

# Inhaltsverzeichnis

1. Kurzzusammenfassung	1
2. Einleitung	3
<b>2.1. Zusatzmittel</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Calciumaluminathydrate</b>	<b>5</b>
3. Experimentelle Methoden	8
<b>3.1. Chemische Analyse</b>	<b>8</b>
<b>3.2. IR-Spektroskopie</b>	<b>8</b>
<b>3.3. Röntgenographische Untersuchungen</b>	<b>8</b>
3.3.1. Pulverdiffraktometrie	8
<b>3.4. Thermoanalyse</b>	<b>10</b>
<b>3.5. Zementtypische Untersuchungsmethoden</b>	<b>11</b>
3.5.1. Bestimmung der Mahlfeinheit.	11
3.5.2. Bestimmung der Erstarrung	12
3.5.3. Wärmeleitungs kalorimetrie	12
<b>3.6. Optische Methoden</b>	<b>13</b>
3.6.1. Polarisationsmikroskopie	13
3.6.2. Rasterelektronenmikroskopie	13
<b>3.7. Präparation und Probenbehandlung</b>	<b>14</b>
3.7.1. Lamellare Calciumaluminathydrate	14
<b>3.8. Strukturen lamellarer Calciumaluminathydrate</b>	<b>16</b>
4. Ergebnisse	20
<b>4.1. Hydratation eines CEM I 32,5 R unter Einfluß von Zusatzmitteln</b>	<b>20</b>
4.1.1. Alkylsulfonsäuren und Natriumalkylsulfonate	21
4.1.1.1. Zeitliche Verschiebung der <u>Latenzperioden</u> minima (Lpm)	21
4.1.1.2. Zeitliche Verschiebung der <u>Hydratations</u> maxima (Hm)	26
4.1.1.3. Wärmeentwicklung der PZ-Hydratation	32
4.1.2. Arensulfonsäuren	48
4.1.2.1. CEM I - Hydratation: Einfluß der Konzentration	48
4.1.2.2. CEM I - Hydratation: Einfluß der Molekülstruktur von Arensulfonsäuren	56
<b>4.2. Phasenentwicklung: CEM I - Pasten mit Sulfonatzumischung</b>	<b>61</b>
4.2.1. Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen	62
4.2.2. Thermoanalyse: CEM I 32,5 R Pasten mit Additivkonzentrationen	66
4.2.3. Qualitative Phasenentwicklung	67

4.2.4. Semiquantitative Untersuchungen: Substituentenzahl am Aromatenring. . . . .	68
<b>4.3. AFm-Phasen: Fixierung von Alkyl- und Arensulfonsäureanionen . . . . .</b>	<b>70</b>
4.3.1. IR-spektroskopische Untersuchungen . . . . .	70
4.3.2. Calciumaluminiummethansulfonathydrat . . . . .	73
4.3.3. Calciumaluminiummethansulfonathydrat . . . . .	78
4.3.4. Calciumaluminium-1-propansulfonathydrat . . . . .	83
4.3.5. Calciumaluminium-1-butansulfonathydrat . . . . .	87
4.3.6. Calciumaluminiumtoluolsulfonathydrat . . . . .	92
4.3.7. Calciumaluminiumxyloisulfonathydrat . . . . .	96
4.3.8. Calciumaluminiummesitylsulfonathydrat . . . . .	100
4.3.9. Fixierung von Naphthalinsulfonsäuren in TCAH . . . . .	107
<b>4.4. Systeme: <math>C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(X)_2 \cdot nH_2O</math> X = Sulfonation . . . . .</b>	<b>114</b>
4.4.1. Systeme $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ n = 1, 2, 3 und 4 . . . . .	114
4.4.2. Systeme $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{6+n}H_{5+2n}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ n=1,2,3 . . . . .	121
4.4.3. Systeme $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	125
<b>4.5. Intermediäre AFm-Phasen . . . . .</b>	<b>128</b>
4.5.1. $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	128
4.5.2. $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	131
4.5.3. $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	134
4.5.4. $C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	137
4.5.5. $C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	141
4.5.6. $C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	144
<b>4.6. Systeme <math>C_3A \cdot Ca(X)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(Y)_2 \cdot nH_2O</math> X,Y= Sulfonationen . . . . .</b>	<b>148</b>
4.6.1. System $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	148
4.6.2. System $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	150
4.6.3. System $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	151
4.6.4. System $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	152
4.6.5. System $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	153
4.6.6. System $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	155
<b>5. Diskussion . . . . .</b>	<b>157</b>
<b>6. Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>170</b>
<b>7. Anhang . . . . .</b>	<b>179</b>
<b>7.1. IR-Spektren und IR-aktive Schwingungen . . . . .</b>	<b>179</b>
7.1.1. Lamellare Calciumaluminathydrate . . . . .	179
7.1.2. Hemiphasen lamellarer Calciumaluminathydrate . . . . .	187
<b>7.2. Metrische Parameter lamellarer Calciumaluminathydrate . . . . .</b>	<b>193</b>
7.2.1. Reinphasen . . . . .	193

7.2.2. Hemiphasen .....	199
7.2.3. Binäre Systeme mit Anionenersatz: Hydroxidion $\rightleftharpoons$ Sulfonation .....	203
7.2.4. Binäre Systeme mit Anionenersatz: Arensulfonationen .....	222
8. Danksagung .....	232
9. Lebenslauf .....	233

## Abkürzungen und Nomenklatur

In der Zementchemie wird die Zusammensetzung der Zementphasen unter Verwendung der CCNS (Cement Chemical Nomenclature System) angegeben. Eine Erweiterung der CCNS durch neue Oxide erfolgte durch BENSTED (1983). In dieser Arbeit wurden folgende Abkürzungen der CCNS verwendet:

C	CaO
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S	SiO <sub>2</sub>
H	H <sub>2</sub> O

Für die entsprechenden Hydratationsprodukte der Portlandzementphasen werden die Begriffe „lamellare Calciumaluminathydrate“ oder „Schichtstrukturen vom Typ Tetracalciumaluminathdrat (TCAH)“ verwendet. Bei Einsatz phasenspezifischer Bezeichnungen wird in den Begriff „Calciumaluminathydrate“ der Name des in der Zwischenschicht chemisch fixierten Anions, z.B. Calciumaluminatmesitylensulfonathydrat eingefügt. Darüber hinaus werden weitere Trivialnamen „**Monomesitylensulfonathydrat**“ oder „**Monomesitylensulfonat**“ verwendet. In der angelsächsischen Literatur wird im Zusammenhang mit lamellaren Calciumaluminathydraten von „**AFm**-phases“ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mono) gesprochen.

Die Schreibweise der Summenformel lamellarer Calciumaluminathydrate erfolgt üblicherweise in einer Mischnomenklatur:

Monomesitylensulfonat	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
-----------------------	--

Unter Einbeziehung der CCNS liegt folgende Schreibweise vor, wobei in der Literatur z. B. nach PÖLLMANN (1989) und AUER (1992) Abweichungen gebräuchlich sind. Für Monomesitylensulfonat lautet die oxidische Schreibweise beispielhaft:

Monomesitylensulfonat	C <sub>3</sub> A·Ca(C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>n</sub> C <sub>3</sub> A·Ca(C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
-----------------------	---

In dieser Arbeit wurde zur eindeutigen Darstellung des Schichtaufbaus lamellarer Calciumaluminathydrate ebenfalls folgende Schreibweise verwendet:

Monomesitylsulfonat	$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$
„Hauptschicht“	$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$
„Zwischenschicht“	$[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$

Für die verwendeten Sulfonsäuren und Natriumsalze wurden neben den Begriffen der Nomenklatur IUPAC Trivialnamen (FRESENIUS, 1983) verwendet:

Nomenklatur der IUPAC	Trivialnamen
Benzolsulfonsäure	Benzolsulfonsäure
1-Methylbenzolsulfonsäure	Paratoluolsulfonsäure
2,5-Dimethylbenzolsulfonsäure	Xylolsulfonsäure
1,3,5-Trimethylbenzolsulfonsäure	Mesitylsulfonsäure

Folgende Abkürzungen wurden darüber hinaus verwendet:

Å=Ångström	1Å=0.1 nm=10 <sup>-10</sup> m
CEM I 32,5 R	Portlandzement der Festigkeitsklasse 32,5 mit hoher Anfangsfestigkeit (ENV 197-1, 1992)
DIN	<u>D</u> eutsches <u>I</u> nstitut für <u>N</u> ormung
DTA	<u>D</u> ifferential <u>t</u> hermo <u>a</u> nalyse
DTG	<u>D</u> ifferential <u>t</u> hermo <u>g</u> ravimetrie
DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> caning <u>C</u> alorimetry
EN	<u>E</u> uropäische <u>N</u> orm
ENV	<u>E</u> uropäische <u>V</u> ornorm
Hm	<u>H</u> aupthydratations <u>m</u> axima (Wärmeleitungs kalorimetrie)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit Plasmaanregung
IR-Spektroskopie	<u>I</u> nfrar <u>o</u> t Spektroskopie
J = Joule	3.6·10 <sup>6</sup> kWh
Lpm	<u>L</u> atenzperioden <u>m</u> inima (Wärmeleitungs kalorimetrie)
Org	<u>O</u> rganisches Ion: hier Sulfonationen
PE	<u>P</u> oly <u>e</u> thylen
PZ	<u>P</u> ortland <u>z</u> ement
r.F.	<u>R</u> elative <u>F</u> euchte
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop

RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
ss	Mischkristall (s <u>o</u> lid s <u>o</u> lution )
TG	<u>T</u> hermogravimetrie