso die Menge CaO, die bei der Hydratation des Dicalciumsilikates laut obiger Gleichung frei geworden ist. Das ergibt zusammen 23,95% Kalk in leichtlöslicher Form. Auf die Verhältnisse meiner Versuche übertragen hätte ich demnach 1,1975 g CaO aus dem betreffenden Zement herauslösen können. Das Mehr von 0,35 g, das ich in Wirklichkeit erhielt, kann durch teilweise Zersetzung des Monocalciumsilikates oder des Tricalciumaluminates hervorgerufen worden sein.

Es ist aber auch möglich, daß nicht alles Al_2O_3 in Form von Tricalciumaluminat im Zement vorhanden ist, denn sowohl das 5:3-Calciumaluminat, als auch das Monocalciumaluminat haben hydraulische Eigenschaften¹ und können auch im Zement vor-

¹ Dyckerhoff, Zement 13, 339 (1924); Endell, Zement 8, 319 (1919).

kommen. Rechnet man nun mit dem extremen Fall, daß alles Aluminiumoxyd als Monocalciumaluminat im Zement vorhanden sei, so ergibt sich nach der gleichen Rechnung eine Menge von 15,25% freiem Kalk, zuzüglich 16,79% CaO aus der Hydratation des Dicalciumaluminates, ergibt 32,02% Kalk in löslicher Form. Dies würde auf meine Versuche übertragen 1,601 g Kalk in Lösung geben, was den von mir gefundenen Werten noch näher käme.

2. Versuche mit kohlenensäurehaltigem Wasser.

Um ein möglichst klares Bild von der Einwirkung der Kohlensäure in wässriger Lösung auf abgebundenen Portlandzement zu erhalten, wurden die nachstehenden Versuche unter möglichst den gleichen Bedingungen ausgeführt, wie die vorhergehenden Untersuchungen mit kohlenstoffsaurem Wasser, nur, daß bei diesen Versuchen mit Wasser geschüttelt wurde, das an Kohlensäure gesättigt war. Des weiteren waren die Probeflaschen während dem ganzen Versuche in Verbindung mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparat.

In eine $\frac{3}{4}$ Liter fassende Flasche brachte ich 500 ccm destilliertes Wasser, verdrängte die noch in der Flasche befindliche Luft durch Kohlensäure und ließ erstere während 2—3 Tagen unter dem Drucke eines Kippschen Kohlensäureapparates stehen. Dann brachte ich die Flasche auf die Schüttelmaschine, setzte 5 g abgebundenen pulverisierten Portlandzement zu und begann sofort, wieder unter dem Drucke eines Kohlensäureentwicklers, zu schütteln. Der CO_2 -Überdruck entsprach während diesen ersten Versuchen einer Wassersäule von 10 cm Höhe. Die Intensität des Schüttelns betrug 100—120 Bewegungen in der Minute. Da der Motor der Schüttelmaschine mit einer Leuchtgasflamme betrieben wurde und der Gasdruck im Laufe des Tages nicht unbedeutenden Schwankungen unterworfen war, so war es unmöglich immer genau gleich stark zu schütteln. Entsprechend den Versuchen No. 1 und No. 2 wurden nun zwei Versuchsserien durchgeführt, bei denen daß Verhältnis von Zement zu Lösungsmittel stets 1:100 war, bei denen hingegen in entsprechender Weise mit der Dauer des Schüttelns variiert wurde. Die Temperatur schwankte während

der Versuchszeit zwischen 19° und 20° C. Nach einem bestimmten Termin wurde nun die Schüttelmaschine abgestellt und die Flaschen zur Klärung der überstehenden Flüssigkeit und nachherigen rascheren Filtration 1—3 Tage unter dem gleichen Kohlensäuredruck stehen gelassen. Bei Vorversuchen hatte es sich gezeigt, daß sich die Flüssigkeit nicht gut klar filtrieren ließ, sie lief zwar klar durchs Filter, es ging aber langsam und das Filtrat trübte sich meist schon während des Filtrierens wieder. Erfolgte diese Operation aber in Kohlensäureatmosphäre vom gleichen, oder etwas höheren Druck, so verlief die Filtration ziemlich rasch. Auf diese Weise war es möglich ein klares Filtrat zu erhalten, man mußte nur dafür Sorge tragen, daß die Lösungen bis zur Probenahme für die Analyse immer unter dem betreffenden Kohlensäuredruck verblieben. Aus diesen Gründen benutzte ich zur Filtration folgende Apparatur: Unter einer Glasglocke befand sich das Filter, das auf der für das Filtrat bestimmten Flasche stand. Die Glasglocke war gegen außen gasdicht abgeschlossen, sie stand zu diesem Zwecke auf einem mit Quecksilber gefüllten Ring und war so ähnlich wie ein Gasometer gedichtet. Im Tubus der Glocke steckte ein dreifach durchbohrter Gummistopfen, durch dessen eines Loch ich die zu filtrierende Zementlösung aus der Schüttelflasche mittels Kohlensäure durch ein Glasrohr direkt in den Filtriertrichter drückte. Die zwei anderen Öffnungen im Gummistopfen dienten dazu, um vorgängig der Filtration die Luft aus der Glasglocke zu verdrängen und letztere mit Kohlensäure zu füllen. Unter Benutzung dieser Apparatur war es mir stets möglich klare Filtrate zu erhalten. Diese wurden dann wie vorher analysiert.

Zur Analyse verwendete ich je 100 ccm der Lösungen und bestimmte die darin gelösten Bestandteile in analoger Weise, wie bei den früheren Versuchen. Durch 2maliges Verdampfen zur Trockene unter Zusatz von Salzsäure wurde die Kieselsäure abgeschieden und bestimmt, dann wurden die Sesquioxyde in der Hitze mit Ammoniak ausgefällt und in gewohnter Weise gewogen. Es folgte die Fällung des Kalkes als Oxalat und dessen Bestimmung durch Titration mit n/10 Kaliumpermanganat, ferner das Ausfällen des Magnesiums durch Natriumphosphat

Tabelle 4.

5 g Portlandzement,
500 ccm mit Kohlensäure, gesättigtes destilliertes Wasser.
Temperatur: 19—20° C.

No. der Analyse	Geschüttelt Tage	Stehen- lassen Tage	Aussehen der Lösung	KMnO ₄ n/10 für 100 ccm Lösung ccm	CaO in 100 ccm Lösung g	CaO im Zement g	CaO heraus- gelöst %
1	1	1	klar	39,8	0,11144	2,6425	21,1
2	1	1	klar	42,2	0,11816	2,6425	22,3
3	2	1	klar	43,0	0,1204	2,6425	22,8
4	2	1	trübe	46,2	0,12936	2,6425	24,5
5	3	2	klar	43,3	0,12124	2,6425	22,9
6	3	2	klar	42,8	0,11984	2,6425	22,7
7	4	2	klar	43,0	0,1204	2,6425	22,8
8	4	2	klar	43,2	0,12096	2,6425	22,9
9	5	2	klar	43,5	0,12180	2,6425	23,0
10	5	2	klar	43,9	0,12292	2,6425	23,2
11	10	3	opalesz.	44,2	0,12376	2,6425	23,4
12	10	3	opalesz.	44,0	0,12320	2,6425	23,3
13	15	3	klar	45,1	0,12628	2,6425	23,9
14	15	3	klar	44,6	0,12488	2,6425	23,6
15	20	3	klar	45,1	0,12628	2,6425	23,9
16	20	3	klar	44,8	0,12544	2,6425	23,7

und Ammoniak und dessen Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat. Eine besondere Analysenprobe wurde zur Bestimmung der Sulfate verwendet, die nach der Entfernung der Kieselsäure durch Chlorbarium gefällt und als Bariumsulfat gewogen wurden. Zur Kontrolle wurden auch hier sämtliche Versuche wiederholt und die Analysen stets doppelt ausgeführt.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate finden sich in den Tabellen 4 bis 7 zusammengestellt. Tabelle 4 enthält die

Tabelle 5.

Löslichkeit der Magnesia im Zement bei der Behandlung mit kohlensäuregesättigtem Wasser.

5 g Portlandzement, 500 ccm Wasser (CO₂-sat.)

No. der Analyse	Ge-schüttelt	Mg ₂ P ₂ O ₇ in 100 ccm Lösung	MgO in 100 ccm Lösung	MgO im Zement	MgO herausgelöst
	Tage	g	g	g	%
1	1	0,0219	0,0079	0,095	41,6
2	1	0,0223	0,0080	0,095	42,1
3	2	0,0225	0,0081	0,095	42,6
4	2	0,0238	0,0086	0,095	45,3
5	3	0,0227	0,0081	0,095	42,6
6	3	0,0224	0,0080	0,095	42,1
7	4	0,0225	0,0081	0,095	42,6
8	4	0,0226	0,0081	0,095	42,6
9	5	0,0230	0,0083	0,095	42,6
10	5	0,0233	0,0084	0,095	42,6
11	10	0,0237	0,0085	0,095	44,7
12	10	0,0237	0,0085	0,095	44,7
13	15	0,0245	0,0088	0,095	46,3
14	15	0,0240	0,0086	0,095	45,3
15	20	0,0245	0,0088	0,095	46,3
16	20	0,0238	0,0086	0,095	45,3

herausgelösten Mengen Calciumoxyd, Tabelle 5 die betreffenden Daten für die Magnesia, Tabelle 6 Kieselsäure und Sesquioxyde und Tabelle 7 die Löslichkeit der Sulfate.

Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, nimmt der Gehalt der Lösungen an Kalk nach dem 2. Tage nur noch ganz wenig zu, ein Maximum am 4. Tag wie bei den Versuchen No. 1 und No. 2 tritt hierbei nicht auf, die Lösung scheint schon nach dem 2. Tage zu einem Gleichgewicht gekommen zu sein. Die Versuche

Tabelle 6.

Löslichkeit der Kieselsäure und der Sesquioxide von Zement
bei der Behandlung mit kohlenensäuregesättigtem Wasser.
5 g Portlandzement, 500 ccm Wasser (CO₂-sat.)

No. der Ana- lyse	Ge- schüttelt Tage ^a	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	Sesquioxide	R ₂ O ₃
		in 100 ccm Lösung g	im Zement g	heraus- gelöst %	in 100 ccm Lösung g	im Zement g
1	1	0,0048	0,9040	2,6	0,0005	0,3685
2	1	0,0051	0,9040	2,8	0,0004	0,3685
3	2	0,0071	0,9040	3,9	0,0005	0,3685
4	2	0,0072	0,9040	4,0	0,0005	0,3685
5	3	0,0068	0,9040	3,7	0,0006	0,3685
6	3	0,0068	0,9040	3,7	0,0007	0,3685
7	4	0,0070	0,9040	3,8	0,0007	0,3685
8	4	0,0071	0,9040	3,9	0,0007	0,3685
9	5	0,0073	0,9040	4,0	0,0006	0,3685
10	5	0,0069	0,9040	3,8	0,0007	0,3685
11	10	0,0072	0,9040	4,0	0,0006	0,3685
12	10	0,0073	0,9040	4,0	0,0006	0,3685
13	15	0,0078	0,9040	4,3	0,0017	0,3685
14	15	0,0073	0,9040	4,0	0,0008	0,3685
15	20	0,0080	0,9040	4,4	0,0017	0,3685
16	20	0,0071	0,9040	3,9	0,0012	0,3685

zeigen ferner, daß bei der Behandlung von Zement mit kohlen-
säuregesättigtem Wasser nicht mehr Kalk in Lösung geht als
bei der Verwendung von reinem destilliertem Wasser. Bei den
entsprechenden, von Schönenberger ausgeführten Versuchen
mit unangebundem Zement lösten sich 16,1—22,9% der im
Zement vorhandenen Menge CaO. Ein wesentlicher Unterschied
im Verhalten der zwei Zement-Modifikationen trat also hier
nicht zutage. Man hätte eigentlich erwartet, daß die wässrige

Tabelle 7.

Löslichkeit der Sulfate im Zement bei der Behandlung mit kohlen-
säuregesättigtem Wasser.

5 g Portlandzement,
500 ccm Wasser, mit CO₂ gesättigt.

No- der Ana- lyse	Ge- schüttelt Tage	BaSO ₄ in 100 ccm Lösung g	SO ₃ in 100 ccm Lösung g	SO ₃ im Zement g	SO ₃ herausgelöst %
1	1	0,0255	0,00874	0,0885	49,4
2	1	0,0266	0,00912	0,0885	51,5
3	2	0,0245	0,00840	0,0885	47,5
4	2	0,0255	0,00874	0,0885	49,4
5	3	0,0266	0,00912	0,0885	51,5
6	3	0,0268	0,00919	0,0885	51,9
7	4	0,0270	0,00926	0,0885	52,3
8	4	0,0271	0,00929	0,0885	52,5
9	5	0,0275	0,00943	0,0885	53,3
10	5	0,0272	0,00933	0,0885	52,7
11	10	0,0285	0,00977	0,0885	55,2
12	10	0,0283	0,00971	0,0885	54,9
13	15	0,0330	0,01132	0,0885	63,9
14	15	0,0330	0,01132	0,0885	63,9
15	20	0,0354	0,01214	0,0885	68,6
16	20	0,0364	0,01248	0,0885	70,5

Kohlensäure das unter dem Einfluß des Wassers entstandene Calciumhydroxyd carbonisieren und in Calciumbicarbonat überführen würde und daß infolgedessen etwas größere Mengen Kalk aus dem Zement herausgelöst würden. Wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, sind nun aber auch größere Mengen anderer Zement-Bestandteile in Lösung gegangen, die vermutlich das Löslichkeitsprodukt von Calciumbicarbonat auf diesen Wert hinabzudrücken vermocht haben.

Ist die Löslichkeit des Kalkes in diesem Falle durch die Kohlensäure nicht wesentlich beeinflußt worden, so war das anders im Verhalten der Magnesia. Tabelle 5 zeigt, daß gegen 50% des im Zement vorhandenen Magnesiumoxyds in Lösung gegangen sind, rund 10mal mehr, als bei den entsprechenden Versuchen mit reinem Wasser. Die erhaltenen Werte sind nur wenig höher als die von Schönenberger bei den gleichen Versuchen mit dem unabgebundenen Zement ermittelten. Die Differenz kann durch einen Temperaturunterschied oder auf eine Verschiedenheit im angewandten Kohlensäuredruck hervorgerufen worden sein.

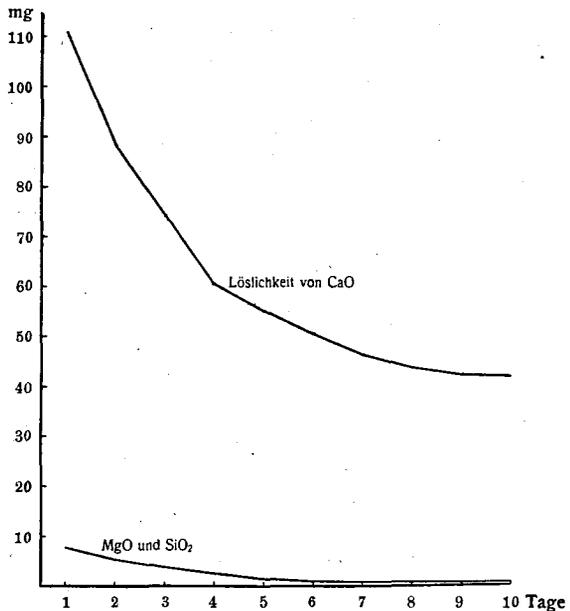
Fast genau gleich liegen die Verhältnisse bei der Kieselsäure. Auch hier vermag das kohlenensäuregesättigte Wasser eine rund 10mal stärkere Löslichkeit zu bewirken als das reine Wasser (Tabelle 6). Der Prozentgehalt an herausgelöster Kieselsäure bewegt sich zwischen 2,6 und 4,4, beim unabgebundenen Zement hingegen zwischen 9,8 und 13,2. In letzterem scheinen also die Silikate bedeutend heftiger mit der Kohlensäure zu reagieren als beim erhärteten Zement. Die geringste Löslichkeit zeigen die Sesquioxide (Fe_2O_3 und Al_2O_3). Sie werden durch kohlenensäurehaltiges Wasser ebensowenig angegriffen, wie durch reines.

Während das destillierte Wasser nur geringe Spuren der im Zement enthaltenen Sulfate in Lösung zu bringen vermochte, löst das kohlenensäurehaltige Wasser bis 70% der vorhandenen Sulfate (Tabelle 7), es tritt also eine weitgehende Wirkung ein.

Es war bei Parallelversuchen etwas schwieriger, übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten, als beim Arbeiten mit destilliertem Wasser. Es mußte vor allem zu Beginn des Schüttelns dafür Sorge getragen werden, daß sich die Zementteilchen nicht am Boden der Flaschen zusammenballten und sich dort festsetzten. Um dies zu verhüten, mußte ich in den ersten Tagen sehr kräftig schütteln. Nach dieser Zeit war die erwähnte Gefahr nicht mehr so groß. Proben, die mehr als 10 Tage geschüttelt worden waren, konnte ich nachher wochenlang ruhig stehen lassen, ohne daß die Zementteilchen zusammenbackten. Das kohlenensäuregesättigte Wasser verursachte eine starke Quellung der Zementkörner, die mit der Zeit so stark wurde, daß bei Proben, die 25 Tage lang ge-

schüttelt worden waren, das Volumen des Bodenkörpers ein Drittel bis zwei Fünftel des Flüssigkeitsvolumens betrug.

Entsprechend den in Tabelle 3 dargestellten Versuchen mit destilliertem Wasser führte ich nun die folgenden Untersuchungen durch, bei denen die Dauer des Schüttelns bei demselben System immer die gleiche blieb, jedoch mit immer größeren Mengen Lösungsmittel auf dieselbe Zementmenge eingewirkt wurde.



Kurvenbild 3.

5 g pulverisierter, abgebundener Portlandzement wurden in 500 ccm Wasser eingetragen, das an Kohlensäure gesättigt war. Zum Unterschied von den vorhergehenden Versuchen brachte ich nun aber die Probeflaschen nicht in Verbindung mit einem Kippschen Kohlensäure-Entwickler, sondern ich leitete CO_2 aus einer Bombe durch die Zementsuspensionen hindurch. Das Kohlensäure-Einleitungsrohr mündete auf dem Grunde der Flaschen. Die überschüssige Säure wurde durch ein auf die Flaschen aufgesetztes Goeckel-Ventil abgeleitet. Dies war notwendig, um Verluste an Zementlösung zu verhüten. Die Ver-

Tabelle 8.

5 g Portlandzement,
500 ccm Wasser, mit Kohlensäure gesättigt, Temperatur: 14—16° C.
Nach je 24 Stunden wurden 250 ccm Lösung entnommen und
durch frisches, mit CO₂ gesättigtes Wasser ersetzt.

Kalkgehalt der Lösungen:

Ge- schüttelt	I.		II.	
	KMnO ₄ n/10 für 100 ccm Lösung ccm	CaO in 100 ccm Lösung g	KMnO ₄ n/10 für 100 ccm Lösung ccm	CaO in 100 ccm Lösung g
Tage				
1	39,8	0,11144	42,2	0,11816
2	31,6	0,08848	33,7	0,09436
3	26,6	0,07448	27,3	0,07644
4	21,5	0,06020	22,7	0,06356
5	19,8	0,05544	20,8	0,05824
6	18,1	0,05068	19,5	0,05460
7	16,5	0,04620	18,4	0,05152
8	15,6	0,04368	18,0	0,05040
9	15,3	0,04284	17,8	0,04984
10	15,2	0,04256	17,2	0,04816
	(15,2)	(0,04256)	(17,2)	(0,04816)
	235,2	0,65856	254,8	0,71344

Im ganzen wurde CaO herausgelöst:

$$1,6464 \text{ g} = 62,32\%$$

(In 5 g Zement: 2,6425 g CaO).

$$1,7836 \text{ g}$$

$$= 67,49\%$$

wendung von Kohlensäure aus einer Bombe geschah nicht nur wegen der größeren Bequemlichkeit, sondern insbesondere auch deshalb, um immer Atmosphärendruck in den Probeflaschen zu haben.

Wie bei Versuch 3 schüttelte ich nun das System Zement—Wasser—Kohlensäure 24 Stunden lang. Dann wurde unterbrochen und die Proben 1 Stunde lang ruhig stehen gelassen. Eine

Tabelle 9.

5 g Portlandzement,

500 ccm Wasser, mit Kohlensäure gesättigt, Temperatur: 14—16° C.

Nach je 24 Stunden Schütteln wurden 250 ccm Lösung entnommen und durch frisches, mit CO₂ gesättigtes Wasser ersetzt.

Löslichkeitsverhältnisse von SiO₂ und MgO:

Ge- schüttelt Tage	I.			II.		
	SiO ₂ in 100 ccm Lösung g	Mg ₃ P ₂ O ₇ in 100 ccm Lösung g	MgO in 100 ccm Lösung g	SiO ₂ in 100 ccm Lösung g	Mg ₃ P ₂ O ₇ in 100 ccm Lösung g	MgO in 100 ccm Lösung g
1	0,0051	0,0219	0,00793	0,0048	0,0223	0,00807
2	0,0048	0,0144	0,0052	0,0048	0,0146	0,0053
3	0,0038	0,0102	0,0037	0,0035	0,0119	0,0043
4	0,0020	0,0071	0,0026	0,0016	0,0072	0,0026
5	0,0010	0,0040	0,0014	0,0009	0,0042	0,0015
6	0,0008	0,0023	0,00083	0,0004	0,0025	0,0009
7	0,0006	0,0019	0,00068	0,0005	0,0020	0,00072
8	0,0005	0,0016	0,00058	0,0004	0,0017	0,00061
9	0,0004	0,0013	0,00047	0,0004	0,0014	0,00050
10	0,0004 (0,0004)	0,0009	0,00022 (0,00022)	0,0004 (0,0004)	0,0010	0,00036 (0,00036)
	0,0198		0,02383	0,0180		0,02522

Im Ganzen wurden also herausgelöst:

0,0495 g SiO₂ (5,47%) resp. 0,0450 g = 4,98% SiO₂
und 0,5957 g MgO = 62,7% bzw. 0,0630 g = 66,3% MgO.

vollständige Klärung der überstehenden Flüssigkeit war nach dieser Zeit zwar meist noch nicht eingetreten, doch mußte ein längeres Stehenlassen der Lösungen vermieden werden, da, insbesondere in den ersten Tagen, die Gefahr bestand, daß sich die Zementkörner auf dem Boden der Flaschen festsetzten. Es wurden nun genau 250 ccm der Lösung sorgfältig abgehebert und wie vorher in Kohlensäure-Atmosphäre sorgfältig filtriert.

Tabelle 10.

5 g Portlandzement,
500 g Wasser, mit CO₂ gesättigt, Temperatur: 14—16° C.
Nach je 24 Stunden Schütteln wurden 250 ccm Lösung entnommen
und durch frisches, mit CO₂ gesättigtes Wasser ersetzt.

Herausgelöste Sulfate:

Ge- schüttelt Tage	I.		II.	
	BaSO ₄ in 100 ccm Lösung g	SO ₃ in 100 ccm Lösung g	BaSO ₄ in 100 ccm Lösung g	SO ₃ in 100 ccm Lösung g
1	0,0255	0,00874	0,0266	0,00912
2	0,0162	0,00555	0,0166	0,00569
3	0,0108	0,00370	0,0116	0,00398
4	0,0089	0,00305	0,0092	0,00315
5	0,0051	0,00175	0,0054	0,00185
6	0,0039	0,00133	0,0040	0,00137
7	0,0025	0,00086	0,0029	0,00099
8	0,0017	0,00058	0,0019	0,00065
9	0,0013	0,00044	0,0014	0,00048
10	0,0008	0,00027 (0,00027)	0,0010	0,00034 (0,00034)
		0,02654		0,02796

5 g Zement enthalten 0,0885 g SO₃.

Durch CO₂ wurden herausgelöst: 0,06635 bzw. 0,0699 g SO₃
entsprechend 74,97 und 78,97%.

Die entnommene Lösung wurde sofort durch das gleiche Quantum bereits mit Kohlensäure gesättigten Wassers ersetzt und die Flaschen nun neuerdings 24 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde wieder unterbrochen, die Hälfte der Lösung durch frisches Wasser ersetzt usw. Die Analyse der entnommenen Proben wurde auf die gleiche Weise ausgeführt wie früher. Auch diese Versuche wurden an je zwei Parallelproben nebeneinander vorgenommen.

Tabelle 10 enthält die auf solche Weise erhaltenen Daten in bezug auf das Verhalten des Kalkes. In Kurvenbild 3 finden sich die gleichen Resultate in graphischer Darstellung. Nach 10 tägiger Schüttelzeit resp. 9 maliger Erneuerung der Hälfte des Lösungsmittels sind in einem Falle 62,32%, im anderen 67,49% des im Zement vorhandenen Kalkes in Lösung gegangen. Die Differenz zwischen den beiden Versuchsreihen rührt sehr wahrscheinlich von einem Druckunterschied in der Einwirkung der Kohlensäure her. Die Probeflaschen standen hintereinander auf der Schüttelmaschine und die Kohlensäure wurde zuerst in die eine (II) und von dieser in die andere geführt. Es mußte also in der ersteren ein um ein Geringes höherer CO_2 -Druck geherrscht haben, was in der etwas stärkeren Löslichkeit des Kalkes zum Ausdruck gekommen ist. Schönenberger hat seine entsprechenden Versuche mit dem unabgebundenen Portlandzement etwas anders durchgeführt. Die Schüttelperioden betragen bei ihm je 2 Tage. Des weiteren verwendete er auch hier einen Kohlensäure-Entwicklungsapparat und erhielt auf diese Weise nach 9- und 10 maliger Erneuerung der Hälfte des Lösungsmittels 69,59 und 74,81% herausgelösten Kalk. Entsprechend meinen vorhergehenden Versuchen zeigt sich also auch hier eine etwas größere Beständigkeit des abgebundenen Zementes und, was zu erwarten war, ein die Löslichkeit des Kalkes begünstigender Einfluß der Kohlensäure.

Ganz analog wie der Kalk verhielt sich das Magnesiumoxyd (Tabelle 9), wovon sich bei den beschriebenen Versuchen bis zu 66,3% aus dem Zement herausgelöst hatten. Mehr Beständigkeit auch gegenüber dem kohlenstoffhaltigen Wasser weisen die Silikate auf. Nach 10 tägiger Behandlung wurden nur 5,47% SiO_2 in Lösung gebracht.

In Tabelle 10 ist das Verhalten der im Zement vorhandenen Sulfate dargestellt. Diese weisen von sämtlichen Komponenten die größte Löslichkeit auf, es wurden bis zu 78,97% des SO_3 bei diesen Versuchen herausgelöst.

Was die Löslichkeit der Sesquioxyde anbetrifft, so konnten die davon in Lösung gegangenen Mengen nur nach dem ersten Tage noch analytisch bestimmt werden. Ihre Löslichkeit ist so

klein; daß sie gerade noch qualitativ nachgewiesen werden konnten.

Die ungelöste Restsubstanz wurde bei 180°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann auch in gewohnter Weise analysiert. Den CO₂-Gehalt bestimmte ich auf volumetrischem Wege nach der Methode von Lunge-Rittener¹. Der zurückgebliebene Zement wies folgende Zusammensetzung auf:

Kalk (CaO)	I 33,61 %
	II 32,92 %
Magnesium (MgO)	I 1,02 %
	II 0,95 %
Sesquioxide (R ₂ O ₃)	I 12,85 %
	II 13,08 %
Kieselsäure (SiO ₂)	I 25,60 %
	II 26,20 %
Kohlensäure	I 26,28 %
	II 26,20 %

Die Kohlensäure hat also eine vollständige Karbonatisierung des Kalkes bewirkt. Am beständigsten gegenüber dem lösenden Einfluß von kohlensäurehaltigem Wasser erweisen sich die Sesquioxide und die Kieselsäure.

¹ Lunge-Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie, Berlin 1921, S 217.

Zusammenfassung aller Ergebnisse dieser Untersuchungen.

1. Reines, kohlenstoffreies Wasser vermag bedeutende Mengen Kalk aus dem abgebundenen Portlandzement herauszulösen. Die Löslichkeit der übrigen Bestandteile, Kieselsäure, Magnesia, Sulfate und der Sesquioxyde ist sehr gering.

2. Mit Kohlensäure gesättigtes Wasser wirkt zersetzend auf Portlandzement ein. Die Löslichkeit des Kalkes ist nur wenig größer als bei den entsprechenden Versuchen mit reinem Wasser, dagegen werden die Calciumsilikate durch die Kohlensäure vollständig karbonatisiert. Auffallend ist die Wirkung auf die übrigen Bestandteile des Zementes: Kieselsäure und Magnesia werden in bedeutenden Mengen herausgelöst, die Sulfate fast vollständig, während die Sesquioxyde von den sämtlichen Komponenten die größte Beständigkeit aufweisen. Die vorstehenden Untersuchungen tun dar, daß sich stetig erneuerndes kohlenstoffhaltiges Wasser Zement sozusagen vollständig, zu zersetzen vermag und daher wohl eine der Hauptursachen von Betonzerstörungen bildet.

3. Der Vergleich mit den entsprechenden Versuchen mit dem unabgebundenen Zement zeigt, daß der erhärtete Zement sowohl dem lösenden Einfluß von reinem, als auch von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser etwas besser zu widerstehen vermag.

4. Die große Widerstandsfähigkeit der Sesquioxyde zeigt, daß aluminiumreiche Schmelzzemente und Hochofenzemente dem zerstörenden Einfluß von reinen und von CO_2 -haltigen Wässern am besten widerstehen werden.

Vita.

Ich, Jakob A. Schaufelberger aus Kempton-Wetzikon (Zürich), wurde am 17. Oktober 1901 als einziges Kind des Kaufmanns Joh. Albert Schaufelberger und der Berta geb. Bleibler in Netstal (Glarus) geboren. Nach der Übersiedelung meiner Eltern nach Weißlingen (Zürich) besuchte ich die dortige Primarschule und während 2 Jahren die Sekundarschule. Im Jahre 1916 trat ich in die 3. Klasse des Gymnasiums Winterthur ein und im folgenden Jahre in die dortige Industrieschule, die ich im Herbst 1920 mit dem Reifezeugnis verließ. Von 1920 bis zum Frühjahr 1924 war ich Studierender an der chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wo ich im April 1924 diplomierte. Im Sommer desselben Jahres arbeitete ich auf dem Büro eines Textilunternehmens, um mir etwelche kaufmännische Kenntnisse anzueignen. Seit dem Wintersemester 1924/25 war ich Assistent bei Herrn Prof. Dr. E. Bosshard am Technisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, wo mir Gelegenheit geboten war, die vorliegende Arbeit auszuführen.