

Die Entwicklung der Portlandzementfabrikation seit dem Kriege.

Von Dr. PAUL HÄNSEL, Lobositz.

(Eingeg. 14./9. 1925.)

Konstitutionsforschung.

Der Begriff Portlandzement ist nur technisch und noch nicht endgültig wissenschaftlich definiert. Auch die technischen Definitionen lassen einen ziemlich weiten Spielraum für die Eigenschaften des Produktes und weichen in den einzelnen Ländern der Welt, wenn auch unbedeutend, voneinander ab. Sie halten sich alle an den Herstellungsprozeß und geben über die Konstitution kein richtiges Bild. Dies liegt vor allem daran, daß die chemische Analyse, bei der Zersetzlichkeit des Produktes, nur aussagt, welche chemische Elemente im Portlandzement enthalten sind, nichts aber darüber, in welchen Verbindungen sie darin vorkommen und wie diese sich bei der Erhärtung umsetzen. Bei der großen Bedeutung, die der Portlandzement als wichtigstes Baumaterial der Jetztzeit für die Volkswohlfahrt hat, ist es natürlich, daß die Erzeuger und Verbraucher sich mangels einer wissenschaftlichen Konstitutionsformel über den Herstellungsprozeß und die Eigenschaften, welche der Portlandzement bei der Verwendung aufweisen soll, geeinigt haben. Es bestehen in allen Kulturländern der Welt Produzenten- und Verbrauchervereinigungen, welche ihre Forderungen und Wünsche hinsichtlich des Portlandzementes meistens denjenigen staatlichen Institutionen unterbreitet haben, die sich mit der Baumaterialprüfung und der Verwendung von Baumaterialien befassen, und das Produkt dieser Unterhandlungen sind die sogenannten „Normen für einheitliche Prüfung und Lieferung von Portlandzement“, welche denn auch meistens eine Begriffserklärung desselben enthalten. Diese Begriffserklärung sagt für gewöhnlich aus: Portlandzement ist ein hydraulisches Bindemittel, das durch Brennen eines künstlichen, fein aufbereiteten (gemahlenen) Gemisches von Kalk, Kieselsäure und Tonerde bis zur Sinterung entsteht, wobei das Brennprodukt, der sogenannte Klinker, wieder fein gemahlen werden muß. Hierbei soll das Verhältnis des Calciumoxyds zu der Gesamtmenge an Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd mindestens 1,7 sein (hydraulischer Modul). Im übrigen werden dann meistens noch gewisse Höchstgrenzen von geringfügigen Zusätzen zur Erreichung wichtiger Eigenschaften des Portlandzementes gesetzt, worunter besonders der Gehalt an Schwefelsäureanhydrid und Magnesia hervorzuheben sind.

Mit dieser Begriffserklärung ist zwar im wesentlichen die Fabrikation des Portlandzementes festgelegt, sie genügt jedoch nicht, um seine Eigenschaften in geeigneter Weise zu kennzeichnen, und so folgen denn in den „Normen“ eine Fülle von Bestimmungen über Festigkeit, Siebfeinheit, Abbindeverhältnisse, Raumbeständigkeit, den für die Festigkeitsbestimmungen wichtigen Normensand, die Prüfungsapparatur usw., ohne daß mehr als oberflächliche Anhaltspunkte für die wissenschaftliche Forschung über das Wesen des Portlandzementes in chemischer und physikalischer Hinsicht gegeben werden könnten. Dieser Zustand ist durchaus natürlich, denn es handelt sich beim Portlandzement um ein sehr kompliziertes Gefüge, dessen Erforschung auch bis zum heutigen Tage restlos noch nicht geglückt ist. Man wird es daher

als ein besonderes Verdienst der deutschen Portlandzementindustrie anzurechnen haben, daß sie als erste Produzentenorganisation die Einhaltung durch sorgfältige Forschung und Erprobung festgelegter Normen von ihren Mitgliedern verlangte und dem Verbraucher dadurch Sicherheit gab, daß sie in einem besonderen Laboratorium die Einhaltung der Normen in der Fabrikation ihrer Mitglieder kontrollieren ließ und jedes Mitglied ausschloß, das diesen Vorschriften zuwiderhandelte. Dieser sehr energische Eingriff in die Produktion der gesamten Industrie knüpft sich an die Arbeit und Organisation hervorragender Industrieller und Wissenschaftler, von denen die Namen: Dyckerhoff, Schott, Goslich, Müller, Framm, Michaelis, Martens und Gary hier genannt seien.

Die wissenschaftliche Unvollkommenheit dieses Beihelfes ist den führenden Zementproduzenten und Wissenschaftlern hierbei immer offensichtlich gewesen und sie haben bedeutende Anstrengungen gemacht, um der Frage nach dem Wesen des Portlandzementes auch auf rein wissenschaftlichem Wege näher zu kommen. Dieses Kapitel der Silicatchemie ist auch heute noch nicht abgeschlossen, und wenn die Forschung auch eine Menge von Erscheinungen erklärt und eine ganze Anzahl von chemisch und physikalisch klar definierten Körpern festgestellt hat, so ist doch bis heute noch keine der zahlreichen Theorien über die Bedeutung dieser Verbindungen bei der Herstellung und Verwendung des Portlandzementes restlos erwiesen worden.

Die Zementforschung beschäftigt sich in der Hauptsache mit zwei Problemen, nämlich den Fragen: Welche Verbindungen sind im Portlandzementklinker enthalten? und der anderen: Welche Rolle spielen die gefundenen Verbindungen beim Erhärtungsprozesse des Portlandzementes? Hinsichtlich der hier vorliegenden Theorien muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden¹⁾.

Da die chemische Analyse infolge der Angreifbarkeit des Portlandzementes durch Wasser und Reagenzien zu keinem Ziele hinsichtlich der Feststellung der Konstitution der im Portlandzement vorhandenen Verbindungen führen konnte, gingen die meisten Forscher von dem Gedanken aus, daß vermutlich der hauptsächlichste Bestandteil des Ausgangsmaterials des Portlandzementes, nämlich der Kalk mit den übrigen Bestandteilen desselben,

¹⁾ Eine übersichtliche Zusammenstellung derselben bis zum Jahre 1905 findet sich bei Dr. O. Schmidt, Der Portland-Zement usw., K. Wittwer, Stuttgart 1906. Die wichtigsten Arbeiten stammen von Vicat, Über die hydraulischen Kalke 1818; Fuchs, Über den hydraulischen Mörtel 1829; Michaelis u. a., Die hydraulischen Mörtel 1869; Le Chatelier, Annales des Mines 1887, II, S. 345; Zulkowsky, Zur Erhärtungstheorie des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes, Gärtners Verlagsbuchhandlung, Berlin 1898; Zulkowsky, Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel, Gärtners Verlagsbuchhandlung, Berlin 1901; Törnebohm, Über die Petrographie des Portland-Zementes, Stockholm 1897; Newberry, Tonind.-Ztg. 1898; Rebuffat, Gazz. chim. Italiana 1898; O. Schott, Doktordissertation, Heidelberg 1906; Die Veröffentlichungen des Carnegie-Institutes, Z. anorg. Ch. 92 [1915]; E. Jänecke, Z. anorg. Ch. 73, 74, 76, 89, 93; G. A. Rankin u. E. Wright, Z. anorg. Ch. 75; ferner von Kanter, Schott, Wetzel, Endell u. Jänecke, Protokolle d. Ver. dtsh. Portland-Zement-Fabrikanten 1909 ff.

Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd, mehr oder weniger komplizierte Verbindungen eingehe, und versuchten diese möglichen Verbindungen von Kalk einerseits und Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd andererseits, chemisch rein und künstlich herzustellen und diese Verbindungen auf ihre zementähnlichen Eigenschaften, so besonders die Erhärtung mit Wasser, die Volumbeständigkeit und die Festigkeit zu prüfen. Parallel hierzu läuft die petrographische Untersuchung des Zementklinkers und der Vergleich mit den oben erwähnten, künstlich hergestellten Verbindungen. Le Chatelier und Törnebohm stellten fest, daß im Portlandzementklinker vier Arten verschiedener Kristalle enthalten sind. Törnebohm nannte diese vier Kristalle Alit, Belit, Celit und Felit und fast die ganze Konstitutionsforschung der letzten Jahrzehnte hat sich darum gedreht, diese Kristalle rein auf künstlichem Wege herzustellen und ihre Eigenschaften mit denjenigen des Portlandzementes zu vergleichen. Nachdem durch Newberry und Rebuffat festgestellt war, daß Al_2O_3 und Fe_2O_3 einander im Portlandzement ersetzen können, konzentrierten sich die Arbeiten auf die Erforschung des Dreistoffsystems $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, innerhalb dessen man nun vor allem den im Portlandzementklinker am häufigsten vorkommenden Alitkristall festzustellen trachtete.

Zulkowsky hat in seiner Arbeit über die Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel²⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß zwei Modifikationen der Kieselsäure existieren, von denen die Orthokieselsäure ein instabiles, zerrieselndes, die Metakieselsäure ein stabiles hydraulisches Dicalciumsilicat bildet. Das Metadicalciumsilicat sei nur durch starkes Abschrecken der Schmelze vor der Verwandlung in die instabile Form zu bewahren.

Er hielt die Verbindung $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, das Metadicalciumsilicat, für das wichtigste Agens des Portlandzementes, bestritt dagegen das Vorhandensein von Tricalciumsilicat, welches Le Chatelier als aktiven Bestandteil des Portlandzementes bezeichnete. Schott³⁾ spricht die Vermutung aus, daß der Hauptbestandteil von Portlandzement aus einer Doppelverbindung von Bicalciumsilicat und Bicalciumaluminat, in welcher ein gewisser Prozentsatz von Kalk gelöst ist, besteht.

Newberry und Schmidt⁴⁾ stellten das Tricalciumsilicat her und behaupteten wie Le Chatelier, daß es mit dem Alit des Portlandzementklinkers identisch sei. Endlich behauptete Jänecke⁵⁾, daß eine Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ existiere, welche der Alit des Portlandzementklinkers sei.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Portlandzementklinker als ein Konglomerat von Kristallen der Kalk-Kieselsäure- und Kalk-Tonerdeverbindungen, Verbindungen von Kalk, Kieselsäure und Tonerde oder Eisenoxyd, sowie Lösungen und Mischkristallen derselben aufgefaßt wurde, welche teilweise Kalk in fester Lösung aufgenommen haben.

Endell hat in seinem Vortrage in der Generalversammlung des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten 1914⁶⁾ auf Grund der von Shepherd und Rankin entworfenen Diagramme des Dreistoffsystems $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ein Raummodell vorgeführt, welches

die Schmelzflächen der möglichen Kombinationen der Verbindungen dieses Systems aufweist, und auf demselben die Grenzen eingetragen, innerhalb deren die deutschen Portlandzemente nach den chemischen Analysen fallen.

Man hat also bis dahin die in dem oben erwähnten Dreistoffsystem möglichen Verbindungen, Kristallauscheidungen, Lösungen erforscht und das ungefähre Gebiet innerhalb des Reiches dieser Verbindungen abgegrenzt, in welches die Portlandzemente auf Grund ihrer chemischen Analyse und ihres Herstellungsvorganges zu plazieren sind. Hierbei hat man sich allerdings nur auf wenige durch Messungen im eigentlichen Herstellungsprozesse des Portlandzementes festgestellte Zahlen gestützt und somit keine Sicherheit gewonnen, ob denn die bei der Untersuchung der rein künstlich, in kleinen Mengen hergestellten Verbindungen sichergestellten Verhältnisse der Praxis tatsächlich entsprechen. So wichtig alle diese Arbeiten waren und so viel Klarheit sie über eine ganze Anzahl innerhalb dieses Dreistoffsystems möglicher Verbindungen geschaffen haben, so können sie doch noch nicht als endgültige Aufklärung über die Konstitution des Portlandzementes gelten, da ihre Ergebnisse sich zum größten Teile nur auf Laboratoriumsversuche stützen, deren Versuchsverhältnisse von denjenigen der praktischen Portlandzementherstellung ziemlich stark abweichen. Man hat bei der Herstellung der verschiedenen Verbindungen dieselben stets aus der Schmelze gewonnen. Portlandzement wird aber nicht erschmolzen, sondern nur gesintert. Vielfach mußten bei diesen Schmelzungen Temperaturen angewendet werden, welche bei der Portlandzementfabrikation nicht vorkommen. Auf diesen Unterschied zwischen der wissenschaftlichen Forschung innerhalb des in Frage kommenden Dreistoffsystems und der Herstellungspraxis ist wiederholt hingewiesen worden⁷⁾.

Hierzu kommt noch, daß die letztere sowohl infolge der Kriegsverhältnisse als auch infolge der technischen Fortschritte ziemlich starken Veränderungen unterworfen war, und daß das, was man durchschnittlich heute mit Portlandzement bezeichnet, oft ganz bedeutend andere Eigenschaften gegenüber dem, was vor etwa 10 Jahren als solcher bezeichnet wurde, aufweist.

Nun hat Nacken⁸⁾ auf Anregung des Vorsitzenden des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten Dr. Müller über den technischen Brennprozeß der Rohmischung des Portlandzementes zum ersten Male exakte Messungen vorgenommen, welche den neuesten Forschungen auf diesem Gebiete zur Grundlage dienen.

Der Brennprozeß vollzieht sich bei einer bestimmten Aufbereitungsart der Portlandzementfabrikation im Drehofen, in welchem infolge seiner Längenausdehnung die einzelnen Phasen des Brennens recht genau dann beobachtet werden können, wenn Temperaturmessungen im Innern des Ofens vorgenommen und unter Unterbrechung des Brennprozesses von den einzelnen Phasen des Prozesses Proben entnommen und untersucht werden. Dr. Müller gab nun in der Portlandzementfabrik Rüdersdorf hierzu Gelegenheit, indem er gestattete, den Drehofen anzubohren und während des Brennprozesses Temperaturmessungen vorzunehmen. Nacken bestimmte auf diese Weise die Temperatur der Heizgase im heißesten Teile des Ofens, nämlich der sogenannten Sinterzone, mit 1430° , die des erzeugten Zementklinkers mit 1370° und hat auch in den übrigen Teilen des Ofens Temperatur-

²⁾ Gärtners Verlagsbuchhandlung 1901.

³⁾ Doktordissertation, Heidelberg 1906.

⁴⁾ Tonind.-Ztg. 1903.

⁵⁾ Z. anorg. Ch. 73, 89, 92, 93.

⁶⁾ Über Konstitutionsbetrachtungen und Sinterung des Portland-Zement-Klinkers, Zementverlag G. m. b. H., Charlottenburg 1914.

⁷⁾ Auch von Endell in dem oben erwähnten Vortrag S. 8 ff., in welchem auf die diesbezügliche Literatur verwiesen wird.

⁸⁾ Protokoll d. Ver. dtsh. Portlandzementfabrikanten 1921.

messungen vorgenommen und nach Stillstellung desselben zahlreiche demselben entnommene Materialproben untersucht. Auf diese Weise gelang es, ein genaues Temperaturdiagramm des Brennprozesses mit dem Gefüge der bei den einzelnen Temperaturen entstehenden Produkte zu vergleichen. Auf diese Arbeiten von Nacken gründen sich nun die neuesten Forschungen auf dem Gebiete der Konstitution des Portlandzementes eines seiner Schüler, Dyckerhoff, welcher einmal die Arbeiten der früheren Forscher wiederholend die im Dreistoffsystem: Kalk-Kieselsäure-Tonerde möglichen wichtigsten Verbindungen neuerlich herstellte, chemisch und petrographisch untersuchte und andererseits den Herstellungsprozeß, wie Nacken, durch Erhitzungskurven erfaßt hat, indem er sowohl die reinen Verbindungen als auch technisches und synthetisches Rohmehl analog dem technischen Prozesse erbrannte, in seinen einzelnen Phasen untersuchte, und durch deren Vergleich die Möglichkeit zur Erklärung des technischen Brennprozesses gab.

Dyckerhoff⁹⁾ stellte die vier möglichen Kalksilicate $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ her, legte die Verhältnisse der drei Modifikationen des Bicalciumsilicates und der übrigen Kalksilicate durch Erhitzungs- und Abkühlungskurven, sowie durch optische Untersuchungen fest und studierte in gleicher Weise die Calciumaluminat und die von Jäncke gefundene Verbindung $8 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Durch den Vergleich mit der Erhitzungskurve eines technischen Rohmehles findet er nun, daß der technische Portlandzementklinker zu etwa zwei Drittel aus dem β -Dicalciumsilicat besteht, das CaO in erheblicher Menge in fester Lösung aufgenommen hat, und welches durch plötzliches Erstarren der sogenannten Restschmelze, bestehend aus Tricalciumaluminat und Pentatricalciumaluminat, in welcher es eingebettet ist, in der an sich instabilen Form erhalten bleibt.

Er stellte weiter fest, daß das Tricalciumsilicat und die Jänckesche Verbindung $8 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ im Portlandzement keine Rolle spielen können und fand den Grund hierfür darin, daß die Bildungstemperaturen dieser Verbindungen in der Portlandzementfabrikation nicht erreicht werden, denn die Reaktion der Bildung des Tricalciumsilicates beginnt zwar schon bei 1350° , verläuft aber erst zwischen 1600 und 1800° praktisch verwertbar. Die Herstellung der Verbindung $8 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ gelang Dyckerhoff erst zwischen 1600 und 1800° , einer Temperatur, die für die normale Portlandzementfabrikation ebenfalls nicht in Frage kommt. Dyckerhoff hat mit seinen Arbeiten zunächst die von Zulkowsky aufgestellte Bildungstheorie der Kalksilicate insbesondere des Dicalciumsilicates erweitert. Er wies nach, daß das β -Dicalciumsilicat sich unter bestimmten Verhältnissen stabil erhalten läßt, wobei er allerdings bei der Portlandzementfabrikation den Grund hierfür nicht im bloßen Abschrecken, sondern wie weiter unten ausgeführt, in der Einbettung in der sogenannten Restschmelze findet. Gleichzeitig stellt er fest, daß sich das β -Dicalciumsilicat als wesentlichste Kalk-Kieselsäureverbindung bei der Temperatur der Portlandzementfabrikation und zwar unterhalb seines Schmelzpunktes bildet, was mit dem technischen Fabrikationsvorgange gut übereinstimmt.

Endlich fand er die Erklärung dafür, daß trotz des Kalkreichtums im Portlandzementklinker freier Kalk in demselben nur in geringfügigem Maße nachgewiesen

werden kann, darin, daß das von der Restschmelze umgebene Dicalciumsilicat CaO in großer Menge in fester Lösung aufnimmt und stellte fest, daß derjenige Bestandteil, welcher die wesentlichen Eigenschaften des Portlandzementes, nämlich die Hydraulizität, aufweist, das mit Kalk abgesättigte β -Dicalciumsilicat ist. Damit hat er die von Zulkowsky hervorgehobene Bedeutung des Dicalciumsilicates als den wichtigsten Bestandteil des Portlandzementes bekräftigt.

Nach Dyckerhoffs Forschung vollzieht sich der Prozeß beim Brennen von Portlandzement ungefähr nach folgendem Schema¹⁰⁾:

Bei 910° entweicht die Kohlensäure aus dem Kalk. Bei etwa 1000° bildet sich Monocalciumaluminat, zwischen 1100 und 1200° Dicalciumsilicat.

Das Dicalciumsilicat hat drei Modifikationen. Die γ -Modifikation entsteht bei der Erhitzung eines entsprechenden Gemisches von Kalk und Kieselsäure von 1100° an. Sie ist bei niedriger Temperatur stabil, aber unhydraulisch. Mit ansteigender Temperatur verwandelt sich die γ -Form allmählich in die hydraulische, aber bei niedriger Temperatur und an der Luft instabile β -Modifikation. Die ebenfalls hydraulische und bei niedriger Temperatur instabile α -Modifikation entsteht aus der β -Modifikation erst bei etwa 1420° ; rein ist sie nur im Schmelzfluß bei 2130° herstellbar. — Der Rückbildungsprozeß erfolgt in der Weise, daß bei der Abkühlung die α -Form bei 1215° plötzlich in die β -Form übergeht und daß bei langsamer Abkühlung die β -Form sich allmählich bis 675° in die γ -Form zurückverwandelt. Da die letztere unhydraulisch ist, kann sie im Portlandzementklinker keine ausschlaggebende Rolle spielen. Die bei den im praktischen Verfahren angewendeten Brenntemperaturen entstehende β -Form wird, wenn sie geringe Beimengungen (Kieselsäure oder Kalk) in Lösung aufnimmt und heftig abgeschreckt wird, stabil. Bei der Portlandzementfabrikation wird nach Dyckerhoff diese Stabilität durch folgenden Vorgang erreicht.

Nach der Bildung des Dicalciumsilicates steigt die Temperatur bis 1285° . Bei dieser Temperatur schmilzt die Restmasse, bestehend aus den Kalkaluminaten und umkleidet die Kristalle des β -Dicalciumsilicates. Dies ist der sogenannte Sinterungsprozeß. Unter weiterer Steigerung der Temperatur bis etwa 1400° nimmt das β -Dicalciumsilicat ziemlich große Mengen von CaO aus der Restschmelze in Lösung auf. Bei der hierauf erfolgenden Abkühlung erstarrt die Restschmelze bei 1215° und verhindert die in sie eingebetteten und mit Kalk abgesättigten Kristalle des β -Dicalciumsilicates an der Rückverwandlung in die γ -Modifikation, welche erst bei 675° eintreten würde, dadurch, daß sie infolge ihrer Erstarrung dem Druck widersteht, welcher durch das Bestreben der Umwandlung des β -Dicalciumsilicates in die γ -Form (zerrieseln) entsteht. Hierdurch wird die hydraulische Form des Dicalciumsilicates auch bei niedriger Temperatur stabil.

Die Existenz der Verbindung $8 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, welche Jäncke als den Alit, den häufigst vorkommenden Kristall im Portlandzementklinker, ansieht und die von fast allen Zementforschern bis zum Erscheinen der Dyckerhoffschen Arbeiten bestritten wurde, ist von Dyckerhoff ebenfalls nachgewiesen worden. Auf Grund der oben gemachten Darstellung des Brenn-

⁹⁾ Zeitschrift „Zement“, Charlottenburg 1920, 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10.

¹⁰⁾ Al_2O_3 und Fe_2O_3 werden von Dyckerhoff immer als völlig durch einander ersetzbar betrachtet, so daß in seinen Veröffentlichungen stets von Aluminaten die Rede ist, die je nach der Zusammensetzung des Rohmehles durch die entsprechenden Ferrite ersetzt werden können.

prozesses hält er jedoch die Entstehung dieser Verbindung bei der normalen Portlandzementfabrikation nicht für möglich und vor allem mit dem Alit nicht identisch. Jä necke¹¹⁾ wendet sich gegen diese Auffassung, indem er zwar die hohe Bildungstemperatur der von ihm gefundenen Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ zugibt, jedoch bei der Behauptung bleibt, diese Verbindung sei der Alit des Portlandzementes, und begründet dieselbe mit den Vergleichen der optischen Untersuchungen. Hier sind wir an der Grenze des heutigen Standes der Forschung angelangt.

Die Zementforschung hat von Le Chatelier bis zum heutigen Tage einen ziemlich mühseligen Weg zurücklegen müssen, und die Aufklärung des komplizierten Prozesses der technischen Zementfabrikation wäre auch bis zu dem Grade als sie heute erfolgt ist, nicht möglich gewesen, hätte nicht die wissenschaftliche Untersuchungspraxis petrographische, thermochemische und optische Untersuchungsmethoden herangezogen.

Es sei in diesem Zusammenhange noch auf die letzte Veröffentlichung N a c k e n s verwiesen, in welcher er die Anwendung von Röntgenstrahlen für die Zementforschung beschreibt, die für die weitere Aufklärung des sogenannten Zementproblems neue Perspektiven eröffnet¹²⁾.

Fabrikationstechnik.

Die Zementfabrikation besteht im wesentlichen im Zerkleinern, Mahlen und Brennen. Die maschinelle Vervollkommnung der Zerkleinerungsmethoden besonders der harten Materialien hat bedeutende Fortschritte gemacht. Bis kurz vor dem Kriege waren bereits die verschiedenartigsten Steinbrecher, besonders in Amerika, gut ausgebildet. Eine neue Form für Vorzerkleinerung ist die Schlagkreuzmühle.

Die Mahlung der drei hauptsächlichsten in der Portlandzementfabrikation vorkommenden Materialien, Kalk, Zementklinker und Kohle erfolgte früher in Kugel- und Rohrmühlen. In der Kugelmühle geschieht die Zerkleinerung durch Fall von Stahlkugeln auf einen aus Stahlpanzern bestehenden, rotierenden Zylinder, in der Rohrmühle durch Gleiten von Flintsteinen, oder besonders geformten Mahlkörpern in einem rotierenden Zylinder, der entweder mit einem Quarz Futter (Silex), oder mit Stahlpanzerplatten ausgekleidet ist. Zwischen Kugel- und Rohrmühlen waren Siebe eingeschaltet. In den letzten Jahren vor dem Kriege tauchte eine Kombination der Kugel- und Rohrmühlen auf, dadurch gekennzeichnet, daß beide Mahlvorgänge, nämlich die Vermahlung in der Kugelfallmühle und die Feinmahlung in der Rohrmühle, in einen Apparat zusammengezogen wurde. Es ist dies die sogenannte Verbundmühle, die aus einer Vorschrottkammer mit Stahlkugelfüllung und aus einer Feinmahlkammer, meistens mit Füllung aus besonders geformten Stahlstücken, besteht. In der neuesten Zeit ist dieses Mühlensystem noch dadurch vervollkommen worden, daß man Mehrkammermühlen konstruierte, die den Eigenschaften der einzelnen Materialien besser Rechnung tragen und sich im wesentlichen aus einer Vorschrottkammer mit Stahlkugeln und zwei Feinmahlkammern mit Flintsteinen und Stahlmahlkörpern zusammensetzt. Durch diesen Apparat ist es möglich, ohne Siebung und umständliche Transporte, außerordentlich große Feinheiten bei der Zerkleinerung der Materialien zu erzielen. Es wird eine durchschnittliche Leistung von 10 000 kg

feinsten Zementmehles bei einem Rückstande von unter 10% auf dem Siebe von 4900 Maschen/qcm und einem durchschnittlichen Kraftverbrauche von etwa 300 KWh erreicht. Charakteristisch für dieses Mühlensystem ist jedoch, daß die Feinung eine überaus weitgehende ist, und daß die Siebung mit dem Siebe von 4900 Maschen/qcm kein völlig ausreichendes Bild für die Leistung dieser Mühlen gibt.

Die Mahlfeinheit der einzelnen Materialien spielt bei der Portlandzementfabrikation eine sehr bedeutende Rolle. Je heterogener die Rohmaterialien sind, desto intensiver müssen sie miteinander vermischt werden. Hierzu ist äußerste Feinmahlung nötig. Um sie zu erreichen, ist man teilweise dazu übergegangen, auch harte Rohmaterialien naß zu vermahlen (sogenanntes Dickeschlammverfahren) und den entstehenden Schlamm in großen Behältern entweder pneumatisch oder mechanisch zu mischen und dann in die Drehöfen zu pumpen. Es liegt auf der Hand, daß dieser Prozeß ziemlich umständlich ist, da die dem Rohmaterial zugesetzten Wassermengen, welche etwa 30—40% des Rohmaterials ausmachen, bewegt und im Ofen verdampft werden müssen. Die entsprechende Feinmahlung harter Rohmaterialien auf trockenem Wege konnte aber mit den üblichen Kugel- und Rohrmühlen nicht mit genügender Ökonomie erzielt werden.

Erst die Erfindung der Verbundmühle und der Windsichtung bedeutet auf dem Gebiete der Trockenvermahlung den entsprechenden Fortschritt, welcher nun durch die Einführung der Mehrkammermühlen noch ergänzt wird. Das System der Windsichtung durch Separatoren ermöglicht eine weitgehende Feinmahlung auch in Kugelmühlen dadurch, daß der Windsichter das durch die Kugelmühle laufende Material vom Feingut befreit und nur den gröberen Rest der Mühle wieder zuführt. Man ist darauf zugekommen, außerordentlich große Kugelmühlen zu konstruieren, in denen eine genügende Feinung durch wiederholten Rücklauf des gröberen Restes aus den Sichern in die Mühle gelingt. Der Windsichter ermöglicht eine außerordentlich weitgehende Sortierung des Mahlgutes und gibt auf dem oben erwähnten Siebe von 4900 Maschen/qcm beliebig geringe Rückstände. Allerdings dürfte bei diesem Systeme der Kombination der Kugelmühle mit den Windsichtern der gleiche Gehalt an Allerfeinstem, wie er bei den modernen Mehrkammermühlen auftritt, erst bei einem viel geringeren Rückstande auf dem Siebe von 4900 Maschen/qcm eintreten, als bei dem Mahlgut aus den Mehrkammermühlen.

Hieraus folgt für die Bestimmung des Gehaltes an Feinstem, daß das Sieb von 4900 Maschen/qcm hinsichtlich des Mahleffektes der verschiedenen Mühlensysteme heute keinen genügenden Aufschluß mehr gibt. Man ist denn auch bereits zu Sieben von 10 000 Maschen/qcm übergegangen, welche jedoch ebenfalls noch keine entsprechende Differenzierung der Mühlensysteme zulassen. Der von G a r y¹³⁾ konstruierte Windsichter oder ähnliche Prüfungsapparate eignen sich hierfür besser.

Was für die Trockenvermahlung von hartem Rohmaterial gilt, kann in diesem Zusammenhange auch für die Vermahlung der Zementklinker als richtig angenommen werden. Über die Kohlenmahlung, die in den mit Drehöfen ausgestatteten Fabriken eine sehr wesentliche Rolle spielt, ist zu sagen, daß die Kohle zweckmäßig bis zu einem Rückstande von 10% auf dem Siebe von 4900 Maschen/qcm vermahlen wird; es kann im

¹¹⁾ Zeitschrift „Zement“, Charlottenburg 1925, Nr. 12.

¹²⁾ Zeitschrift „Zement“, Charlottenburg 1925, Nr. 19 und 20.

¹³⁾ Protokoll d. Ver. dtsh. Portlandzementfabrikanten 1907.

übrigen auf die einschlägige Literatur, die Kohlenstaubeuerung betreffend, verwiesen werden, welche für die Kesselbeheizung heutigen Tages eine bedeutende Rolle spielt und deren Kenntnis Allgemeinut der Technik geworden ist.

Hervorgehoben werden muß jedoch, daß speziell die Zementindustrie es war, die auf diesem Gebiete reichliche Erfahrungen zu einer Zeit gesammelt hat, wo man in anderen Industriezweigen infolge anderer Verhältnisse auf dem Kohlenmarkte noch nicht an die Kohlenstaubeuerung dachte.

Eine Zeitlang waren mit den oben erwähnten Mühlen systemen einige in Amerika erfundene und teilweise in Deutschland umkonstruierte im Wettbewerb: Mörsermühlen (Griffin- und Gigantmühlen), Walzenmühlen (Kent- und Ringmühlen), endlich die sogenannte Fullermühle, ein Mühlen system mit Vertikaltrieb, in welchem durch Stahlgußmitnehmer verhältnismäßig große Stahlkugeln gegen einen Mahlring bewegt werden. Der Mahleffekt einzelner dieser Mühlen hinsichtlich des Gehaltes an Feinstem ist sehr bedeutend. Sie sind jedoch nur für Materialien von mittlerer Härte ökonomisch und unterliegen im Durchschnitte, will man sie als Feinmahlapparate benützen, einer starken Abnutzung ihrer einzelnen Teile. Sie werden auch in Kombination mit Windsichtern angewendet.

Die Mahlarbeit in den modernen Mühlen bedeutet eine überaus große Massenbewegung und stellt infolgedessen an die Konstruktion der Antriebe sehr starke Anforderungen. Die meisten Antriebe der Kugel- und Rohrmühlen erfolgen mittels Zahnradübertragung. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht wurde durch die Konstruktion einer Kugelfallmühle mit sehr großen Dimensionen, der sogenannten „Hartmühle“ gemacht, bei welcher der Mühlenzylinder auf Laufringen durch in besonderer Weise verlegte Laufrollen bewegt wird, welche direkt angetrieben werden. Durch diese Konstruktion wurde ein bedeutender Fortschritt hinsichtlich des Kraftverbrauches erzielt. Die weitgehende Einführung von Zahnradreduktoren, Walz- und Kugellagern in die Mühlenbautechnik hat nun auch hinsichtlich der Antriebsverhältnisse und des Kraftverbrauches der anderen Mühlen systeme Wandel geschaffen, so daß man auch heute sehr schwere und langsam laufende Mühlen mit hochtourigen Motoren und verhältnismäßig geringem Kraftverbrauch direkt antreiben kann. Es sei gleich vorweggenommen, daß die selben Antriebssysteme sich heute auch für die in der Zementindustrie gebrauchten, sehr schweren Drehöfen und Materialtrockner immer weiter einführen.

Der wichtigste Apparat in einer Zementfabrik ist der Brennofen. Da sich die Zementindustrie aus dem Kalkgewerbe entwickelt hat, waren früher ähnliche Ofensysteme in der Zementindustrie gebräuchlich, wie man sie zum Brennen von Kalk verwendete, und es existieren wohl auch noch vereinzelt Zementfabriken, in welchen der Klinker in Ringöfen erbrannt wird. Doch ging man im allgemeinen rasch zu Schachtofen über, von welchen eine Unmenge von Systemen in der Zementindustrie existiert haben. Bis in die letzte Zeit hat sich jedoch von diesen Ofenarten nur eine besondere Konstruktion erhalten, der sogenannte Schneiderofen, dessen Betrieb durch besondere Füll- und Austrageeinrichtungen völlig automatisiert worden ist. Dieser automatische Schachtofen hat während des Krieges besonders in Deutschland weitgehende Verbreitung gefunden. Der Grund hierfür lag im allgemeinen Kohlenmangel und dem verhältnismäßig geringen Kohlenverbrauch im Ofen selbst. Der Fabrikationsprozeß im automatischen Schachtofen ist folgender: Das getrocknete und fein gemahlene Rohmehl

wird gewöhnlich auf das Gichtpotest des Ofens gehoben, dort mit Koksgrieß vermengt, das Gemisch durch automatische Ziegelpressen in Stücke geformt und durch eine besondere Aufgabevorrichtung in den Ofen eingebracht. Der Ofen wird mit dem Brenngute vollkommen gefüllt. Am unteren Ende des Ofens befindet sich ein langsam bewegter Austragerost, der das fertig gebrannte Gut aus dem Ofen entfernt. Materialeintragung und Austragung erfolgen unter besonderen Luftabschlüssen. Die Zuführung ist künstlich und genau regulierbar, das Brenngut sinkt langsam durch eine Vorwärmezone, in welcher das Wasser ausgetrieben wird, in die Calcinierzone, von dort in die Sinterzone und endlich in die Kühlzone. Die Bildung übergroßer, zusammengesinterter Klinkerstöcke, welche der Nachteil des Schachtofens mit Handbetrieb waren, wird durch die automatische Austragung bei vorsichtigem Betriebe zum größten Teile verhindert. Der Kohlenverbrauch schwankt je nach der Zusammensetzung der Rohmischung und dem Heizwerte des Kokses zwischen 12 und 18% des erzeugten Klinkergewichtes. Versuche, den Brand mit Kohlenstaub zu vollführen, dürften zumindest als noch nicht abgeschlossen gelten. Die bedeutende Kohlennot während des Krieges und die leichtere Beschaffenheit von Koksgrieß gegenüber der Kohle hat diesen Ofensystemen bei deren verhältnismäßig geringem Brennmaterialverbrauch weite Verbreitung geschaffen. Man vermochte die 100 kg Klinker mit etwa 90 000 Kalorien zu erbrennen.

Das in den modernen Großbetrieben am meisten verbreitete Ofensystem ist der Drehrohrfen. Es ist dies ein stark dimensioniertes, horizontal mit einigen Prozent Neigung, gelagertes, mit Chamotte ausgekleidetes, langsam rotierendes, schmiedeeisernes Rohr, dessen Länge je nach dem angewandten Verfahren durchschnittlich zwischen 40 und 60 m, dessen Durchmesser je nach der Leistung zwischen 2 und 3,5 m schwankt. Auch hier existieren die verschiedensten Systeme. Es gibt Drehöfen mit erweiterten Sinterzonen, erweiterten Calcinierzonen, mit untergebaute Kühler, mit in der Verlängerung angesetztem Kühler und mit Kühlvorrichtungen, die um das Auslaufende des Ofens herumgebaut sind. In das obere Ende des Ofens wird entweder der Dickschlamm oder das feingemahlene, meistens etwas angenetzte Rohmehl, von der anderen Seite durch Ventilation der feingemahlene Kohlenstaub eingetragen, wozu man bei der gebräuchlichsten Konstruktion die Luft aus dem Klinkerkühler saugt und hierdurch die Kühlung des Brennproduktes und die Erhitzung der den Kohlenstaub in den Ofen blasenden Luft bewerkstelligt. Das Material füllt den Ofen nur zum geringsten Teile. Ihn durchziehen außerordentlich große Gasmengen. Die Befuerung erfolgt mit feingemahlener Stein- oder Braunkohle, in einzelnen Fällen auch mit Rohöl oder Erdgas. Der Brennstoffverbrauch ist erheblich größer als im Schachtofen und beläuft sich auf 150—200 000 Kalorien per 100 kg Klinker, was auf die Erwärmung der großen Gasmengen und die Wärmestrahlung zurückzuführen ist. — Dafür kann man im Drehofen recht minderwertige Kohle verwenden.

Die Berührung des Brenngutes mit der Flamme ist bei weitem intensiver als im Schachtofen und auch leichter zu bewerkstelligen als in diesem. Die jederzeit regulierbare Eintragung des Rohgutes, die genaue Regulierfähigkeit der Kohlen- und Luftzufuhr durch die Staubeuerung, die Regulierung der Tourenzahl des Ofens und vor allem die bequemen Beobachtungsmöglichkeiten des Brennprozesses selbst ermöglichen eine ausgezeichnete Einstellung des Sinterungsvorganges und damit eine überaus gleichmäßige Qualität des Produktes. Ungünstig ist lediglich der Kohlenverbrauch, welcher sehr hohe Ab-

gastemperaturen bedingt. Man brennt im Drehofen möglichst so, daß in den Abgasen kein Sauerstoff und kein Kohlenoxydgas, sondern nur Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff nachweisbar sind. Beim Dickschlammverfahren, bei welchem die Rohstoffe mit etwa 35 % Wasser eingetragen werden, beträgt die Abgastemperatur 400—600°, beim Trockenverfahren 700—1000°, je nach der Länge und der Leistung des Ofens. Diese Abgase enthalten demnach außerordentlich große Wärmemengen, welche teilweise oder vollkommen ungenutzt in die Luft gehen. Beim Trockenverfahren verwendet man die Abgase gewöhnlich zum Vortrocknen des Rohmaterials vor der Vermahlung. Doch ist auch hierbei die Ausnützung der Abwärme noch nicht ökonomisch. Bei gut gehendem Drehofenbetriebe ist es möglich, pro erzeugten Waggon fertigen Klinkers so viele Wärmeeinheiten zu erzielen, als zur Erzeugung der notwendigen Kraft für den gesamten Fabrikationsprozeß eines Waggons Zementes nötig ist, d. h. man kann, wenn man die Abhitze in Dampfkesseln ausnützt, den gesamten Kraftbetrieb ohne besondere Kohlenbeheizung der Dampfkessel erzeugen. Für 10 000 kg Zement braucht man zwischen 900 und 1100 kWh.

Das Problem der Abhitzeverwertung ist in Deutschland bereits vor dem Kriege studiert worden, und speziell einige süddeutsche Zementfabriken haben schon in dieser Zeit große Drehofenanlagen für die Verwertung der Abhitze umgebaut. Die ursprüngliche Befürchtung, daß der aus dem Ofen durch den Zug mitgerissene Staub die Kessel versetzen werde, hat sich nicht als besonders ernsthaft erwiesen, weil es gelingt, diesen Staub durch entsprechend konstruierte Abblasevorrichtungen leicht zu entfernen. Dagegen ist man sich wohl anfänglich über die nötigen Zugverhältnisse und Kesselgrößen nicht völlig klar gewesen.

Der durch den Brennprozeß bedingte Zug ist sehr hoch. Daher sind auch außerordentlich große Kessel zur Ausnutzung der Abwärme nötig. Endlich ist ein wesentliches Moment die gute Abdichtung des Ofenüberganges in das Mauerwerk und vor allem eine starke und zweckentsprechende Isolierung des Ofens und des gesamten Mauerwerkes. Hierüber fehlen in Europa noch die praktischen Erfahrungen, wie man denn überhaupt während des Krieges nur an das Allernächste denken konnte und sich mit dem Studium kostspieliger Probleme in der Not der Zeit nicht befaßte. Dagegen sind auf diesem Gebiete in Amerika sehr bedeutende Fortschritte erzielt worden, und ein großer Teil der außerordentlich leistungsfähigen amerikanischen Zementindustrie verwertet die Ofenabhitze mit gutem Erfolge. Obwohl die hierüber nach Europa gelangten Nachrichten außerordentlich optimistisch klingen, sind sie doch noch nicht vollständig genug, um hinsichtlich des Kohlenverbrauches im Ofen ein klares Bild zu geben. Auch steht fest, daß die Investitionskosten für eine solche Anlage infolge der Größe der Kessel und der Schwierigkeit der Isolierung, recht hohe sind. Hierzu kommt noch, daß in älteren Fabrikanlagen die Einschaltung der Kessel hinter oder in der Nähe der Drehöfen große Umbauten erfordert, zu denen sich eine Fabrikleitung nicht so leicht entschließt und es fragt sich, ob in jedem Falle die Amortisation und Verzinsung des investierten Kapitals zu den zu erreichenden Ersparnissen in angemessenem Verhältnis steht. Betriebe mit billigen Wasserkraften schalten hier von vornherein aus, ebenso solche, denen die Kohle sehr billig zu stehen kommt. Angesichts der gegenwärtig herrschenden Weltkohlenkrise ist daher die Frage der Rentabilität dieser augenscheinlich so nutzbringenden Investition sehr genau zu studieren. Im allgemeinen kann jedoch als

sicher gelten, daß die amerikanischen Erfahrungen auch in Europa zur Verwertung gelangen, und daß damit der Drehofen einen weiteren Vorsprung vor allen anderen Ofensystemen erringt.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle noch auf die Fortschritte im Bau von Packmaschinen und vor allem auf dem Gebiete der elektrischen Entstaubung hingewiesen.

Qualität.

Von einem guten Portlandzement wird verlangt, daß er nach dem Anmachen mit Wasser innerhalb einer bestimmten Zeit abzubinden beginnt (etwa 3—4 Stunden), den Bindeprozeß bis zur Erhärtung innerhalb einer gewissen Zeit augenscheinlich beendet (3—4 Stunden), während und nach dem Abbinden keine Volumvergrößerung und keine übertriebene Schwindung aufweist und nach einigen Tagen eine genügende Festigkeit erreicht. Hinsichtlich der Bindezeit und der Volumbeständigkeit werden von allen Portlandzementen normaler Fabrikation die in diesem Belange bestehenden strengen Vorschriften kaum verletzt. Was die Erhärtungsfähigkeit oder die Festigkeit anlangt, so waren bis vor kurzem die diesbezüglichen Vorschriften in fast allen Ländern so niedrige, daß sie fast durch jeden Portlandzement weit übertroffen wurden. Die Bestimmungen für die Verarbeitung von Portlandzement lauteten im allgemeinen dahin, daß Bauwerke aus solchen nach 4—6 Wochen ausgeschalt und ihrer Verwendung zugeführt werden konnten. Diese Vorschrift ist hinsichtlich des sogenannten Fundament- und Stampfbetons eigentlich schon lange unwesentlich, und man hat auch bei Eisenbetonkonstruktionen, deren Belastungsbeanspruchungen bei weitem schärfere als beim gewöhnlichen Stampfbeton sind, in der Praxis diese Vorschriften besonders hinsichtlich der Zeitdauer der Ausschaltung unterschritten. Die üblichen Normen für Portlandzement schrieben bis vor kurzem vor, daß solcher im Verhältnis 1 : 3 mit Normensand gemischt, nach 28 tägiger Erhärtung je nach der Lagerung eine Druckfestigkeit von 200—300 kg/qcm erreichen sollte. Ein gewöhnlicher Portlandzement erreichte diese Festigkeit durchschnittlich schon nach 7—14 tägiger Erhärtung und erzielte nach 28 Tagen gewöhnlich 400—600 kg/qcm.

In den Jahren 1915—1916 berichtete Spindel¹⁴⁾ über sehr interessante Versuche, bei welchen er Eisenbetonbauten bereits nach zwei Tagen belastet und in Verwendung genommen hat. Es handelte sich hier um einen normal zusammengesetzten Portlandzement von außerordentlich hoher Qualität. Diese hochwertigen Portlandzemente werden heute von einer ganzen Reihe von Fabriken bereits erzeugt. Es sind Drehofenzemente, deren chemische Zusammensetzung sich innerhalb der üblichen Grenzen bewegt, jedoch außerordentlich gleichmäßig ist, und zwar nicht nur hinsichtlich des Kalkgehaltes, sondern auch aller übrigen Bestandteile, bei denen das Verhältnis des Kalkes zur Kieselsäure einerseits, zur Tonerde und dem Eisenoxyd andererseits sehr genau abgestimmt ist, und die die in den Normen nach 28 Tagen vorgeschriebenen Festigkeiten bereits nach zwei oder drei Tagen erreichen oder übertreffen. Daneben existieren noch eine Anzahl von Verfahren, für die Herstellung von hochwertigem Portlandzement, welche das gleiche Ziel durch besondere Zusätze zum Rohmaterial oder zum fertigen Zemente zu erreichen anstreben. Alle diese Zemente sind gewöhnlich überaus sorgfältig auf-

¹⁴⁾ Österr. Wochenschr. f. d. öffentl. Baudienst 1925, 41, 1916, 22, 23.

bereitet und verhältnismäßig fein gemahlen. Bei ihrer Fabrikation wird der gesamte Herstellungsprozeß mit allem Rüstzeug der modernen Wissenschaft beobachtet und reguliert. In den meisten Unternehmungen stellt dieses Verfahren noch einen Ausnahmebetrieb dar, bei einigen ist die Fabrikation im großen und regelmäßigen Betriebe zur Durchführung gelangt. In bezug auf die Verwendungsfähigkeit dieses Zementes wurden sehr umfangreiche Untersuchungen von Geßner-Nowak¹⁵⁾, Gehler¹⁶⁾, Rütth¹⁷⁾, Otzen¹⁸⁾ durchgeführt. Diese Untersuchungen haben zu dem Ergebnisse geführt, daß man Bauten aus diesem sogenannten hochwertigen Zement unter starker Abkürzung der Schalfristen nach fünf, maximal 14 Tagen ihrer Verwendung zuführt. Die Bedeutung eines derartigen Fortschrittes im Bauwesen läßt sich heute kaum abschätzen. Die oben erwähnten wissenschaftlichen Untersuchungen haben sämtlich ergeben, daß bei normalem Mischungsverhältnisse bereits nach wenigen Tagen Beanspruchungsmöglichkeiten für die Betonbauwerke aus solchem Zemente vorliegen, deren Maximum nicht durch die Festigkeit des Zementes, sondern durch die Streckgrenze des Bewehrungsseisens bedingt ist. Die Folge hiervon ist, daß man Versuche mit höherwertigem Bewehrungsseisen¹⁹⁾ unternommen hat, die ebenfalls sehr günstige Resultate ergeben haben.

Man hat heute bereits bei Straßen- und Eisenbahnbauten, welche Unterbrechungen des Verkehrs bedingen, mit diesem sogenannten hochwertigen Portlandzement außerordentlich gute Erfahrungen gemacht und die Verkehrsstörungen in sehr kurzer Frist behoben. Die Fahrbahn einer Eisenbahnbrücke wurde acht Tage nach Betonierung in Betrieb gesetzt²⁰⁾. Man hat ferner dringende Fabrikbauten mit großer Beschleunigung beenden können, wie z. B. einen vierstöckigen Fabrikbau innerhalb von fünf Wochen vom ersten Fundamentaushub bis einschließlich des Daches. Die Ersparnisse an Schalungsmaterial sind ganz bedeutende. Bei Verwendung von Stahleinlagen an Stelle der gewöhnlichen Betoneisen ergeben sich gewaltige Ersparnisse in der Bauhöhe und dem füllenden Mauerwerke infolge der geringen Deckenquerschnitte. Am wichtigsten jedoch sind die durch die kurze Bauzeit bedingten Vorteile der früheren Ingebrauchnahme der Bauwerke. Trotz des etwas höheren Preises des hochwertigen Portlandzementes sind die Baukosten im allgemeinen geringer.

Der Portlandzement beginnt eine ganze Anzahl bisher üblicher Baumaterialien völlig zu verdrängen, macht vor allem dem Eisen starke Konkurrenz und findet heute für Zwecke Anwendung, an die man früher überhaupt nicht gedacht hat. Als Beispiel sei hier noch der Straßenbau angeführt, für welchen allem Anscheine nach der Portlandzement ganz besondere Bedeutung gewinnen wird. Die Beanspruchung der Straßen durch den Automobilverkehr ist eine außergewöhnliche. Selbst die besthergestellten Straßen werden stark in Mitleidenschaft gezogen und nach kurzer Zeit reparaturbedürftig. — Im Lande des Automobilbaues, Amerika, ist man denn auch schon dazu übergegangen, Straßen mit Eisenbetondecken zu versehen: die ganze Straße wird mit eisenarmiertem Beton überzogen und erhält dadurch eine Ebung und Widerstandsfähigkeit, wie sie heute durch kein anderes

Material erreicht werden kann. Der hochwertige Portlandzement, der sich wahrscheinlich bald ganz allgemein einführen wird, wird besonders bei diesen Straßenbauten eine hervorragende Rolle spielen, weil durch ihn der Baufortschritt in ungeahnter Weise beschleunigt wird.

Deutsche Zementindustrielle haben im vergangenen Jahre die amerikanischen Verhältnisse der Zementfabrikation sowohl, als auch der Zementverwendung eingehend studiert und haben neben manchen interessanten Beobachtungen hinsichtlich der Fabrikation auch die Überzeugung nach Europa gebracht, daß die Eisenbetonstraßen die Autostraßen der Zukunft sein werden. Auf ihre Anregung hat sich eine besondere Kommission zum Studium des Straßenbaues gebildet und es sind bereits eine Anzahl von Versuchsstraßen gebaut worden, bei welchen man die amerikanischen Erfahrungen benützt und erweitert hat. Es scheint daher außer aller Frage zu stehen, daß der Portlandzement eine noch viel weitere Verbreitung finden wird, als dies heute der Fall ist und daß diejenigen, die nicht nur auf billige Erzeugung, sondern vor allem auch auf Verbesserung der Qualität mit Hilfe wissenschaftlicher Methoden gesehen haben, die Früchte ihrer Arbeit in absehbarer Zeit ernten werden.

Eine besondere Anregung, die Qualität des normalen Portlandzementes zu verbessern und einen hohen Festigkeitsgrad schon nach wenigen Tagen zu fordern, wurde durch ein französisches Patent gegeben. Bied²¹⁾ stellte nämlich zum ersten Male einen sogenannten Tonerdezement fabrikmäßig her.

Schon Schott³⁾ hat in seiner Doktordissertation, gelegentlich welcher er die einzelnen synthetisch hergestellten Kalk-Kieselsäure- und Kalk-Tonerdeverbindungen auch auf Festigkeit prüfte, auf die hohen Festigkeiten der Kalkaluminat hingewiesen. Er findet für Monocalciumaluminat im Verhältnisse 1:3 mit Normalsand gemischt nach 28 Tagen eine Zugfestigkeit von 53 kg/qcm, eine Ziffer, die auch heute kaum durch einen guten Portlandzement erreicht werden dürfte. Die sogenannten Tonerdezemente sind Zemente völlig anderer Zusammensetzung als Portlandzemente. Sie enthalten ungefähr

	Portlandzement
SiO ₂	5—15 % ca. 20—22 %
Al ₂ O ₃	35—45 % ca. 10—11 %
Fe ₂ O ₃	10—15 %
CaO	35—40 % ca. 64—67 %

Auch werden sie aus anderen Rohmaterialien als Portlandzement hergestellt. Man hat bis heute noch kein entsprechend tonerereiches Material außer dem für die Herstellung dieser Zemente bisher verwendeten Bauxit gefunden, welches sich für die Fabrikation dieser Tonerdezemente eignet. Die Versuche, Rösterstaub, Raseneisenerz usw. an Stelle des Bauxits einzuführen und die Tonerde durch Eisenoxyd zu ersetzen, sind jedenfalls im großen noch nicht erprobt. Der Tonerdezement wird nicht gesintert, sondern erschmolzen. Für die Fabrikation verwendet man den elektrischen Ofen oder den Water-jacketofen. Der Tonerdezement zeichnet sich durch außerordentlich hohe Anfangsfestigkeiten bereits nach einträgiger Erhärtung und großer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse aus. In Frankreich hat man ihn für große Bauwerke mit Erfolg verwendet. Für das übrige Europa, mit Ausnahme von Jugoslawien, wo ebenfalls Bauxite vorkommen, wird er kaum eine bedeutende Rolle spielen, so lange das bisherige Verfahren aufrecht er-

¹⁵⁾ J. Melan zum 70. Geburtstage, F. Deuticke, Leipzig.

¹⁶⁾ Zement 1924, 16—19.

¹⁷⁾ Beton u. Eisen 1924, 6. 8. 1916.

¹⁸⁾ Bauingenieur 1925, 3.

¹⁹⁾ Geßner-Nowak, Beton u. Eisen 1924, 4.

²⁰⁾ Veröffentl. d. tschechoslowak. Arbeitsministeriums 1925, Nr. 1. — (Zpravy veřejne služby technické, Prag.)

²¹⁾ Bulletins, Sté d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, Januar 1923.

halten bleibt, und vor allen der teure und durch hohe Frachten belastete Bauxit als Rohmaterial verwendet werden wird. Eine wirkliche Konkurrenz für Portlandzement wird er nur dort darstellen, wo von dem betreffenden Bauwerk große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse gefordert wird, sowie eventuell im Schachtbau beim Gefrierverfahren, weil seine Erhärtung bei Temperaturen unter 0° möglich ist. Er erwärmt sich nämlich während des Abbindevorganges derart, daß er die Temperatur des Mörtels (besonders des Anmachewassers) bis zur Bindefähigkeit erhöht. Für alle anderen Verwendungszwecke ist er gegenwärtig noch viel zu teuer in der Fabrikation und für normale Bauten werden bereits durch den hochwertigen Portlandzement derart kurze Schalfristen erreicht, daß dieselben durch die Praxis ebensowenig ausgenützt werden können, wie diejenigen des Tonerdezementes. Auch für die Betonierung bei niedrigen Temperaturen und bei Eintritt von Frösten während der Schalzeit kommt er nur dann in Frage, wenn es sich um äußerst knappe Zeiträume handelt, weil, wie Versuche erwiesen haben ²²⁾, auch der hochwertige Portlandzement bei niedrigen Temperaturen schon genügende Erhärtungsfähigkeit aufweist, um Fröste während der Schalzeit ohne wesentliche Verlängerung der Bauzeit überdauern zu können. Er versagt selbstverständlich bei Temperaturen unter 0°, wo der Tonerdezement infolge seiner starken Erwärmung während des Bindeprozesses noch verwendungsfähig bleibt.

[A. 185.]

Über Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß und über eine neue Form des Massenwirkungsgesetzes¹⁾.

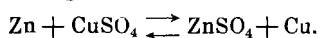
Von RICHARD LORENZ, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 17./10. 1925.)

Gleichgewichtssysteme, die auf Wechselwirkung anorganischer Stoffe beruhen, können, wenn Metalle und Elektrolyte daran beteiligt sind, vielfach außer auf chemischem Wege auch elektromotorisch z. B. in Gestalt von Daniellketten betrachtet werden. Dem gewöhnlichen Daniellelement



liegt die Reaktion zugrunde



Charakteristisch für eine Reaktion, wie die hier erwähnte, sind folgende Momente: Die Triebkraft hängt von der Stellung der beiden Metalle (in reinem Zustande) in der Spannungsreihe ab ²⁾. Auch bei noch so langer Dauer der Betätigung eines Daniellelements ist die elektromotorische Differenz zwischen reinem Zink und reinem Kupfer vorhanden. Es ändern sich wohl die Konzentrationen der Salze, nicht aber diejenigen der Metalle. Ferner ist ein „neutrales, indifferentes“ Lösungsmittel (z. B. Wasser) vorhanden. Es ist also bei solchen Systemen beispielsweise der Fall möglich, und realisierbar, daß beide Salze in ganz verdünntem oder beide in ganz konzentriertem Zustande vorhanden sein können.

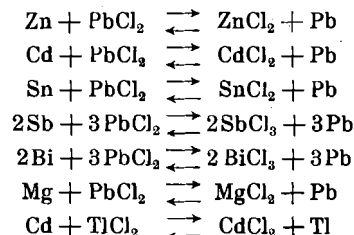
²²⁾ Geßner, Ingenieurzeitschrift Teplitz 1924, Beton u. Eisen 1925, Nr. 10.

¹⁾ Über dies Thema hatte ich zur Nürnberger Versammlung einen Vortrag angemeldet. Zu meinem Bedauern war ich verhindert zu erscheinen. Ich bringe daher den Inhalt meines Vortrages hier zum Abdruck.

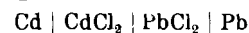
²⁾ Wie dies ja in der Formel von Nernst zum Ausdruck kommt. Vgl. auch Nernst und Ogg, bei A. Ogg, Z. phys. Ch. 27, 285 [1898].

Es ist nun wichtig, sich die Unterschiede klarzumachen, welche gegenüber den soeben erwähnten Beispielen jene in den letzten Jahren in meinem Laboratorium studierten Systeme aufweisen, in denen sich Gleichgewichte zwischen geschmolzenen Salzen und geschmolzenen Metallen auswirken.

Folgende Gleichgewichte sind bisher untersucht worden ³⁾:



Bei diesen Reaktionen lösen sich die beiden Salze im Schmelzfluße ineinander auf, ebenso die beiden Metalle. Es werden zwei Phasen gebildet: über den beiden flüssigen Metallen (Metallphase) lagert die flüssige Salzphase. Versetzt man beispielsweise reines, geschmolzenes Bleichlorid mit reinem metallischen Cadmium (ebenfalls im Schmelzfluß) so wird im Augenblick des Beginnes einer Reaktion das ausgeschiedene Blei sofort vom Cadmium aufgenommen, während ebenso das gebildete Cadmiumchlorid in das Bleichlorid geht. Sämtliche reagierenden und entstehenden Stoffe unterliegen also in diesen Fällen Konzentrationsänderungen durch gegenseitige Vermischung. Eine Daniellkette von der Form



ist nicht der Ausdruck für den sich hier abspielenden Reaktionsmechanismus.

Bei der Erforschung der soeben erwähnten Gleichgewichte handelt es sich um eines der ältesten Probleme der Chemie und Metallurgie, nämlich um die Frage der Zusammenhänge zwischen Metall und Schlacke bei den Schmelzoperationen in Tiegel- oder Öfen. Die Metallphase ist der „Regulus“, die Salzphase die Schlacke. Schlacken (z. B. Silicate), sind ja auch geschmolzene Salze.

Es ist von größter Wichtigkeit, daß es gelungen ist, derartige Fälle auch theoretisch ⁴⁾ zu beherrschen. Dies war möglich durch die Aufstellung einer neuen Form des Massenwirkungsgesetzes, welches die Eigenschaft hat, auf „kondensierte“ (konzentrierte) und mehrphasige Systeme (Gebilde in Schichten) anwendbar zu sein. Die „gewöhnliche“ einfache Form dieses Gesetzes kann auf solche nicht angewendet werden.

Bevor diese Theorie zur Erörterung kommt, soll in Kürze dargelegt werden, wie sich die experimentelle Erforschung solcher Gleichgewichte gestaltet.

Man bestimmt sie in der Weise, daß die reagierenden Stoffe, z. B. Bleichlorid und metallisches Cadmium, in Röhrchen eingeschlossen und bei der Temperatur des Gleichgewichtes bis zur Einstellung desselben geschüttelt, dann abgeschreckt und schließlich die vorhandenen Stoffe analysiert werden.

³⁾ R. Lorenz und W. Reinders, Z. anorg. Ch. 25, 126 [1920]. R. Lorenz, W. Fraenkel und J. Silberstein, Z. anorg. u. allgem. Ch. 131, 247 [1923]; 137, 204 [1924]. Eine weitere Arbeit von R. Lorenz, W. Fraenkel und M. Ganz befindet sich im Erscheinen.

⁴⁾ R. Lorenz, Z. anorg. u. allgem. Ch. 138, 285 [1924]; Z. Elektroch. 30, 371 [1924]. J. J. v. Laar und R. Lorenz, Über die Ableitung der Grundgleichungen zum Massenwirkungsgesetz für kondensierte und heterogene Systeme. Z. anorg. u. allgem. Ch. 146, 239 [1925]; ferner dieselben, Z. anorg. u. allgem. Ch. 146, 42 [1925].