

666  
Л 97

Губокоуважаемому  
Александру Андреевичу

Н. Н. ЛЯМИНЪ. *искренне преданнѣе*  
*автору.*

ТВЕРДЪНІЕ ПОРТЛАНДЪ-ЦЕМЕНТА  
И  
ЗНАЧЕНІЕ ВЪ ЭТОМЪ ПРОЦЕССЪ СВОБОДНОЙ ИЗВЕСТИ  
(ГИДРАТА ИЗВЕСТИ).

Довладъ 19-го ноября 1897 г., въ засѣданіи I-го (Химическаго) Отдѣла  
Императорскаго Русскаго Техническаго Общества.

ПОДЪ ПРЕДСѢДАТЕЛЬСТВОМЪ Д. П. КОНОВАЛОВА.

Оттискъ изъ «Записокъ» И. Р. Т. О. № 3 Мартъ 1898 г.

— ❦ —  
САНКТПЕТЕРБУРГЪ.

ТИПОГРАФІЯ ИМПЕРАТОРСКОЙ АКАДЕМІИ НАУКЪ.

(Вас. Остр., 9 лин., № 12).

1898.



1931

Дата 1907

666  
1994

Н. Н. ЛЯМИНЪ.

ТВЕРДЪНІЕ ПОРТЛАНДЪ-ЦЕМЕНТА

И

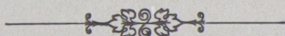
ЗНАЧЕНІЕ ВЪ ЭТОМЪ ПРОЦЕССЪ СВОБОДНОЙ ИЗВЕСТИ  
(ГИДРАТА ИЗВЕСТИ).

95508

Довладъ 19-го ноября 1897 г., въ засѣданіи I-го (Химическаго) Отдѣла  
Императорскаго Русскаго Техническаго Общества.

ПОДЪ ПРЕДСѢДАТЕЛЬСТВОМЪ Д. П. КОНОВАЛОВА.

Оттискъ изъ «Записокъ» И. Р. Т. О. № 3 Мартъ 1898 г.



1975

САНКТПЕТЕРБУРГЪ.

ТИПОГРАФІЯ ИМПЕРАТОРСКОЙ АКАДЕМИИ НАУКЪ.

(Вас. Остр., 9 лин., № 12).

1898.

4



Теоретическія воззрѣнія на процессы твердѣнія гидравлическихъ растворовъ возникли вслѣдъ за появленіемъ самаго продукта. — Знаменитый англійскій инженеръ Smeaton, строитель извѣстнаго Эдистонскаго маяка, первый указалъ, что въ гидравлическихъ известнякахъ присутствуетъ глина. Smeaton не имѣлъ авторитета ученаго, и его мнѣніе, скоро забытое, смѣнилось ложной идеей шведскаго химика Bergmann, приписавшаго гидравлическія свойства известняка присутствію въ немъ марганца, — мнѣніе основанное на немногочисленныхъ чисто случайныхъ фактахъ. Дальнѣйшія работы Guyton de Morveau, Saussure, Collet - Descotils и др. поколебали весьма распространенное убожденіе Bergmann, а въ лицѣ знаменитаго Vicat окончательно опровергли его, указавъ многочисленными анализами, что всѣ гидравлическія извести происходятъ изъ глинистыхъ известняковъ. Затѣмъ аналитическимъ и синтетическимъ путемъ Vicat установилъ, что въ глинь *кремнеземъ* играетъ наибольшую роль.

Дальнѣйшія изысканія Berthier, Rivot, Fremy, Landrin лишь подтверждали выводы Vicat; не прибавивъ къ нимъ ничего существенно новаго, они съ несомнѣнностью вывели единственный фактъ, что *во время обжига цементовъ образуются соединенія извести съ кремнеземомъ и, вѣроятно, съ глиноземомъ*, обладающія способностью твердѣть въ присутствіи воды.

Не останавливаясь дальше на послѣдовательномъ разсмотрѣніи дру-



гихъ теоретическихъ воззрѣній на процессы твердѣнія цемента, имѣющихъ лишь историческій интересъ, я упомяну здѣсь о весьма распространенной теоріи Le-Chatelier и не менѣ популярной, хотя и значительно менѣ научно обоснованной, теоріи твердѣнія портландъ-цемента доктора W. Michaelis.

Н. Le-Chatelier весьма точными и полными остроумія изысканіями показалъ, что возможно существованіе трехъ нижеслѣдующихъ силикатовъ извести.

1)  $\text{SiO}_2\text{CaO}$  — соединеніе, аналогичное по составу волластониту, если и встрѣчающемуся въ цементахъ, то въ весьма рѣдкихъ исключительныхъ случаяхъ, какъ то съ несомнѣнностію указываютъ микроскопическія изслѣдованія. Этотъ силикатъ не способенъ гидратизироваться, а потому не играетъ никакой роли въ процессахъ твердѣнія гидравлическихъ вяжущихъ веществъ.

2)  $\text{SiO}_22\text{CaO}$  — получается прямымъ сплавленіемъ надлежащихъ количествъ извести и кремнезема. Этотъ силикатъ извести отличается интереснымъ свойствомъ — распадаться въ порошокъ (пульверизоваться) при охлажденіи, переходя въ аллотропическое видоизмѣненіе. Это явленіе подобно тому, которое происходитъ при соответствующихъ условіяхъ охлажденія окиси свинца, сѣрноокислаго кали и особенно двойной сѣрноокислой соли мѣди и калия. Пульверизація такого двуизвестковаго силиката весьма часто наблюдается въ шлакахъ доменныхъ печей. При фабрикаціи же цемента случается, что извлеченные изъ печи куски обожженнаго цемента распадаются въ порошокъ по истеченіи нѣкотораго времени, съ выдѣленіемъ большого количества теплоты. Такое явленіе, наблюдаемое надъ портландскимъ цементомъ, должно быть приписано рассматриваемому силикату извести и происходитъ обыкновенно въ тѣхъ случаяхъ, когда цементная смѣсь содержитъ малое количество извести и температура печи мало повышена.

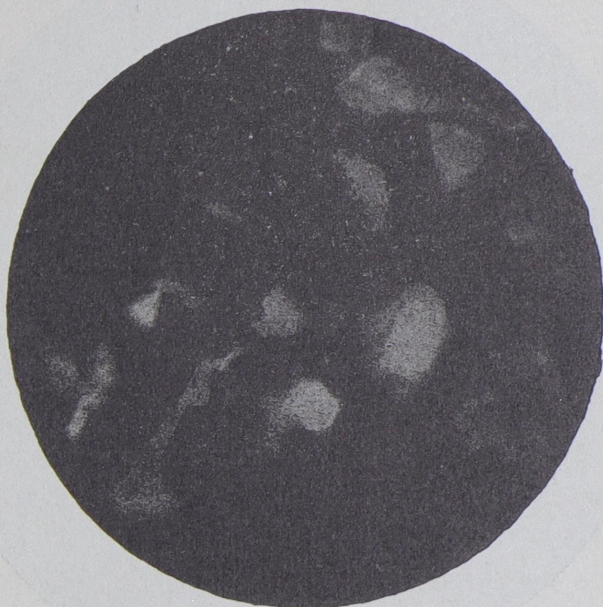
Этотъ силикатъ не имѣетъ гидравлическихъ свойствъ, не твердѣетъ въ соприкосновеніи съ водой, легко разлагается углекислотой съ выдѣленіемъ кристаллической углекислой извести и, весьма возможно, что вслѣдствіе этого послѣдняго свойства своего, принимаетъ участіе въ окончательномъ твердѣніи растворовъ, примѣняемыхъ для воздушныхъ построекъ.

3)  $\text{SiO}_23\text{CaO}$  — представляетъ единственный силикатъ извести, имѣющій дѣйствительно рѣзко-выраженныя гидравлическія свойства, — онъ является существеннѣйшимъ активнымъ веществомъ портландъ-цемента, образуя въ тѣлѣ его свѣтлые полу-прозрачные псевдокубическіе кристаллы (см. фиг. 1).



Подъ микроскопомъ наблюдаются углы близкіе къ прямымъ между нѣкоторыми плоскостями такихъ кристалловъ; обыкновенно же кристаллы эти нѣсколько удлинены и вообще болѣе или менѣе деформированы. Изслѣдованія Michel - Levy показали, что это скорѣе предѣльныя формы ромбической системы. Я измѣрялъ уголъ между двумя оптическими осями этихъ кристалловъ онъ близокъ къ  $60^\circ$ .

Фиг. 1.

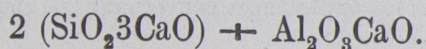


Деформированные псевдо-кубическіе кристаллы (А и В) въ тѣлѣ незатвореннаго (до размола) портландъ-цемента (увелич. = 2500  $\times$ ; свѣтъ поляризованъ).

При раздѣленіи составляющихъ цемента по удѣльнымъ вѣсамъ, отмѣривая ихъ іодистымъ мителеномъ, по способу, ниже мною указанному, довольно рѣзко отличаются три фазы раздѣленія по уд. вѣсамъ 1) 3,087 — 3,124; 2) 3,056 — 3,087 и 3) 2,910 — 3,014. При анализѣ первой изъ этихъ группъ я получилъ нижеслѣдующее количество составленныхъ веществъ (анализируя всего 0,5070 гр.):

Кремнезема . . . . .	18,60%
Глинозема (съ примѣсью $Fe_2O_3$ ) —	16,72%
Извести . . . . .	62,45%
Магnezія . . . . .	слѣды
Потеря . . . . .	2,23%

Составъ этого силиката близко отвѣчаетъ формулѣ  $7CaO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$ , которую можно представить въ такомъ видѣ:





Вѣроятно Feret <sup>1)</sup> анализировалъ подобное же вещество, выбирая изъ цемента бѣлыя въ поляризованномъ свѣтѣ скрыто-кристаллическія составляющія цемента, для которыхъ онъ приводитъ формулу:  $3(\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ . Разсматриваемый силикатъ въ соприкосновеніи

Фиг. 2.



Нитевидные и игловидные кристаллы известковаго силиката въ порахъ отвердѣвшаго порландъ-цемента. (увелич. = 500 d; свѣтъ поляризованъ).

съ водой «схватывается» съ образованіемъ гидрата одноизвестковаго силиката, который, по мнѣнію Le-Chatelier, долженъ выдѣляться въ длинныхъ игловидныхъ и нитевидныхъ кристаллахъ; несомнѣнно, что такіе кристаллы могутъ встрѣтить благопріятныя условія для своего образованія въ порахъ цемента, гдѣ намъ дѣйствительно и удалось отыскать ихъ. Такіе кристаллы, выдѣляющіеся въ большей или меньшей величины порахъ порландъ-цемента, микрографически воспроизведены мною на фиг. 2 и 3.

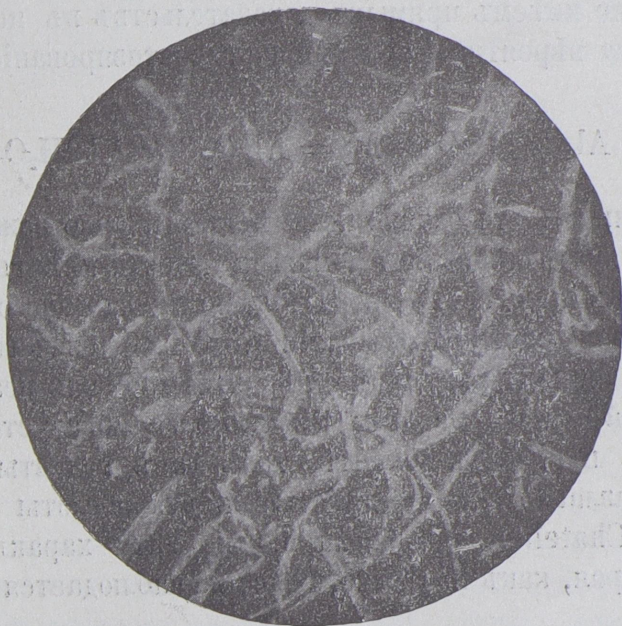
Подобные нитевидные удлиненные кристаллы образуются во всѣхъ случаяхъ твердѣнія всякаго рода пересыщенныхъ растворовъ; они достигаютъ иногда довольно значительныхъ размѣровъ—въ нѣсколько

1) Feret. Note sur diverses expériences concernant les ciments etc. Annales des ponts et chaussées. Série VI t. XIX.



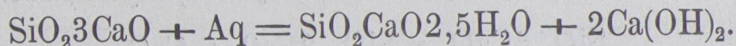
сантиметровъ длиной и около  $\frac{1}{10}$  миллиметра толщины. Несомнѣнно, что именно только такая форма кристалловъ, образуя въ массѣ спутанно-волокнистое сложеніе, можетъ обусловить малую проникаемость ея и большое сопротивленіе механическимъ усиліямъ. Этотъ фактъ несомнѣнно проливаетъ большой свѣтъ на теорію твердѣнія гидравлическихъ растворовъ <sup>1)</sup>.

Фиг. 3.



Спутанно-волокнистые кристаллы въ порахъ портландъ-цемента (увелич. = 300 d; свѣтъ поляризованъ).

Кромѣ гидрата одноизвестковаго силиката образуется при разложеніи водою описуемаго трехизвестковаго силиката еще и гексагональные кристаллы гидрата извести, видимые нерѣдко невооруженнымъ глазомъ въ порахъ всякаго долго твердѣвшаго портландскаго цемента. Такимъ образомъ полное разложеніе водою трехизвестковаго силиката выразится:



Это и есть главнѣйшая реакція, обуславливающая твердѣніе портландскаго цемента; какъ впервые показалъ Le-Chatelier, а потомъ подтвердили своими изслѣдованіями Feret, Candlot и др.

*Алюминатовъ извести* повидимому существуетъ нѣсколько, и всѣ

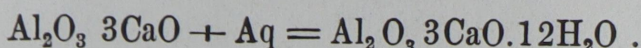
1) Подробности механизма твердѣнія растворовъ см. Le-Chatelier. Procédés d'essai des matériaux hydrauliques. Annales des mines. Série 9. T. IV. 1893.



они въ высшей степени быстро «схватываются» при соприкосновеніи съ водой. Наибольшую роль при твердѣніи порландскаго цемента играетъ трехъ-известковый алюминатъ, состава:  $Al_2O_3 \cdot 3CaO$ , и наравнѣ съ вышеприведенной важнѣйшей реакціей гидратациі порландъ-цемента, повидимому, совершается и нижеслѣдующая:



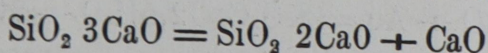
Мы еще не имѣемъ прямыхъ доказательствъ въ пользу этой реакціи, и весьма вѣроятно также прямое гидратизированіе этого алюмината извести:



Двойственность эта однако не имѣетъ особенно важнаго значенія, такъ какъ гидратизированіе алюмината извести имѣетъ второстепенное значеніи въ процессахъ твердѣнія, но именно оно обусловливаетъ ту или другую скорость схватыванія этого гидравлическаго продукта (а потому, по нашему разумѣнію, вѣроятнѣе первая реакція).

*Соединеній окиси желѣза съ известью* не образуется въ хорошо обожженномъ порландъ-цементѣ, такъ какъ гидраты такого рода соединеній, разлагаясь подѣ дѣйствіемъ углекислоты воздуха, какъ показалъ Le-Chatelier, придавали бы цементу характерную бурю окраску, которая, какъ извѣстно, вовсе не наблюдается въ порландъ-цементѣ.

Вѣроятнѣе-же всего, что окись желѣза является въ соединеніи подобномъ  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaO$ , замѣщая часть глинозема — окисью желѣза; такое соединеніе дѣйствительно неразложимо углекислотой. Полезная роль этого соединенія, являющагося главной составляющей большинства шлаковъ доменныхъ печей, заключается для порландъ-цемента въ томъ, что оно обусловливаетъ нѣкоторую плавкость и благопріятствуетъ образованію силиката извести, который могъ бы, въ противномъ случаѣ, разложиться съ выдѣленіемъ активной извести (окиси кальція) и вышеупомянутаго легко пульверизующагося силиката:

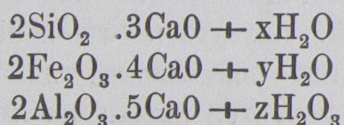


Мы не будемъ останавливаться на разсмотрѣніи тѣхъ соединеній, которыя образуютъ въ цементѣ такіа «примѣси», какъ магнезія, ангидридъ сѣрной кислоты, углекислота, такъ какъ, съ одной стороны, ихъ роль слишкомъ незначительна въ процессахъ твердѣнія порландъ-цемента, а съ другой — соединенія, ими образуемая, ясны сами по себѣ.



Несмотря на общую распространенность теоріи Le-Chatelier, многочисленныя факты, ея подтверждающіе, и непрестанно открываемыя новыя данныя въ пользу этой теоріи, въ послѣднее время W. Michaelis выставилъ новую теорію, по нашему мнѣнію, совершенно рѣзко идущую въ разрѣзъ съ теоріей Le-Chatelier, а слѣдовательно и съ фактами, ея подтверждающими.

Dr. W. Michaelis считаетъ важнѣйшими соединеніями, составляющими отвердѣвшій гидравлическій растворъ, нижеслѣдующія:



гдѣ  $x$ ,  $y$  и  $z$  онъ гипотетично считаетъ послѣдовательно за 6, 7 и 8. Но условія, при которыхъ Michaelis <sup>1)</sup> получилъ такія соединенія лабораторнымъ путемъ, слишкомъ далеки отъ естественныхъ условій образованія и твердѣнія гидравлическихъ вяжущихъ веществъ. Michaelis не получалъ эти соединенія предварительнымъ сплавленіемъ въ требуемомъ количествѣ извести, глинозема или окиси желѣза и дальнѣйшимъ ихъ гидратизированіемъ, какъ это дѣлалъ Le-Chatelier и какъ это происходитъ въ дѣйствительности при приготовленіи цемента, а упомянутыя соединенія Michaelis'а представляютъ просто результатъ продолжительнаго насыщенія известковой водой кремнекислыхъ солей желѣза и гидрата глинозема. Въ всякаго сомнѣнія, что ни кремнекислыя соли желѣза, ни гидратъ глинозема при обжигѣ цементовъ никогда не образуются, и потому и водныя соединенія, приводимыя Michaelis'омъ, хотя можетъ быть и представляютъ высшія степени насыщенія означенныхъ веществъ известковой водой, но совершенно не соотвѣтствуютъ дѣйствительности процесса твердѣнія портландъ-цемента.

Въ то время какъ Le-Chatelier главной и существенной реакціей въ процессѣ твердѣнія портландъ-цемента признаетъ образованіе одоизвестковаго силиката и гидрата извести, Michaelis полагаетъ, что только количество извести, которое является избыточнымъ сравнительно съ количествомъ ея потребнымъ для образованія вышеприведенныхъ соединеній, выдѣляется въ видѣ свободной извести (гидрата), совершенно бесполезной, по мнѣнію Michaelis'а, для растворовъ, твердѣющихъ въ прѣсной водѣ, и весьма вредной при твердѣніи ихъ въ морской водѣ.

1) W. Michaelis. Das Verhalten der hydraulischen Bindemittel zum Meerwasser. Berlin. 1895 г.



Вотъ причина, но которой, приступая къ изученію природы портландъ-цемента, я прежде всего обратилъ вниманіе на свободную известь и способы качественнаго и количественнаго опредѣленія ея въ портландъ-цементахъ.

Элементарный химическій анализъ, конечно, не можетъ дать прямыхъ указаній на группировку составляющихъ цементъ элементовъ, для изученія которой необходимо прибѣгнуть къ другимъ аналитическимъ методамъ, подобнымъ напр. тѣмъ, которые примѣняются при органическихъ анализахъ, при опредѣленіи и выдѣленіи цѣлыхъ группъ химическихъ соединений, пользуясь отношеніемъ ихъ къ растворителямъ, или групповымъ реактивамъ, или подобнымъ напр. тѣмъ приемамъ, которыми пользуется петрографія при изученіи шлифовъ сложныхъ горныхъ породъ.

Прежде всего, пользуясь петрографическимъ методомъ и приготовивъ шлифъ цемента, безъ всякаго затрудненія можно рѣшить, представляетъ ли цементъ послѣ затворенія и отвердѣвшій растворъ сплошной монолитъ, подобно известняку, гипсу, мрамору, обсидіану, или сложную горную породу, какъ базальтъ, гранитъ, порфиръ и т. п.

Подобныя изслѣдованія были сдѣланы и, какъ извѣстно, Le-Chatelier показалъ, что портландскій цементъ представляетъ сложную горную породу съ минералами различной генерациі<sup>1)</sup>.

Ясно, что проще всего было бы выдѣлить видимыя подъ микроскопомъ составляющія цемента и опредѣлить природу каждой изъ нихъ элементарнымъ химическимъ анализомъ. Для этой цѣли можно примѣнить фракціонированное отмучиваніе порошка цемента тяжелой жидкостью — методъ, которымъ нерѣдко пользуется петрографія; раздробляя горную породу на зерна такого діаметра, чтобы онъ былъ меньше наименьшаго діаметра зеренъ отдѣльныхъ составляющихъ этой породы, погружаютъ ихъ въ тяжелую жидкость<sup>2)</sup> такого удѣльнаго вѣса, чтобы всѣ зерна всплыли. Разбавляя эту жидкость другою съ значительно меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ, достигаютъ такого момента, что зерна наитяжелѣйшаго минерала потонуть, и такимъ образомъ могутъ быть отдѣлены отъ остальной массы; продолжая далѣе разбавленіе тяжелой жидкости, можно постепенно отдѣлить всѣ составляющія сложную горную породу.

Приступивъ къ изученію природы портландъ-цемента, я выбралъ изъ тяжелыхъ жидкостей іодистый метиленъ ( $\text{CH}_2\text{J}_2$ ), имѣющій удѣль-

1) Le-Chatelier. Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques (Annales des mines 1887).

2) О различныхъ тяжелыхъ жидкостяхъ и примѣненіи ихъ съ петрографической цѣлью, см. Н. Rosenbusch. Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. В. I. 1892 г. с. 231 и Е. С. Федоровъ. Основанія Петрографіи, 1897 г. стр. 91.



ный вѣсъ 3,34. Это вещество не оказываетъ совершенно никакого химическаго дѣйствія на составляющія цемента, и было уже рекомендовано, какъ средство для распознаванія однородности цементной массы<sup>1)</sup>. Жидкость эта быстро и совершенно растворяется въ химически чистомъ бензолѣ, прибавленіе котораго постепенно понижаетъ уд. вѣсъ іодистаго метилена. Іодистый метиленъ легко отмыть отъ раздѣляемыхъ (отмучиваемыхъ) имъ составляющихъ цемента, примѣняя для этой цѣли сначала тотъ же бензолъ, а затѣмъ сѣрный эфиръ, какъ это указано ниже.

### Способы качественного и количественнаго опредѣленія $\text{Ca}(\text{OH})_2$ въ портландъ-цементѣ.

Уже неоднократно указывалось многими изслѣдователями, что при пробныхъ затвореніяхъ чистый (безъ примѣси песка) портландскій цементъ весьма часто выдѣляетъ свободную известь (гидратъ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), то въ видѣ бѣлаго налета на поверхности образца, то въ видѣ довольно крупныхъ блестящихъ и правильно образованныхъ кристалловъ въ пустотахъ и порахъ цементнаго образца, достигающихъ иногда нѣсколько миллиметровъ длины<sup>2)</sup>, то, наконецъ, въ видѣ цѣлыхъ штукъ красивыхъ блестящихъ кристалликовъ на поверхности образца изъ чистаго цемента.

Въ тонкомъ шлифѣ портландскаго цемента при проходящемъ свѣтѣ рѣзко вырисовываются блестящія кристаллическія зерна, которыя въ поляризованномъ — затемняются при скрещенныхъ николяхъ и соотвѣтствующемъ углѣ погасанія. Включенія эти легко, безъ выдѣленія газа, растворяются въ разведенной соляной кислотѣ и 10% растворѣ сахара, что уже прямо указываетъ, что они представляютъ или свободную известь, или весьма основной силикатъ ея. Мнѣ удалось положительно рѣшить этотъ вопросъ двумя способами.

Изъ цемента 7-ми-лѣтняго срока твердѣнія подъ водой я извлекъ микроскопической иглой нѣсколько отдѣльныхъ такихъ кристалликовъ, блестящихъ и прозрачныхъ, видимыхъ легко и невооруженнымъ глазомъ. Раздавивъ эти кристаллическіе агрегаты между двумя предметными стеклами, я получилъ нѣсколько индивидуальныхъ кристалловъ въ красивыхъ гексагональныхъ и ромбическихъ табличкахъ, измѣреніе плоскихъ угловъ и угловъ затемнѣнія которыхъ показало полную тождественность ихъ съ кристаллами свободной извести ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), изученныхъ Дальтономъ, Гей-Люссакомъ и С. О. Глинкой.

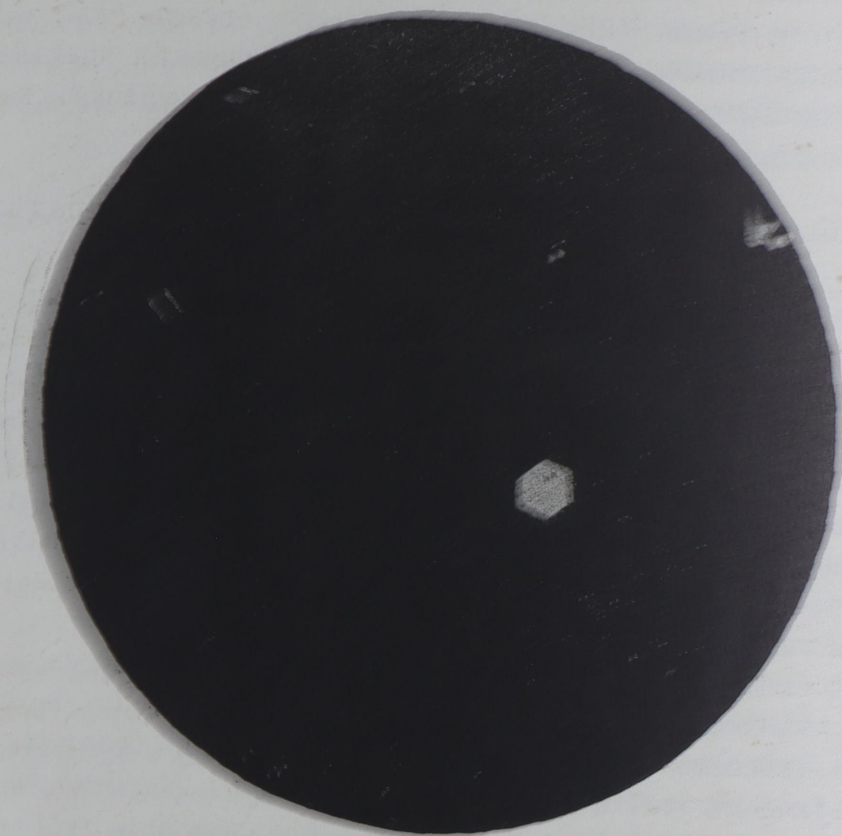
1) Le methodes d'essai des matériaux de construction (Ministère des travaux publics. T. I, sect. B; partie II. Essais d'homogénéité des ciments.

2) Le-Chatelier—Recherches sur la const. etc. С. О. Глинка. Журн. Физико-Химическаго О-ва 1885 г. вып. 9, стр. 451.



Однѣмъ изъ такихъ кристалликовъ приготовленъ мною, воспроизведенный здѣсь на фиг. 4 микросфотографическій снимокъ, при линейномъ увеличеніи въ 3000 разъ.

Фиг. 4.



Кристаллъ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выдѣленный изъ тѣла отвердѣшаго порландъ-цемента (увелич. = 3000  $\times$ ; свѣтъ поляризованъ).

Въ моемъ распоряженіи были также порландъ-цементъ, на поверхности образцовъ котораго выкристаллизовались блестящія друзы кристалловъ, имѣющихъ видъ микроскопомъ тотъ же видъ, что и вышеупомянутые, и для опредѣленія природы которыхъ даже явилась возможность, отделивъ ихъ отъ матерой части, подвергнуть химическому анализу, да еще оставить половину для наиболѣе точнаго опредѣленія удѣльнаго вѣса ихъ. Химическому анализу было подвергнуто 0,0843 грамма, при чемъ получилось:

Воды	0,0213	или	25,4%
Окси кальция	0,0618	или	73,4%
Нерастворимаго въ холодной $\text{HCl}$ .	0,0005	или	0,5%



Тогда какъ согласно формулѣ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  должно быть:

Воды . . . . .	24,33%
Извести . . . . .	75,66%

По изслѣдованіямъ же Дальтона искусственно приготовленные кристаллы гидрата извести имѣютъ составъ:

Воды . . . . .	25,0%
Извести . . . . .	74,0%

По Гей Люссаку:

Воды . . . . .	23,75%
Извести . . . . .	76,25%

Такимъ образомъ и химическій анализъ привелъ насъ къ несомнѣнному заключенію, что блестящіе прозрачные кристаллы, наблюдаемые въ шлифахъ портландъ-цемента, представляютъ свободный, не связанный химически съ другими группами, гидратъ извести.

Въ шлифахъ, приготовленныхъ изъ образцовъ отвердѣвшаго портландъ-цемента, не трудно отличить подъ микроскопомъ кристаллы свободной извести. Въ проходящемъ свѣтѣ, какъ мы уже сказали, они являются блестящими и прозрачными, въ параллельно-поляризованномъ — затемняются, переходя черезъ отгѣнки сѣрой окраски до полного затемнѣнія и не давая яркихъ интерференціонныхъ цвѣтовъ.

Иногда кристаллическіе агрегаты свободной извести, подобно составляющимъ ихъ индивидуумамъ, имѣли гексагональное очертаніе, какъ это можно видѣть на приложенномъ здѣсь (фиг. 5) воспроизведеніи нашего микрофотографическаго снимка, гдѣ замѣчается большой гексагональный агрегатъ ( $a b c d$ ) свободной извести, обломавшійся по линіи  $a d$ , при чемъ сохранились стороны  $a b$  и  $b c$ , а также  $c d$  — часть стороны гексагона, смежная со стороною  $b c$ . (Увеличеніе равно 300 діаметрамъ).

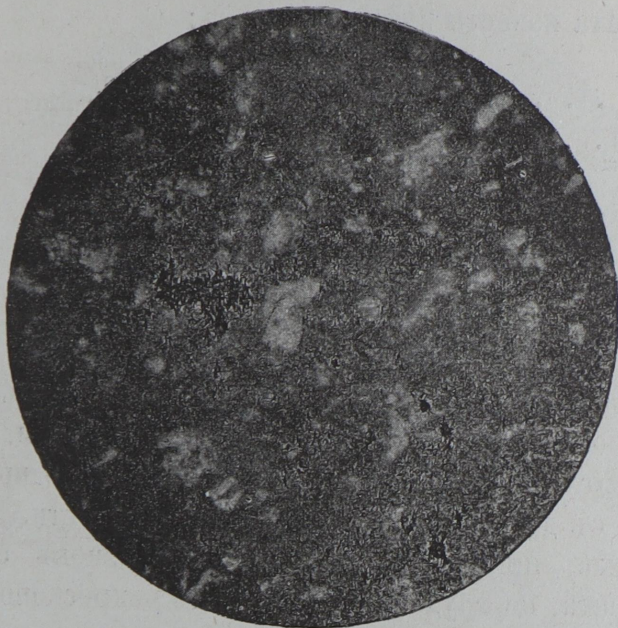
Удѣльный вѣсъ, опредѣленный мною для кристалловъ свободной извести, очищенной отъ возможныхъ примѣсей отмучиваніемъ ея въ іодистомъ метиленѣ, оказался нѣсколько выше сравнительно съ обыкновенно принимаемымъ для гидрата извести удѣльнымъ вѣсомъ, въ 2,07 — 2,08<sup>1)</sup>, а именно, по моимъ опытамъ, онъ колеблется отъ 2,18 до 2,20.

1) Менделѣевъ. Основы химіи, стр. 438.—R. Biedermann, Chemiker-Kalender 1897. Hülftabellen, 22.



Приведенное разногласіе легко уясняется, принимая въ соображеніе, что величина удѣльнаго вѣса въ 2,07 — 2,08 относится къ кристалламъ гидрата извести, полученнымъ искусственно, испареніемъ «известковаго молока» подъ колоколомъ воздушнаго насоса, а въ по-

Фиг. 5.



Микроструктура отвердѣвшаго портландъ-цемента  
(увелич. = 300 d; свѣтъ полиризованъ).

добныхъ условіяхъ всегда неминуемы включенія въ образующихся кристаллахъ пузырьковъ воздуха, уменьшающихъ удѣльный вѣсъ кристаллическихъ агрегатовъ. Последнее явленіе, конечно, не имѣетъ мѣста при сформированіи кристалловъ гидрата извести въ тѣлѣ отвердѣвшаго портландъ-цемента, а затѣмъ, если-бы оно и произошло, то получающіеся болѣе легкіе кристаллы были бы удалены отъ массы гидрата извести съ нормальнымъ удѣльнымъ вѣсомъ при отмучиваніи въ іодистомъ метиленѣ. Зная, при какомъ разбавленіи іодистаго метилена всплываютъ кристаллы свободной извести, уже сравнительно не трудно было приступить къ выдѣленію ея изъ массы цемента.

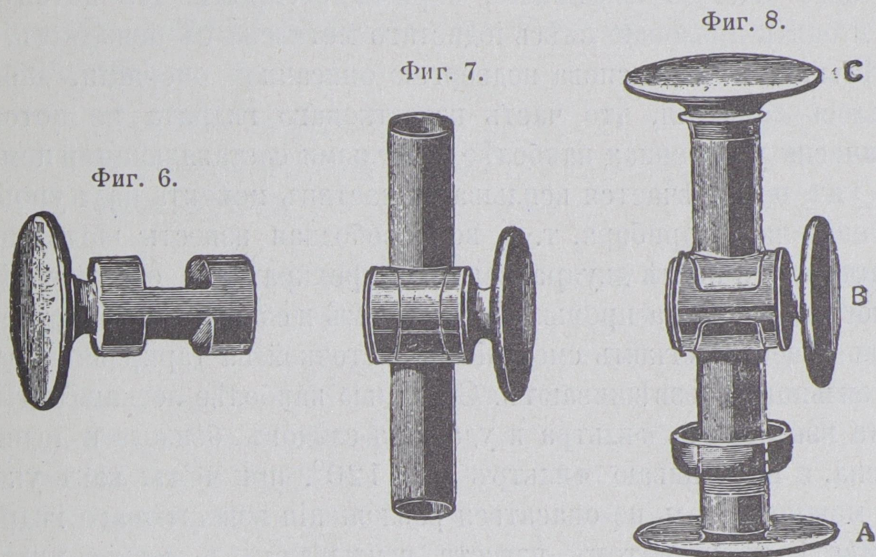
#### Способъ количественнаго опредѣленія свободной извести отмучиваніемъ въ іодистомъ метиленѣ.

Въ данномъ случаѣ огромную услугу оказываетъ приборъ *Haenschield'a*<sup>1)</sup>, изображенный здѣсь на рисункѣ. Онъ состоитъ изъ стекляннаго крана (фиг. 6 и 7), устройство котораго понятно изъ рисунка и

<sup>1)</sup> Менделѣевъ. Основы химіи, стр. 438. R. Biedermann. Chemiker-Kalender. 1897 Hülftabellen, 22.



концы котораго пришлифованы такимъ образомъ, что ихъ можно при-тирать къ чашкамъ *A* (фиг. 8; къ прибору прилагаются двѣ такія чашки, по одной для каждаго конца крана), при чемъ вмѣстимость ка-ждой изъ двухъ половинокъ крана *AB* и *BC* рассчитана такъ, что она равна вмѣстимости соотвѣтствующихъ чашекъ.



Приборъ Гауэншильда.

Разбавленіе іодистаго метилена бензоломъ до соотвѣтствующаго удѣльнаго вѣса, который при отдѣленіи свободной извести долженъ достигать 2,30 — 2,35, производится мною въ стеклянномъ цилиндрѣ гидростатическихъ вѣсовъ Вестфала, которыми и опредѣляется уд. вѣсъ приготовляемой жидкости.

Изучаемый образецъ отвердѣвшаго чистаго портландъ-цемента мелко толчется и просѣивается черезъ тонкое шелковое сито. Полу-ченный порошокъ высыпается черезъ сыпную воронку *C* (фиг. 8) въ приборъ Hauenschield'a, при чемъ кранъ долженъ быть повернутъ такъ, чтобы части *AB* и *BC* находились въ сообщеніи между собой, и послѣ всыпанія порошка цемента наливается приготовленная смѣсь іоди-стаго метилена и бензола въ такомъ количествѣ, чтобы уровень жид-кости на  $\frac{1}{2}$  сантиметра не доходилъ до верхняго края прибора. За-крывъ приборъ, хорошо взбалтываютъ его содержимое и ставятъ от-крытымъ, минутъ на десять, подъ колоколъ воздушнаго насоса, выка-чивая воздухъ до пониженія давленія на 150 мм. менѣе атмосфернаго. Послѣдняя манипуляція необходима съ цѣлью удаленія пузырьковъ воздуха, которые могутъ заставить плавать и болѣе тяжелыя соста-вляющія, могущія, такимъ образомъ, примѣшаться къ отдѣляемому



гидрату извести. Приборъ осторожно вынимаютъ изъ-подъ колокола воздушнаго насоса и поворачиваніемъ крана отдѣляютъ всплывшія части отъ потонувшихъ.

Всплывшій гидратъ извести отфильтровываютъ на гладкій бумажный фильтръ, хорошо промываютъ его бензоломъ, а затѣмъ, если желательно быстрое высыханіе, сѣрнымъ эфиромъ. Къ потонувшей части я опять приливаю смѣсь іодистаго метилена съ бензоломъ, того же удѣльнаго вѣса, и снова подвергаю описанной операціи, дабы не оставалось сомнѣнія, что часть известковаго гидрата не потонула, механически увлеченная наиболѣе тяжелыми составляющими цемента. Когда уже не замѣчается всплыванія частицъ цемента надъ уровнемъ уширенной части прибора, т. е. вся свободная известь выдѣлена, — что паступаетъ послѣ двукратнаго или трехкратнаго отмучиванія, — снимаютъ съ фильтра промытый бензоломъ и совершенно высушенный гидратъ извести легкимъ сметаніемъ кисточкой на тарированное часовое стеклышко и взвѣшиваютъ. Съ цѣлью наиболѣе легкаго отдѣленія гидрата извести отъ фильтра и удаленія слѣдовъ бензола и іодистаго метилена, я высушиваю фильтръ при  $120^{\circ}$ , при чемъ, какъ указано ниже, можно отнюдь не опасаться разложенія известковаго гидрата.

Вмѣстѣ съ гидратомъ извести всплываютъ и легкія углистыя примѣси цемента, количество которыхъ обыкновенно весьма незначительно, не достигаетъ и одного процента всей отдѣленной массы, но можно избѣжать и этой погрѣшности. Съ этой цѣлью слѣдуетъ только отдѣлить отъ полученнаго гидрата извести легкія углистыя частицы, отмучивая ихъ смѣсью іодистаго метилена и бензола при удѣльномъ вѣсѣ 1,0—2,0, когда всплывшія углистыя частицы откидываются на фильтръ, а гидратъ извести остается на днѣ раздѣлительнаго прибора, откуда отфильтровывается, промывается и сушится, какъ выше указано.

Хотя описанныя здѣсь манипуляціи могутъ казаться довольно кропотливыми, но, въ дѣйствительности, вся совокупность ихъ обыкновенно требуетъ не болѣе 3-хъ часовъ времени, которое еще сокращается, если имѣть подъ руками нѣсколько раздѣлительныхъ приборовъ Hauenschild'a.

Послѣ взвѣшиванія отдѣленнаго отъ массы цемента гидрата извести я всегда подвергаю его анализу, для опредѣленія чистоты отмучиванія. Обыкновенно при этомъ получается летучихъ веществъ нѣсколько болѣе вычисленнаго ( $24,3\%$ ), особенно если не отдѣлить углистыхъ веществъ, а именно около  $25\%$ — $26\%$ , что, понятно, не имѣетъ особеннаго значенія. Кромѣ того всегда почти наблюдается присутствіе глинозема ( $Al_2O_3$ ), доходящаго до  $1,5\%$ , при полномъ отсутствіи



*кремнезема*. Этотъ фактъ въ высшей степени знаменателенъ; онъ указываетъ на существованіе среди составляющихъ отвердѣвшаго цемента гидрата алюмината извести.

Однако такія отклоненія отдѣленнаго предлагаемымъ нами способомъ гидрата извести отъ нормальнаго состава не имѣютъ никакого практически серьезнаго значенія. Вотъ одинъ изъ анализовъ известковаго гидрата, отдѣленнаго указаннымъ способомъ изъ массы портландскаго цемента:

Летучихъ веществъ.....	26,10%
Глинозема ( $Al_2 O_3$ ).....	1,47%
Извести ( $CaO$ ).....	71,72%

Такимъ образомъ въ данномъ случаѣ всего примѣсей къ нормальному составу гидрата извести было 3,24%, а такъ какъ въ разсматриваемомъ случаѣ гидратъ извести составлялъ 16,8% всей массы цемента, изъ котораго онъ былъ выдѣленъ, то ясно, что эта цифра могла разниться отъ истинной лишь на  $16.0,0324 = 0,54\%$ , — точность, превзойти которую мы отнюдь не претендуемъ.

95568  
 Иодистый метиленъ, представляя свѣтложелтую, прозрачную удобоподвижную жидкость, послѣ болѣе или менѣе продолжительнаго употребленія, несмотря на непремѣнное условіе сохраненія его въ сосудахъ оранжеваго стекла, все-таки начинаетъ приобрѣтать красноватый (и даже буро-красный) оттѣнокъ отъ выдѣляющагося свободнаго іода. Такъ какъ іодистый метиленъ представляетъ, по цѣнѣ, дорогую жидкость <sup>1)</sup>, бросать которую не приходится, да кромѣ того выдѣляющійся отъ времени свободный іодъ можетъ химически воздѣйствовать на составляющія цемента, то и предложено нѣсколько способовъ реставрированія этой жидкости. Изъ нихъ мы отдаемъ предпочтеніе способу избавленія іодистаго метилена отъ свободнаго іода — металлической ртутью, дѣйствіе которой весьма быстро и совершенно въ данномъ отношеніи. Иодистый метиленъ, выдѣлившій отъ времени свободный іодъ, я наливаю въ стклянку изъ оранжеваго стекла, куда прибавляю немного металлической ртути, закрываю сосудъ и содержимое сильно взбалтываю, оставивъ затѣмъ на полчаса въ покоѣ. Послѣ этого реставрированный іодистый метиленъ отфильтровываю отъ оставшагося избытка металлической ртути и образовавшейся іодистой ртути черезъ обыкновенный бумажный фильтр. Съ цѣлью же увеличенія удѣльнаго вѣса іодистаго метилена, разбавленнаго бензоломъ, я удаляю послѣдній или просто многократнымъ переливаніемъ этой смѣси изъ одной

1) Килограммъ іодистаго метилена стоитъ около 50 рублей.



выпарительной фарфоровой чашки въ другую, или, при значительной степени разбавленія, пропускаемъ черезъ смѣсь струи сухого воздуха изъ газометра.

**Способъ опредѣленія свободной извести въ портландъ-цементѣ, основанный на изученіи предѣловъ диссоціаціи гидратныхъ составляющихъ цемента.**

Хотя мы нисколько не сомнѣвались въ дѣйствительности предложеннаго нами метода количественнаго опредѣленія свободной извести отмучиваніемъ въ іодистомъ метиленѣ, а химическіе анализы, производимые надъ этой составляющей портландъ-цемента, каждый разъ по ея выдѣленіи, служили для насъ слишкомъ прочной опорой, но, во избѣжаніе всякихъ возраженій и, особенно, сознавая важность затрогиваемаго нами вопроса, мы приложили всѣ усилія, чтобы отыскать еще и другой методъ, могущій служить взаимнымъ контролеромъ съ вышеизложеннымъ. Ясно, конечно, если бы два совершенно разныхъ по принципу метода давали тождественные результаты, то дѣйствительность обоихъ изъ нихъ была бы внѣ всякаго сомнѣнія.

Усилія наши не остались безуспѣшны, — вотъ принципъ второго метода количественнаго опредѣленія свободной извести въ портландъ-цементѣ.

Извѣстно, что разложеніе, такъ же, какъ и образованіе, всякихъ гидратовъ обусловливается при соотвѣтствующей температурѣ опредѣленнымъ давленіемъ пара. Такъ, напр., извѣстно, что гидратъ извести теряетъ свою конституціонную воду при  $500^{\circ}\text{C}$  или, вѣроятно, по изслѣдованіямъ <sup>1)</sup> Le-Chatelier, при  $450 - 480^{\circ}$ , тогда какъ при  $100^{\circ}$  давленіе пара этого гидрата не достигаетъ и одного миллиметра. Давленіе же пара для гидрата силиката извести равно одной атмосферѣ уже при  $150^{\circ}$ . Нѣсомнѣнно, что если бы въ отвердѣвшемъ цементномъ растворѣ главную составную часть представлялъ гидратъ силиката извести (такъ это, конечно, и есть на самомъ дѣлѣ), то, манипулируя нижеслѣдующимъ образомъ, легко было бы вычислить количество свободной извести, какъ примѣси въ такому цементу.

Если (принимая въ соображеніе только-что сдѣланное предположеніе) опредѣлить предварительно въ цементѣ все летучее (т. е. гидратную воду силиката и свободной извести, гигроскопическую воду и углекислоту), количество котораго обозначимъ черезъ А, затѣмъ отдѣльно углекислоту—В, гигроскопическую воду—С и гидратную воду

<sup>1)</sup> Bulletin de la Société d'encouragement etc. Le-Chatelier. Extinction et Silotage des chaux et ciments, p. 52.



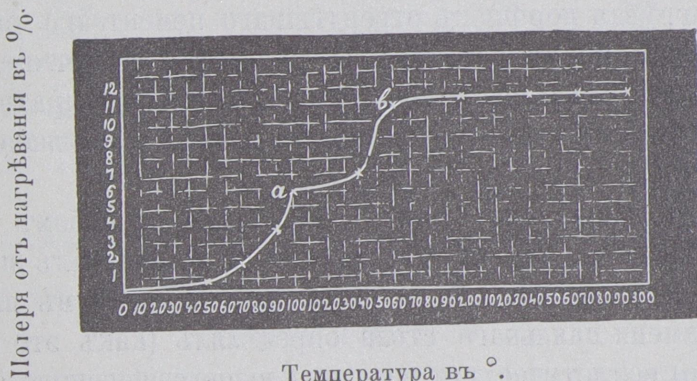
силката извести — D, то очевидно, что количество гидратной воды свободной извести (E) будетъ:

$$E = A - (B + C + D).$$

Умноживъ полученное значеніе для E на коэффициентъ  $k = \frac{\text{Ca}(\text{OH})_2}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{74}{18} = 4,1$ , имѣемъ полное количество (S) свободной извести  $S = 4,1 E$ , содержащейся въ изслѣдуемомъ цементѣ. Хотя въ выше цитированномъ сочиненіи Le-Chatelier есть нѣкоторыя вѣроятныя указанія, что и гидраты прочихъ составляющихъ (кромѣ гидрата силиката извести) портландскаго цемента также имѣютъ давленіе пара, равное одной атмосферѣ при  $150^\circ$ , но я рѣшилъ самостоятельно изучить измѣненіе потери гидратной воды съ увеличеніемъ температуры.

Зависимость, полученная изъ моихъ опытовъ, между этими двумя величинами выражена помѣщеннымъ здѣсь (фиг. 9) графикомъ, при

Фиг. 9.



Кривая диссоціаціи гидратныхъ составляющихъ портландскаго цемента.

чемъ по оси ординатъ отложено въ % уменьшеніе въ вѣсѣ изслѣдуемаго цемента отъ потери воды, а по оси абсциссъ — температуры въ градусахъ Цельсія.

Здѣсь съ большой ясностью проявились два мѣста остановки въ кривой диссоціаціи при (a)  $100^\circ$ , когда выдѣляется гигроскопическая вода, и при (b)  $160^\circ$ , когда наступаетъ предѣлъ диссоціаціи гидратныхъ составляющихъ цемента (за исключеніемъ гидрата извести).

Нагрѣваніе порошка цемента производилось въ воздушной банѣ; желаемая постоянная температура устанавливалась при помощи регулятора (термостата) Reichardt'a. Вторая точка (b) остановки въ кривой нагрѣванія наблюдалась обыкновенно выше  $150^\circ$ , а именно между  $155^\circ$  и  $160^\circ$ , что происходило, по всей вѣроятности, по той причинѣ,



что термостатъ примѣняемой нами системы не удерживаетъ строго-постоянно требуемой температуры, и послѣдняя не распространялась совершенно равномерно по всему внутреннему пространству воздушной бани. Но эти по существу крайне незначительныя неточности не имѣли для нашей цѣли никакого практически серьезнаго значенія, — мнѣ важно было лишь убѣдиться, что имѣется одна только точка предѣла диссоціаціи для всѣхъ гидратовъ, составляющихъ порландскій цементъ, за исключеніемъ гидрата извести, и что температура предѣла диссоціаціи этого послѣдняго весьма значительно удалена отъ таковой для прочихъ гидратныхъ составляющихъ цемента. Крестиками на приведенномъ графикѣ обозначены температуры, при которыхъ непосредственно наблюдалась потеря въ вѣсѣ изслѣдуемаго цемента, т. е. тѣ температуры, которыя устанавливались по термостату. Отъ 200° до 250° и отъ 250° до 300° почти не наблюдалось никакой потери въ вѣсѣ отъ улетучиванія гидратной воды, и кривая диссоціаціи въ этихъ предѣлахъ становится параллельной оси абсциссъ.

Такимъ образомъ описанное изслѣдованіе приводило къ заключенію, что, нагревая порошокъ отвердѣвшаго цементнаго раствора въ воздушной банѣ при температурѣ 180°—200°, въ теченіе 2 — 3 часовъ будетъ выдѣлена вся гигроскопическая и вся гидратная вода цемента, т. е. этимъ путемъ можно получить сумму, обозначенную нами выше черезъ (C + D).

Затѣмъ я опредѣлялъ точнымъ вѣсовымъ способомъ количество заключающейся въ цементѣ углекислоты, т. е. получалъ значеніе для В и, наконецъ, прокаливаніемъ отдѣльной навѣски въ платиновомъ тиглѣ на пламени паяльнаго стола опредѣлялъ (какъ это и дѣлается обыкновенно) все летучее, т. е. величину, выше означенную черезъ А, — слѣдовательно совершенно подобно предыдущему можно было легко опредѣлить полное количество свободной извести (S), которое будетъ:

$$S = 4,1 E = 4,1 [A - (B + C + D)].$$

Въ результатѣ количество свободной извести, опредѣленное въ нѣсколькихъ цементахъ при посредствѣ этого метода, весьма значительно совпадало съ тѣми данными, которыя были получены непосредственнымъ отмучиваніемъ гидрата извести іодистымъ метилономъ, какъ это видно изъ таблицы III.

Мои опыты надъ опредѣленіемъ въ цементѣ количества гидрата извести, пользуясь методомъ «послѣдовательной диссоціаціи» не являются совершенно обособленными. Feichtinger указываетъ, что образующіеся при твердѣніи цемента гидраты известковыхъ соединений совершенно выдѣляютъ свою воду при температурѣ въ 300° C, тогда



какъ гидратъ извести начинаетъ разлагаться лишь при красномъ ка-  
леніи <sup>1)</sup>. На основаніи этого Feichtinger опредѣляетъ нижеслѣдующія  
количества (а) общаго содержанія воды въ образцѣ портландъ-цемента,  
(b) воды гидрата силикатовыхъ соединений и (c) гидрата извести. По  
этимъ даннымъ конечно не трудно вычислить (d) количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  
закрывающееся въ цементѣ (хотя это и не было сдѣлано Feichtinger'омъ),  
какъ это приведено въ нижеслѣдующей таблицѣ

Таблица I.

Время твердѣнія.	a	b	c	d
Немедленно послѣ затворенія . . .	0,99%	0,99%	—	0
4 часа . . . . .	1,41	1,41	—	0
20 часовъ . . . . .	2,29	1,60	0,69%	2,62%
3 дня . . . . .	5,62	3,80	1,82	7,46
7 дней . . . . .	6,58	4,76	1,82	7,46
14 » . . . . .	7,94	5,90	2,06	8,45
18 » . . . . .	8,45	6,20	2,25	9,23
21 день . . . . .	8,91	6,43	2,48	10,17
24 дня . . . . .	10,40	6,60	3,80	15,58
28 дней . . . . .	10,52	6,50	4,02	16,48
35 » . . . . .	11,43	6,63	4,80	19,68
42 дня . . . . .	11,35	6,60	4,75	19,48
49 дней . . . . .	11,50	6,68	4,92	20,17
56 » . . . . .	11,60	6,64	4,96	20,34
80 » . . . . .	11,56	6,60	4,96	20,34

### Причины появленія свободной извести въ портланд- скомъ цементѣ.

Весьма важно рѣшить вопросъ, какимъ путемъ появляется свобод-  
ная известь ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) въ портландскомъ цементѣ. Все количество ги-  
драта извести, выдѣляющееся при твердѣннн портландскаго цемента,  
ни въ какомъ случаѣ не происходитъ отъ гидратизированія окиси  
кальція (активной извести), могущей образоваться при обжигѣ порт-  
ландъ-цемента, если составъ его не хорошо подобранъ. По нижеслѣ-  
дующимъ причинамъ количество гидрата извести, появившееся этимъ  
путемъ, въ высшей степени незначительно.

Многочисленные опыты показали, что если послѣ обжига цемента  
содержится въ немъ даже около 1%  $\text{CaO}$ , то такой продуктъ быстро  
разрушается <sup>2)</sup>, такъ какъ гидратирующаяся окись кальція, обусло-  
вливая свойственное ей гидратации значительное вспучиваніе, произ-  
водитъ сильную деформацию твердѣющаго цементнаго массива. Это

1) Feichtinger. Chemische Technologie der Mörtelmaterialien. S. 193 и 197.

2) Подробности объ этомъ см. въ статьѣ автора, — «Теорія магазинирования порт-  
ландъ-цемента». Извѣстія О—ва Инженеровъ П. С. 1898 г. кн. I.



разрушение особенно быстро наступает, если цемент подвергнуть «пробѣ кипяченіемъ», т. е. погрузить послѣ затворенія на нѣкоторое время въ кипяченую воду, — что явствуетъ изъ слѣдующихъ опытовъ Le-Chatelier.

Цементъ весьма хорошаго качества былъ смѣшиваемъ съ различнымъ количествомъ СаО, полученной при обжиганіи около 1500° азотно-кислой извести, просѣянной затѣмъ черезъ сито въ 10 000 отверстій.

Вотъ результаты измѣненій объема такого цемента и смѣси его съ СаО, происшедшихъ въ холодной и въ кипящей водѣ.

Таблица II.

Измѣненія въ объемѣ поступившія черезъ	Холодная вода.					Кипящая вода.				
	1 день.	2 дня.	4 дня.	8 дней.	28 дней.	15 минутъ.	1 часъ.	4 часа.	1 день.	4 дня.
Чистый цементъ . . . . .	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
» +1% СаО . . . . .	0	0	0	0	0	0,2	1,5	1,5	1,5	1,5
» +2% СаО . . . . .	0,1	»	0,9	1,1	»	5,2	7	раз	руш	еніе.
» +3% СаО . . . . .	0,2	»	4,7	раз	ру-	5,0	ра	з р	уш	е н іе.
» +5% СаО . . . . .	»	7,4	раз	руш	еніе.	ра	з р	уш	е н іе.	

Въ изслѣдуемыхъ мною цементахъ потопленіе цементнаго порошка наступало всегда при уд. в. іодистаго метилена (разбавленнаго бензолемъ) въ 2,85, а слѣдовательно это непосредственно указывало, что въ нихъ не заключалось ни гидрата извести ни окиси кальція.

Такимъ образомъ уже эти соображенія показываютъ, что гидратъ извести, или по крайней мѣрѣ значительнѣйшая часть его, выдѣляется въ самомъ тѣлѣ цемента при процессахъ его отвердѣванія. Такой взглядъ вполне согласенъ съ вышеприведенной теоріей Le-Chatelier, считающаго, что при главной реакціи процесса твердѣнія цементнаго раствора непременно выдѣляется гидратъ извести.

*Если процессъ отвердѣванія цементнаго раствора дѣйствительно обусловливаетъ выдѣленіе свободной извести, то логично заключить, что количество послѣдней должно увеличиваться со временемъ и со степенью твердѣнія этого раствора.*

Уже изъ вышеприведеннаго опыта Feichtinger'a ясно, что количество свободной извести въ цементѣ не одинаково въ различные сроки его отвердѣванія и настойчиво увеличивается по мѣрѣ возрастанія этихъ сроковъ. Нами сдѣлано опредѣленіе свободной извести



въ нѣсколькихъ образцахъ портландскаго и романскаго цементовъ, отъ 7-дневнаго до годового срока твердѣнія, и результаты приведены въ нижеслѣдующей таблицѣ (табл. III).

Таблица III.

№№ образцовъ цемента по порядку.	Результаты химическаго анализа, произведен. до затворенія цемента.							Количество Са (ОН) <sub>2</sub> , опредѣ- ленное «послѣдовательной диссоціаціей» послѣ твер- дѣнія цемента въ теченіе:					Количество Са (ОН) <sub>2</sub> , опредѣ- ленное отгмучиваніемъ въ СН <sub>2</sub> J <sub>2</sub> послѣ твердѣнія це- мента въ теченіе:				
	Легучее.	SiO <sub>2</sub> .	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	CaO.	MgO.	SO <sub>3</sub> .	7 дней.	28 дней.	2 мѣсяцевъ.	6 мѣсяцевъ.	1 годъ.	7 дней.	28 дней.	2 мѣсяцевъ.	6 мѣсяцевъ.	1 годъ.
№ 1 портландскій.	3,75	23,48	7,10	7,10	64,75	0,32	0,57	16,8	29,5	33,15	33,60	—	16,4	29,4	—	—	—
№ 2 »	4,76	19,18	2,76	8,88	61,20	1,58	1,99	20,3	32,3	29,0	—	—	20,0	—	—	—	—
№ 3 »	2,49	23,20	9,46	9,46	63,30	0,47	0,20	13,2	27,1	32,6	33,0	—	13,9	—	—	32,7	—
№ 4 »	ан ал	ал	изъ	не	про изве	денъ.	денъ.	—	—	—	21,2	21,7	—	—	—	20,9	20,8
№ 5 »	3,43	20,27	9,93	9,93	59,50	9,93	1,40	15,1	26,3	30,9	31,6	32,5	—	—	30,5	—	—
№ 6 романскій.	ан	ал	изъ	не	про изве	денъ.	денъ.	—	1,9	2,0	—	—	—	—	—	—	—
№ 7 »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	0,4	—	—	—	0,7	—	—
№ 8 портландскій.	3,4	22,2	2,02	6,70	62,06	1,45	2,50	22,9	27,5	—	—	—	22,6	—	—	—	—



Несмотря на совершенно нормальныя механическія свойства и таковой же, хотя въ извѣстныхъ предѣлахъ достаточно равнообразный химическій составъ, всѣ испытанные образцы *портландскаго* цемента рѣзко и настойчиво увеличиваютъ количество заключающейся въ нихъ свободной извести по мѣрѣ увеличенія сроковъ ихъ отвердѣванія. Желательно, конечно, продолжить наблюденія надъ количествомъ выдѣляющагося цемента  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и въ большіе сроки твердѣнія, и надъ большимъ количествомъ образцовъ, но это уже будетъ имѣть, такъ сказать, количественное значеніе, необходимое же для нашей цѣли качественное, — вполне достаточно, смѣемъ думать, опредѣляется и вышеприведенными фактами.

### О теоріяхъ Le-Chatelier и Michaelis'a въ сравненіи съ фактомъ прогрессивнаго увеличенія $\text{Ca}(\text{OH})_2$ въ отвердѣвающимъ портландъ-цементѣ.

Поскольку упомянутые факты подтверждаютъ теорію Le-Chatelier, постольку же они противорѣчатъ вышеприведеннымъ выводамъ Michaelis'a. По мнѣнію послѣдняго, свободная известь не должна выдѣляться при твердѣніи гидравлическаго раствора, обладающаго достаточной устойчивостью образующихся при процессѣ твердѣнія соединений. Если преобразовать вышеприведенныя формулы Le-Chatelier съ такимъ расчетомъ, чтобы не было въ цементѣ выдѣленія свободной извести, то легко получить, что средній составъ цемента, удовлетворяющаго этому условію, д. б. таковъ:

Кремнезема . . . . .	24,0%
Окиси желѣза . . . . .	3,5%
Глинозема . . . . .	10,0%
Извести . . . . .	53,0%
Летучаго	} . . . . . 9,5%
Щелочей	
Гипсу . .	
Магнезіи	

При чемъ гидромодуль будетъ около 1,4.

Такой же составъ цемента весьма близко подходит къ среднему составу романскаго цемента, какъ видно напр. по даннымъ Tetmayer'a для состава различныхъ романскихъ цементовъ<sup>1)</sup> (табл. IV).

<sup>1)</sup> L. Tetmayer. Methoden und Resultate der Prüfung der hydraulischen Bindemittel. 1893. I.



Таблица IV (по Tetmayer'у).

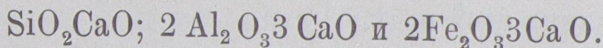
№№ цемен- товъ по порядку.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO.	MgO.	CaSO <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O.	CaO SiO <sub>2</sub> +R <sub>2</sub> O
1	25,39	9,34	3,05	52,00	2,32	2,40	3,13	0,94	1,38
2	21,04	12,72	4,04	51,38	1,20	5,51	2,28	1,37	1,36
3	21,29	9,36	3,51	51,74	4,24	6,01	1,83	1,39	1,51
4	23,35	9,69	2,96	54,71	1,08	1,95	1,68	2,63	1,52
5	22,46	10,14	1,67	52,61	2,70	5,11	2,03	3,11	1,53

Поэтому твердѣніе раствора безъ выдѣленія свободной извести можетъ происходить лишь въ романскихъ цементахъ, какъ это подтверждаютъ факты таблицы (III), свидѣтельствующіе, что даже въ романскихъ цементахъ долгосрочнаго твердѣнія можно найти лишь слѣды (можетъ быть случайные) гидрата извести.

Вышеприведенныя формулы Michaelis'а требуютъ нѣсколько большаго содержанія извести и въ приведенномъ, какъ примѣръ <sup>1)</sup>, романскомъ цементѣ, состава:

Кремнезема.....	24,00%
Глинозема.....	10,28%
Окиси желѣза.....	4,80%
Извести.....	49,00%
Ангидридъ сѣрной кислоты.	3,20%
Магnezіи. } Щелочей. } Летучаго. }	8,72%

не хватаетъ 18,2% извести для образованія этихъ известковыхъ соединений, которыхъ требуютъ формулы Michaelis'а, а потому онъ полагаетъ, что въ данномъ случаѣ образуются известковыя соединенія низшаго порядка:



Но такія соединенія едва ли могутъ формироваться въ цементѣ, такъ напр. соединеніе: SiO<sub>2</sub> CaO, аналогичное минералу волластониту, не имѣетъ никакихъ гидравлическихъ свойствъ и не можетъ играть какой-либо роли въ процессѣ твердѣнія раствора, какъ это указано было выше. Вѣроятно же, что процессъ твердѣнія этого цемента

1) W. Michaelis. Verhalten der hydraulischen Bindemittel zum Meerwasser.



происходить так же, как и вышеприведенных романских цементов; къ тому же и составъ его совершенно аналогиченъ ихъ составу.

Такимъ образомъ если приготовить портландскій цементъ такого состава, что онъ не будетъ выдѣлять при твердѣннн свободной извести, то такой продуктъ явится со всеми свойствами цемента романскаго, обладающаго тѣми преимуществами передъ нормальнымъ портландцементомъ, которые приписываетъ ему Michaelis, и всеми недостатками, указанными многолѣтнимъ опытомъ разнообразныхъ гидравлическихъ сооружений. Весьма опасно, следуя указаніямъ Michaelis'a, уменьшать ниже известнаго предѣла содержание извести въ портландцементѣ, такъ какъ при этомъ легко можетъ образоваться вышеупомянутый самоульверизующійся силикатъ  $3SiO_2 \cdot 2CaO$ , могущій обусловить разрушеніе цементнаго массива. Такие случаи довольно известны въ цементозаводской практикѣ и особенно возможны, когда, при недостаткѣ извести, температура обжига недостаточновозвышена.

Несмотря на бездоказательность большинства выводовъ теории Michaelis'a и невозможность проверить ея основы, такъ какъ опыты совершенно не указываютъ подробности того пути, которому онъ слѣдовалъ при своихъ изысканіяхъ, авторитетъ имени Michaelis'a заставляетъ многихъ принимать съ полной вѣрой окончательныя результаты его выводовъ, которые къ тому же кажутся на первый взглядъ достаточно простыми и убедительными.

### О дѣйствіи на портландъ-цементъ морской и прѣсной воды въ зависимости отъ структуры цемента и тѣхъ реакцій, въ которыя вступаютъ его составляющія подѣляемыя этихъ воды.

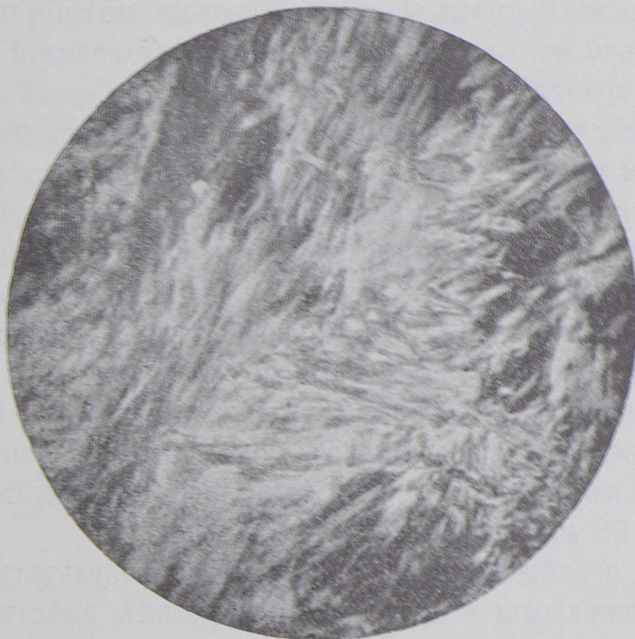
Michaelis указывая на присутствіе въ отвердѣвшемъ портландцементѣ гидрата извести, какъ результатъ избытка ее надъ предѣломъ насыщенія принимаемыхъ имъ известковыхъ солей (см. выше), считаетъ этотъ гидравлическій продуктъ легко подвергающимся дѣйствию морской воды, какъ по причинѣ легкой растворимости  $Ca(OH)_2$ , такъ и по способности его образовывать гниль съ сернокислыми солями магнезіи, присутствующими въ этой водѣ.

Несомненно въ высшей степени важно то обстоятельство, упомянутое выше, что образующійся при твердѣннн портландскаго цемента силикатъ состава:  $CaOSiO_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  выдѣляется въ линейно-удлиненныхъ и игольчатыхъ или игловидныхъ кристаллахъ совершенно перпендикулярныхъ между собой и акутывающихся со всѣхъ сторонъ кристаллы гидрата извести гексагональнаго Habitus'a. Такая структура опредѣляетъ наибольшую степень крѣпости продукта. Однимъ изъ много-



численныхъ примѣровъ, подтверждающихъ послѣднее, можетъ служить спутанно-волокнутое сложеніе нефрита (Фиг. 10), обладающаго необычайно высокимъ сопротивленіемъ всякаго рода механическимъ усиліямъ, тогда какъ такого же минералогическаго состава «лучистый камень» (актинолитъ), но имѣющій «лучисто-шестоватую структуру», можетъ быть безъ труда разломанъ усиліемъ мускуловъ руки.

Фиг. 10.



Микроструктура нефрита (увелич. = 300 d; свѣтъ поляризованъ).

Однако  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  является наиболѣе растворимымъ изъ всѣхъ известковыхъ соединений, образующихся въ тѣлѣ твердѣющаго цемента, а такъ какъ гидратъ этотъ составляетъ (см. выше) нерѣдко около  $\frac{1}{3}$  всей массы раствора (чистаго, безъ примѣси песка), то выщелачиваніе ея можетъ вызвать совершенное разрушеніе раствора, безъ различія, въ какой бы водѣ онъ ни находился. Даже чѣмъ менѣе въ водномъ растворѣ содержится солей, тѣмъ быстрѣе будетъ разрушаться цементъ, лишаясь свободной извести ея выщелачиваніемъ. Дѣйствительно, если отвердѣвшій цементъ помѣститъ въ дистиллированную воду, постоянно возобновляемую, то черезъ достаточно большой промежутокъ времени (зависящій отъ быстроты движенія выщелачивающей воды) останется лишь желатинообразная масса, представляющая смѣсь гидратовъ кремнезема и глинозема. Но, замѣнивъ эту воду обыкновенной рѣчной водой, или дистиллированной, содержащей растворъ двуугле-



кислой извести, вышеупомянутое выщелачиваніе становится невозможнымъ, вслѣдствіе образованія съ поверхности цемента корки нерастворимой углекислой извести, дѣлающей его непроницаемымъ для воды и защищающей, подобно бронѣ, отъ разлагающаго и выщелачивающаго дѣйствія ея.

Всѣ природныя воды содержатъ достаточное количество углекислоты или двууглекислой извести, чтобы вызвать образованіе въ цементномъ массивѣ съ достаточной быстротой кору углекислой извести. Совершенно неправильно и не обосновано мнѣніе, что въ морской водѣ значительно менѣе углекислоты или двууглекислой извести, чѣмъ въ прѣсныхъ водовмѣстилищахъ. Въ морскихъ бассейнахъ, особенно близъ береговъ, часто не меньше свободной и полусвязанной углекислоты, а иногда и больше, чѣмъ въ прѣсныхъ. Такъ, по анализамъ Якобсена<sup>1)</sup> вода Нѣмецкаго моря содержитъ въ среднемъ около 100 млгр. углекислоты на 1 литръ, тогда какъ по анализу Драгендорфа<sup>2)</sup> въ Невѣ содержится всего 14,5 млгр.  $\text{CO}_2$  на 1 литръ воды. Гамбергъ нашелъ, что содержаніе  $\text{CO}_2$  въ морской водѣ находится въ большой зависимости отъ температуры, такъ что разница въ  $10^\circ \text{C}$  можетъ вызвать различіе въ содержаніи углекислоты на 3—6%. Но то же самое наблюдается и для рѣчныхъ водъ; такъ, Коцанъ нашелъ для Москвы-рѣки въ различное время содержаніе углекислоты въ 1 литрѣ воды, равное 68 млгр., 141 млгр. и 75 млгр.

Я считаю возможнымъ приложить здѣсь результаты опредѣленій свободной углекислоты въ рѣчныхъ и морскихъ вмѣстилищахъ, сдѣланныя лучшими аналитиками<sup>3)</sup>.

### Таблица V.

Результаты опредѣленія  $\text{CO}_2$  (свободной) въ рѣчныхъ бассейнахъ.

Названіе рѣки.	$\text{CO}_2$ млгр. на 1 литр.	Анализироваль:
Арва. февр. 1839 г. . . . .	20	Dupasquier.
» июль 1835 г. . . . .	60	Boussingault.
Весле, Шато-д-О . . . . .	13	Maumené.
Гаронна . . . . .	11	Deville.
Дуисъ . . . . .	60	Poggiale.
» . . . . .	50	Bussy et Buignet.
Лоара, Fermi, декабрь . . . . .	24	Janicot.
» Орлеанъ, $16^\circ \text{C}$ . . . . .	4	Deville.
» Нантъ, июль . . . . .	1	Babierre et Moride.
Марна . . . . .	26	Boutron et Henry.

1) Н. Н. Любавинъ. Техническая химія, т. 1. 1897 г. стр. 49.

2) Ibid.

3) Главнымъ образомъ взято изъ Технологіи воды. Бунге.



Названіе рѣки.	CO <sub>2</sub> мггр. на 1 литръ.	Анализировалъ:
Рейнъ, Страсбургъ . . . . .	15	} Deville.
Рона, Женева . . . . .	16	
» июль 1835 г. . . . .	13	} Dupasquier.
» Февр. 1839 г. . . . .	36	
» 2 мартъ 1839 . . . . .	25	} Bineau.
» 18 марта 1839 г. . . . .	32	
» 28 апрѣля . . . . .	20	} Bineau.
» 20 сентября . . . . .	14	
Луара . . . . .	8	Bobierre.
Сена, съ дек. 1852 по дек. 1893 г. (средн.) . . . . .	46	Poggiale.

Таблица VI.

Результаты опредѣленія CO<sub>2</sub> (свободной) въ морскихъ бассейнахъ.

Названіе водовмѣстилища.	CO <sub>2</sub> мггр. на 1 литръ.	Анализировалъ:
Босфоръ, около Вујасдере. 1. . . . .	15	} Pisani.
» » » 2. . . . .	12	
Нѣмецкое море . . . . .	100	Якобсенъ.
Атлантическій океанъ подъ разными ши- ротами и на различныхъ глубинахъ (отъ 0 до 400 м.).		
Изъ 20 опредѣленій . . . . .	{ minimum. . . . . 10,5 среднее . . . . . 15,6 maximum . . . . . 27	} Hunter.

По этимъ даннымъ анализа незамѣтно какой-либо существенной разницы въ содержаніи углекислоты въ морскихъ и рѣчныхъ водахъ. Однако, вслѣдствіе большаго насыщенія солями, морская вода, вообще говоря, *должна* содержать въ растворѣ меньше углекислоты, чѣмъ рѣчная, и Мас-Leod показалъ, что, послѣ 21-мѣсячнаго стоянія на воздухѣ морской воды и воды Темзы, содержалось въ 1 литрѣ воды кубическ. сант. CO<sub>2</sub>:

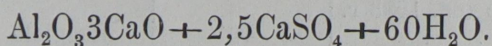
Вода Темзы . . . . .	41,80
Морская вода . . . . .	26,20

Но разница всего въ полтора раза, а потому, беря даже неблагопріятныя обстоятельства предѣла насыщенія, невозможно приписать какого-либо существеннаго болѣе или менѣ замѣтнаго вліянія морской водѣ, вслѣдствіе меньшаго содержанія ею углекислоты, на время обложенія цемента коркой углекислой извести, особенно если прибѣгать



къ издавна практикующемуся приему выдерживанія цемента-бетонныхъ массивовъ на воздухѣ прежде опусканія ихъ въ морскую воду.

Однако Michaelis и др. указываютъ также на предрасположеніе портландъ-цемента къ разрушенію въ морской водѣ, вслѣдствіе вреднаго дѣйствія<sup>1)</sup> сѣрнокислыхъ солей магнезіи, содержаніе которыхъ въ морской водѣ несравненно больше, чѣмъ въ рѣчной. Но Candlot<sup>2)</sup> показалъ (съ чѣмъ согласенъ и Michaelis и Le-Chatelier<sup>3)</sup>), что главная причина разрушенія гидравлическихъ растворовъ въ морской водѣ кроется въ образованіи двойного воднаго соединенія, состава:



Вызывая при своемъ образованіи значительное увеличеніе объема и выдѣляясь хорошо сформированными кристаллами, эта соль обуславливаетъ разрушеніе цементнаго массива, которое аналогично явленію, замѣчаемому при испытаніи горныхъ породъ на сопротивленіе морозу, производимомъ повторенной кристаллизаціей сѣрнатріевой соли.

Но при образованіи упомянутой двойной соли, какъ ясно изъ формулы, огромное количественное значеніе принимаетъ трехизвестковый силикатъ глинозема, формированіе котораго въ свою очередь находится въ количественной зависимости отъ содержанія въ цементѣ-глинозема. Тѣ цементы, въ которыхъ больше глинозема, дадутъ большее количество упомянутаго гидрата двойной сѣрно-кислой соли глинозема и извести, а такъ какъ романскіе цементы содержатъ, вообще говоря, много больше глинозема, чѣмъ портландъ-цементы, то и разрушительное дѣйствіе морской воды на первыхъ должно сказаться сильнѣе, чѣмъ на портландъ-цементахъ.

Разберемъ подробнѣе химическіе процессы, происходящіе при дѣйствіи на цементъ морской воды.

На выдѣляющійся при процессѣ тверднѣнія цемента гидратъ извести будутъ дѣйствовать растворенныя въ морской водѣ хлористыя и сѣрнокислыя соли магнезіи, образуя при двойномъ разложеніи растворимыя хлористыя и сѣрнокислыя соли извести и *нерастворимый гидратъ магнезіи*. Этотъ послѣдній и осаждается на мѣстѣ реакціи, особенно въ порахъ цементнаго массива, въ которыя проникла морская вода, и обуславливаетъ постепенно созидающіяся условія дальнѣйшей непроницаемости массива.

1) Verhalten etc. Michaëlis.

2) Candlot. Rôle du chlorure de calcium et du Sulfate de chaux etc. Bullet. de la Société d'encouragem. Serie IV. 1890 v.

3) Procédés d'essai des matériaux hydrauliques. Annales des mines. Série IX. 1893. T IV.



Хлористый кальцій, согласно опытамъ Candlot, временно нѣсколько замедляетъ процессъ твердѣнія, а сѣрнокислая известь образуетъ помянутую двойную сѣрнокислую соль глинозема и извести, во всякомъ случаѣ весьма опасную для гидравлическаго раствора, и тѣмъ опаснѣе, чѣмъ болѣе въ немъ глинозема. Но заволакивающая цементныя поры водная магнезія и вмѣстѣ съ тѣмъ прогрессивно увеличивающаяся корка углекислой извести полагаютъ быстро конецъ этой реакціи, который наступаетъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ менѣе тощъ массивъ, такъ какъ опыты Duckerhoff'a<sup>1)</sup> показали, что растворы портландскаго цемента тѣмъ менѣе поглощаютъ сѣрнокислыя соли, чѣмъ они жирнѣе. Что гидратъ магнезіи дѣйствительно осаждается въ тѣлѣ цемента и, главнымъ образомъ, съ его поверхности, показываютъ опыты<sup>2)</sup> В. Buch'a Табл. (VII).

Таблица VII.

	I. цементъ 1 : 3 песку твердѣль въ продол- женіе 2-хъ лѣтъ.				II. цементъ 1 : 3 песку твердѣль въ продол- женіе 2-хъ лѣтъ.				Первоначальный составъ цемента:
	Въ морской водѣ.		Въ прѣ- сной водѣ.		Въ морской водѣ.		Въ прѣ- сной водѣ.		
	Анализъ произв. на 1 мм. отъ поверхн. образца.	Анализъ внутри образца.	Анализъ произв. на 1 мм. отъ поверхн. образца.	Анализъ внутри образца.	Анализъ произв. на 1 мм. отъ поверхн. образца.	Анализъ внутри образца.	Анализъ произв. на 1 мм. отъ поверхн. образца.	Анализъ внутри образца.	
Кремне- { не растворимаго. зема. { растворимаго. . . . .	73,11	71,55	73,17	70,94	—	—	—	—	—
Окисловъ Fe и Al. . . . .	5,08	5,44	4,48	5,57	20,85	22,81	18,37	23,56	24,32
Извести . . . . .	2,01	2,25	1,80	2,22	8,25	9,42	7,37	9,39	8,35
Магнезіи . . . . .	10,73	13,60	12,78	14,86	44,03	57,27	52,40	62,84	63,09
Сѣрной кислоты . . . . .	1,84	0,41	0,30	0,28	7,55	1,72	1,23	1,18	1,30
Хлора . . . . .	1,00	0,70	0,18	0,28	4,10	2,94	0,74	1,23	1,24
Летучихъ веществъ. . . . .	0,64	0,90	—	—	—	—	—	—	—
(Въ томъ числѣ CO <sub>2</sub> ) . . . . .	5,90	4,96	7,14	5,89	—	—	—	—	—
	2,91	1,42	5,08	1,51	—	—	—	—	—

Въ этой таблицѣ часть подъ цифрою (II) относится къ тому же раствору, что и первая (I), но нерастворимый кремнеземъ, отвѣчающій

1) Fischer's Jahresbericht über die Leistungen d. chemisch. Technologie, 1893. Jahr. S. 722.

2) Thonindustriezeitung, 1896. S. 32.



кварцевому песку, принять за 300, и соответственно этому перечислены результаты анализа, — для наглядности сравнения состава цемента-бетона съ первоначальнымъ его составомъ. Въ этихъ опытахъ также примѣчательно, что въ то время, какъ разница въ количествѣ магnezіи съ поверхности и внутри образца болѣе чѣмъ въ четыре раза, эта разница въ содержаніи сѣрной кислоты менѣе чѣмъ въ полтора раза.

Такимъ образомъ едва-ли можно видѣть въ составѣ портландъ-цемента большее предрасположеніе къ разрушенію подѣ влияніемъ морскихъ солей, чѣмъ у романскихъ цементовъ, какъ то полагаетъ Michaelis, не доказывая это прямыми опытами. Однако, по изслѣдованіямъ R. Duckerhoff'a ясно<sup>1)</sup>, что растворъ, состоящій изъ цемента и песку въ отношеніи 1 : 4, разрушается въ морской водѣ, если къ такому раствору прибавить 10% гидрата извести. Эти опыты повидимому подтверждаютъ мнѣніе о вредномъ влияніи извести, содержащейся въ портландъ-цементѣ, но, по нашему убѣжденію, совершенно не все равно, будетъ ли выдѣляться свободная известь при самомъ процессѣ

Таблица VIII.

№№ испытаний.	Химическій составъ.								Сопротивленіе раздавливанію на 1 кв. см. раствора 1:3 кварцев. песку; среднее изъ 2 кубиковъ.								
	Кремнезема.	Глинозема.	Окиси желѣза.	Извести.	Магнезии.	Ангидрида сѣрной кислоты.	Легучаго.	въ морской водѣ.			въ прѣсной водѣ.			въ воздухѣ.			
								12 недѣль.	1 годъ.	6 лѣтъ.	12 недѣль.	1 годъ.	6 лѣтъ.	12 недѣль.	1 годъ.	6 лѣтъ.	
																	12 недѣль.
Романскіе цементы.	359	23,2	9,2	5,2	53,7	1,2	0,6	5,7	33	65	96	30	68	106	38	53	74
438	26,1	10,0	3,9	52,9	1,9	1,3	3,9	39	57	89	32	65	114	38	66	79	
406	23,0	8,9	4,0	49,4	1,3	3,4	10,0	34	51	79	40	69	95	46	68	84	
459	22,9	9,4	4,3	51,6	1,3	3,5	6,9	36	54	87	35	65	92	45	74	93	
456	20,9	9,1	3,2	55,9	4,0	2,8	4,1	65	132	146	61	112	155	82	100	143	
Портландскіе цементы.	410	21,5	8,5	2,6	60,0	1,9	2,6	3,1	67	83	115	66	108	156	72	99	116
458	23,1	7,5	2,3	63,0	2,1	6,5	1,5	58	77	149	64	109	169	56	77	92	
431	23,1	7,3	2,4	64,1	6,4	0,8	1,9	58	92	128	74	125	160	82	116	114	
415	26,0	5,7	2,9	62,4	1,2	0,4	2,1	51	66	114	59	87	126	58	77	97	
476	25,3	5,8	2,2	62,7	0,7	1,0	2,8	58	58	108	45	76	121	48	64	88	
480	23,0	7,3	2,0	65,4	1,0	0,6	1,5	54	72	129	80	105	152	76	77	124	

1) Baumaterialienkunde. Jahrg. II, № 1.

твердѣнія цемента, обусловливая вышеописанную весьма прочную структуру твердѣющаго раствора, окутываясь со всѣхъ сторонъ, какъ войлокомъ, нитевидными кристаллами известковаго силиката, — или же, совершенно иное, эта известь будетъ введена извнѣ, какъ постороннее тѣло, генетически не связанное съ массой твердѣющаго раствора.

Посторонняя въ избыткѣ введенная известь несомнѣнно будетъ легко подвергаться выщелачиванію, вступать въ двойное разложеніе съ сѣрнокислыми солями магnezіи (если до того не успѣютъ образоваться нерастворимыя углекислыя соли) и вызоветъ черезъ болѣе или менѣе продолжительный промежутокъ времени, нарушеніе сплошности раствора, какъ это подтверждаютъ опыты Duckerhoff'a. Но возвратимся опять къ фактическимъ даннымъ. — Изъ опытовъ, касающихся дѣйствія на портландскіе и романскіе цементы морской воды, самыми новѣйшими и выдающимися по тщательности изслѣдованія являются опыты М. R. Feret, директора лабораторіи въ Boulogne-sur-Mer. Изъ прилагаемой здѣсь таблицы этихъ опытовъ (табл. VIII) ясно, что

Сопротивленіе разрыву на 1 кв. см. раствора 1:3 кварцеваго песку; среднее изъ 6 брикетиковъ.																				
Затвореніе и твердѣніе въ морской водѣ:						Затвореніе и твердѣніе въ прѣсной водѣ:						Затвореніе въ прѣсной водѣ и твердѣніе на воздухѣ.								
4 недѣли.	12 недѣль.	26 недѣль.	1 годъ.	2 года.	4 года.	6 лѣтъ.	4 недѣли.	12 недѣль.	26 недѣль.	1 годъ.	2 года.	4 года.	6 лѣтъ.	4 недѣли.	12 недѣль.	26 недѣль.	1 годъ.	2 года.	4 года.	6 лѣтъ.
5,4	13,7	17,8	21,6	25,6	25,3	22,5	4,8	8,0	11,8	15,7	18,0	19,3	18,8	6,3	11,7	11,4	14,6	13,8	18,2	16,3
8,2	13,8	18,2	21,8	27,3	27,9	27,3	4,4	9,1	13,0	16,9	20,2	22,8	22,7	7,2	11,8	13,1	13,2	18,3	23,1	17,8
10,0	15,3	17,9	14,8	20,6	18,8	7,8	6,4	10,4	13,8	14,8	18,9	18,8	18,5	8,3	11,8	15,0	13,3	18,3	15,1	15,3
7,4	13,5	17,3	18,9	20,7	21,6	24,5	5,8	8,1	12,0	15,1	15,8	18,3	17,5	7,3	10,2	11,6	16,1	16,9	16,7	19,8
9,2	13,5	19,2	24,7	27,7	30,2	26,3	8,2	9,8	14,4	19,1	23,3	22,4	22,2	11,3	17,3	19,6	23,3	26,5	27,9	27,9
11,4	15,7	16,6	19,7	19,1	21,7	24,5	10,6	15,0	14,3	21,2	24,1	25,8	23,0	11,2	16,8	17,4	22,4	26,9	21,2	27,7
13,4	15,9	19,9	22,8	24,1	24,5	22,0	11,9	14,2	16,5	20,8	24,7	26,8	25,8	11,3	13,6	19,2	15,3	20,9	24,6	25,9
11,9	15,3	16,2	18,4	22,5	24,0	23,1	11,2	15,1	17,2	20,1	24,9	27,3	22,8	13,1	17,4	19,0	19,2	23,8	25,3	36,9
10,4	12,3	15,6	16,2	18,5	21,0	22,1	7,9	10,8	13,3	16,7	17,3	19,8	20,3	8,4	13,2	13,7	16,2	15,6	23,0	21,5
9,3	12,3	15,4	19,5	21,8	24,5	25,3	9,1	12,1	13,6	17,2	20,7	23,6	24,6	9,6	12,8	15,3	19,2	18,1	22,8	24,5
12,6	13,6	14,9	19,6	22,8	23,3	25,8	11,8	12,9	15,8	18,1	22,5	24,6	23,6	11,0	12,3	13,5	15,2	18,7	25,1	19,3



нѣтъ фактовъ, указывающихъ на преимущества романскихъ цементовъ надъ португальскими, напротивъ, — они скорѣе говорятъ, согласно мнѣнію автора, въ пользу послѣднихъ. Дѣйствительно, въ морской водѣ къ 6-лѣтнему сроку 3 образца романскаго цемента изъ 5-ти понизили сопротивление разрыву (при чемъ одинъ показалъ ясныя слѣды разрушенія), одинъ не измѣнилъ и одинъ повысилъ. Среди же 6 образцовъ португальскаго цемента — 2 не измѣнили сопротивления съ 4-хъ до 6-ти-лѣтняго періода, а остальные четыре повысили свое сопротивление разрыву.

Кромѣ того, по нашему мнѣнію, весьма интересенъ слѣдующій выводъ, который можно сдѣлать изъ опытовъ Feret<sup>1)</sup>.

Всѣ образцы португальскаго цемента, за исключеніемъ одного, у котораго это выражено менѣе рѣзко, въ періодъ между однимъ и четырьмя годами ихъ твердѣнія непремѣнно имѣютъ при затвореніи и твердѣніи въ прѣсной водѣ высшее сопротивление разрыву, чѣмъ въ водѣ морской въ соотвѣтствующій срокъ твердѣнія, но къ 6-ти-лѣтнему періоду сопротивление цементовъ, пребывающихъ въ морской водѣ, повышается, — а въ прѣсной понижается, такъ что къ этому періоду сопротивление разрыву въ прѣсной водѣ у всѣхъ образцовъ ниже, чѣмъ — въ морской. У всѣхъ же вышеуказанныхъ романскихъ цементовъ, понизившихъ сопротивление разрыву къ 6-ти-лѣтнему пребыванію въ морской водѣ, сопротивление ихъ въ прѣсной водѣ или повысилось, или не измѣнилось.

Этотъ фактъ, говорящій въ пользу португальскаго цемента самъ по себѣ, можно было предвидѣть, и онъ вполне понятенъ.

Вслѣдствіе присущаго природѣ твердѣющаго португальскаго цемента содержания свободной извести, онъ выдѣляетъ при твердѣніи въ морской водѣ, при двойномъ разложеніи съ хлористымъ магниемъ — замедляющій твердѣніе продукта хлористый кальцій, какъ это показано опытами Candlot. Въ прѣсной водѣ образованія хлористаго кальция въ соотвѣтствующей мѣрѣ не происходитъ, твердѣніе цемента идетъ значительно быстрѣе и черезъ извѣстный срокъ достигаетъ высшаго предѣла. Но нерастворимый гидратъ магnezіи, закрывающій поры цемента, твердѣющаго въ морской водѣ, и корка углекислой извести защищаютъ массивъ отъ вредныхъ вліяній, и его сопротивление продолжаетъ увеличиваться вслѣдствіе еще неокончившагося процесса твердѣнія внутри тѣла цемента.

Въ прѣсной же водѣ не образуется соотвѣтственнаго количества гидрата магnezіи съ поверхности цемента, затѣмъ болѣе чистая, чѣмъ

1) Во избѣжаніе возможныхъ недоразумѣній считаю долгомъ оговориться, что я дѣлаю эти выводы помимо мнѣнія автора опытовъ, который приводитъ лишь указанные факты.

морская вода, она легче разлагаетъ составляющія цемента, согласно опытамъ Н. Le-Chatelier и др. Вотъ почему въ прѣсной водѣ, по изслѣдованіямъ Feret, черезъ достаточно долгій промежутокъ времени сопротивление цемента оказывается менѣе, чѣмъ въ морской, и въ неблагоприятныхъ случаяхъ даже начинаетъ болѣе или менѣе замѣтно падать.

Въ романскомъ же цементѣ при почти полномъ отсутствіи свободной извести труднѣе совершается образованіе хлористаго кальция и гидрата магnezіи, процессъ твердѣнія идетъ достаточно быстро, достигая наконецъ предѣла. Менѣе защищенный съ поверхности нерастворимыми соединеніями, чѣмъ цементъ португальскій, онъ, кромѣ того, вслѣдствіе большаго содержанія въ своемъ составѣ глинозема, въ значительной степени обуславливаетъ образованіе вышесказанной весьма вредной двойной сѣрнокислой соли извести и глинозема, которая, кристаллизуясь въ тѣлѣ цемента, вызываетъ пониженіе его сопротивления. Условія же образованія этой соли въ прѣсной водѣ отсутствуютъ, — пониженія сопротивления поэтому не происходитъ, и твердѣніе цемента, буде оно не закончилось, ничѣмъ не нарушаемое, продолжается.

Въ заключеніе мнѣ удалось провѣрить справедливость приводимаго воззрѣнія на долговременно твердѣвшемъ португальскомъ цементѣ изъ бетоннаго массива. Благодаря любезному содѣйствію Д. О. Жаринцова, которому я считаю долгомъ выразить свою глубокую благодарность, мнѣ былъ доставленъ бетонъ на португальскомъ цементѣ изъ Потійскаго порта, опущенный въ воду въ 1883 году и вынутый для присылки мнѣ въ текущемъ году, т. е. твердѣвшій подъ водой въ продолженіе 14-ти лѣтъ.

Изслѣдованія, произведенныя мною надъ этимъ бетономъ, показали, что съ поверхности онъ покрытъ слоемъ, весьма изобилующимъ углекислой известью, и именно съ содержаніемъ въ среднемъ около 20% CO<sub>2</sub>. Слой этотъ весьма тонокъ, толщиной всего отъ 2—3 миллиметровъ, и вслѣдъ за нимъ содержаніе углекислоты быстро понижается, такъ что на глубинѣ 5—10 мм. я находилъ лишь около 5—8% углекислоты. На глубинѣ уже въ нѣсколько дюймовъ замѣчается весьма большое содержаніе гидрата извести, — вотъ результаты трехъ опредѣленій:

№ 1	Гидрата извести. . .	33,62% <sup>1)</sup>
№ 2	»	» . . . 33,43%
№ 3	»	» . . . 33,01%

1) Опредѣленіе № 1 произведено инженеромъ-технологомъ А. М. Емельяновымъ, въ нашей лабораторіи.



Бетонъ этотъ отличается огромной крѣпостью и не носитъ какихъ-либо слѣдовъ разрушенія. Такимъ образомъ ясно, что свободная известь не случайно попадаетъ въ тѣло цемента; выдѣленіе ея связано генетически съ твердѣніемъ этого гидравлическаго раствора и его сопрождаетъ. Несмотря на весьма большое количество гидрата извести въ тѣлѣ портландскаго цемента (около  $\frac{1}{3}$  всей массы его), теорія и опытъ показываютъ, что присутствіе ея не имѣетъ вреднаго вліянія на высокія качества этого гидравлическаго вяжущаго вещества.

Вышеприведенное уравненіе Le-Chatelier указываетъ, дѣйствительно, что на каждую  $\frac{1}{3}$   $\text{Ca}(\text{OH})_2$  выдѣляется  $\frac{2}{3}$  гидрата одноизвестковаго силиката, главной и существеннѣйшей составляющей портландъ-цемента. Крѣпость цемента именно обуславливается спутанноволокнистымъ сложеніемъ, причиняемымъ длинными нитевидными кристаллами этого силиката. Присутствіе такихъ кристалловъ безъ труда можно открыть микроскопомъ въ любомъ шлифѣ портландъ-цемента, тогда какъ въ романскомъ они почти совершенно отсутствуютъ, или являются чисто-случайными; послѣдній не содержитъ и гидрата извести. Вѣроятно, что время и знаніе укажутъ въ послѣдствіи техникѣ такой гидравлическій продуктъ, который, имѣя сложеніе подобное упомянутому спутанно-волокнистому силикату, не будетъ содержать въ тѣлѣ своемъ столь энергическаго, съ химической точки зрѣнія, основанія, какъ гидратъ извести, но въ настоящее время лучшимъ вяжущимъ продуктомъ, какъ показала практика, является портландъ-цементъ, и потому едва-ли возможно говорить о вредѣ для него такого вещества, какъ свободная известь, существованіе которой является главнѣйшимъ условіемъ твердѣнія этого гидравлическаго раствора. Только выясненіе этого послѣдняго мы и преслѣдовали въ излагаемой работѣ.

Н. Ляминъ.