

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Hydratation eines CEM I 32,5 R unter Einfluß von Zusatzmitteln

Für sämtliche wärmekalorimetrischen Untersuchungen wurde ein CEM I 32,5R der Firma Dyckerhoff, Werk Neubeckum eingesetzt. Die spez. Oberfläche betrug  $3870 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Die quantitativen Gehalte der Hauptklinkerphasen und des Sulfatträgers im Zement sind in Tabelle 7 dargestellt.

C <sub>3</sub> A Gew.-%	C <sub>2</sub> S Gew.-%	C <sub>3</sub> S Gew.-%	C <sub>4</sub> AF Gew.-%	Gips Gew.-%
7.5	9.8	72.5	2.6	3.0

Tab. 7: Hauptphasenbestand und Gipsgehalt des CEM I 32,5 R

Zu 1g Zement wurden mittels Injektionsmethode das im Anmachwasser gelöste Additiv im Wasser-Feststoffverhältnis  $W/F = 0.5$  zugemischt (Tab.8). In Kombination mit Vicatnadelmessungen wurde das Erstarrungsverhalten untersucht.

Alkylsulfonsäuren:	
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Methansulfonsäure
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	Ethansulfonsäure
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> H	1-Propansulfonsäure
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	1-Pentansulfonsäure
Alkylsulfonsäuren Natriumsalze:	
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	Methansulfonsäure Natrium Salz
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> Na	1-Propansulfonsäure Natrium Salz
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> Na	1-Pentansulfonsäure Natrium Salz
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> Na	1-Hexansulfonsäure Natrium Salz
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> Na	1-Heptansulfonsäure Natrium Salz
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	1-Oktansulfonsäure Natrium Salz
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> SO <sub>3</sub> Na	1-Nonansulfonsäure Natrium Salz

Tab. 8: Übersicht der verwendeten Zementadditive

Der Additiveinfluß auf das Hydratationsverhalten der Zementpasten wurde hinsichtlich Konzentrationsänderung und Variation struktureller Parameter untersucht.

Mittels Wärmeleitungs kalorimetrie (Abb.8) wurde die zeitliche Lage der Extremwerte Latenzperiodenminimum (Lpm) und Haupthydratationsmaximum (Hm) der Kalorigramme bestimmt.

Zum direkten Vergleich der Einflüsse der eingesetzten Additive auf die Kinetik der Zementhydratation wurden die gemessenen Werte der Latenzperiodenminima (Lpm) und Haupthydratationsmaxima (Hm) durch Differenzbildung mit dem jeweiligen Referenzwert (additivfreie Paste) korrigiert.

Durch Integration der Peakfläche (Graustufen), wurde die Wärmeentwicklung als Funktion der Reaktionszeit im Bereich von 0...72 h in bestimmten Zeitintervallen (grau schattiert und gemustert) ermittelt.

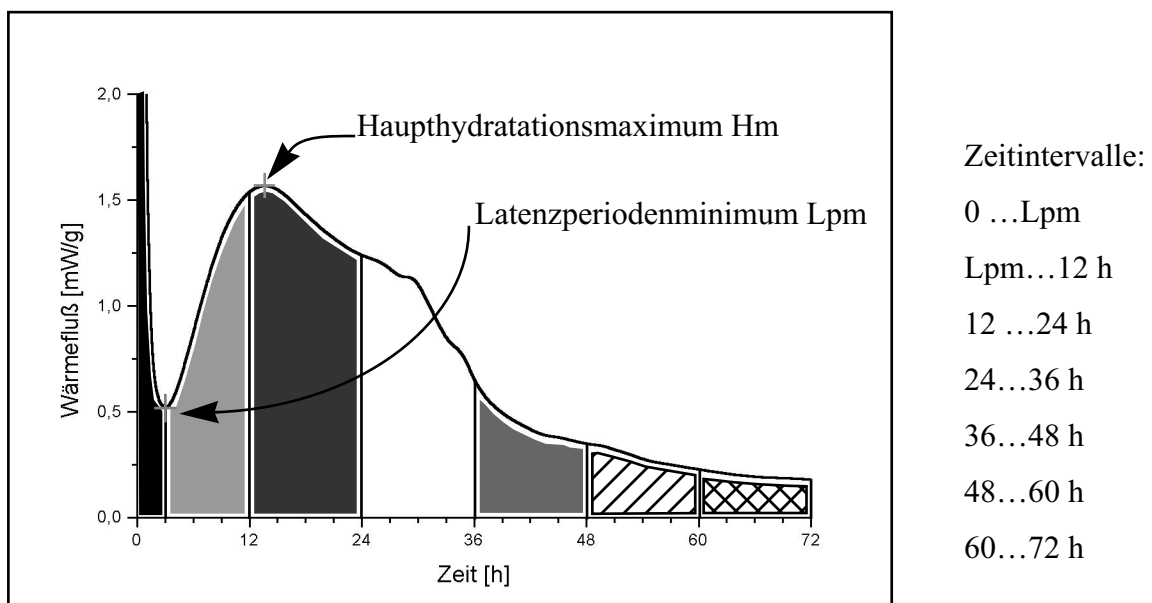


Abb.8: Wärmeleitungs kalorigramm; CEM I 32,5 R + H<sub>2</sub>O

#### 4.1.1. Alkylsulfonsäuren und Natriumalkylsulfonate

##### 4.1.1.1. Zeitliche Verschiebung der Latenzperiodenminima (Lpm)

Die Zumischung von Alkylsulfonsäuren  $C_nH_{2n+1}SO_3H$  mit  $1 \leq n \leq 5$  und der entsprechenden Natriumsalze zu CEM I-Pasten im Konzentrationsbereich von  $10^{-3} \dots 1$  mol/l führt in den Wärmeleitungs kalorigrammen mit zunehmender Additivkonzentration zur Verschiebung der Latenzperiodenminima zu späteren Zeitpunkten. Bei Auftragung der Lpm der Kalorigramme als Funktion der Additivkonzentration wächst die zeitliche Verschiebung der Lpm mit steigender Additivkonzentration exponentiell an. Im direkten Vergleich „Säure  $\Leftrightarrow$  Natrium Salz“ liegen die Latenzperiodenminima der Natriumalkylsulfonate bei deutlich früheren Zeitpunkten (Abb. 9, 10, 11 und 12). Tabelle 9 gibt minimale und maximale zeitliche Verschiebungen der Latenzperiodenminima in Abhängigkeit von Kettenlänge und Konzentration der Zementzusätze zum eingesetzten Zement wieder. Werden zu CEM I-Pasten Natriumionen und Alkylsulfonationen

in equimolaren Konzentration zugemischt, wird die zeitliche Variabilität der Latenzperiodenminimalagen  $\Delta t$  im Vergleich zu alkalifreien Pasten deutlich eingeengt.

	Konzentration [mol/l]	$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$		$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3^-$		$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3^-$	
		$\text{Na}^+$	$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{H}^+$
$t_{\text{Max.}}$ [h]	1	1,3	4,9	0,5	4,8	0,8	11,9	6	12,2
$t_{\text{Min.}}$ [h]	$10^{-3}$	-0,1	-0,1	-0,4	-0,2	0	0,4	1	3,3
$\Delta t$ [h]= $t_{\text{Max.}}-t_{\text{Min.}}$		1,4	5	0,9	5	0,8	11,5	5	8,9

Tab. 9: Lage der Latenzperiodenminima in Abhängigkeit der Additiv- und Alkalikonzentration der CEM I-Paste

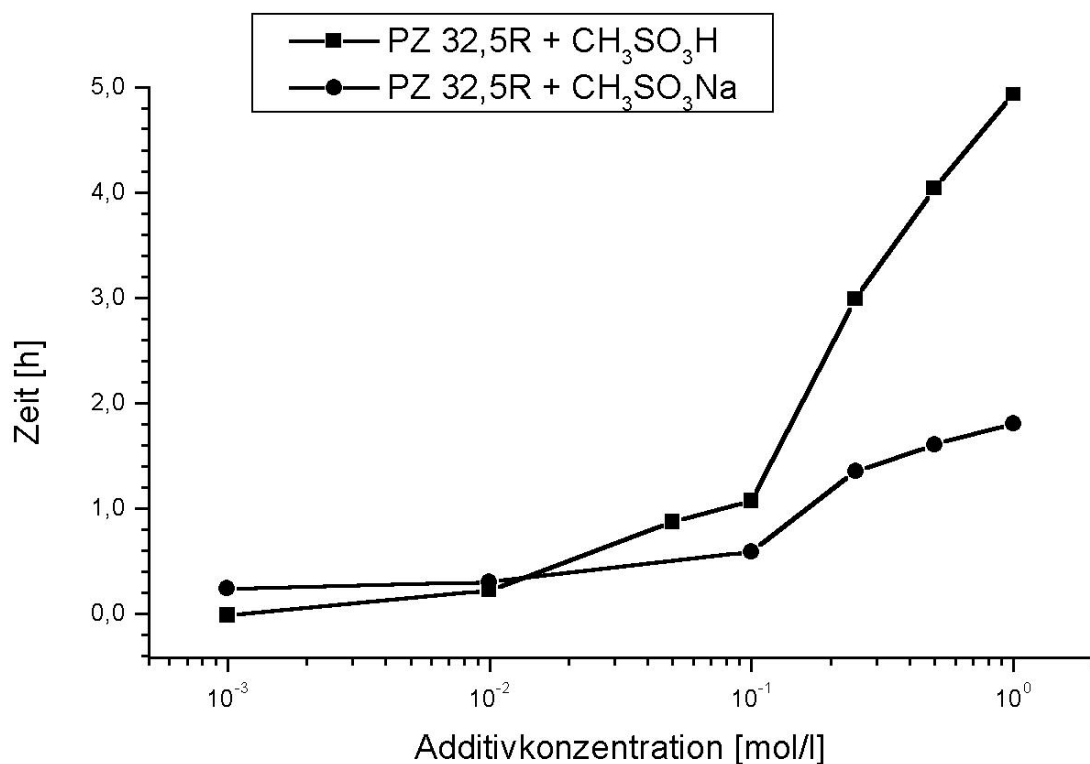


Abb.9: Zeitliche Abhängigkeit der Latenzperiodenminima: CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natriummethansulfonat

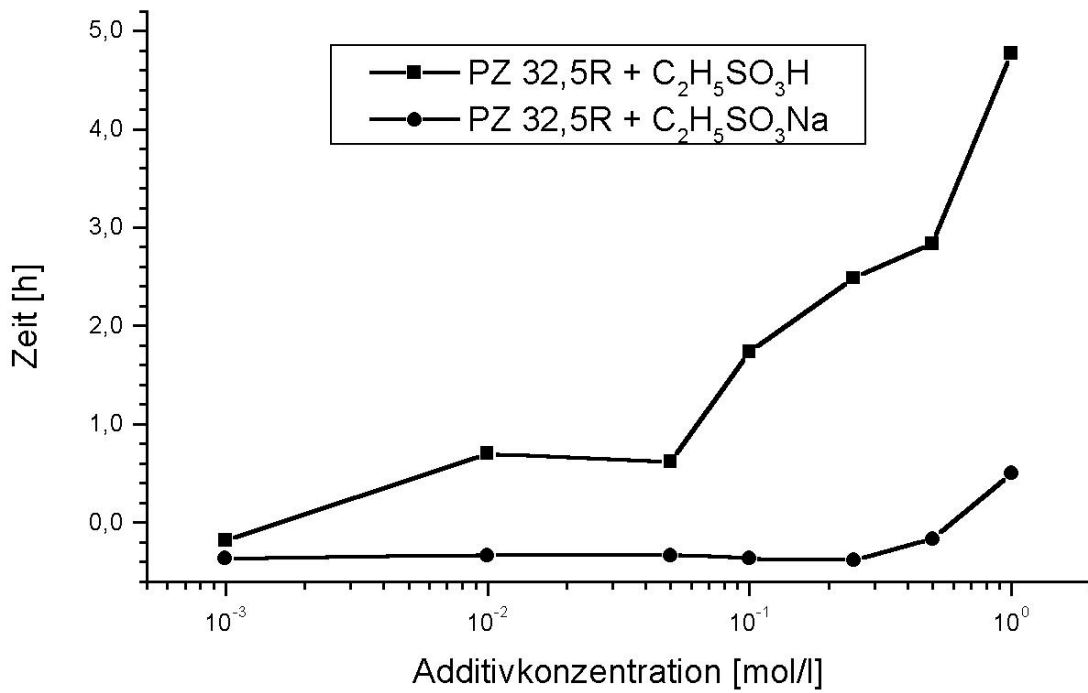


Abb.10: Zeitliche Abhängigkeit der Latenzperiodenminima: CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natriumethansulfonat

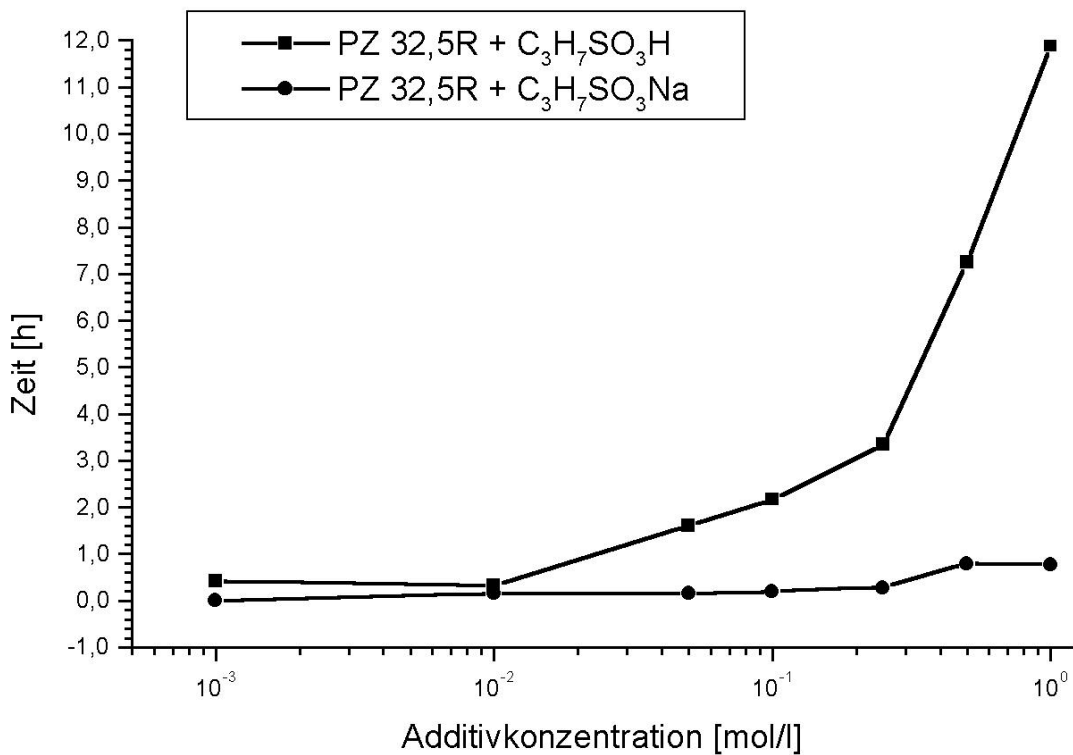


Abb.11: Zeitliche Abhängigkeit der Latenzperiodenminima: CEM I 32,5 R + 1-Propansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natrium1-Propansulfonat

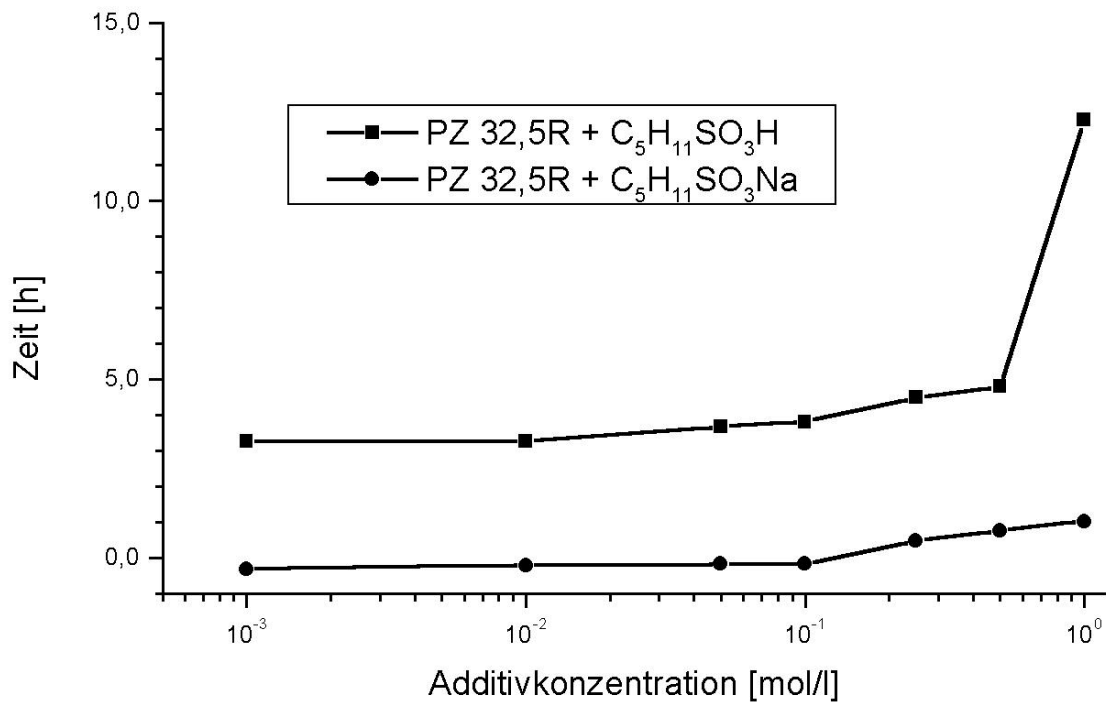
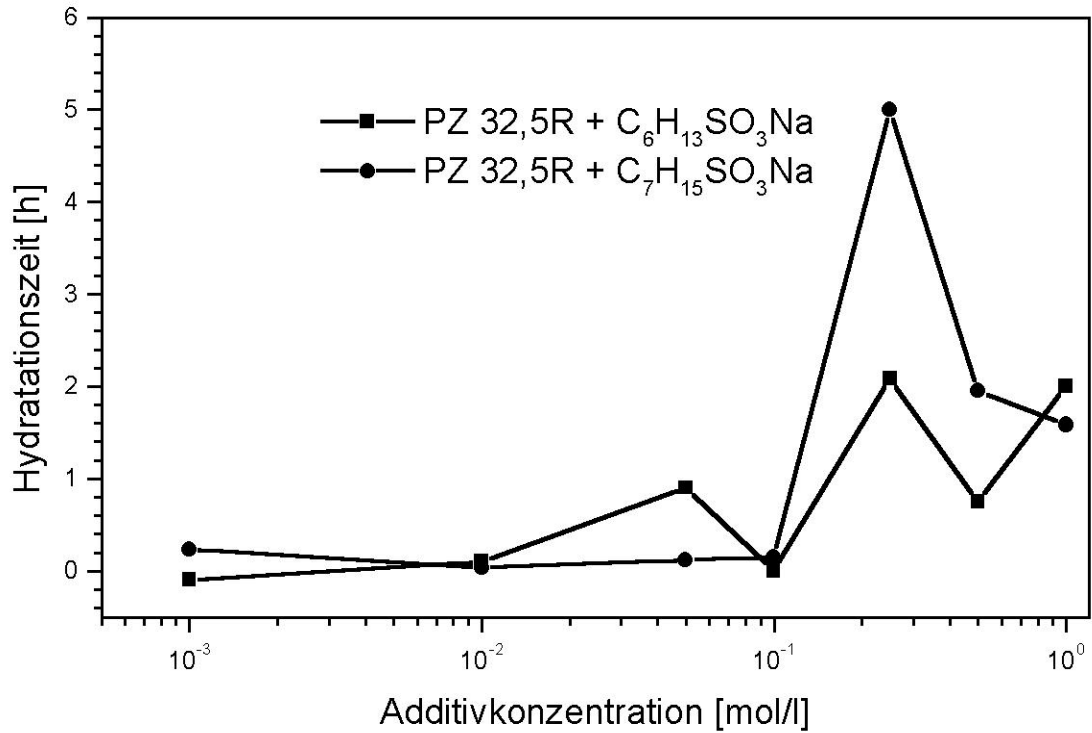
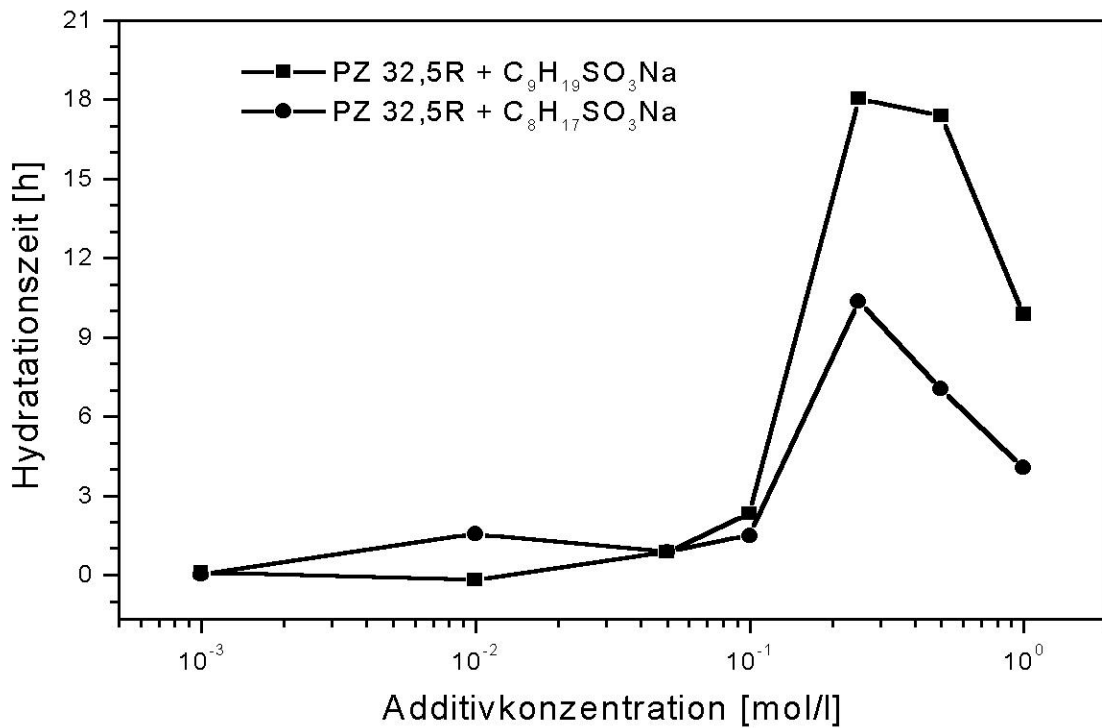


Abb.12: Zeitliche Abhängigkeit der Latenzperiodenminima: CEM I 32,5 R + 1-Pentansulfonsäure  
CEM I 32,5 R + Natrium 1-Pentansulfonat

Die Auftragung der Latenzperiodenminima der Wärmeleitungs kalorigramme  $C_nH_{2n+1}SO_3Na$  mit  $n = 6 \dots 9$  gegen die Zeit (Abb.13 und 14) liefert einen abweichenden Kurvenverlauf. Die maximale zeitliche Verschiebung zu höheren Zeiten erfolgt nicht bei Addition einmolarer Konzentrationen, sondern durch Zumischung von 0,25 molarer Natriumalkylsulfonatlösungen zu 1g Zement. 0,25 ... 1 molare Zementzusatzkonzentrationen verschieben die Latenzperiodenminima zu niedrigeren Zeiten.

Abb.13: Zeitliche Abhängigkeit der Latenzperiodenminima: CEM I 32,5 R + C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub>Na n = 6 und 7Abb.14: Zeitliche Abhängigkeit der Latenzperiodenminima: CEM I 32,5 R + C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub>Na n = 8 und 9

Bei Zumischung von 1 und 0.25 molaren Konzentrationen  $C_nH_{2n+1}SO_3Na$  mit  $n = 1 \dots 7$  verläuft die zeitliche Verschiebung der Lpm bezüglich des Referenzwertes relativ konstant. Erst ab Kettenlängen  $n = 8$  und  $9$  erfolgt ein exponentieller Anstieg der Kurve (Abb.15) mit zeitlich verzögerten Werten (Tab.10).

Kettenlänge [n]	Lpm [h]	Additivkonzentration [mol/l]
8	10.4	0.25
	4.0	1
9	18.0	0.25
	10.0	1

Tab. 10: Zeitliche Verschiebung der Lpm - Lagen: CEM I 32,5 R + 1 oder 0.25 mol/l  $C_nH_{2n+1}SO_3Na$   $n = 8$  und  $9$

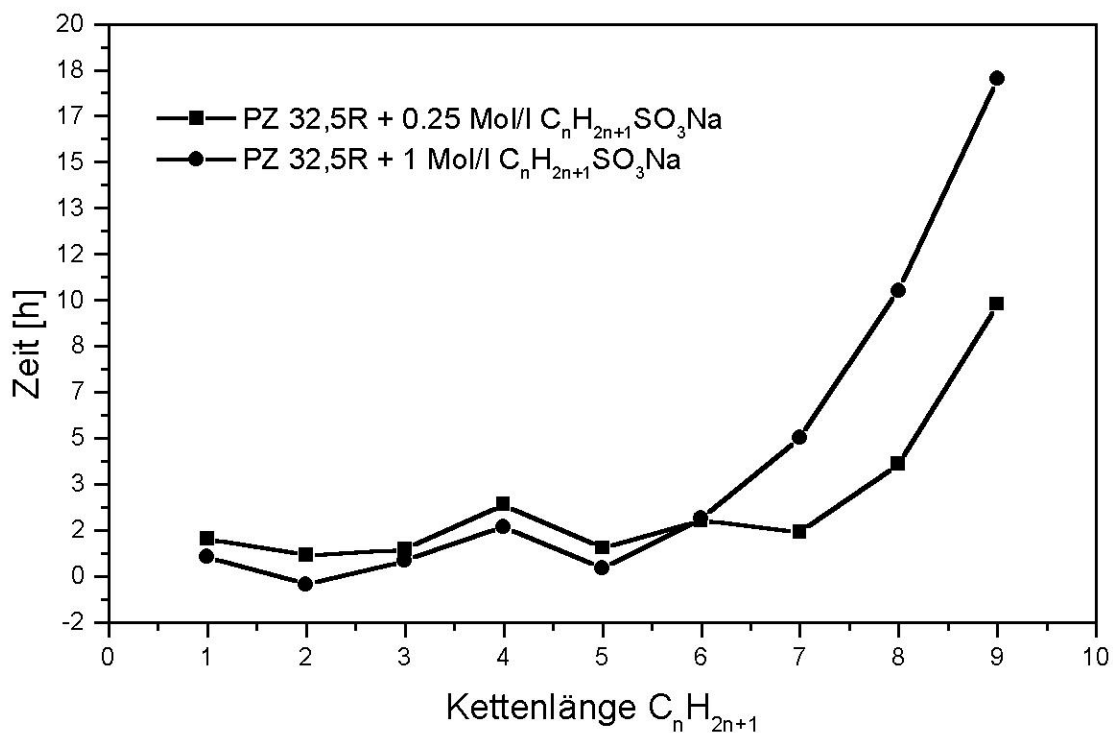


Abb.15: Verschiebung der Latenzperiodenminima in Abhängigkeit der Kettenlänge des Alkylrestes

#### 4.1.1.2. Zeitliche Verschiebung der Hydratationsmaxima (Hm)

In Abhängigkeit der Additivkonzentration in der entsprechenden Paste werden die Haupthydratationsmaxima der Kalorigramme zu höheren oder niedrigeren Zeiten verschoben. Die temporäre Verschiebung der Hm (Abb.16, 17, 18 und 19) verläuft exponentiell mit steigender Additivkonzentration bei Konzentrationsänderung des Additivgehaltes in Pasten CEM I 32,5 R + Alkylsulfonsäuren oder CEM I 32,5 R + Natriumalkylsulfonate. Durch Addition 0.001...0.01 molarer Methansulfonsäure werden die Hydratationsmaxima zu zeitlich niedrigeren Werten

(ca. 1 h) bezogen auf den Referenzwert der zusatzmittelfreien Paste verschoben. Mit zunehmender Konzentrationserhöhung von 0.1 ... 1 mol/l setzt die maximale Wärmeentwicklung deutlich später ein. Das Haupthydratationsmaximum der Paste CEM I 32,5 R + 1 mol/l  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  liegt bei ca. 39h bezogen zur Referenz. Vergleichbare Ergebnisse liefern kalorimetrische Untersuchungen an Pasten mit Ethan-, 1-Propan- und 1-Pentansulfonsäure. Im Gegensatz zur Zumischung einer einmolaren Methansulfonsäure können die temporären Lagen der Haupthydratationsmaxima einmolarer Additivkonzentrationen aus den entsprechenden Kalorigrammen nicht bestimmt werden.

Werden entsprechend der Alkylsulfonationkonzentration äquimolare Natriumionenkonzentrationen zu CEM I 32,5 R Pasten zugemischt, setzt eine Verschiebung der Hydratationsmaxima der Kalorigramme CEM I 32,5 R + 0.25...1 mol/l  $\text{NaCH}_3\text{SO}_3$ , CEM I 32,5 R + 0.1...1 mol/l  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{SO}_3$  und CEM I 32,5 R + 0.1...1 mol/l  $\text{NaC}_3\text{H}_7\text{SO}_3$  zu früheren Zeiten ein. Die Zumischung von  $\text{NaC}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3$  bewirkt eine Verschiebung der Hydratationsmaxima im gesamten Konzentrationsbereich 0.001...1 mol/l (Abb. 16, 17, 18 und 19).

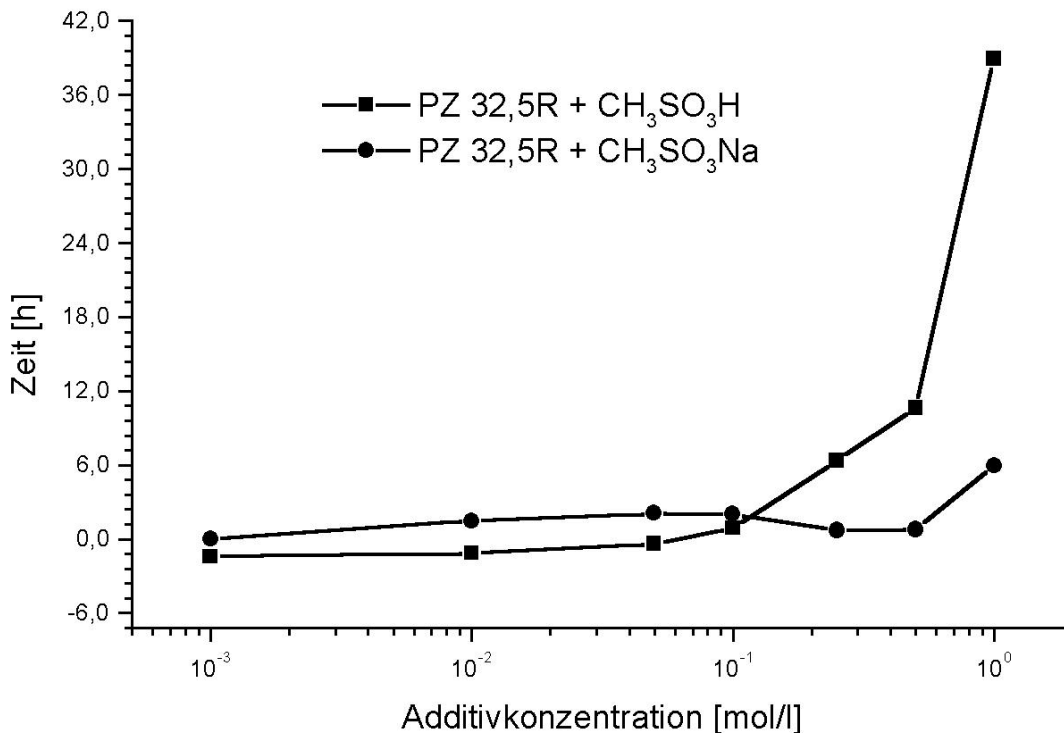


Abb.16: Zeitliche Abhängigkeit der Hydratationsmaxima: CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natriummethansulfonat

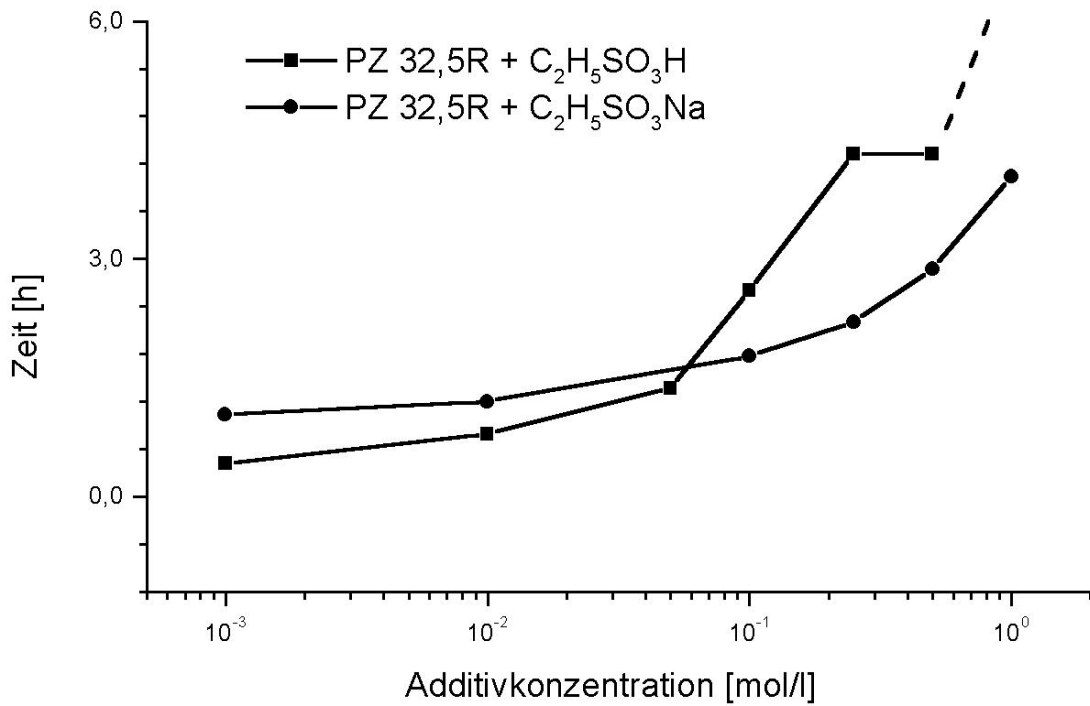


Abb.17: Zeitliche Abhängigkeit der Hydratationsmaxima: CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natriumethansulfonat

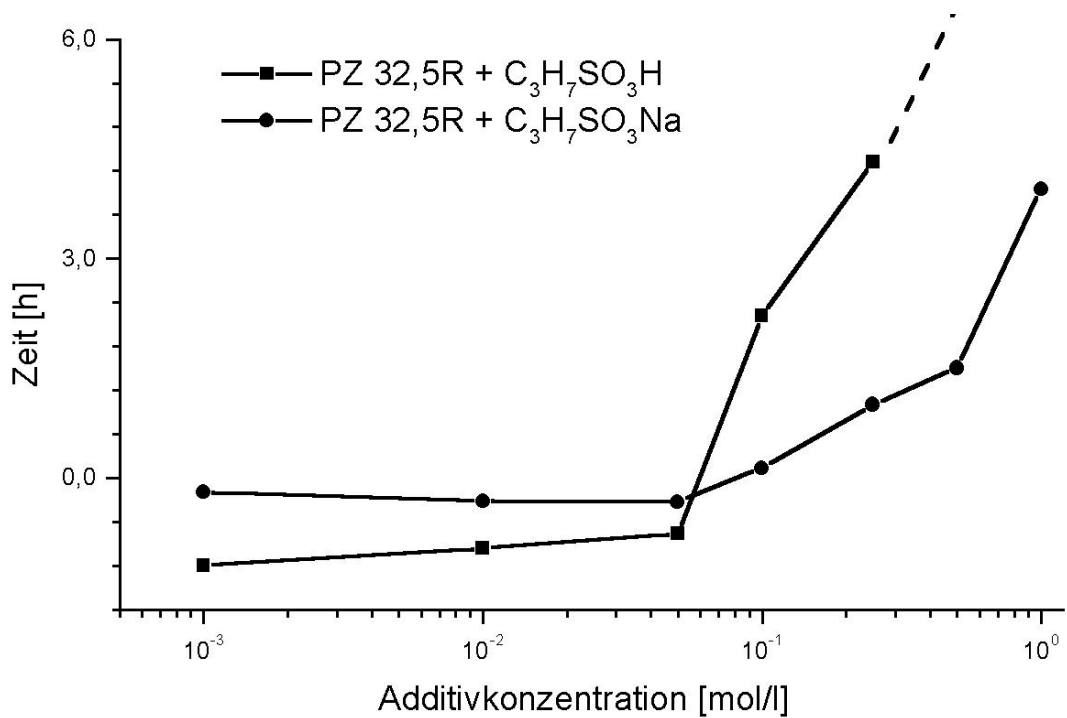


Abb.18: Zeitliche Abhängigkeit der Hydratationsmaxima: CEM I 32,5 R + 1-Propansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natrium-1-Propansulfonat

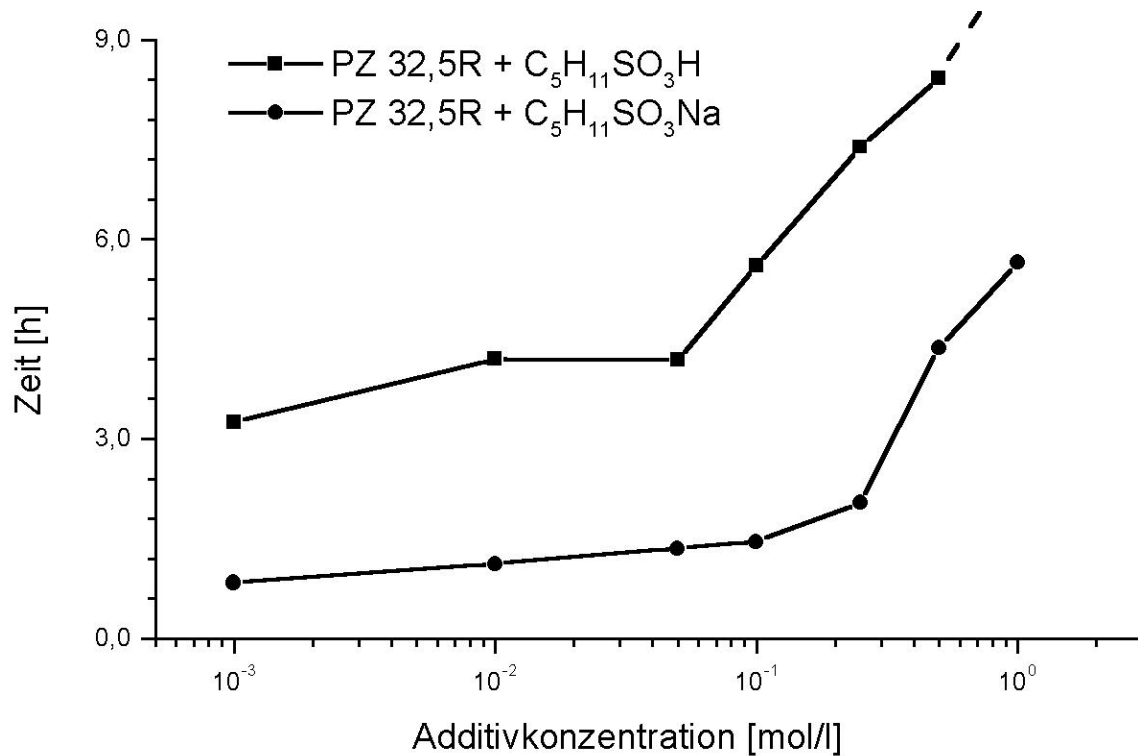


Abb.19: Zeitliche Abhängigkeit der Hydratationsmaxima: CEM I 32,5 R + 1-Pentansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natrium-1-Pentansulfonat

Bei Vergleich der Lagen der Haupthydratationsmaxima der Pasten mit einmolaren Alkylsulfonatzumischungen, ist nur das Haupthydratationsmaxima der einmolaren Methansulfonsäure deutlich ausgeprägt und liegt bei einem auf die Referenz bezogenem Wert von 38.9 h. Bei Zumischung von einmolaren Ethansulfonsäurekonzentrationen ist ein eindeutiges Wärmemaximum im Zeitintervall von 0...72h nicht mehr ausgeprägt (Abb.20). Haupthydratationsmaxima der Kalorigramme fehlen für 1-Propan- und 1-Pentansulfonsäure ab der Addition von 0.5 molaren Konzentrationen.

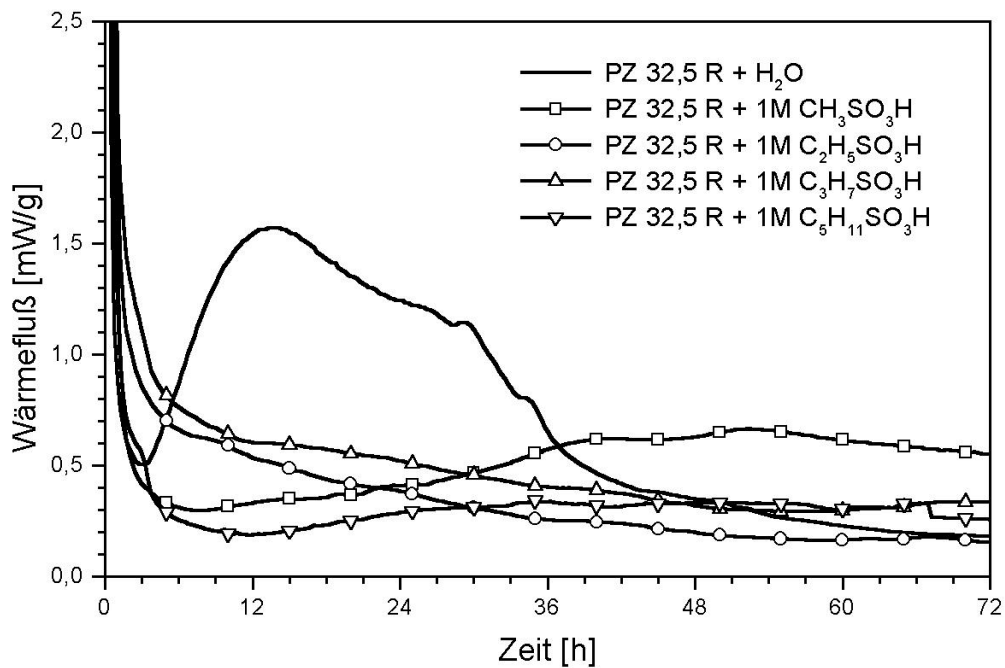


Abb.20: Kalorigramme: CEM I 32,5R + einmolare Alkylsulfonat-zusätze

Nach dem Vicatverfahren wird die Erstarrung der Zementpasten anhand zweier Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  bestimmt. Im Vergleich zur Referenz werden die Vicatzeiten der CEM I 32,5 R Pasten mit einmolaren Alkylsulfonatkonzentrationen um minimal  $t_1 = 12.5\text{h}$  ;  $t_2 = 14.5\text{h}$  (Methansulfonsäure) und maximal  $t_1 = 22.5\text{h}$  ;  $t_2 = 25\text{h}$  (Pentansulfonsäure) verzögert. Durch Zumischung von Alkylsulfonsäure mit ansteigender Kohlenwasserstoffkette  $C_nH_{2n+1}$  mit  $n = 1, 2, 3, 5$  erfolgt eine zeitlich lineare Verschiebung der Erstarrungszeiten zu höheren Werten (Abb.21).

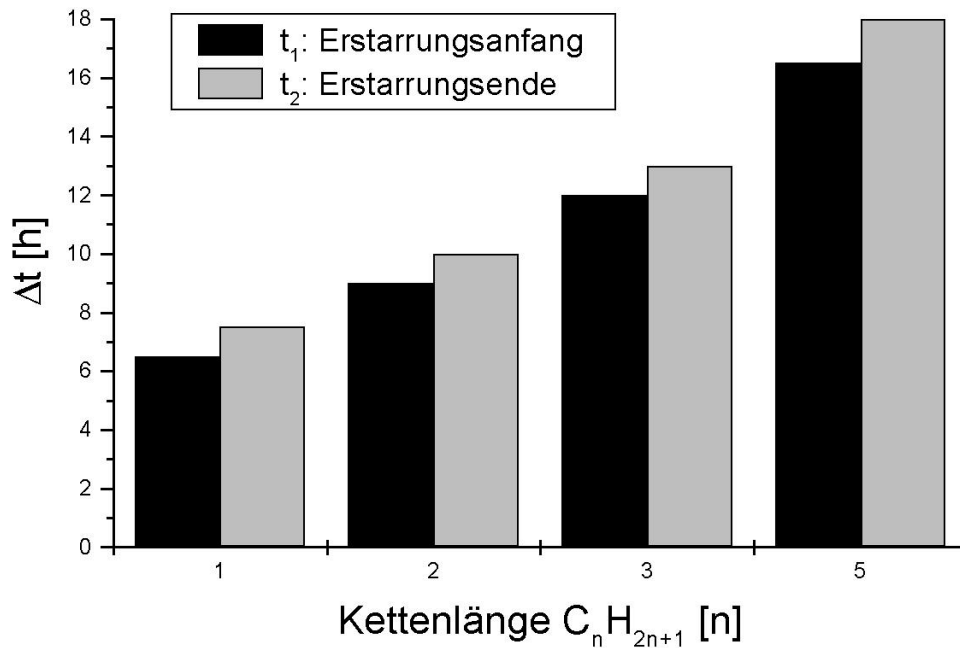


Abb.21: Lage der korrigierten Erstarrungszeiten  $t_1$  und  $t_2$  als Funktion der Kettenlänge  $n$

Durch Zumischung von Natriumalkylsulfonaten zu CEM I 32,5 R - Pasten mit Kettenlängen  $C_nH_{2n+1}$   $n = 6 \dots 9$  erfolgt bei Auftragung der Hydratationsmaxima gegen die Konzentration ein abgeänderter Kurvenverlauf entsprechend Abbildung 13 und 14. Während die zeitlichen Lagen der Hydratationsmaxima der Kalorigramme CEM I 32,5 R + 0.001...1 mol/l mit steigender Additivkonzentration im Vergleich zur Referenz exponentiell ansteigen, bewirken Natriumalkylsulfonate mit Kettenlängen  $n = 6 \dots 9$  maximale zeitliche Verzögerungen der Hydratationsmaxima der Pasten CEM I 32,5 R + 0.25 mol/l  $C_nH_{2n+1}SO_3Na$  mit  $n = 6 \dots 9$  (Abb.22).

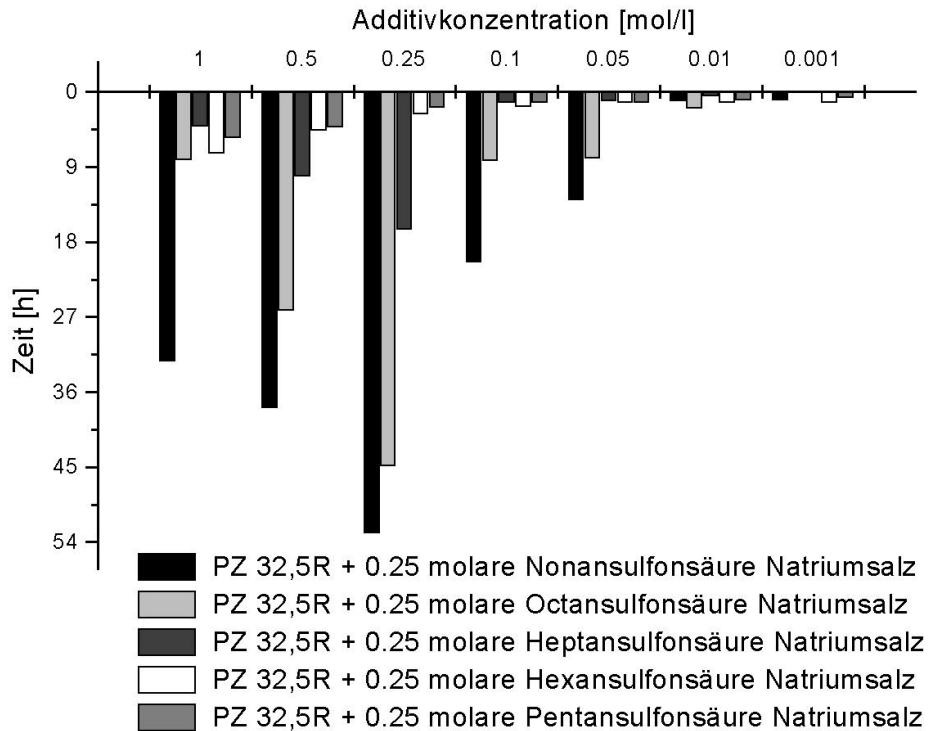


Abb.22: Zeitliche Verschiebung der Hydratationsmaxima als Funktion der Kettenlänge n

#### 4.1.1.3. Wärmeentwicklung der PZ-Hydratation

Bei Zumischung von Methan-, Ethan-, 1-Propan- und 1-Pentansulfonsäure steigt die gesamte freigesetzte Wärme mit sinkender Additivkonzentration an (Abb.25, 29, 33 und 37). Entsprechend der zeitlichen Verschiebung der Lage von Hydratations- und Latenzperiodenminima nähert sich die freigesetzte Wärmemenge einem Sättigungswert im Bereich von  $9.72 \cdot 10^{-13}$  J/g...  $1,11 \cdot 10^{-12}$  J/g, im Vergleich zu  $9.17 \cdot 10^{-13}$  J/g, der vergleichbaren Wärmemenge der additivfreien Paste an. Die freigesetzte Wärme der Hydratationsprozesse der Zementphasen ist indirekt proportional zur Verschiebung des Hydratationsmaximum des entsprechenden Kalorigrammes. Hohe Wärmemengen sind an zeitlich geringe Verschiebungen der Hydratationsmaxima geknüpft. Geringe Wärmemengen sind an zeitlich große Verschiebungen der Hydratationsmaxima geknüpft.

Einmolare Alkylsulfonsäuren  $C_nH_{2n+1}SO_3H$   $n = 1 \dots 3$  und 5 bewirken eine Verminderung der Gesamtwärmefreisetzung (Abb.23 und 24) mit einem maximalen Wert bei Zumischung von Methansulfonsäure (67 %) und einem minimalen Wert bei Zumischung von 1-Pentansulfonsäure (39 %). Der Wärmeabfall in Abhängigkeit der Kettenlänge n erfolgt nicht linear. Die Wärmefreisetzung im Zeitintervall Latenzperiodenminimum...12 h erreicht maximal Werte von ca. 40 % bezüglich der additivfreien Paste.

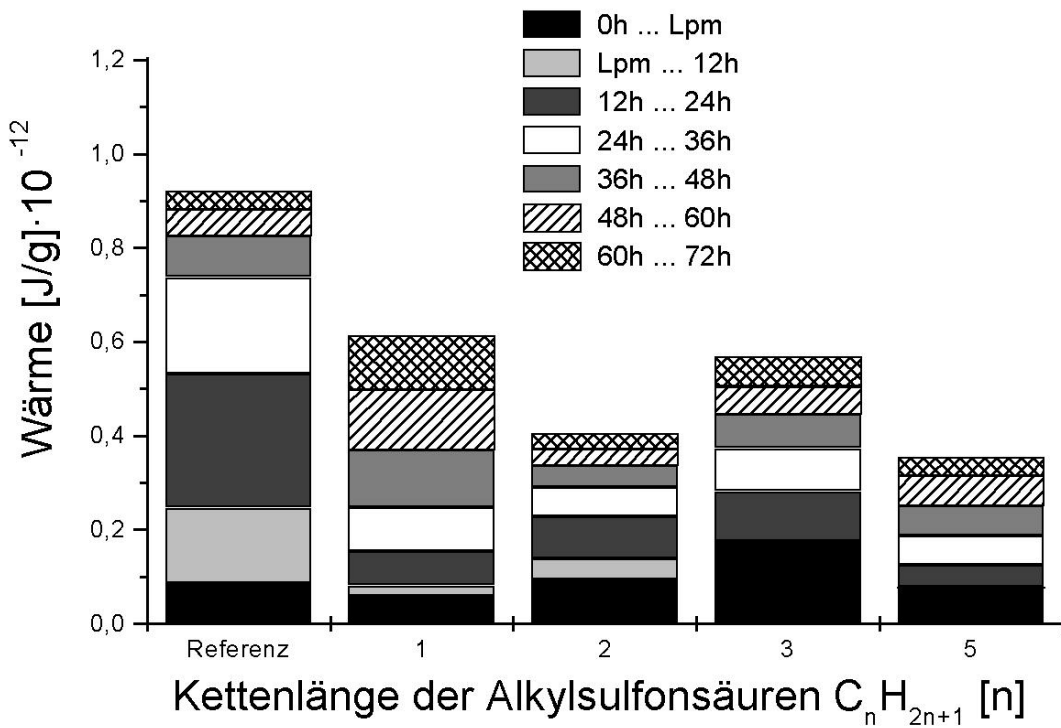


Abb.23: Wärmefreisetzung: CEM I 32,5 R + einmolare Alkylsulfonsäuren

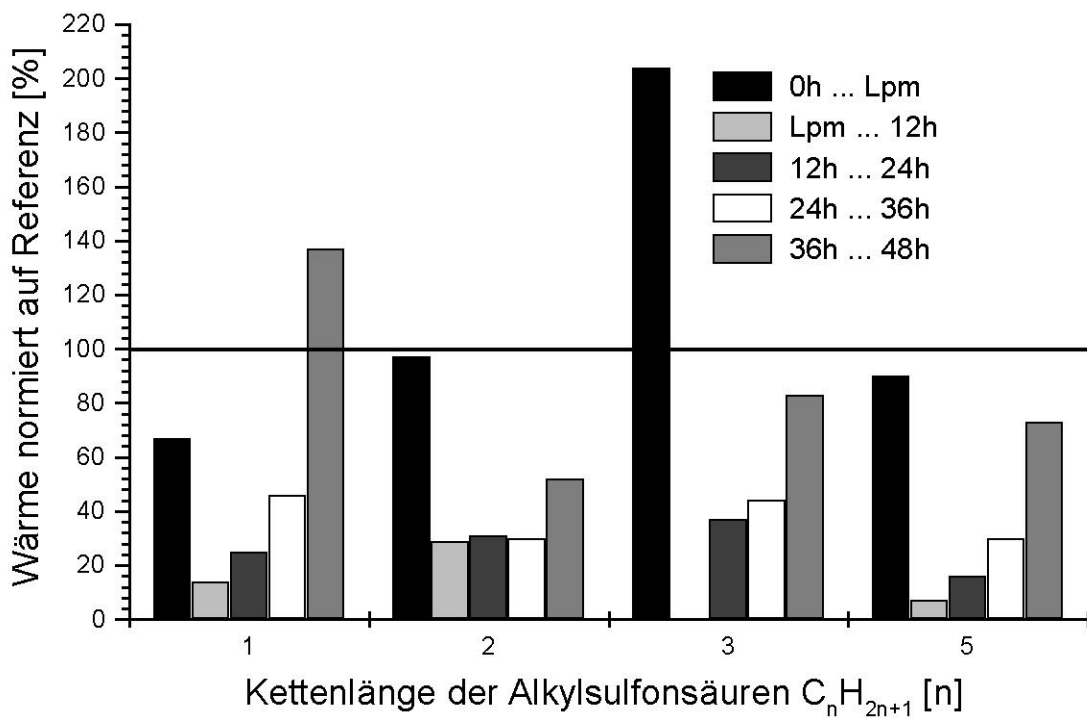


Abb.24: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + einmolare Alkylsulfonsäuren

Bei Zumischung von 0.001...0.05 mol/l Methan-, Ethan- und 1-Propansulfonsäure werden im Vergleich zur Referenz im Zeitintervall Lpm...48 h leicht erhöhte Wärmemengen registriert (Abb. 27, 31 und 35). Bei Zumischung von 0.001...0.05 mol/l 1-Pentansulfonsäure zu CEM I 32,5R - Pasten wird der Effekt nicht erzielt (Abb. 39). Besonders deutlich ist die teilweise enorme prozentuale Wärmefreisetzung im Zeitintervall 36h...48h, welche beispielhaft aus Abbildung 27 zu entnehmen ist. Es ist zu beachten, daß bei Betrachtung der Absolutwerte in diesem Zeitbereich deutlich weniger Wärme freigesetzt wird, als in den Bereichen des Intervalles Latenzperiodenminimum...36h.

Die Zumischung von Natriumionen in sämtlichen Zusatzkonzentrationen (0.001...1 mol/l) zu CEM I 32,5R - Pasten fördert im direkten Vergleich „Alkylsulfonsäure  $\Leftrightarrow$  Alkylsulfonsäure Natriumsalz“ die Gesamtwärmefreisetzung bezüglich der Referenz. Insbesondere wird die Wärmefreisetzung der Pasten CEM I 32,5 R + 0.1...0.5 molare Alkylsulfonsäure durch die Alkalienkonzentration der Paste im Zeitbereich Lpm...48h aktiviert, die Wärmefreisetzung in der Anfangsphase (0...Lpm) sämtlicher Pasten verringert (Abb.26, 30, 34 und 38). Durch Vergleich der Abbildungen 27 und 28; 31 und 32; 35 und 36; 39 und 40 wird dieser Effekt besonders anschaulich dargestellt.

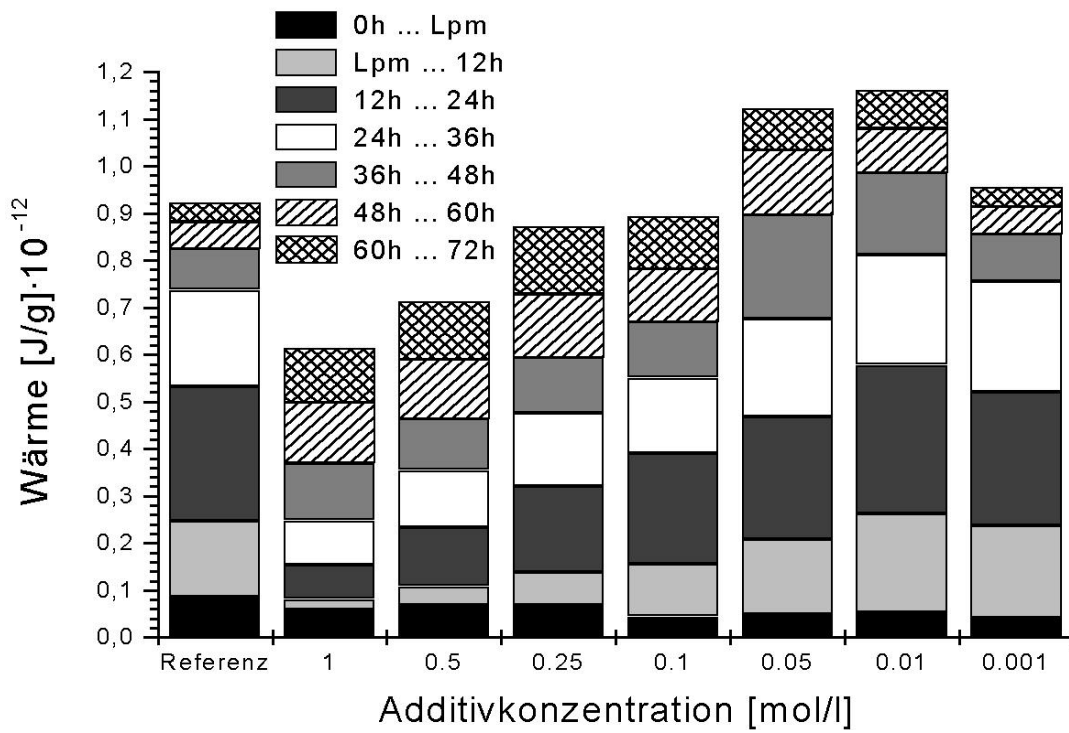


Abb.25: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure

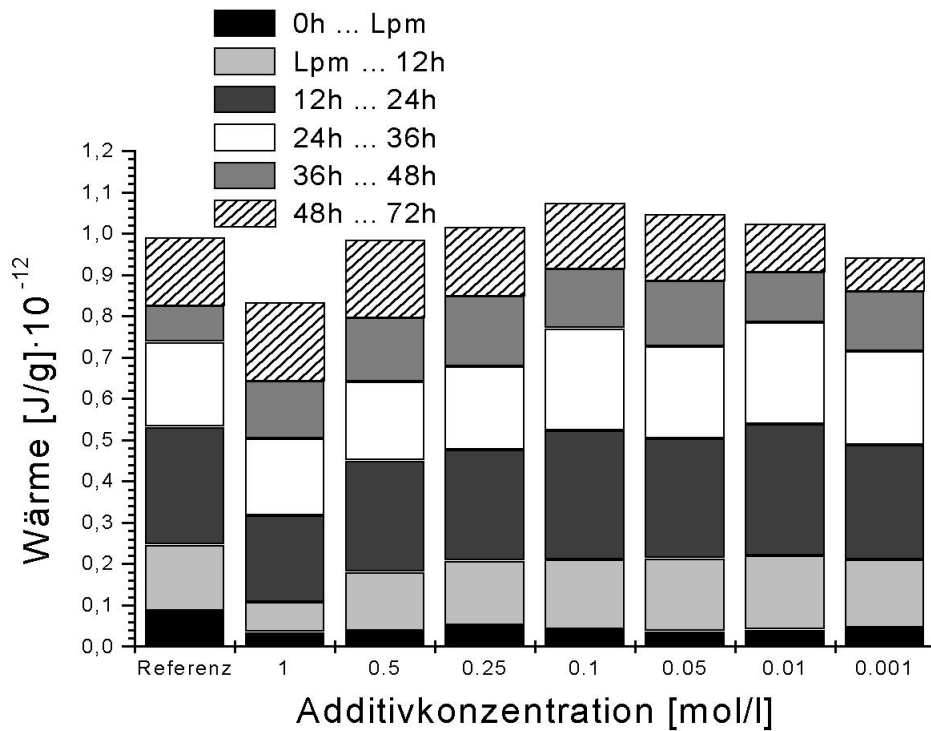


Abb.26: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natriummethansulfonat

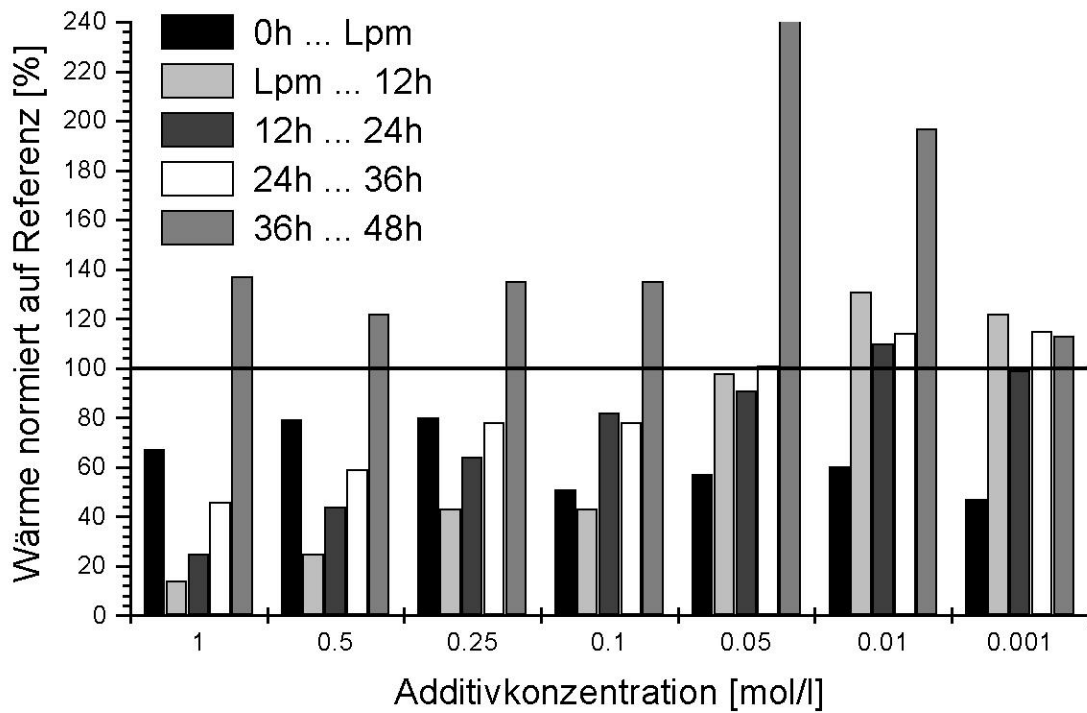


Abb.27: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure

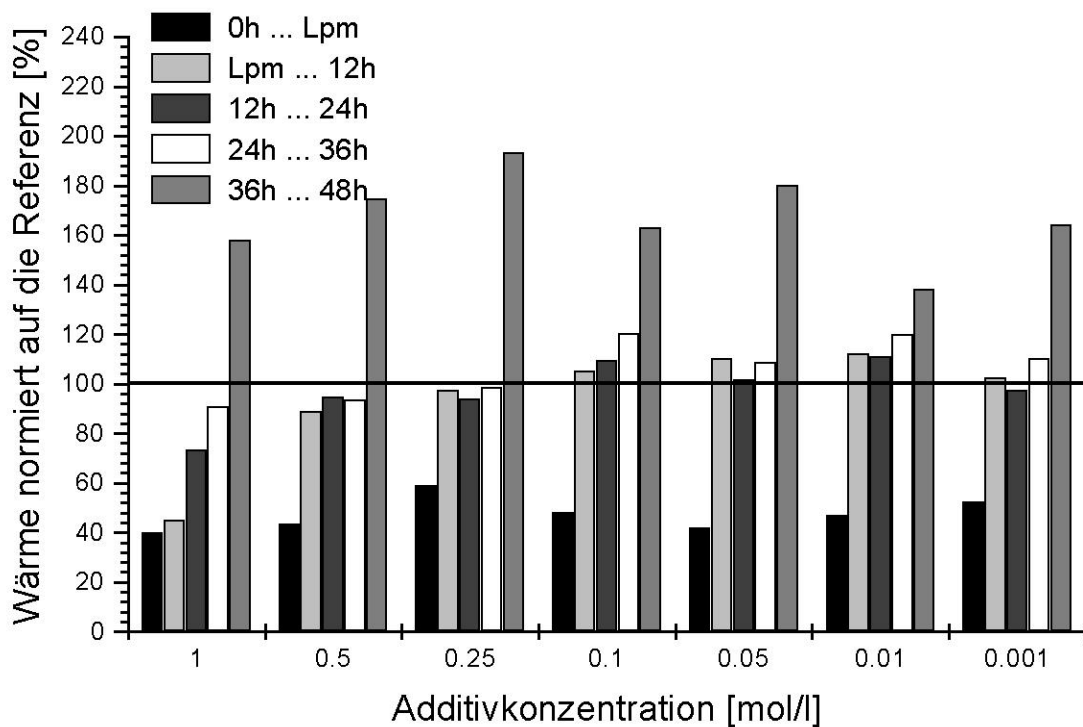


Abb.28: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natriummethansulfonat

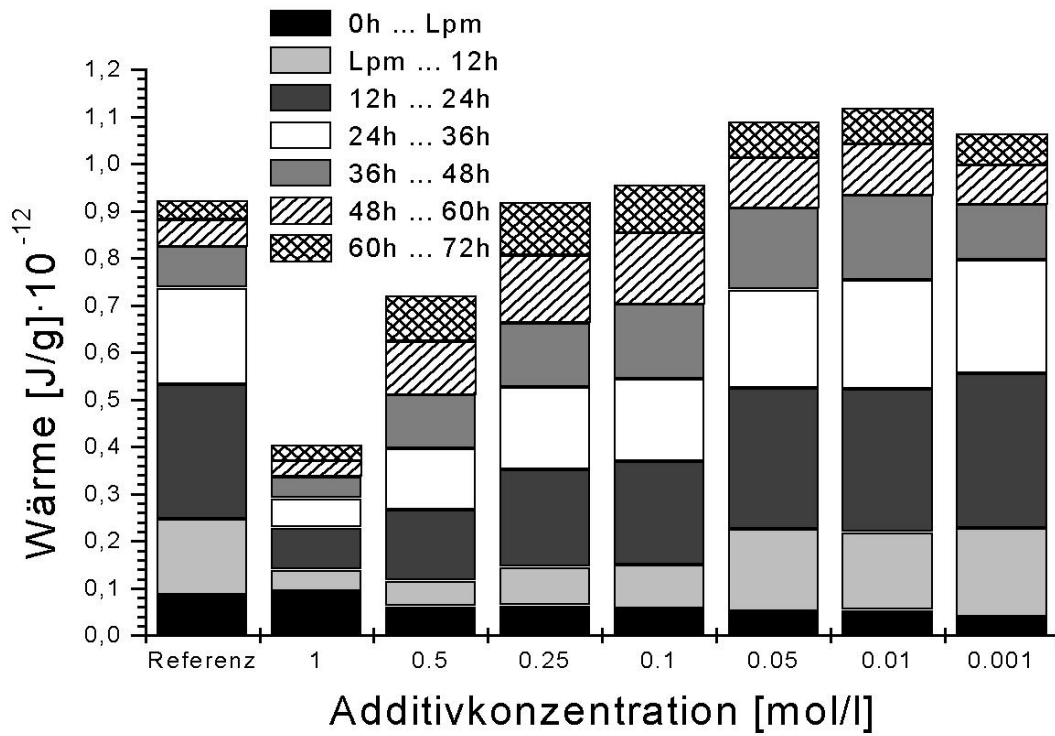


Abb.29: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure

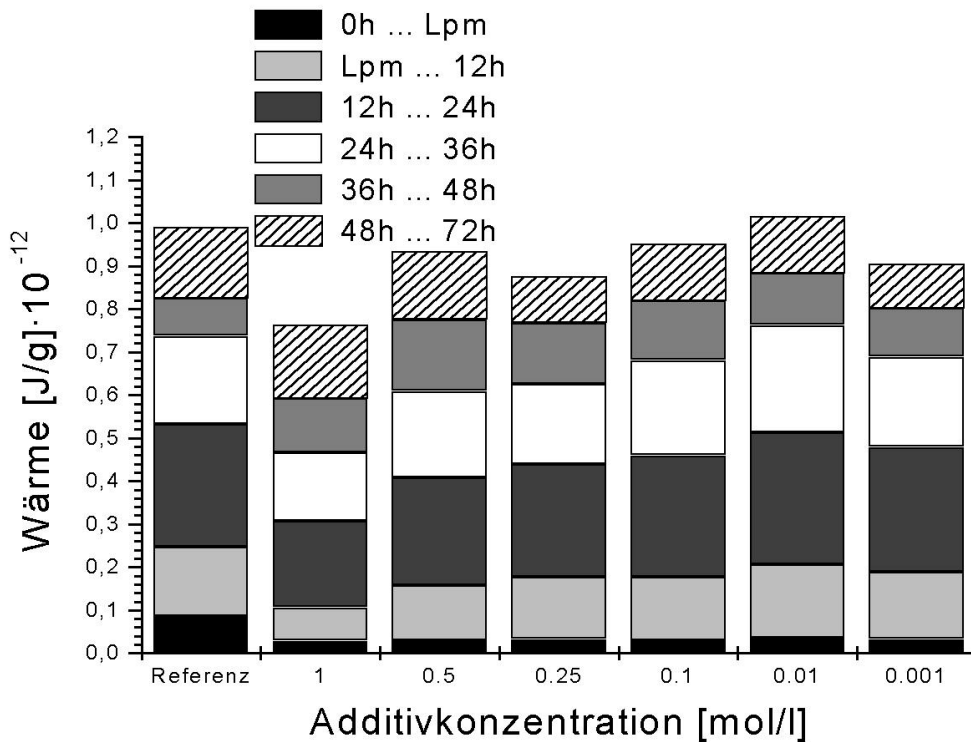


Abb.30: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natriumethansulfonat

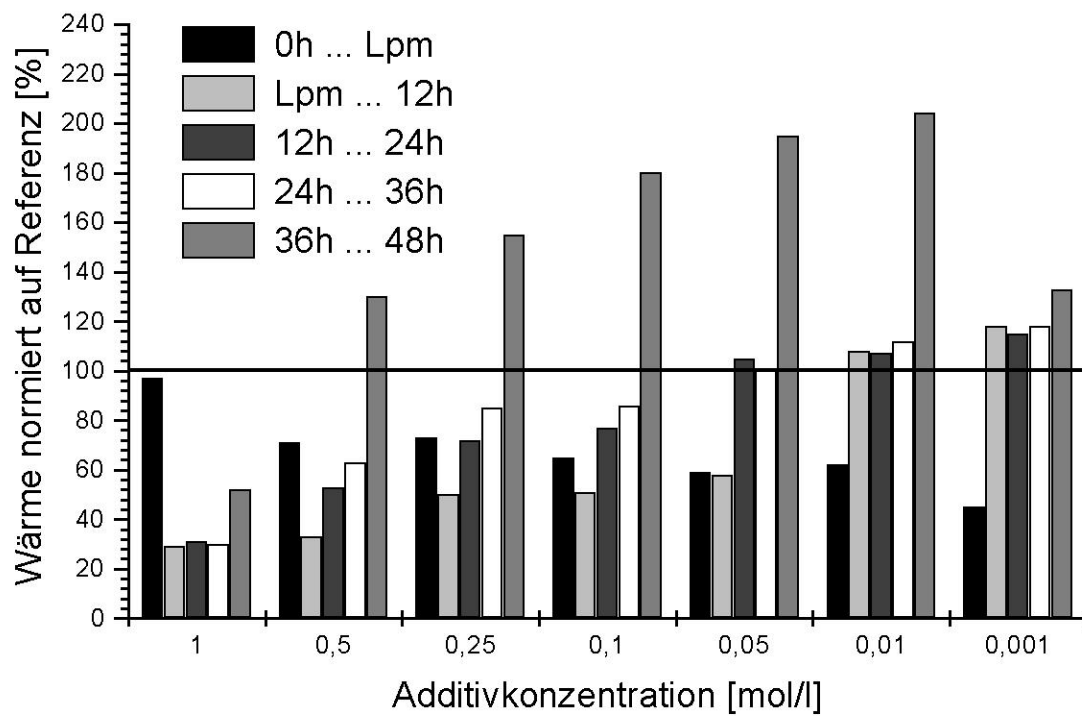


Abb.31: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure

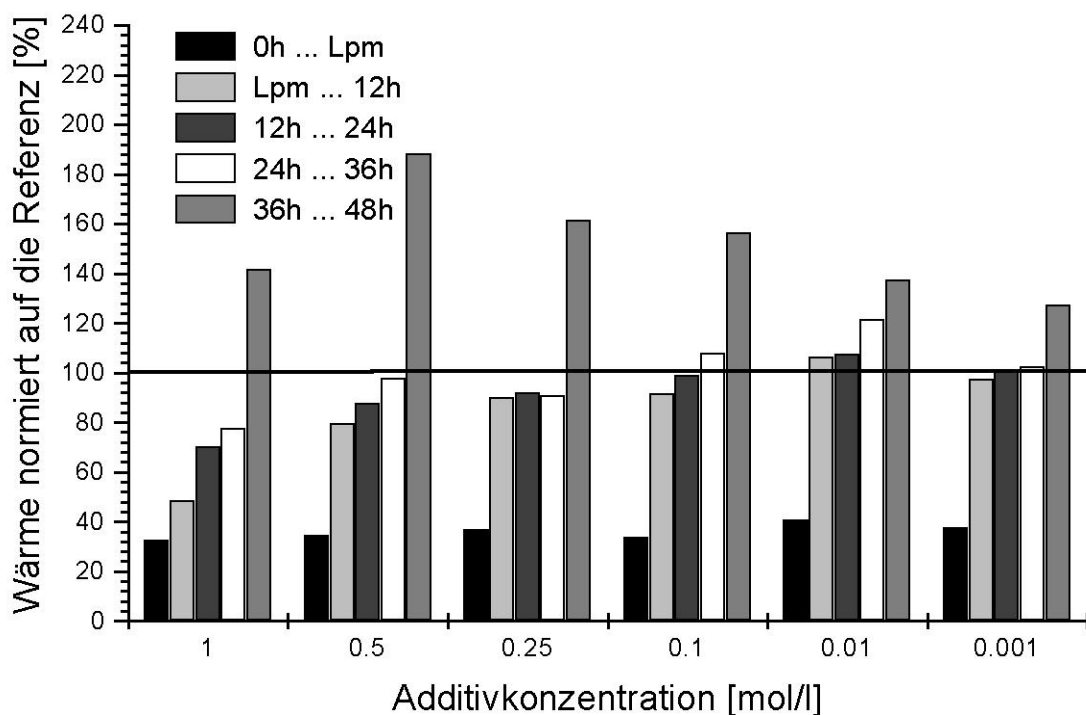


Abb.32: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natriumethansulfonat

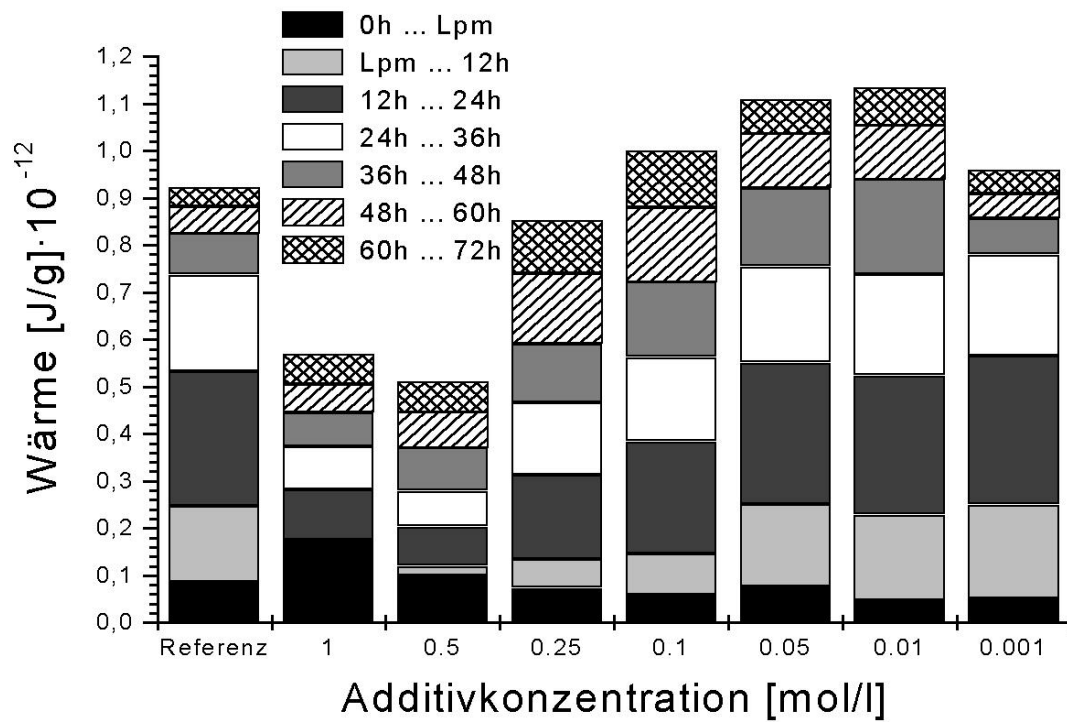


Abb.33: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + 1-Propansulfonsäure

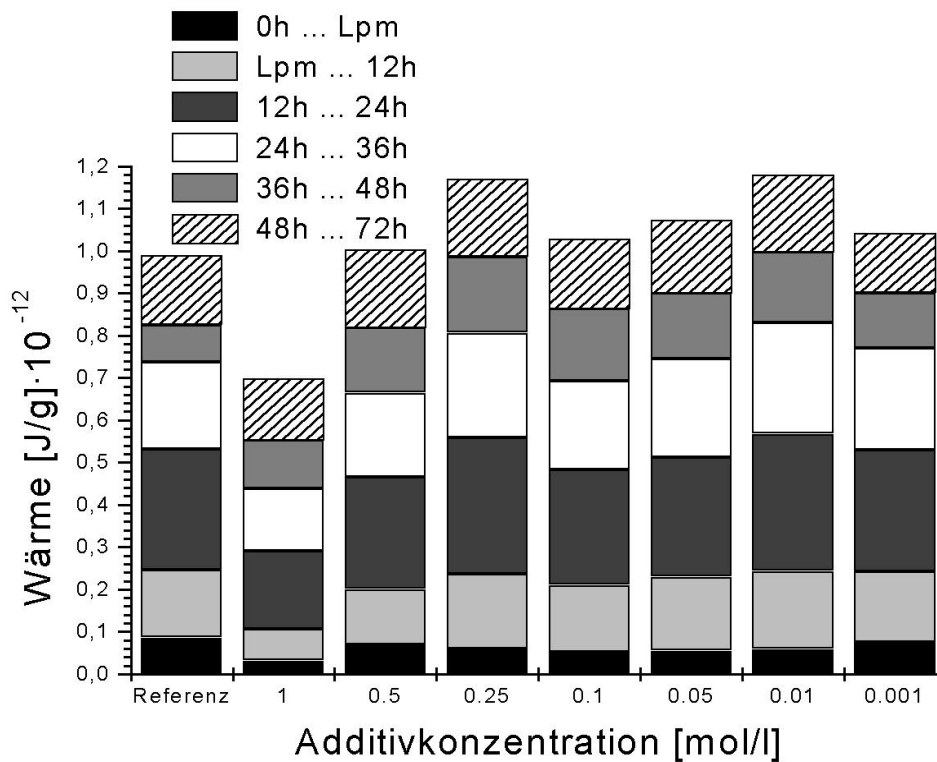


Abb.34: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Propansulfonat

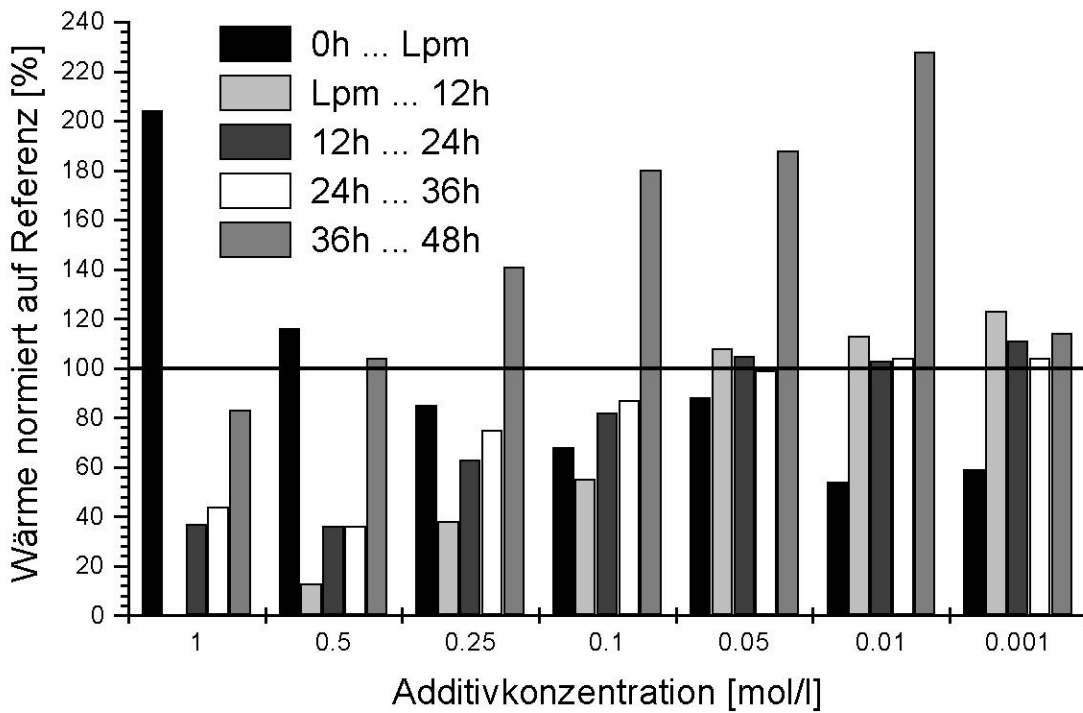


Abb.35: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + 1-Propansulfonsäure

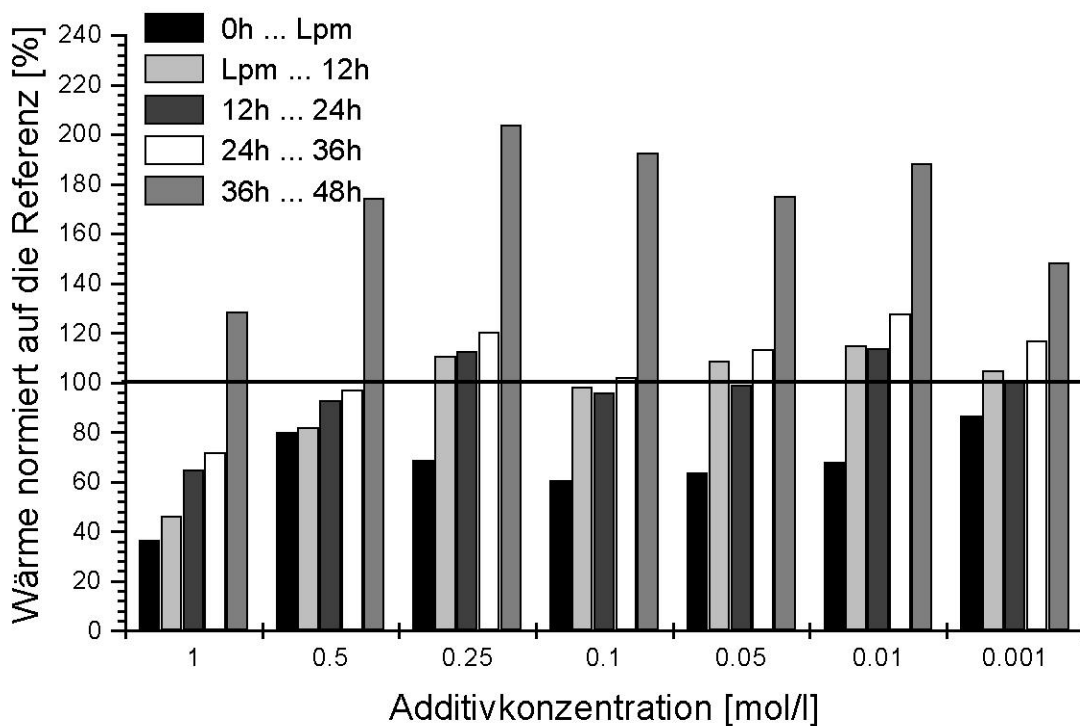


Abb.36: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Propansulfonat

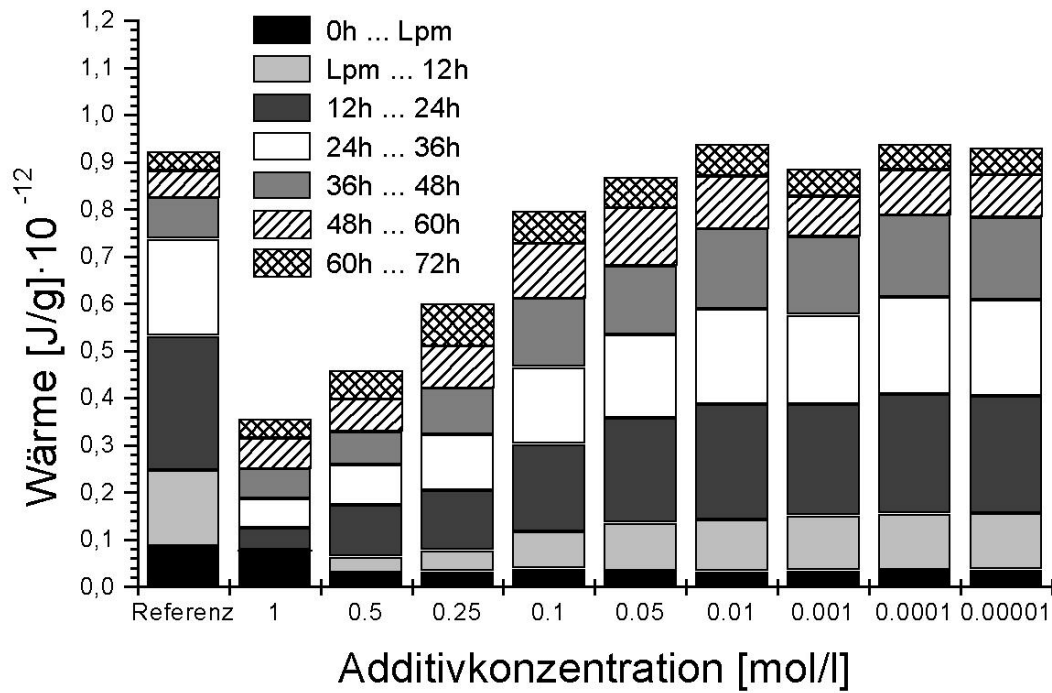


Abb.37: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + 1-Pentansulfonsäure

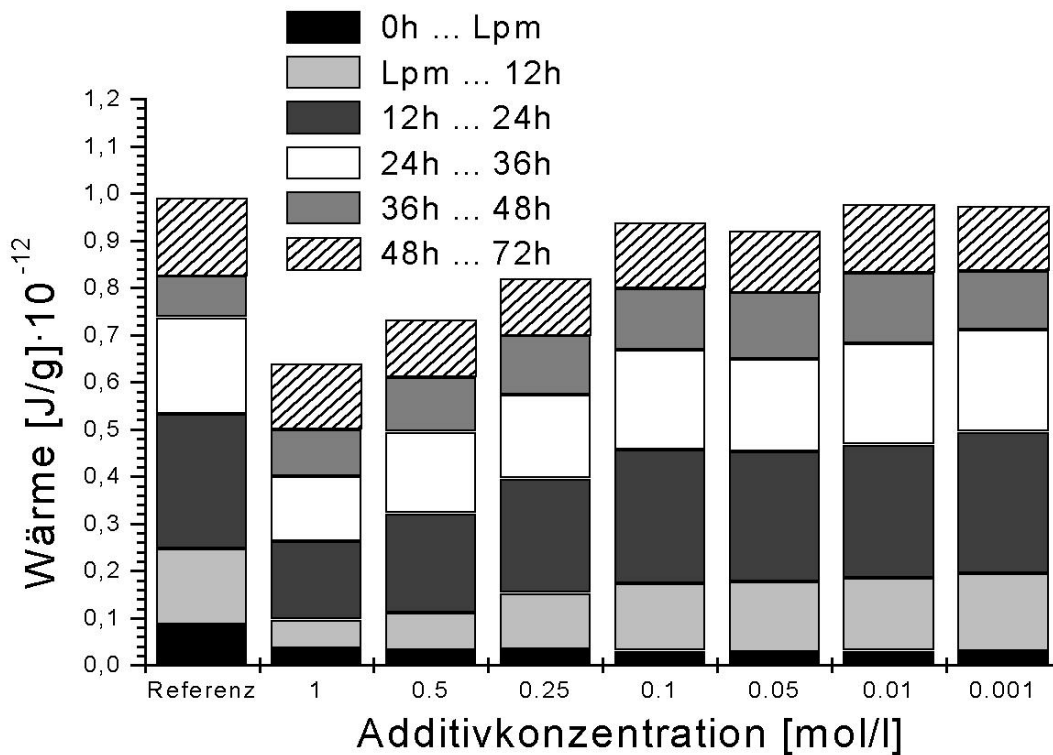


Abb.38: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Pentansulfonat

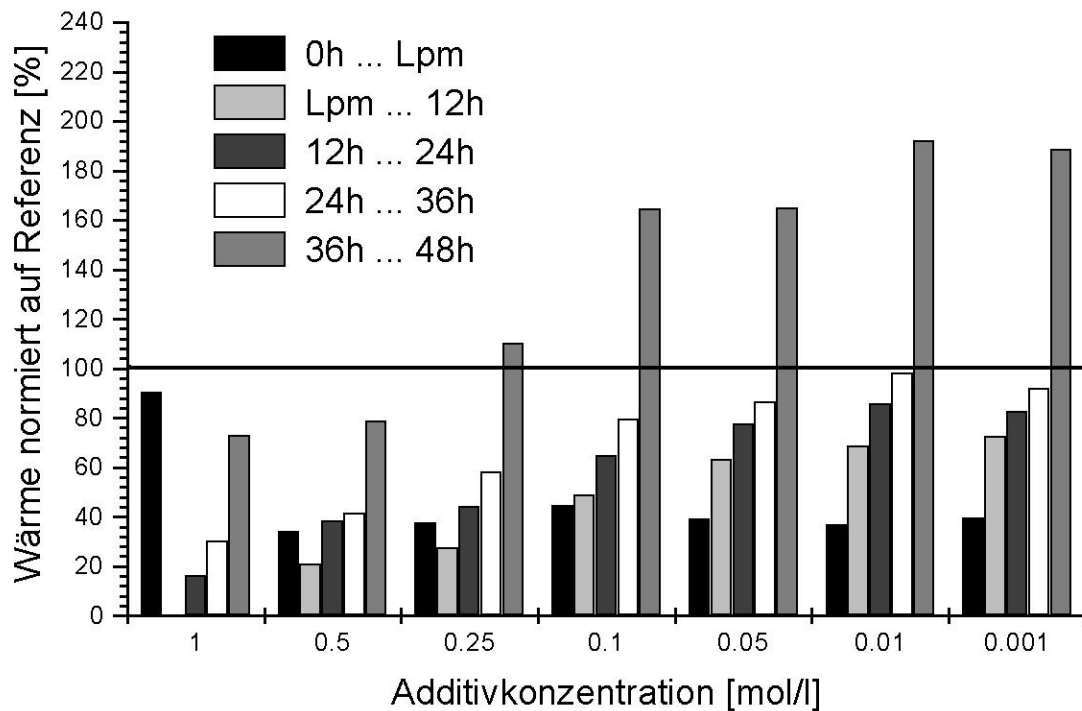


Abb.39: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + 1-Pentansulfonsäure

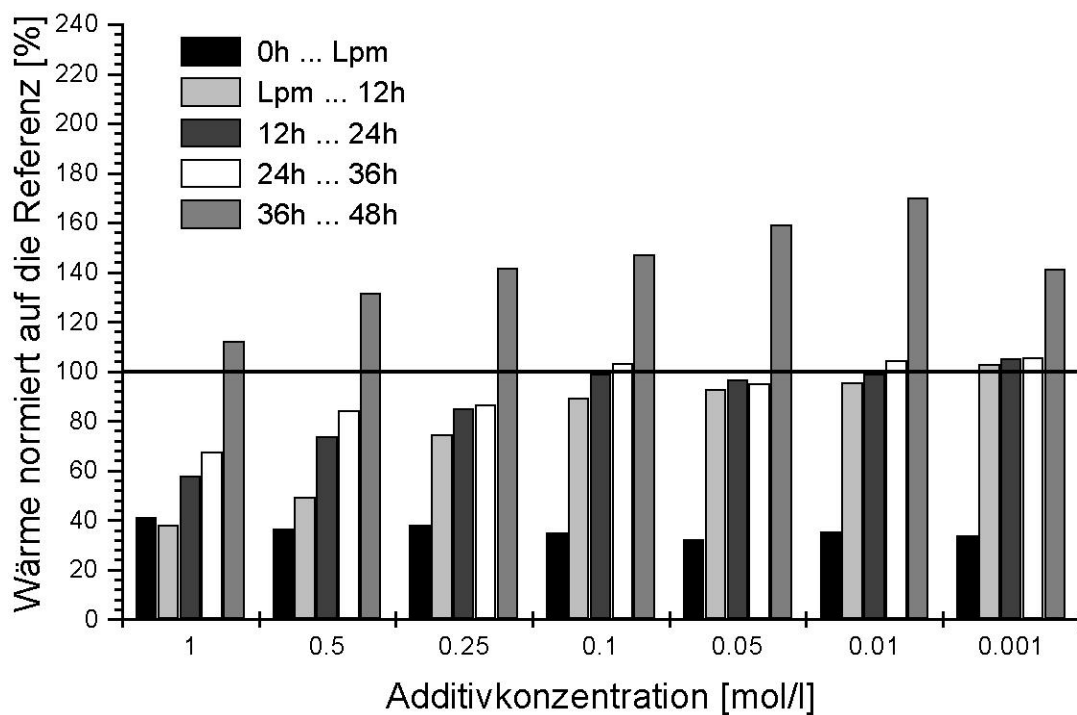


Abb.40: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Pentansulfonat

Die konzentrationsbedingte Wärmeentwicklung in CEM I 32,5 R-Pasten mit Natriumalkylsulfonatzumischungen verändert mit ansteigender Kettenlänge  $n = 6 \dots 9$  ihren Verlauf im Ver-

gleich zu CEM I 32,5 R-Pasten mit Natriumalkylsulfonaten mit Kettenlängen  $n = 1 \dots 5$ . Während die Wärmefreisetzung der Pasten CEM I 32,5 R + einmolare  $C_nH_{2n+1}SO_3Na$   $n = 1 \dots 5$  maximal erniedrigt wurde, wird bei Kettenlängenanstieg von 6 auf 9 durch Zumischungen von 0.25 molaren Natriumalkylsulfonaten die geringste Gesamtwärmefreisetzung registriert (Abb.42, 44, 46 und 48). Dieser Trend wurde bereits in vergleichbarer Form bei Darstellung der temporären Lage der Latenzperiodenminima (Abb.15) und Hydratationsmaxima (Abb.22) in Abhängigkeit der Kettenlänge erkannt.

Die Wärmeentwicklung der Zeitspanne Lpm...36h im Konzentrationsbereich 0.001...0.05mol/l unterscheidet sich geringfügig von Alkylsulfonaten mit Kettenlängen  $n = 1 \dots 5$ . Die Wärmeentwicklung wird mit ansteigender Kettenlänge leicht abgeschwächt. Die Wärmefreisetzung in der Anfangsphase (0h ... Lpm) liegt bei Werten von 40 ... 60 % bezogen zur Referenz.

Durch Zumischung von Natriumalkylsulfonatkonzentrationen 0.1 ... 1 mol/l wird die Wärmefreisetzung im Zeitintervall 0h ... Lpm deutlich erhöht. Maximale Wärmemengen werden in diesem Zeitintervall bei Zumischung von 0.25 molarer Alkylsulfonatkonzentrationen erzielt (Abb.41). Die Hydratationswärme der Paste CEM I 32,5 R + 0.25 mol/l Natriumnonansulfonat liegen im Zeitintervall 0...Lpm bei  $1.39 \cdot 10^{-13}$  J/g absolut und prozentual bei 162 % bezogen auf die additivfreie Paste. Die Wärmefreisetzung des Intervalles Lpm...36h wird im Bereich der Hydratationshauptphase mit steigender Kettenlänge im Konzentrationsbereich 1...0.1 mol/l deutlich gehemmt. Durch Zumischung von Natriumnonansulfonat  $C_9H_{19}SO_3Na$  werden minimale Wärmemengen im Zeitintervall Lpm...36h gemessen.

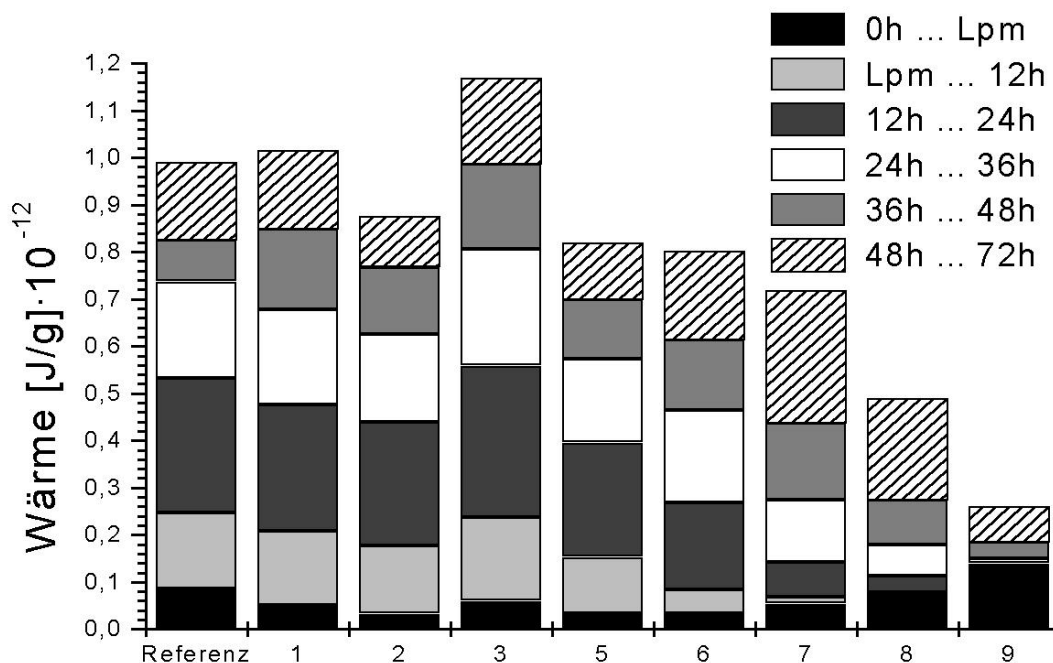


Abb.41: Wärmefreisetzung als Funktion der Kettenlänge 0.25 molarer Natriumalkylsulfonate

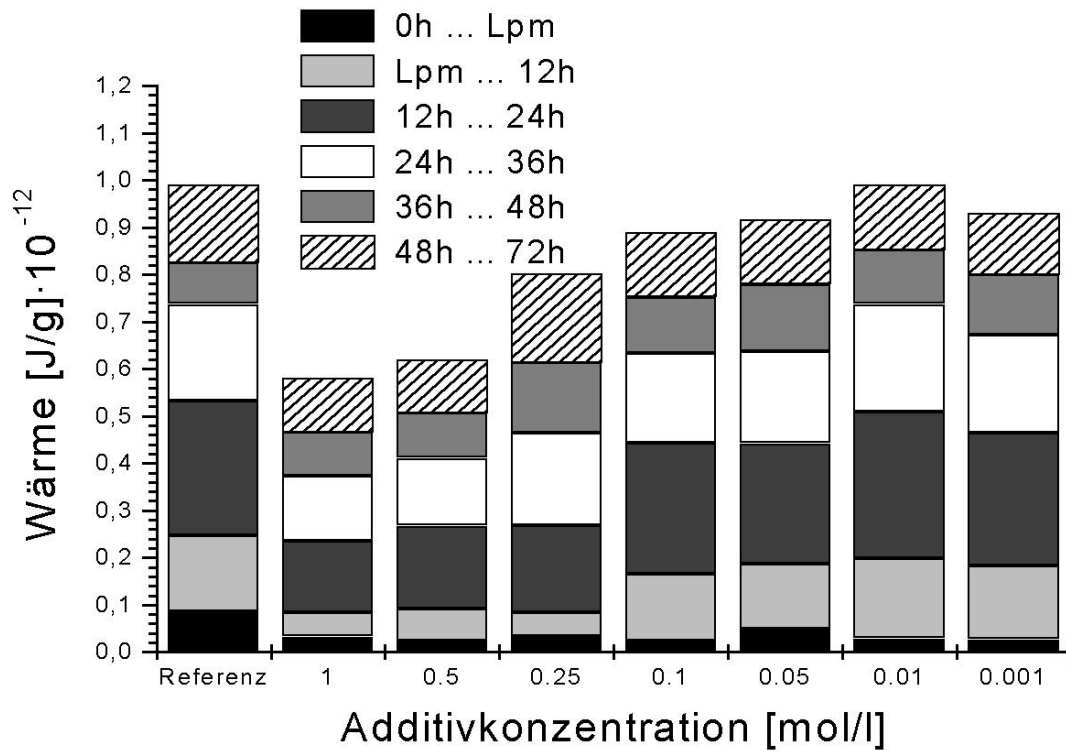


Abb.42: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1- Hexansulfonat

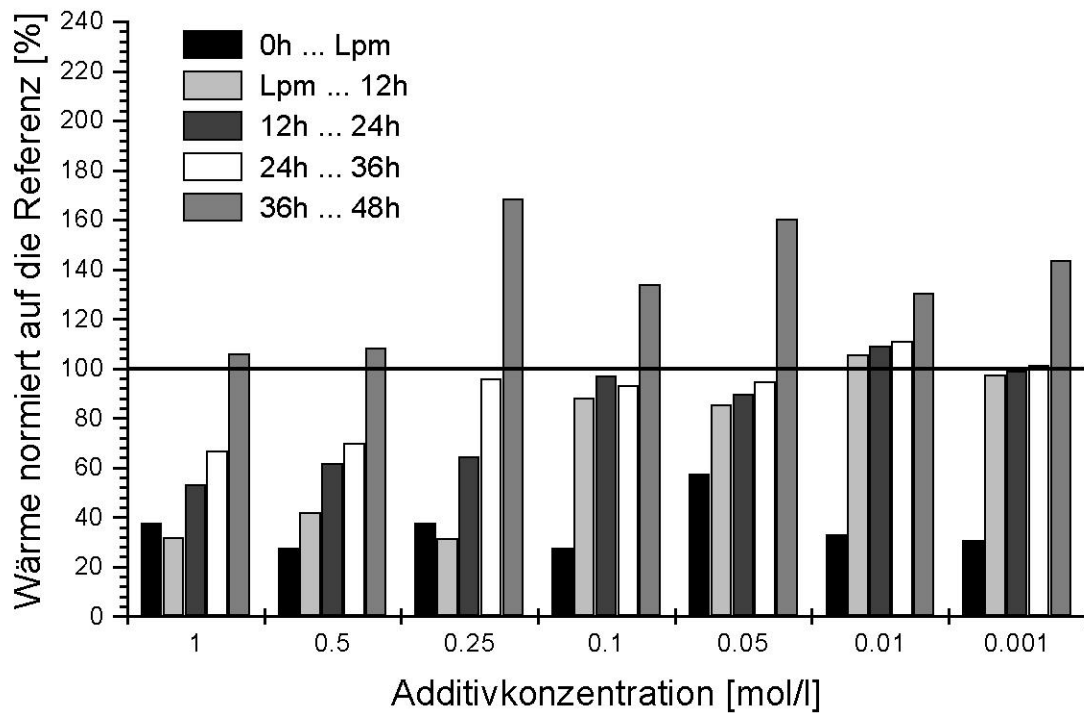


Abb.43: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Hexansulfonat

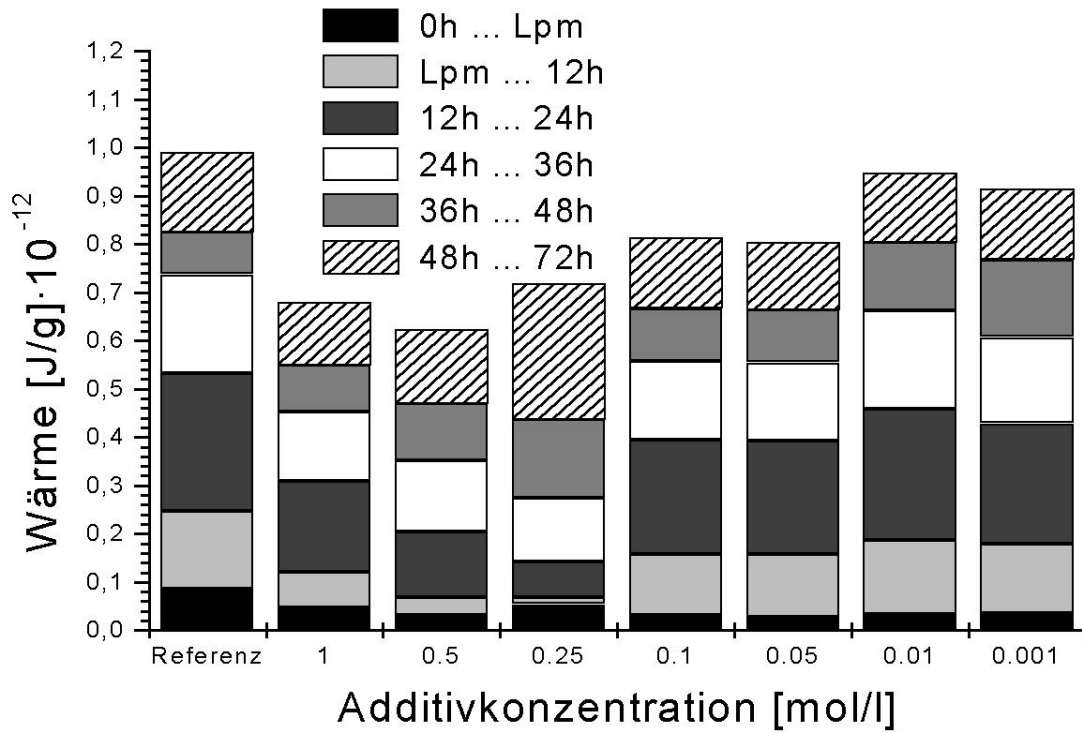


Abb.44: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Heptansulfonat

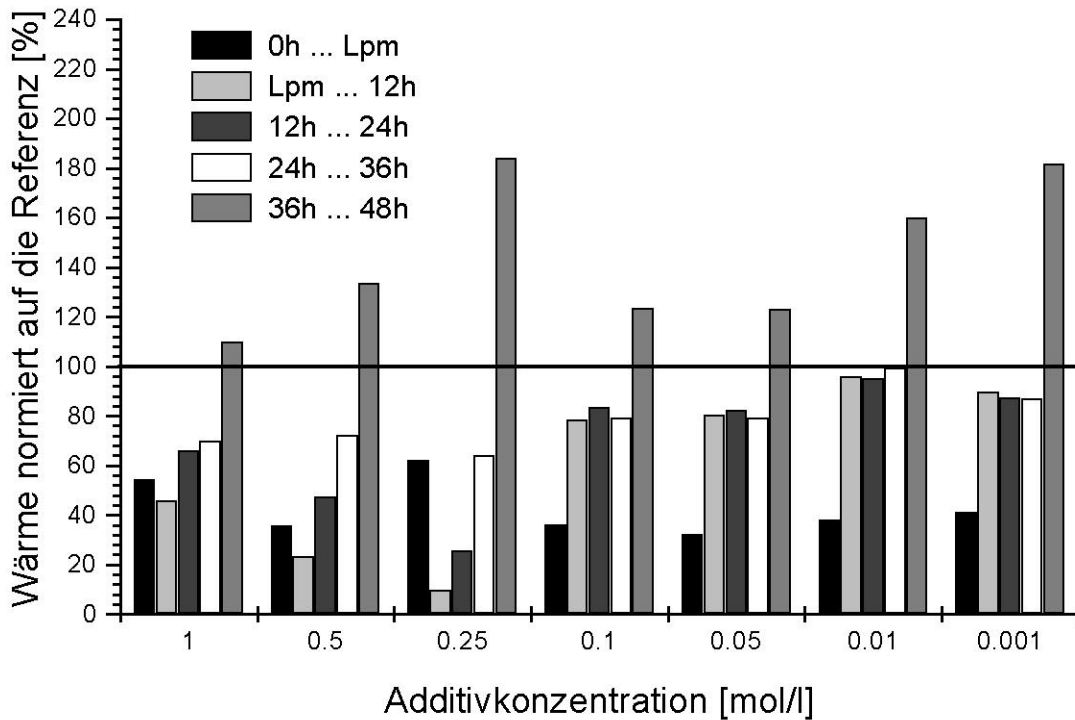


Abb.45: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Heptansulfonat

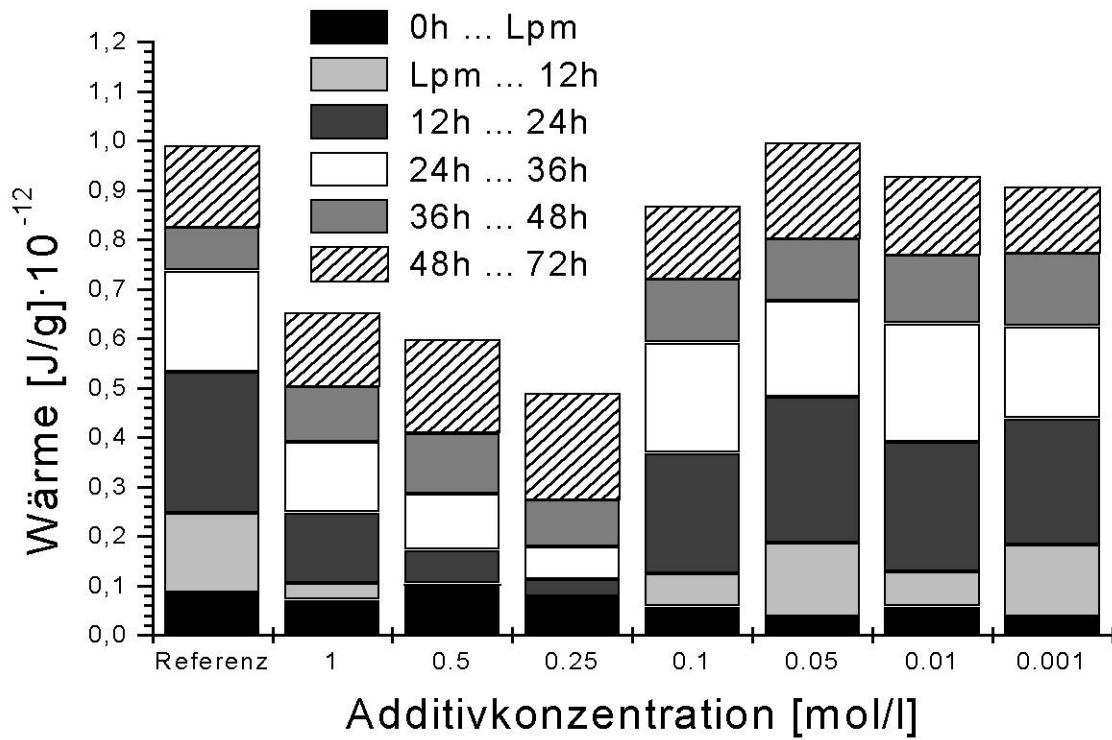


Abb.46: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Oktansulfonat

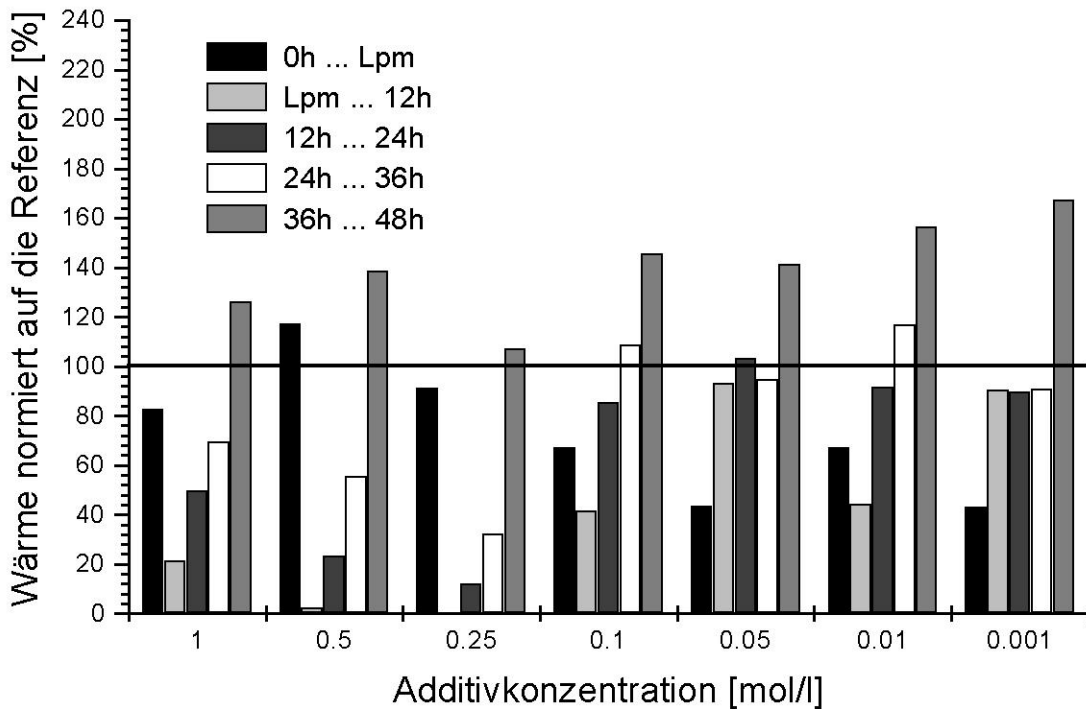


Abb.47: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Oktansulfonat

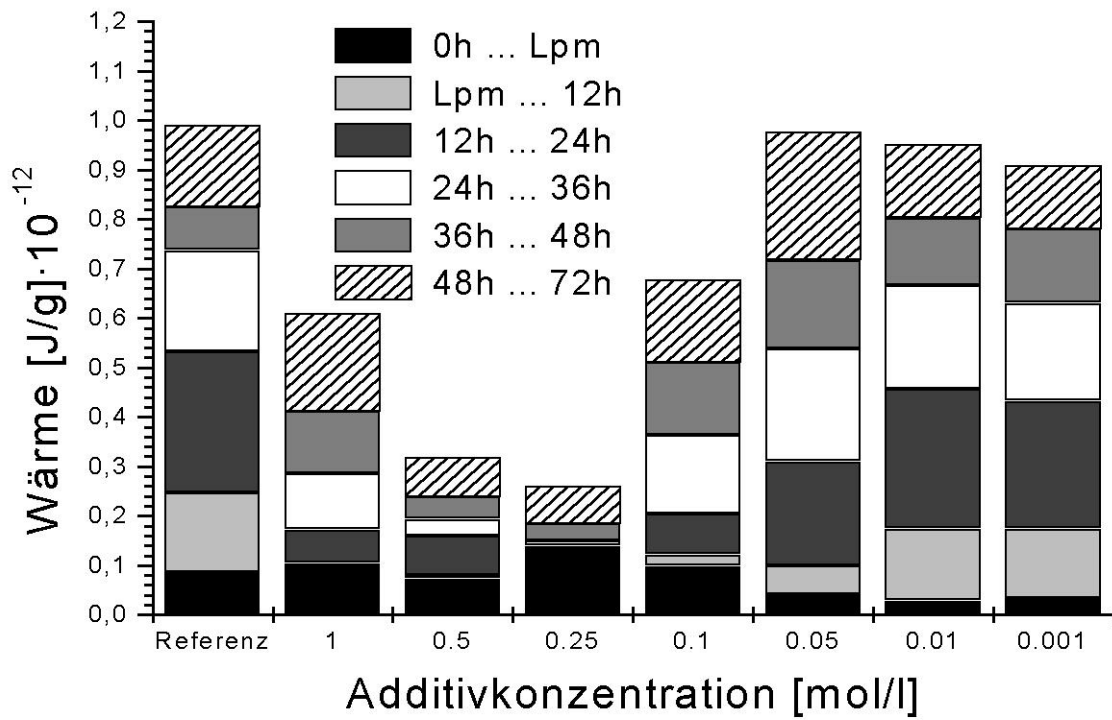


Abb.48: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Nonansulfonat

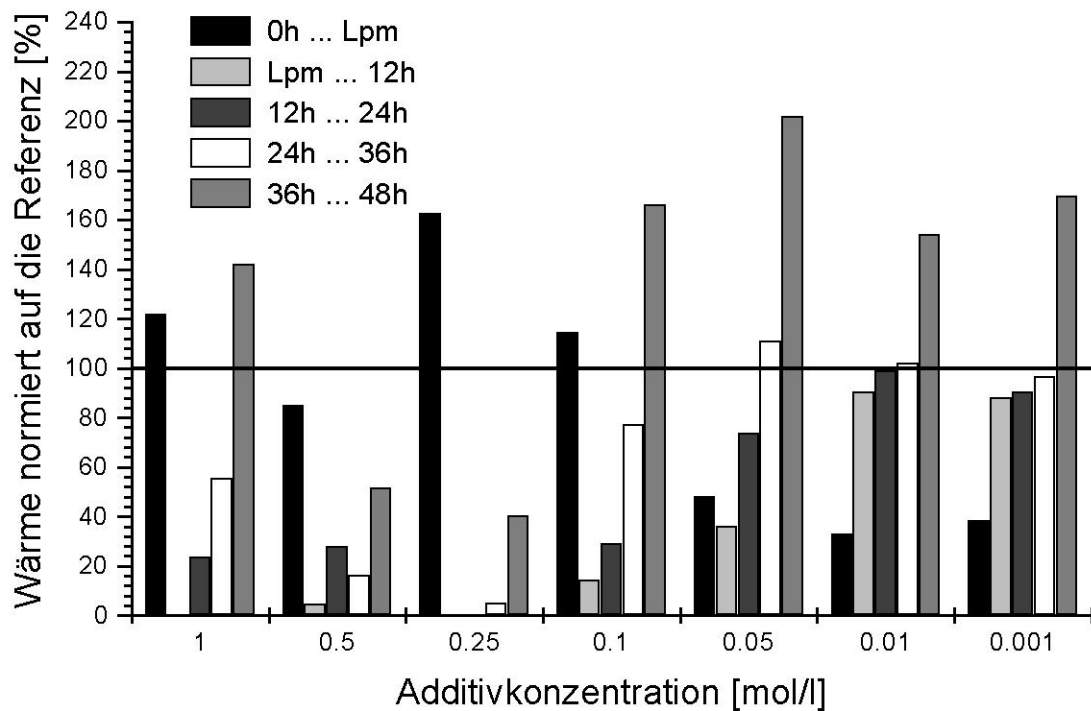


Abb.49: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Nonansulfonat

### 4.1.2. Arensulfonsäuren

Der Einfluß von Arensulfonsäuren (Tab.11) auf das Hydratationsverhalten eines CEM I 32,5 R wurde untersucht. Die Versuchsanordnung gleicht der Vorgehensweise bei Zumischung von Natrium- und Alkylsulfonsäuren zu CEM I 32,5 R - Pasten.

$C_6H_5SO_3H$	Benzolsulfonsäure
$C_7H_7SO_3H$	Paratoluolsulfonsäure
$C_8H_9SO_3H$	Xylolsulfonsäure
$C_9H_{11}SO_3H$	Mesitylsulfonsäure

Tab. 11: Übersicht: Eingesetzte Arensulfonsäuren

Ziel der Untersuchungen ist, systematische Änderungen bezüglich der Molekülstruktur und Konzentration der Arensulfonationen mit den erzielten Effekten zu korrelieren (Tab.12).

1). Anzahl der Methylsubstituenten am Aromatenring
2). Stellung der Methylsubstituenten am Aromatenring

Tab. 12: Systematische Molekülstrukturänderung der Arensulfonsäuren

#### 4.1.2.1. CEM I - Hydratation: Einfluß der Konzentration

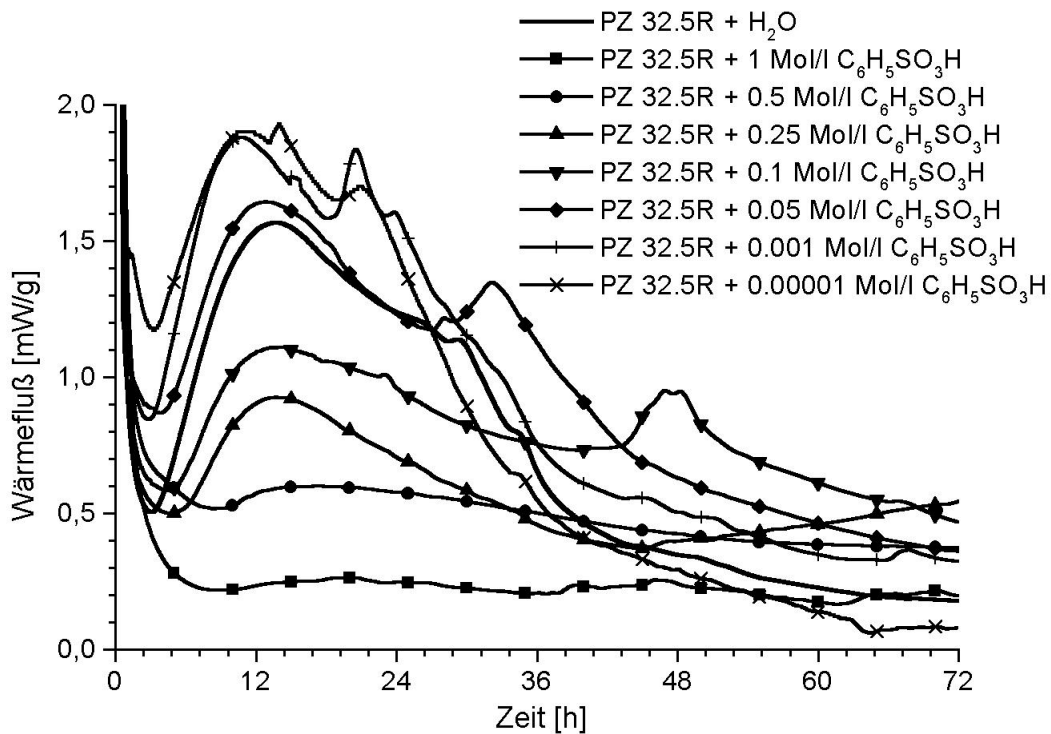


Abb.50: Kalorigramme CEM I 32,5R + Benzolsulfonsäure

Die Latenzperioden der Kalorigramme werden durch Zumischung von Arensulfonsäuren (Tab.11) mit ansteigender Additivkonzentration ausgeweitet und die Wärmeminima der Latenzperiode zu höheren Zeiten verschoben. Die temporäre Verschiebung erfolgt exponentiell, d.h. sie setzt im besonderen Maße bei hohen Additivkonzentrationen von 0.5 ... 1 mol/l ein. Bei Konzentrationen unter 0.1 mol/l Additiv werden die Latenzperiodenminima nur geringfügig beschleunigt oder verzögert (Abb.51).

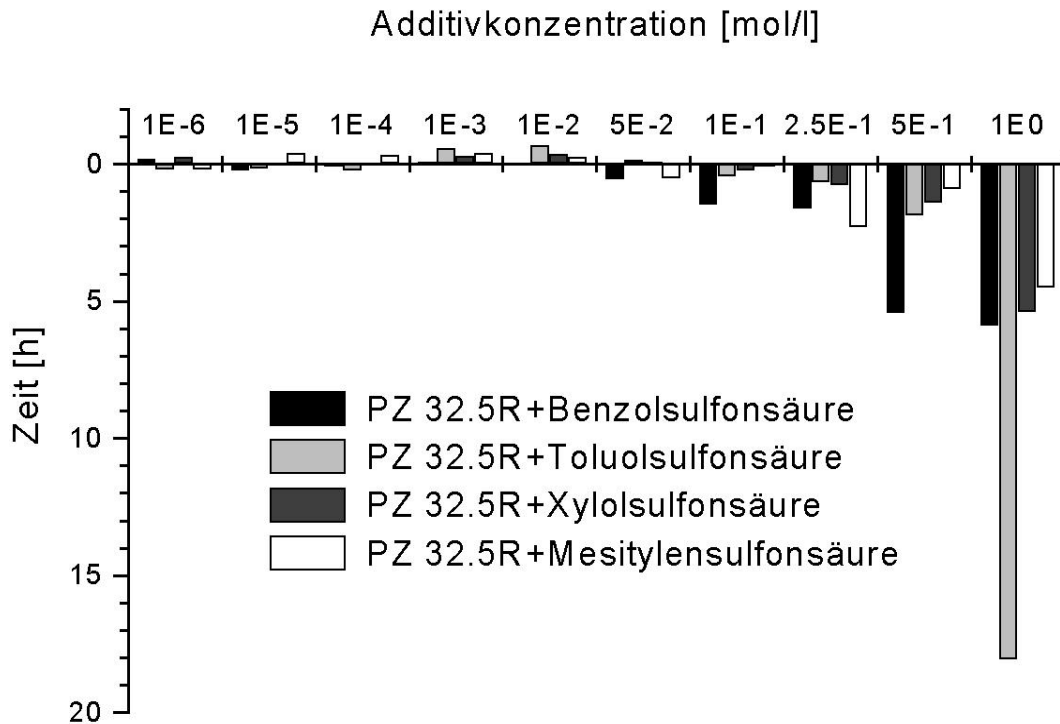


Abb.51: Verschiebung der Latenzperiodenminima durch Additivzumischung

Der Einfluß der Arensulfonsäuren auf die Haupthydratationsmaxima ist in Abbildung 52 dargestellt. In Abhängigkeit der Konzentration werden die Hydratationsmaxima bei sämtlichen Additivzumischungen zeitlich beschleunigt oder verzögert. Die Verschiebung zu höheren Zeiten mit zunehmender Additivkonzentration erfolgt wie im Fall der Latenzperiodenminima exponentiell.

Hohe Konzentrationen im Bereich von 0.5...1 mol/l führen bei Zumischung der vier Additive zu maximalen Verzögerungen. Niedrige Additivkonzentrationen bewirken den entgegengesetzten Effekt. Durch Zumischung der vier Arensulfonsäuren (Tab. 11) wird im Konzentrationsbereich 0.05...10<sup>-6</sup> mol/l durchgängig die temporäre Lage der Haupthydratationsmaxima um einen Mittelwert von ca. 3h zu niedrigeren Zeiten verschoben.

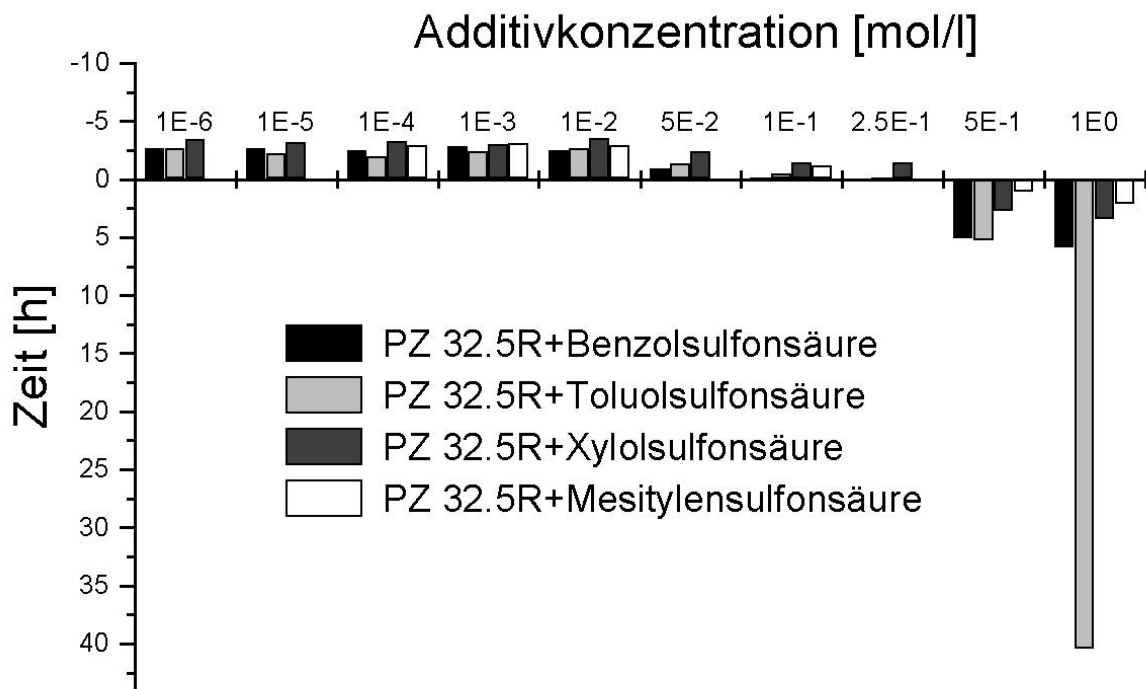


Abb.52: Lage der Haupthydratationsmaxima durch Additivzumischung normiert auf die additivfreie Paste

Den Trends folgt die durch Integration der Flächen unter der Kalorimeterkurve bestimmte Wärmemenge im Zeitintervall 0...72h. Die Abbildungen 53, 55, 57 und 59 liefern einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf in Abhängigkeit der Konzentration.

Hohe Additivkonzentrationen im Bereich von 0.25...1 mol/l bewirken eine deutliche Verringerung der Gesamtwärmeentwicklung. Die gesamte Wärmemenge steigt kontinuierlich mit sinkenden Additivkonzentrationen an. In diesen Pasten werden höhere Wärmemengen freigesetzt als bei Hydratation der additivfreien Paste. Die Arensulfonsäurezusätze haben einen deutlichen Einfluß auf die freigesetzte Wärmemenge in den Zeitintervallen zwischen 0...36h. In der Anfangsphase (0...Lpm) werden erhöhte Wärmemengen freigesetzt, die mit sinkender Additivkonzentration sich dem Wert der Referenz annähern.

Nach zeitlicher Überschreitung der Latenzperiode steigt die Wärmefreisetzung in den Intervallen „Latenzperiodenminimum ... 36h“ deutlich an, bis die Wärmemengen dieser Zeitintervalle die Wärmefreisetzung der zeitlich identischen Intervalle der Referenz überschreiten. Durch Verhältnisbildung der integrierten Wärmemengen im Zeitraum Lpm ... 36h und den Wärmemengen im gleichen Zeitraum der Referenz ist aus den Graphen 54, 56, 58 und 60 ersichtlich, daß ab Zumischung 0.05 molarer Arensulfonsäuren im Intervall Latenzperiodenminimum...36h mehr Wärme freigesetzt wird als in der Referenz zur gleichen Zeit. In den einzelnen

Zeitintervallen im Bereich Lpm ... 36h werden unterschiedliche Wärmemengen freigesetzt. Deutlich erhöhte Wärmemengen wurden im Bereich 12 ... 24h ermittelt. Maximale Wärmemengen wurden im Bereich Lpm ... 12h gemessen. Die Wärmeaktivierung liegt in diesem Zeitintervall minimal bei 3% (0.05 molare Paratoluolsulfonsäure) und maximal bei 92% (10<sup>-5</sup> molare Mesitylensulfonsäure) bezogen zum Wärmewert der Referenz.

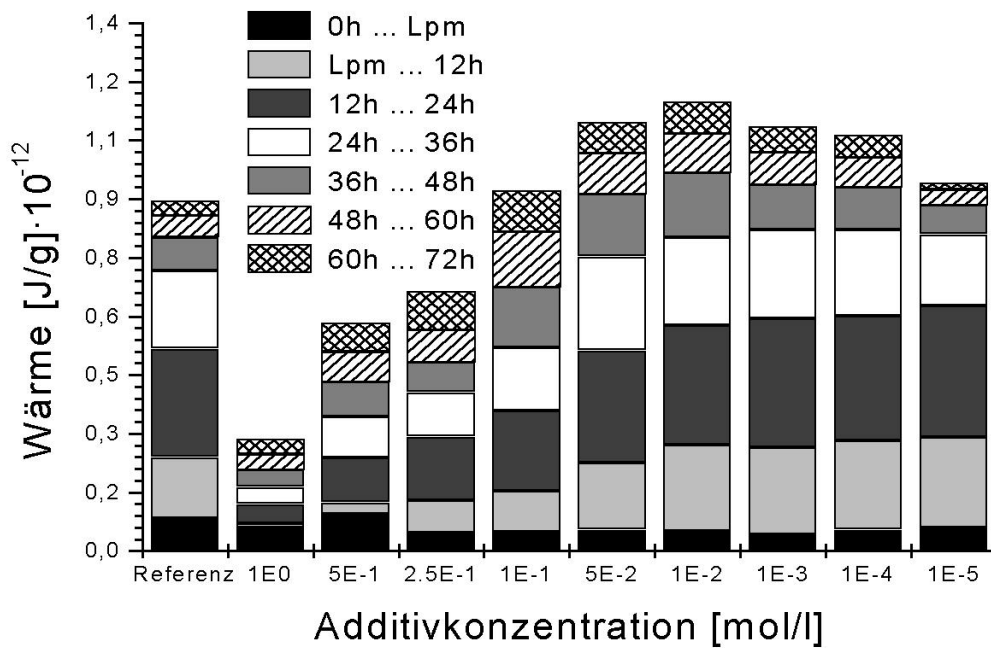


Abb.53: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Benzolsulfonsäure

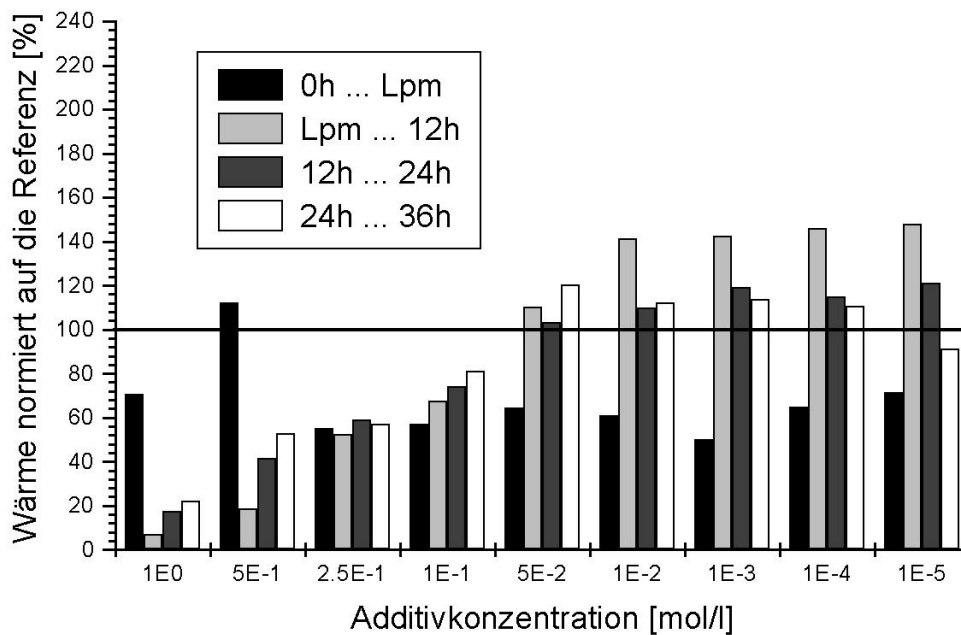


Abb.54: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Benzolsulfonsäure

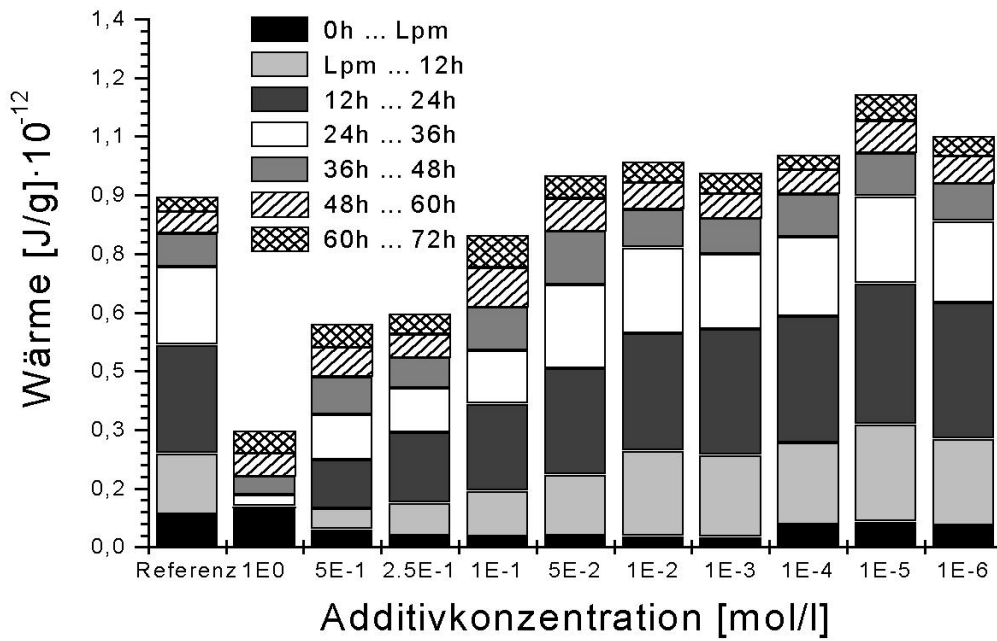


Abb.55: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Paratoluolsulfonsäure

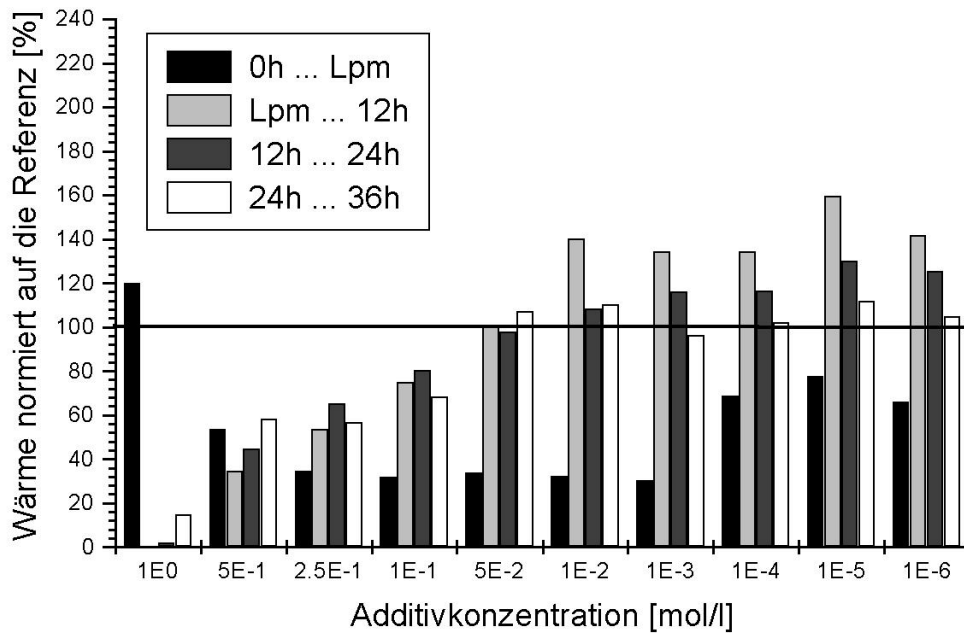


Abb.56: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Paratoluolsulfonsäure

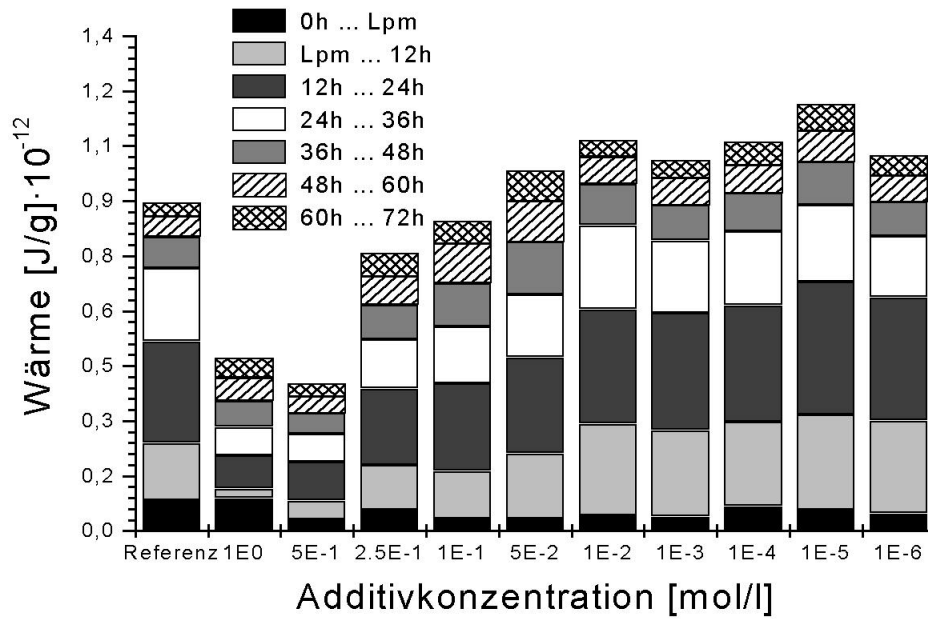


Abb.57: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Xylolsulfonsäure

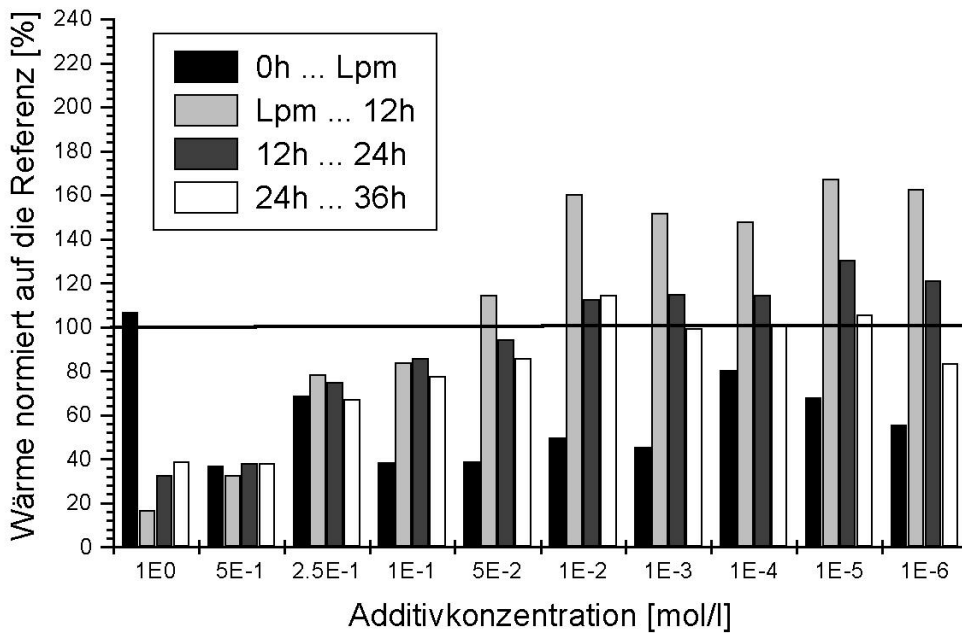


Abb.58: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Xylolsulfonsäure

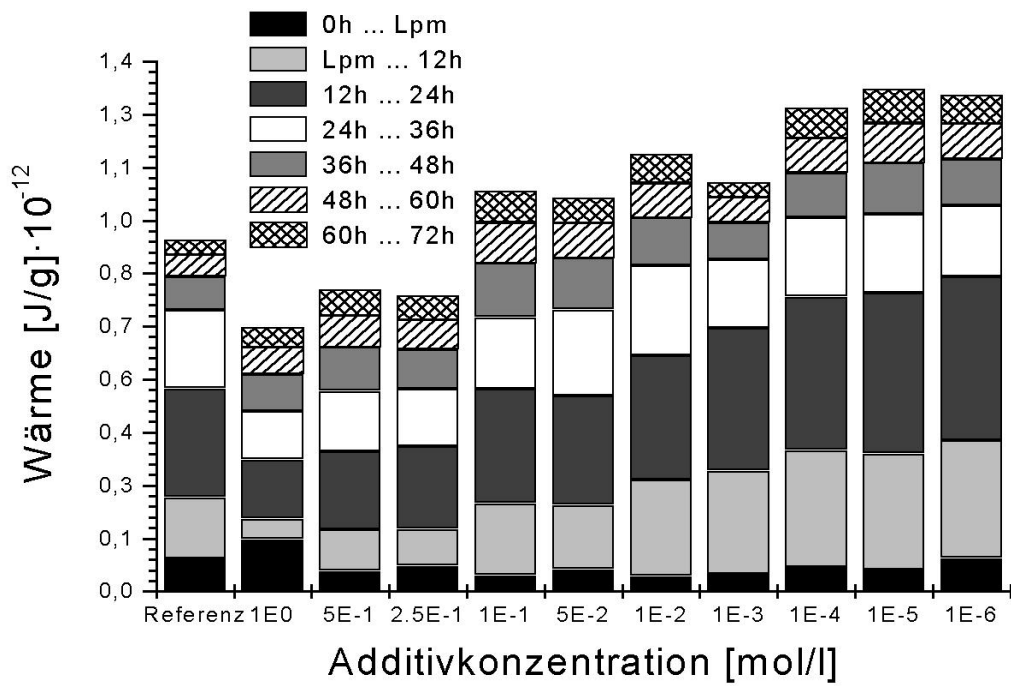


Abb.59: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Mesitylensulfonsäure

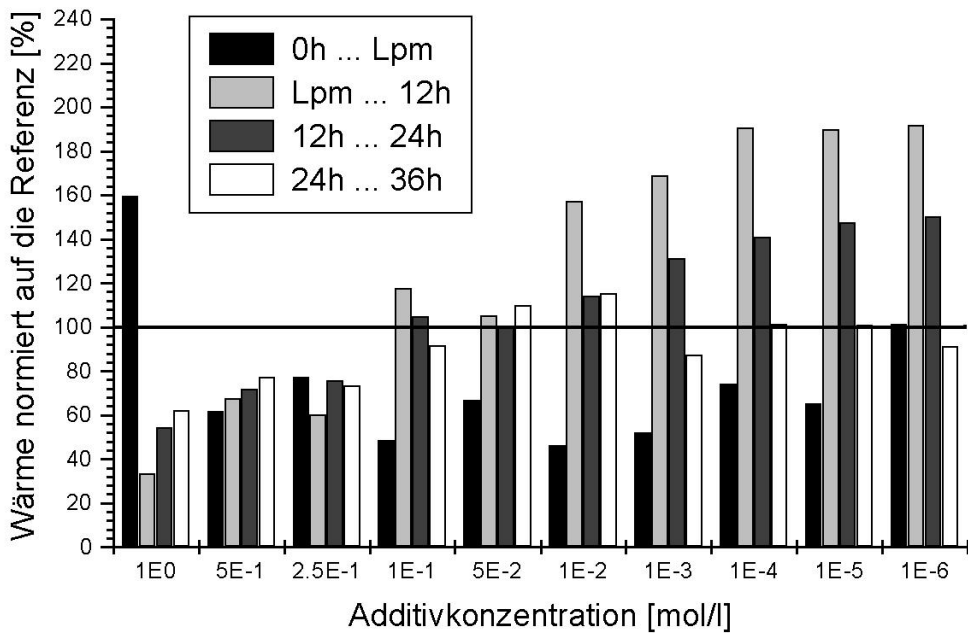


Abb.60: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Mesitylensulfonsäure

Für Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten von CEM I 32,5R-Pasten unter Einfluß differenzierter Konzentrationen wurden  $10^{-5} \dots 1$  mol/l Paratoluol- (Abb.61) und Mesitylensulfonatkonzentrationen (Abb.62) der Paste zugemischt. Mit sinkender Zementzusatzkonzentration sinkt die zeitliche Verzögerung der beiden Vicatzeiten bezüglich der Referenz. Ab 0.01 mol/l Toluolsulfonsäurezusatz wird die Erstarrung der CEM I 32,5R Paste beschleunigt. Zumischungen der Mesitylensulfonsäure führen zu einem vergleichbaren Ergebnis, aber nicht zu einer ähnlich starken Beschleunigung der CEM I - Erstarrung.

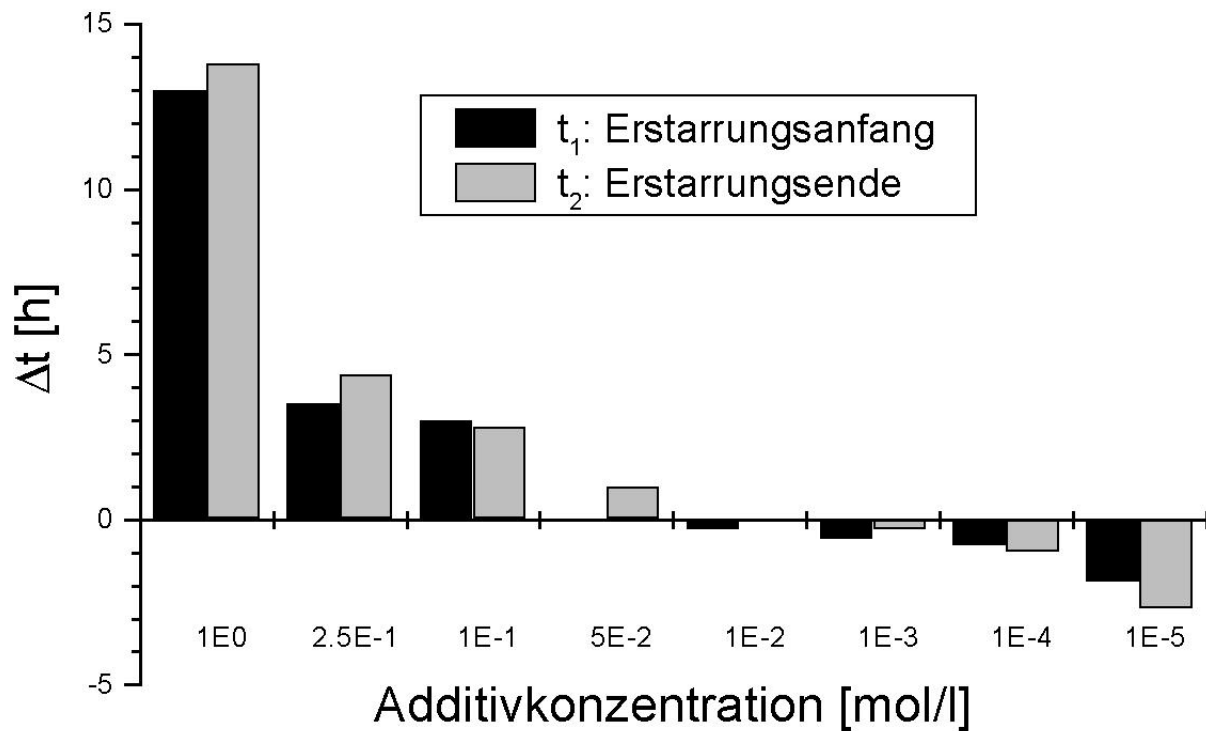
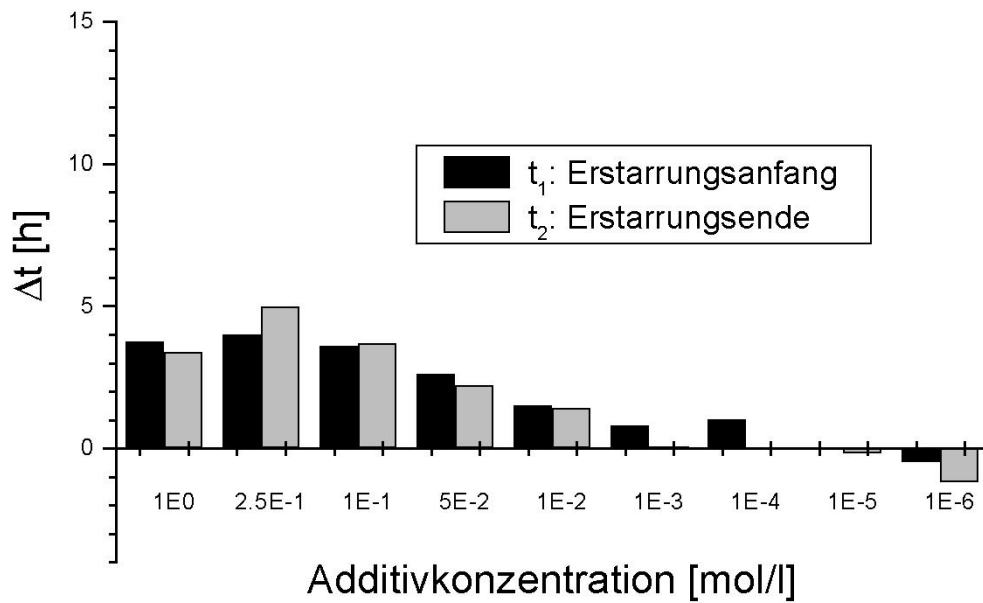


Abb.61: Vicatzeiten: CEM I 32,5R +  $10^{-5} \dots 1$  mol/l Paratoluolsulfonsäure

Abb.62: Vicatzeiten: CEM I 32,5R +  $10^{-6}$  ... 1 mol/l Mesitylensulfonsäure

## 4.1.2.2. CEM I - Hydratation: Einfluß der Molekülstruktur von Arensulfonsäuren

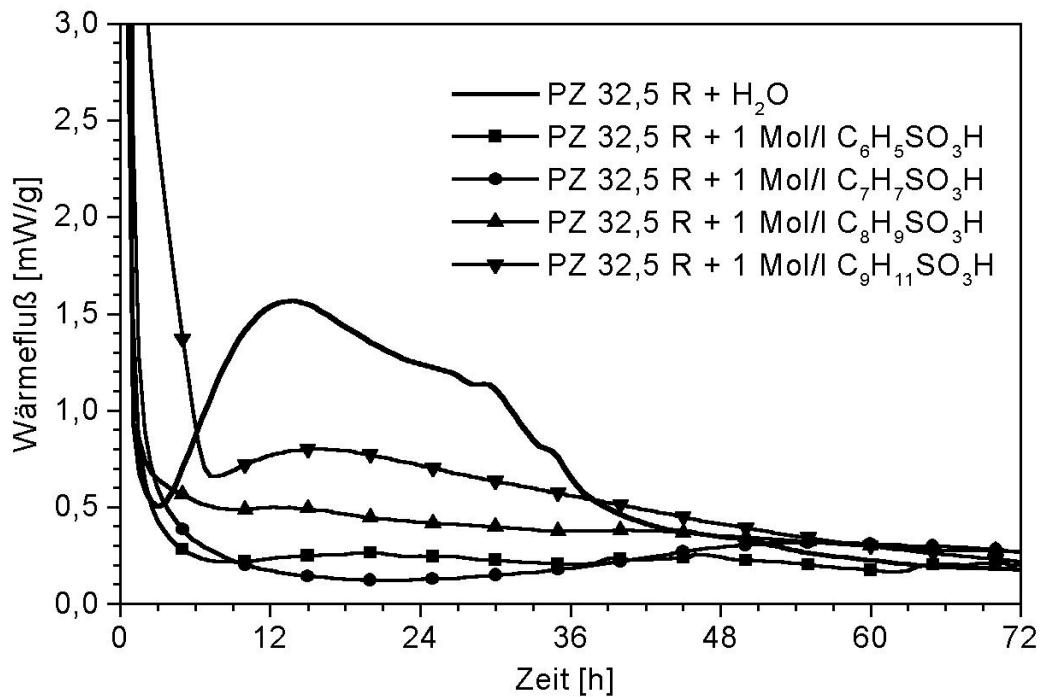


Abb.63: Kalorigramme einmolarer Arensulfonsäuren

0.5 und einmolare Benzol- und Paratoluolsulfonatkonzentrationen bewirken im Vergleich zu Xylol- und Mesitylensulfonation deutlich höhere Verschiebungen der Haupthydratationsmaxima (Tab.13). Durch Zumischung einmolarer Toluolsulfonsäure wird das Haupthydratationsmaximum um ca. das zwanzigfache als bei Zumischung einer einmolaren Mesitylensulfonsäure und um das elffache als bei Addition gleicher Xylolsulfonsäuremengen zum CEM I 32,5 R verschoben. Der gleiche Trend liegt bei der Verschiebung der Latenzperiodenminima (Tab.14) vor. Einmolare Paratoluolsulfonsäure verschiebt das Latenzperiodenminimum des CEM I - Kalorigrammes um 18.1 h bezogen zur Referenz (Abb.63). Dagegen liegen die Latenzperiodenminimawerte der drei weiteren Arensulfonsäuren bei ca.5h.

Additiv	$C_6H_5SO_3H$	$C_7H_7SO_3H$	$C_8H_9SO_3H$	$C_9H_{11}SO_3H$
Konzentration [mol/l]	Zeit [h]			
1	6.2	40.5	3.5	2.2

Tab. 13: Zeitliche Lage der Hydratationsmaxima bezogen auf die additivfreie Paste

Additiv	$C_6H_5SO_3H$	$C_7H_7SO_3H$	$C_8H_9SO_3H$	$C_9H_{11}SO_3H$
Konzentration [mol/l]	Zeit [h]			
1	5.90	18.08	5.40	4.50
0.5	5.50	1.90	1.50	2.60

Tab. 14: Temporäre Verschiebung der Latenzperiodenminima hoher Zusatzkonzentrationen

Durch Zumischung einmolarer Benzol-, Paratoluol-, Xylol- und Mesitylensulfonsäure (Abb.64) werden im Vergleich zur Referenz 32%, 33%, 57% und 75% der Gesamtwärmemenge freigesetzt. In Anlehnung an die Ergebnisse der zeitlichen Verschiebung der Hydratationsmaxima durch Molekülstrukturvariation liegen 2 Wirkungsgruppen vor. Benzol- und Paratoluolsulfonsäure verringern die Wärmefreisetzung der Portlandzementhydratation und hemmen den Hydratationsprozeß. Dagegen wirken weitere Methylsubstituenten am Aromatenring (Xylol- und Mesitylensulfonsäure) dem Verzögerungseffekt entgegen.

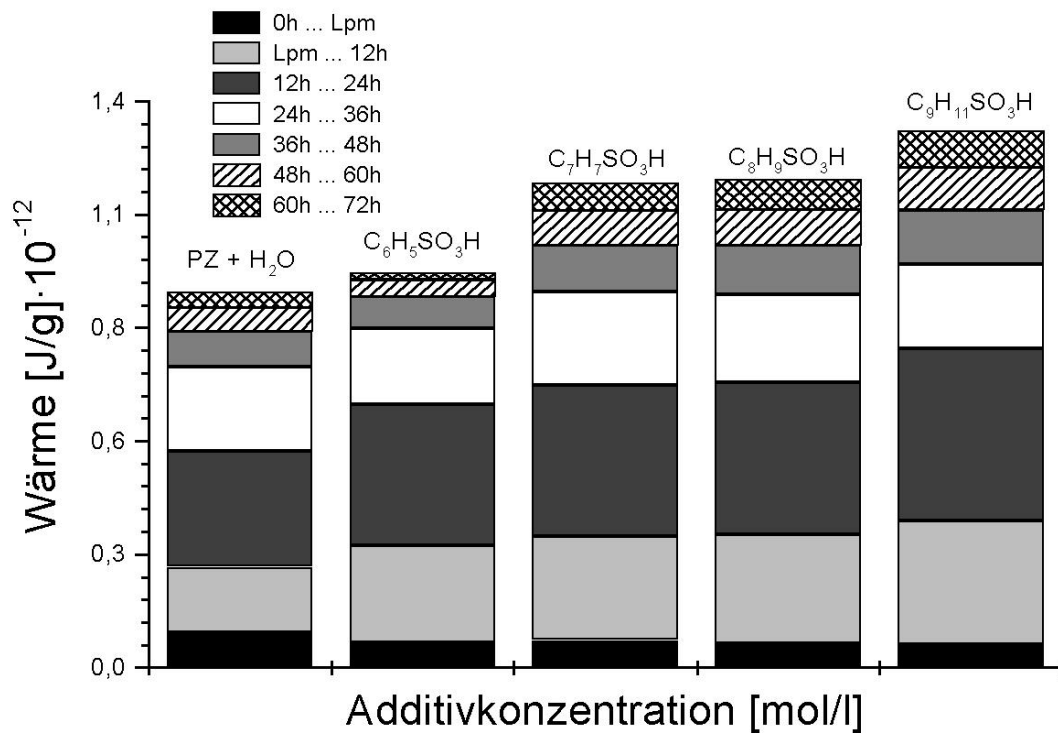


Abb.64: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + einmolare Arensulfonsäuren

Mit ansteigender Methylsubstituentenzahl am Aromatenring steigt die freigesetzte Wärmemenge im Intervall 0h...Lpm deutlich an und die Wärmeentwicklung (Abb.65) in den Zeitintervallen Lpm ...12h, 12 ... 24h und 24 ... 36h ist deutlich erhöht. Der Wert von 100% relativer Wärmefreisetzung wird bei Zumischung von Benzol-, Paratoluol-, Xylol- und Mesitylensulfonsäure nicht erreicht.

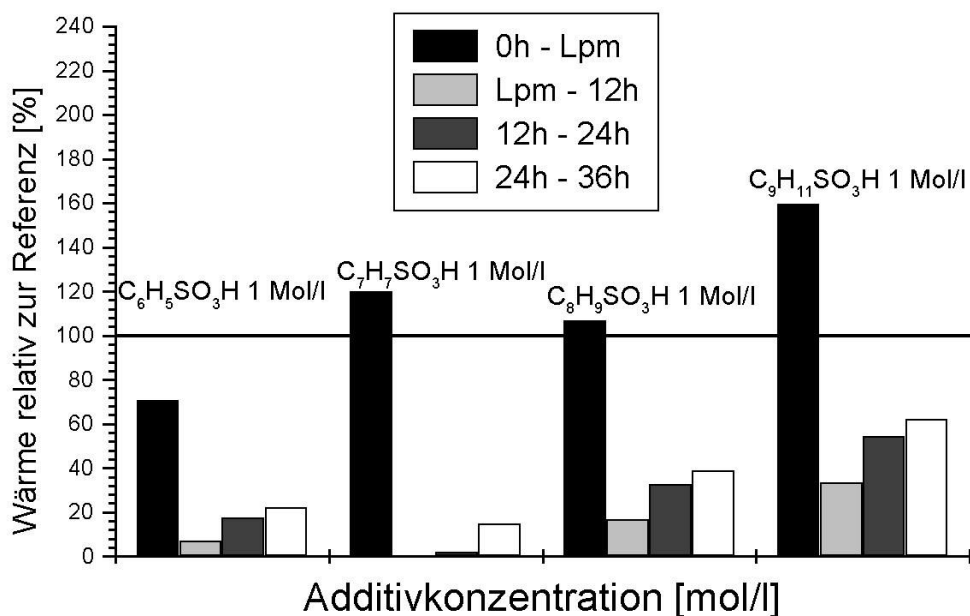


Abb.65: Korrigierte Wärmemengen 0h... 36h bezogen zur Referenz: CEM I 32,5 R + einmolare Arensulfonsäuren

Anhand der zeitlichen Verschiebung der Vicatzeiten von Zementpasten mit einmolaren Arensulfonatzumischungen bezüglich der additivfreien Paste wird der Einfluß der Substituentenanzahl und Anzahl am Aromatenring auf die Erstarrung der entsprechenden Paste deutlich (Abb.66). Indirekt proportional zueinander verhalten sich Vicatzeiten und Wärmeentwicklung der Zementpasten mit einmolaren Arensulfonsäurekonzentrationen.

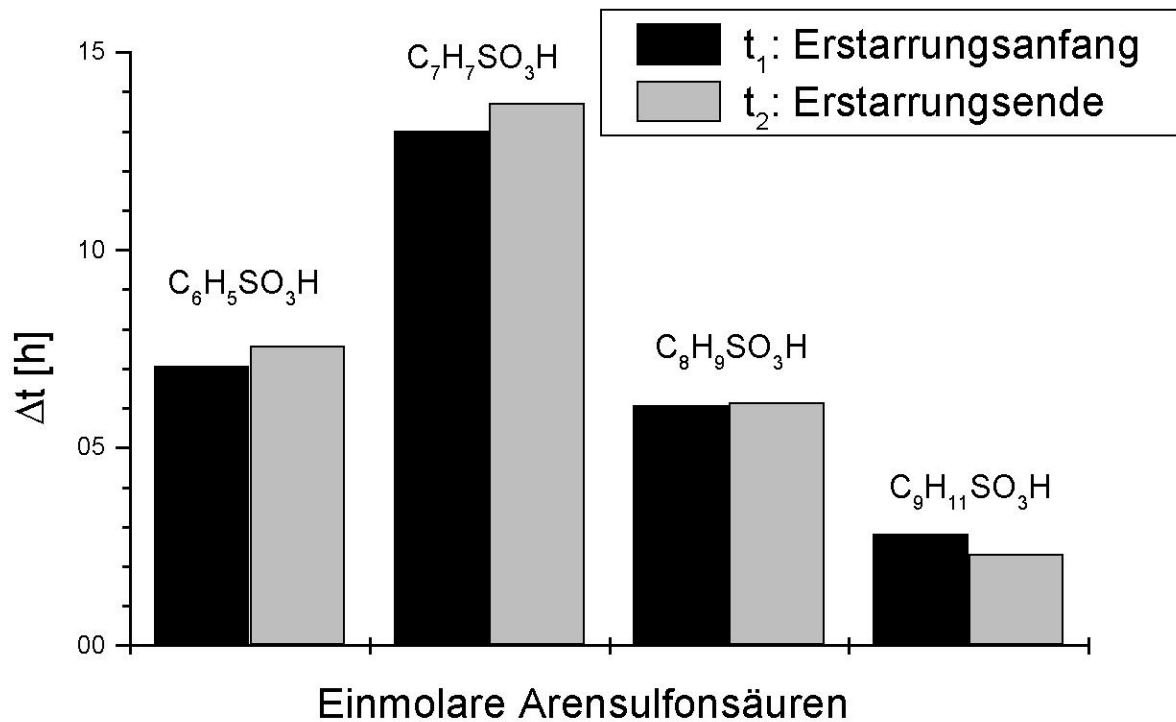


Abb.66: Vicatzeiten: CEM I 32,5R + einmolekulare Arensulfonsäuren

Der strukturelle Aufbau der Arensulfonsäuren (Tab.11) hat ebenfalls Einfluß auf die Wärmerfreisetzung in Pasten mit  $10^{-5}$  mol/l Arensulfonsäure (Abb.67). Durch kontinuierliche Steigerung der Methylsubstituentenzahl am Aromatenring wächst die Gesamtwärmerfreisetzung an. Abbildung 68 zeigt, daß die Bereiche Lpm...12h und 12...24h durch die Zumischung der  $10^{-5}$  molaren Arensulfonsäuren besonders beeinflußt werden.

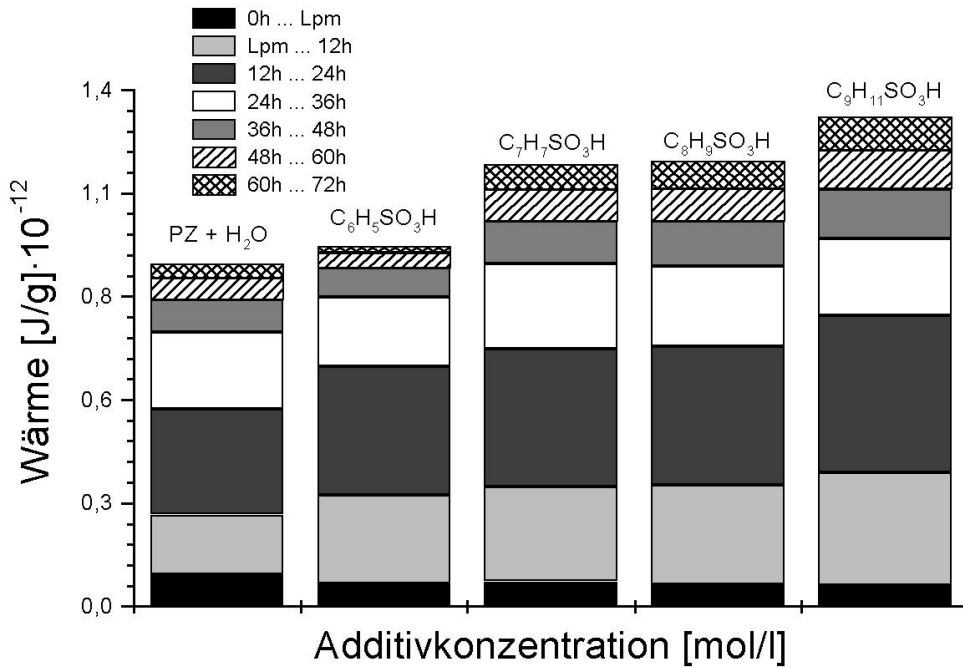


Abb.67: Wärmefreisetzung: CEM I 32,5 R + 10<sup>-5</sup> mol/l Arensulfonsäuren

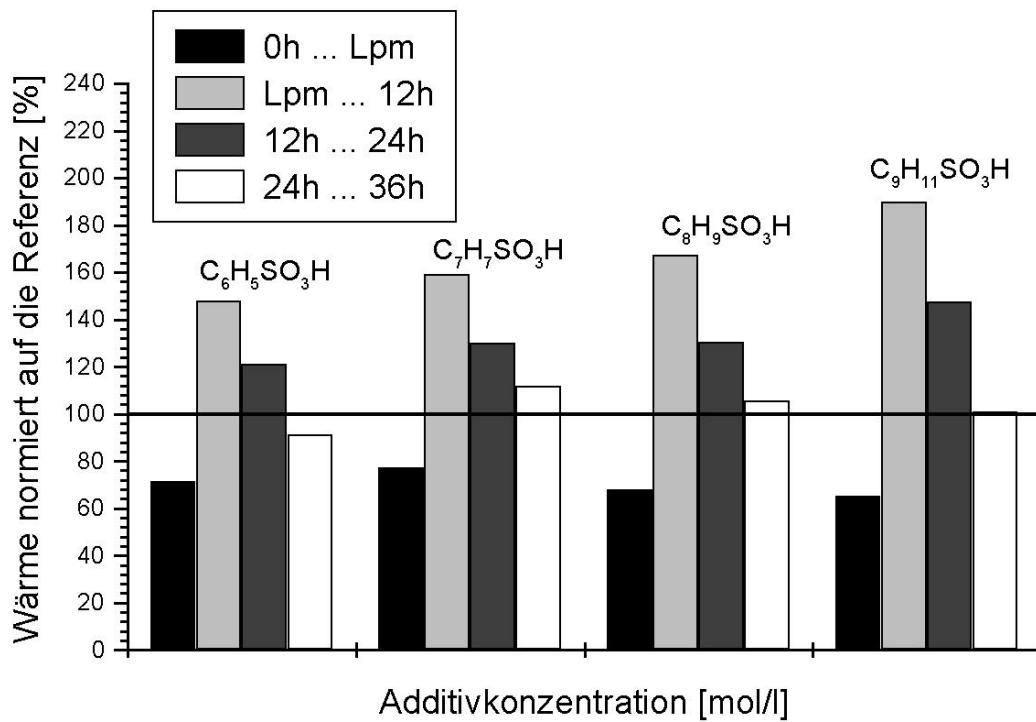


Abb.68: Relative Wärmefreisetzung bezogen zur Referenz: CEM I 32,5 R + 10<sup>-5</sup> mol/l Arensulfonsäuren

## 4.2. Phasenentwicklung: CEM I - Pasten mit Sulfonatmischung

Phasenanalytische Untersuchungen als Funktion der Zeit wurden mittels Pulverdiffraktometrie an Pasten der Tabelle 15 durchgeführt. Diese Proben wurden in Anlehnung an die Versuchsparmeter wärmekalorimetrischer Untersuchungen präpariert. Zu 1g Zement wurden die Additive in gelöster Form über das Anmachwasser ( $W/F = 0.5$ ) zugemischt. Der Hydratationsprozeß der Proben wurde nach entsprechender Reaktionszeit mit Aceton gestoppt und die Pasten unter Aufbewahrung über gesättigter  $\text{CaCl}_2$ -Lösung auf 35% relative Feuchte getrocknet. Röntgenographische Messungen wurden mit Hilfe eines Si - Einkristallträgers und einer Probenmenge von konstant 10mg durchgeführt. Parallel ablaufende thermoanalytische Untersuchungen (Tab.16) dienen einerseits der qualitativen und semiquantitativen Bestimmung der C-S-H - Phasen und der Identifikation der Calciumaluminathydrate anhand ihres Entwässerungsverhaltens.

Reaktionsmischung	Additivkonzentration [mol/l]	
CEM I 32,5 R + $\text{H}_2\text{O}$	-.-	-.-
CEM I 32,5 R + Toluolsulfonsäure	0.25	1
CEM I 32,5 R + Xylolsulfonsäure	0.25	1
CEM I 32,5 R + Mesitylsulfonsäure	0.25	1
CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure	0.25	1
CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure	0.25	1
CEM I 32,5 R + 1-Propansulfonsäure	0.25	1

Tab. 15: Röntgenographisch untersuchte Pasten mit variablen Sulfonsäurekonzentrationen

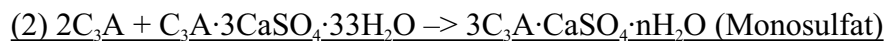
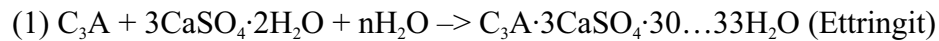
Reaktionsmischung	Additivkonzentration [mol/l]		
CEM I 32,5 R + $\text{H}_2\text{O}$	-.-	-.-	-.-
CEM I 32,5 R + Toluolsulfonsäure	1	0.25	0.001
CEM I 32,5 R + Xylolsulfonsäure	1	0.25	0.001
CEM I 32,5 R + Mesitylsulfonsäure	1	0.25	0.001
CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure	1	0.25	0.001
CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure	1	0.25	0.001
CEM I 32,5 R + 1-Propansulfonsäure	1	0.25	0.001

Tab. 16: Thermoanalytisch untersuchte Pasten mit variablen Sulfonsäurekonzentrationen

### 4.2.1. Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen

Die Hydratation der Calciumaluminat insbesondere des  $C_3A$  wurde unter Zumischung von Arensulfonsäuren (Toluol-, Xylol- und Mesitylensäure) und Alkylsulfonsäuren (Methan-, Ethan- und 1-Propansulfonsäure) untersucht.

Nach KUZEL (1995), SCHWIETE et al. (1964), MORI et al. (1969) und STEIN (1965) kristallisiert  $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$  in 2 Stufen aus den Reinphasen im „System  $C_3A - CaSO_4 \cdot H_2O$ “.



Basierend auf Gleichung (1) bildet sich nach dem Anmachen der Paste eine Schicht aus Ettringit um die  $C_3A$  - Körner, wodurch der Transport von  $H_2O$  und Sulfationen zur Oberfläche der  $C_3A$  Partikel diffusionsgesteuert ist. Der Konversionsprozeß  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 33H_2O$  zu  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 14H_2O$  bewirkt die Auflösung der passivierenden Schicht um die  $C_3A$ -Körner bei einer Porenwasserkonzentration von 2,35 mg/l  $SO_4^{2-}$ . Bei dieser Sulfatkonzentration ist das Phasengleichgewicht Ettringit + Monosulfat + Portlandit + Lösung stabil.

Die Phasenentwicklung in der Referenzzementpaste CEM I 32,5 R W/F = 0.5 sind mit den Untersuchungen zur Hydratation eines PZ 45F W/F = 0.6 durch KUZEL (1995) vergleichbar.

Nach 30 min. Reaktionszeit kristallisiert Ettringit, welcher nach KUZEL Bestandteil der Passivierungsschicht der Zementpartikel ist. Gips kann nach 12h Hydratationszeit röntgenographisch nicht mehr identifiziert werden. Entsprechend der Gleichung (2) und Abb.69 setzt nach 1...4 Tagen die Umwandlung von Ettringit ein. Anstatt der Bildung von Monosulfat im „System  $C_3A - CaSO_4 \cdot H_2O$ “, ist nach 4 Tagen der (001) - Reflex von Monocarbonat deutlich zu erkennen. Entgegen den Untersuchungen durch KUZEL kristallisiert kein Halbcarbonat. In der Paste liegen bis zum Ende der Untersuchungen (nach 16 Tagen) Sulfatettringit und Monocarbonat als Hydratationsprodukte des  $C_3A$  nebeneinander vor. Das  $Al_2O_3/CaCO_3$  Verhältnis liegt entsprechend dem Reaktionsschema der technischen Calciumaluminat der Portlandzemente in Abhängigkeit des Carbonatgehaltes (MEYER 1992) über einem Wert von 1:2/3  $Al_2O_3/CaCO_3$ .

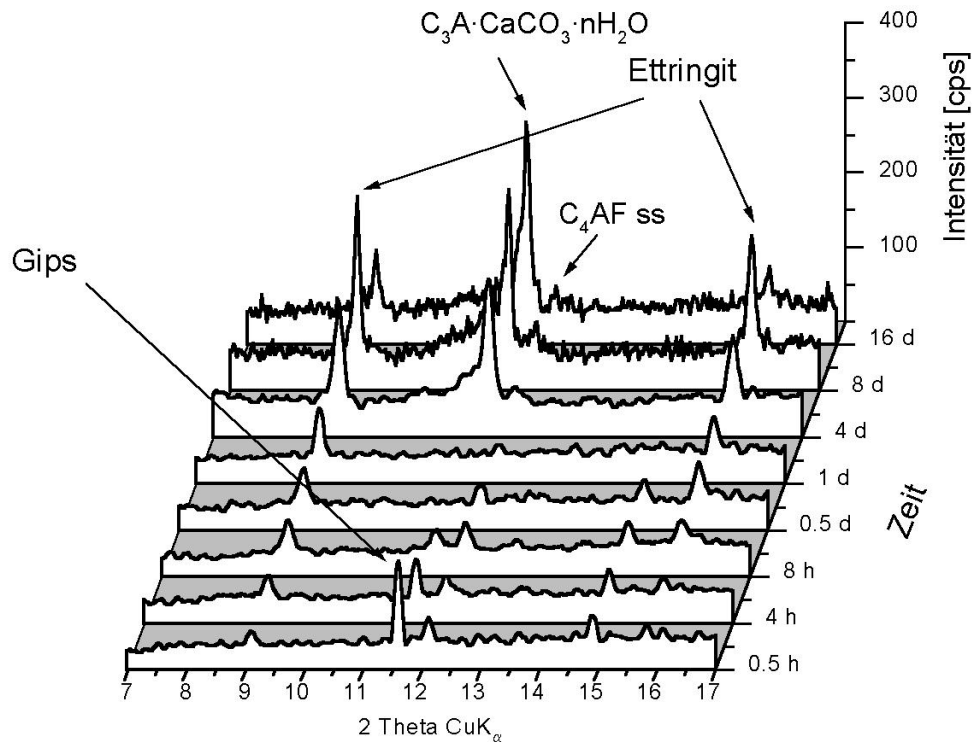


Abb.69: Phasenentwicklung: CEM I 32,5 R + H<sub>2</sub>O W/F = 0.5 , T = 25 °C

Bei Zumischung von 0.25 mol/l und einmolaren Arensulfonsäurekonzentrationen zu CEM I - Pasten im W/F = 0.5 25°C reagiert C<sub>3</sub>A mit Gips und dem Anmachwasser zu Ettringit, Aren- und Alkylsulfonationen werden in der Kanalstruktur der Ettringitstruktur basierend auf röntgenographischen Untersuchungen nicht fixiert.

In sämtlich angemachten Zementen (Tab.15) kristallisiert nach einer Hydratationsdauer von 1.5 ...4 Tagen eine lamellare Phase deren Zusammensetzung der Zwischenschicht durch chemische Fixation von Aren- (Abb.70 und 71) und Alkylsulfonationen (Abb.72 und Abb.73) modifiziert wurde.



Abb.70: Phasenentwicklung: CEM I 32,5 R + 0.25 molare  $C_8H_9SO_3H$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

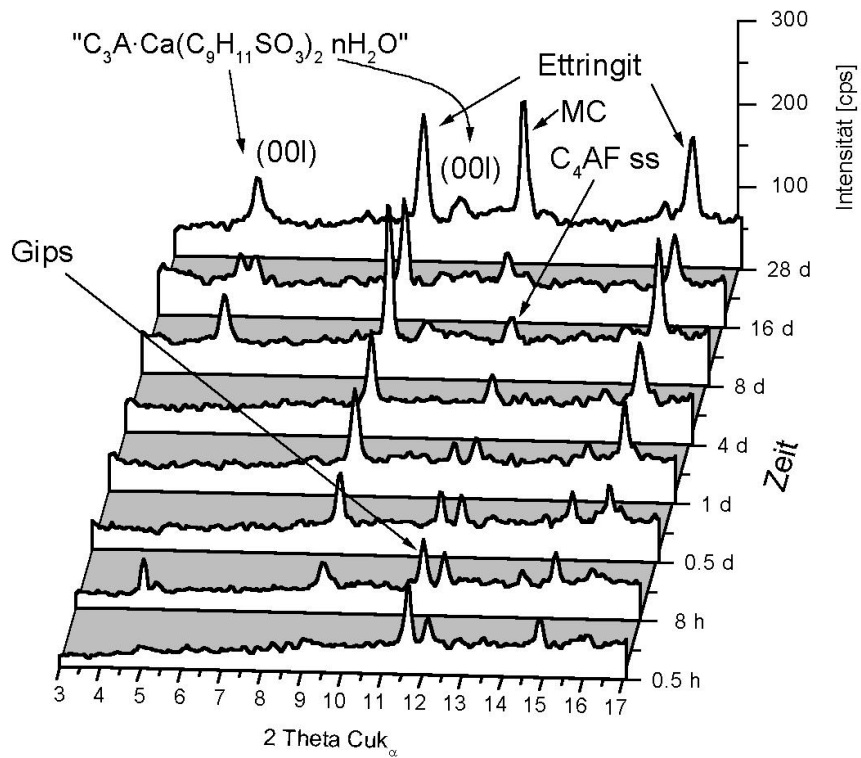
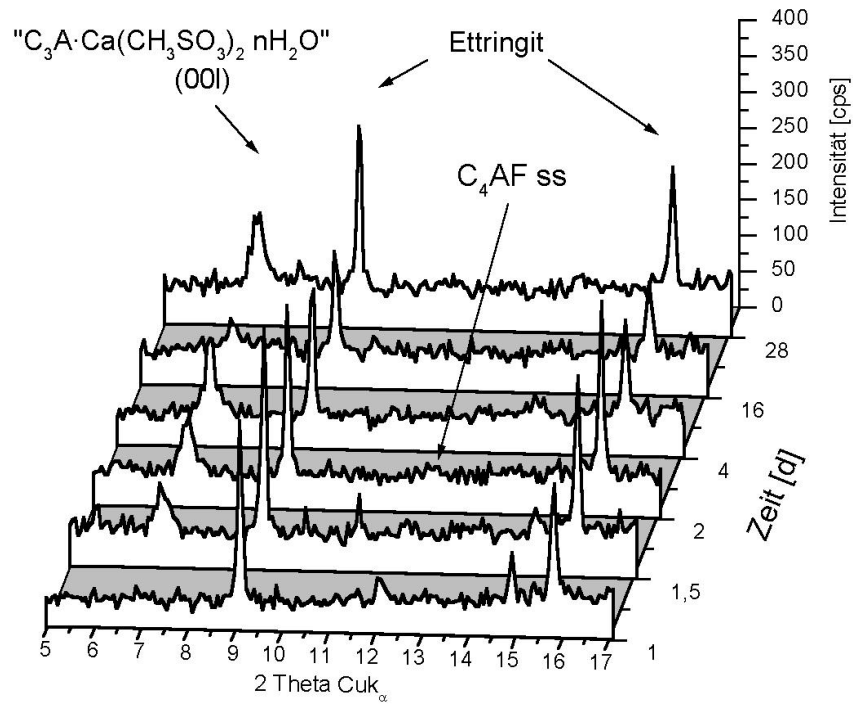
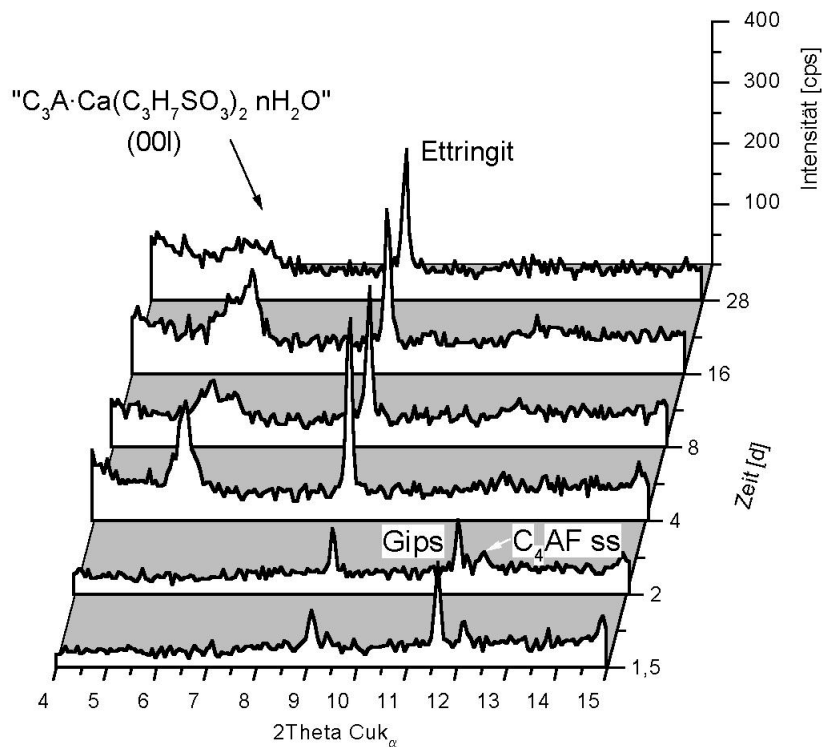


Abb.71: Phasenentwicklung: CEM I 32,5 R + 0.25 molare  $C_9H_{11}SO_3H$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Abb.72: Phasenentwicklung: CEM I 32,5R + einmolare  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ Abb.73: Phasenentwicklung: CEM I 32,5R + einmolare  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

Metrische Parameter in - situ kristallisierter lamellarer Calciumaluminathydrate konnten auf der Basis von 1... 3 (001) Reflexen in den Diffraktogrammen nur unvollständig bestimmt werden. Darüber hinaus wird die Vermessung der Peaklagen, lamellarer Calciumaluminatalkylsulfonathydrate durch eindimensionale Stapelfehlordnung senkrecht [001] erschwert (Abb. 73). Durch Trocknung der Pasten auf 35% r.F. und Präparathöhenkorrektur mit Hilfe des (001)-Portlandit- und (020) Gipsreflexes (Meyer 1992) konnten die Schichtdicken der lamellaren Salze der Zementpasten in erster Näherung verfeinert werden (Tab.17).

Lamellare Calciumaluminathydrate	Schichtdicke c' [nm]
$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ CEM I - Paste	1.714
$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ Gleichgewichtsreaktion	1.714
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ CEM I - Paste	1.583
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ Gleichgewichtsreaktion	1.583
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ CEM I - Paste	1.761
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ Gleichgewichtsreaktion	1.751
$C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$ CEM I - Paste	1.255
$C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$ Gleichgewichtsreaktion	1.279
$C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$ CEM I - Paste	1.348
$C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$ Gleichgewichtsreaktion	1.355
$C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ CEM I - Paste	1.385
$C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ Gleichgewichtsreaktion	1.366

Tab. 17: Schichtdickenvergleich lamellarer Calciumaluminathydrate: „In-situ  $\Leftrightarrow$  Gleichgewichtssynthese“

#### 4.2.2. Thermoanalyse: CEM I 32,5 R Pasten mit Additivkonzentrationen

Neben BENSTED (1979) und MONOSSO (1980) verwendet YAOSING (1990) thermoanalytische Methoden zur Bestimmung der Hydratphasen von Portlandzementpasten.

Calciumsilikate  $C_3S$  und  $C_2S$  hydratisieren unter Bildung minderkristalliner C-S-H - Phasen, welche bei diesen Untersuchungen röntgenographisch nicht identifizierbar waren. Einzig die Kristallisation von Portlandit und der erhöhte Untergrund bei späten Hydratationszeiten weisen auf die Hydratation der Calciumsilikate Alit und Belit hin. Mittels thermoanalytischer Untersuchungen konnte der Hydratationsprozeß der Calciumsilikate unabhängig von der kristallinen Güte der C-S-H - Phase dargestellt werden. Durch Integration der Peakfläche der endothermen Entwässerungsprozesse bei 50...100 °C und im Bereich von 480...520°C des  $Ca(OH)_2$  ist eine semiquantitative Bestimmung relativ zur Referenz möglich.

Folgende Probleme traten bei den thermoanalytischen Untersuchungen auf :

- Die Überlappung der endothermen Entwässerungsprozesse des Ettringites und der C-S-H - Phasen verfälscht die integral ermittelten Wärmemengen. Die Ettringitkristallisation konnte in sämtlichen untersuchten Pasten (Tab.16) weder qualitativ noch semiquantitativ bestimmt werden.
- Die Entwässerungsmuster in - situ kristallisierter AFm - und C-S-H - Phasen überlagern ab ca. 8 Tagen Hydratationszeit, so daß der integral bestimmte Flächeninhalt der Entwässerungsbanden im Temperaturbereich 50...150°C sich nicht proportional zur tatsächlichen C-S-H - Phasenbildung verhält. Aus diesem Grund wurde auf eine semiquantitative Bestimmung der C-S-H - Phasenentwicklung in Pasten mit 0.001 mol/l Additiv verzichtet.
- Bei DSC - Analyse von CEM I 32,5R Pasten mit einmolaren Aren- und Alkylsulfonsäurekonzentrationen erfolgt die Überlagerung der exothermen Peaks der Pyrolyse des Sulfonations und des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Peaks im Temperaturbereich  $> 400^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.3. Qualitative Phasenentwicklung

In der additivfreien Paste setzt die Dehydratation der C-S-H - Phasen bei einer Onsettemperatur von 50...60°C ein und endet mit Offsettemperaturen von 96...106°C. Mit zunehmender Hydratationszeit werden die Onsettemperaturen zu höheren Werten verschoben.

Da Sulfatettringit  $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 36\text{H}_2\text{O}$  in 2 Schritten bei 25°C und 80°C (PÖLLMANN 1984) entwässert, überlagern sich in der Anfangsphase der CEM I - Hydratation die Peaks der endothermen Dehydratation der C-S-H - Phasen und des Ettringites. Bei längeren Reaktionszeiten tritt eine vollständige Überlappung der Entwässerung des Ettringites und der C-S-H - Phasen auf. Im Gegensatz zur Referenz ist nach Zumischung einmolarer Methansulfonsäure die endotherme Entwässerung des Ettringites im Temperaturbereich von 80°C ... 120°C an einer Schulter deutlich zu erkennen (Abb.74).

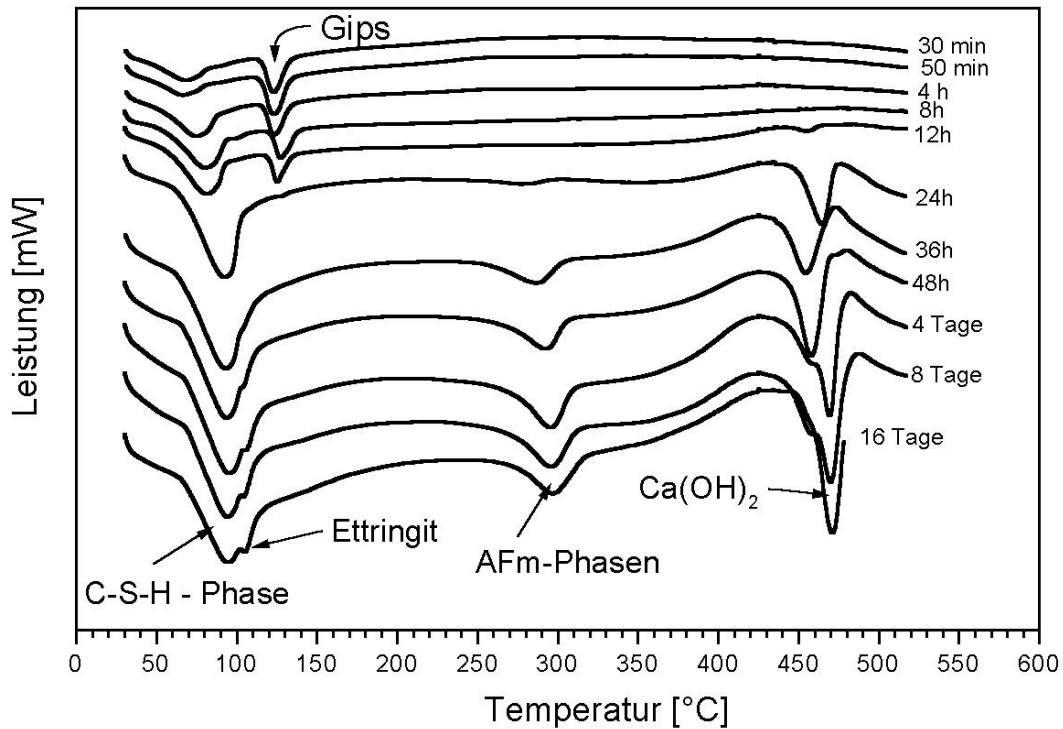


Abb.74: Phasenentwicklung CEM I 32,5R + einmolare Methansulfonsäure

Als nichtüberlagerter Peak liegt in sämtlichen mittels DSC untersuchten Pasten der endotherme Peak der Gipsentwässerung bei Onsettemperaturen von ca. 115 ... 120°C vor, welcher durch die Ettringitkristallisation an Intensität verliert. In der additivfreien Paste kann nach den vorliegenden Untersuchungen Gips nach 24 h thermoanalytisch (DSC) nicht mehr identifiziert werden. Bei höheren Hydratationszeiten (3 Tagen) treten in der DSC - Graphik der additivfreien Paste weitere endotherme Reflexe bei 130°C auf, welche auf die Kristallisation lamellarer Calciumaluminathydrate Mono- oder Halbcarbonat hinweisen. Mit fortschreitender Bildung von Monocarbonat und zunehmender Kristallinität ist die Entwässerung der Hauptschicht bei ca. 230°C deutlich erkennbar. Mit zunehmender CEM I - Hydratation bilden sich amorphe C-S-H - Phasen nach der Gleichungen  $C_3S + 3H_2O \rightarrow C-S-H + 2 CH$  bzw.  $C_2S + 2H_2O \rightarrow C-S-H + CH$  Portlandit (CH). Die Onsettemperatur der Portlanditentwässerung liegt mit zunehmender Zementhydratation bei höheren Temperaturen.

#### 4.2.4. Semiquantitative Untersuchungen: Substituentenzahl am Aromatenring

Der Einfluß einmolarer Arensulfonsäuren führt zu einer Verzögerung der C-S-H - Bildung über den gesamten untersuchten Hydratationszeitraum von 0...16 Tagen (Abb.75). Xylol - und Mesitylensäure mit zwei und drei Methylsubstituenten verzögern die Bildung von C-S-H im

geringen Maße relativ zur additivfreien Paste. Deutlich niedrigere C-S-H - Konzentrationen werden durch Zumischung der Paratoluol- und Benzolsulfonsäure in der Zementpaste gebildet. Im direkten Vergleich Paratoluol-/Benzolsulfonsäure ist der verzögernde Effekt der Paratoluolsulfonsäure stärker ausgeprägt. Die polare Anordnung (Parastellung) von Methyl- und Sulfonatsubstituent am Aromatenring ist für den Einsatz im Vergleich sämtlicher Arensulfonsäuren als Verzögerer am besten geeignet.

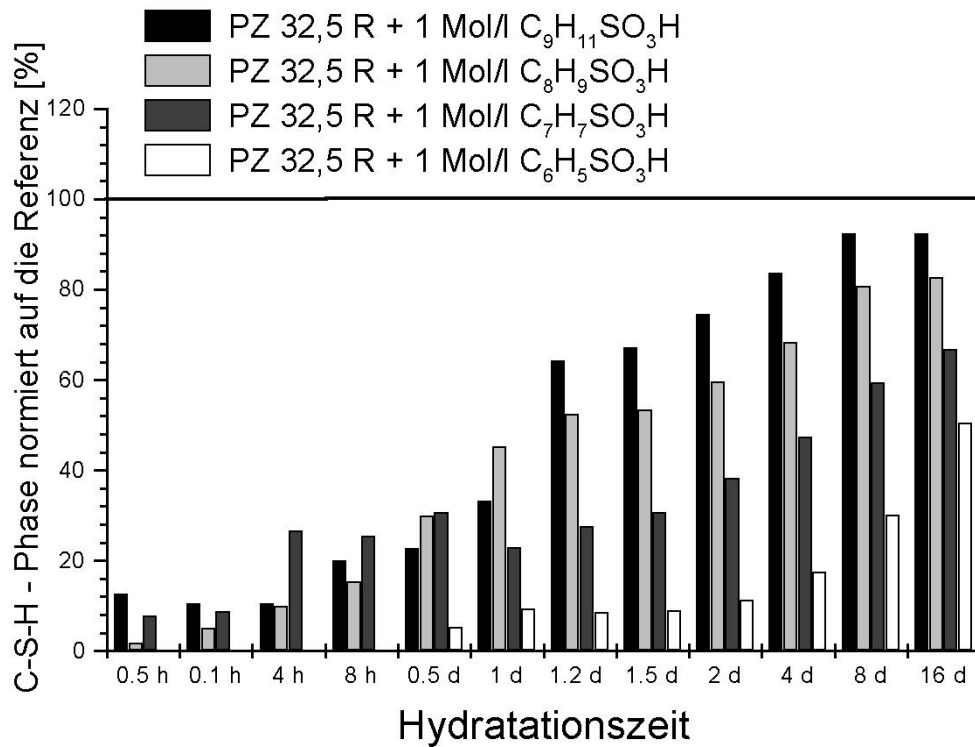


Abb.75: C-S-H-Phase: Semiquantitative Abschätzung als Funktion der Substituentenzahl und Lage der Arensulfonsäuren.

### 4.3. AFm-Phasen: Fixierung von Alkyl- und Arensulfonsäureanionen

#### 4.3.1. IR-spektroskopische Untersuchungen

Mittels IR - Spektroskopie wurden lamellare Calciumaluminathydrate mit chemisch fixierten Sulfonationen untersucht. Sämtliche Untersuchungen an KBr - Tabletten wurden an einem FT - IR - Spektrometer EQUINOX 55 der Firma BRUKER durchgeführt.

Die Bandenlagen der IR - aktiven Schwingungen lassen sich in Hauptschichtschwingungen (Tab.18) und Schwingungen der Zwischenschicht (Sulfonation und Wassermoleküle) unterteilen.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bezeichnung
3650...3600	(OH)- Valenzschwingungen der Hauptschicht
3500...3400	$\nu_1/\nu_3 \text{ H}_2\text{O}$
ca.1630	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$
789...780	Metall-OH Schwingungen
691...683	$\text{Al(OH)}_6$
668	$\text{Al(OH)}_6$
591...582	Al-O Schwingungen
533...524	Al-O Schwingungen
481	Ca-O Schwingungen
424...422	Al-O Schwingungen

Tab. 18: IR - aktive Schwingungen der Hauptschicht und Schwingungen des  $\text{H}_2\text{O}$

Dagegen unterscheiden sich Bandenlagen der einzelnen Sulfonationen aufgrund der strukturellen Unterschiede deutlich voneinander. Alkylsulfonsäuren können aufgrund von Normal- und Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_3$  - und  $\text{CH}_2$  - Fragmente identifiziert werden (CABWELL et al., 1967). Zusätzlich sind Bandenlagen der Sulfonatgruppe IR - spektroskopisch detektierbar (Tab.19).

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bezeichnung
2972...2963	$\nu\text{CH}_3\text{-asym}$
2939	$\nu\text{CH}_2\text{-asym}$
2879...2877	$\nu\text{CH}_2\text{-sym}$
1487...1465	$\delta\text{CH}_3\text{-asym}$

Tab. 19: IR - aktive Schwingungen von Alkylsulfonatverbindungen der Zwischenschicht

1457...1447	$\nu\text{CH}_2$ -asym
1302...1301	$\tau$ und $\omega\text{CH}$
1260...1249	$\nu\text{SO}_2$ -asym
1207...1172	$\nu\text{SO}_2$ -asym
1058	$\nu\text{SO}_2$ -sym
1049...1047	$\nu\text{SO}_2$ -sym
1022	$\nu\text{SO}_2$ -asym
970	$\nu\text{CH}_3$ -rocking

Tab. 19: IR - aktive Schwingungen von Alkylsulfonatverbindungen der Zwischenschicht

Arensulfonate können in Zementpasten anhand bestimmter Stoffklassen identifiziert werden. Wie bei den Alkylsulfonaten treten im Wellenlängenbereich  $3060 \dots 2800 \text{ cm}^{-1}$  C - H Schwingungen auf. Der Aromatenring kann anhand der charakteristischen Schwingungen C = C im Bereich  $1600 \dots 1585 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1500 \dots 1430 \text{ cm}^{-1}$  und  $700 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Der Absorptionsbereich der C = C Schwingungen ist bei den substituierten Aromaten zu höheren Wellenzahlen verschoben. In allen IR-Spektren der untersuchten lamellaren Calciumaluminatarensulfonathydrate konnte keine Bandenaufspaltung festgestellt werden. Dagegen besitzt die Schwingungsform C = C im Wellenzahlenbereich 2 Komponenten, welche im Intervall von  $1491 \dots 1424 \text{ cm}^{-1}$  separat identifizierbar waren. Die out - of - plane C - H Schwingungen richten sich nach der Substitution des Aromatenringes, wobei die ermittelten Werte in Tabelle 20 deutlich höher als die Literaturwerte (GÜNZLER & BÖCK, 1983 und BELLAMY, 1955) liegen.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bezeichnung
3063...3029	$\nu(\text{C} - \text{H})$
2976...2972	$\nu\text{CH}_3$ - asym
2943...2941	$\nu\text{CH}_2$ - asym
2865...2857	$\nu\text{CH}_2$ - sym
3022	$\nu(\text{C} - \text{H})$
1638...1623	$\nu(\text{C} - \text{C})$ und $\nu_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Deformationsschwingung
1494...1420	$\nu(\text{C} - \text{C})$
1282...1279	$\nu\text{SO}_2$ - asym
1185...1176	$\nu\text{SO}_2$ - asym
1130...1129	$\nu\text{SO}_2$ - asym
1100...1093	$\nu\text{SO}_2$ - sym
1037...1028	$\nu\text{SO}_2$ - asym
1018...1012	$\nu\text{SO}_2$ - asym

Tab. 20: IR - aktive Schwingungen von Arensulfonatverbindungen der Zwischenschicht

891	$\delta(\text{C - H})_{\text{o.o.p}}$
878...874	$\delta(\text{C - H})_{\text{o.o.p}}$
814...812	$\delta(\text{C - H})_{\text{o.o.p}}$

Tab. 20: IR - aktive Schwingungen von Arensulfonatverbindungen der Zwischenschicht

Die IR-Spektren lamellarer Calciumnaphthalinsulfonathydrate unterscheiden sich nur geringfügig von den Schwingungsspektren lamellarer Calciumarensulfonathydrate. Neben den typischen C - H Schwingungen im Bereich von  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ... $2800 \text{ cm}^{-1}$ , konnten ebenfalls C - C Schwingungen im Wellenlängenzahlbereich von  $1636 \text{ cm}^{-1}$  und  $1465 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden (Tab. 21).

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bezeichnung
2972	$\nu\text{CH}_3$ - asym
2939...2928	$\nu\text{CH}_2$ - asym
2879...2873	$\nu\text{CH}_2$ - sym
1636	$\nu(\text{C - C})$ und $\nu_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Deformationsschwingung
1465	$\nu(\text{C - C})$
1302	$\nu\text{CH}$ - asym
1276...1260	$\nu\text{SO}_2$ - asym
1272	$\nu\text{SO}_2$ - asym
1190...1183	$\nu\text{SO}_2$ - asym
1097	$\nu\text{SO}_2$ - asym
1047...1038	$\nu\text{SO}_2$ - asym
877	$\delta(\text{C - H})_{\text{o.o.p}}$

Tab. 21: IR - aktive Schwingungen von Naphthalinsulfonatverbindungen der Zwischenschicht

### 4.3.2. Calciumaluminiummethansulfonathydrat

Nach viermonatiger Synthese kristallisieren hexagonal blättrige Kristalle mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 5...10 µm (Abb.76). Die einzelnen Kristallite sind zu großflächigen Aggregaten verwachsen.

Das Präzipitat der Reinsynthese wurde nach viermonatiger Synthese röntgenographisch bei einer relativen Feuchte von 100 % untersucht. Weder die Kristallisation von Halb - oder Monocarbonat konnte röntgenographisch, noch die

Carbonatisierung von Monomethansulfonathydrat konnte IR - spektroskopisch (Abb.77, Tab.22) nachgewiesen werden.

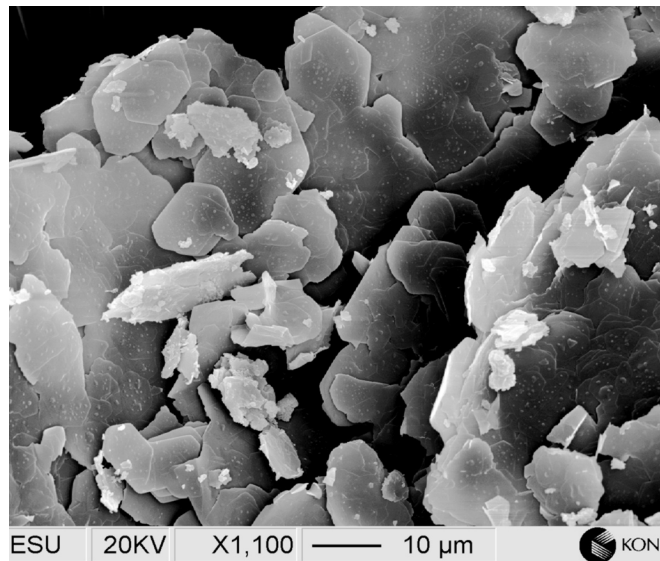


Abb.76: REM-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot 16H_2O$

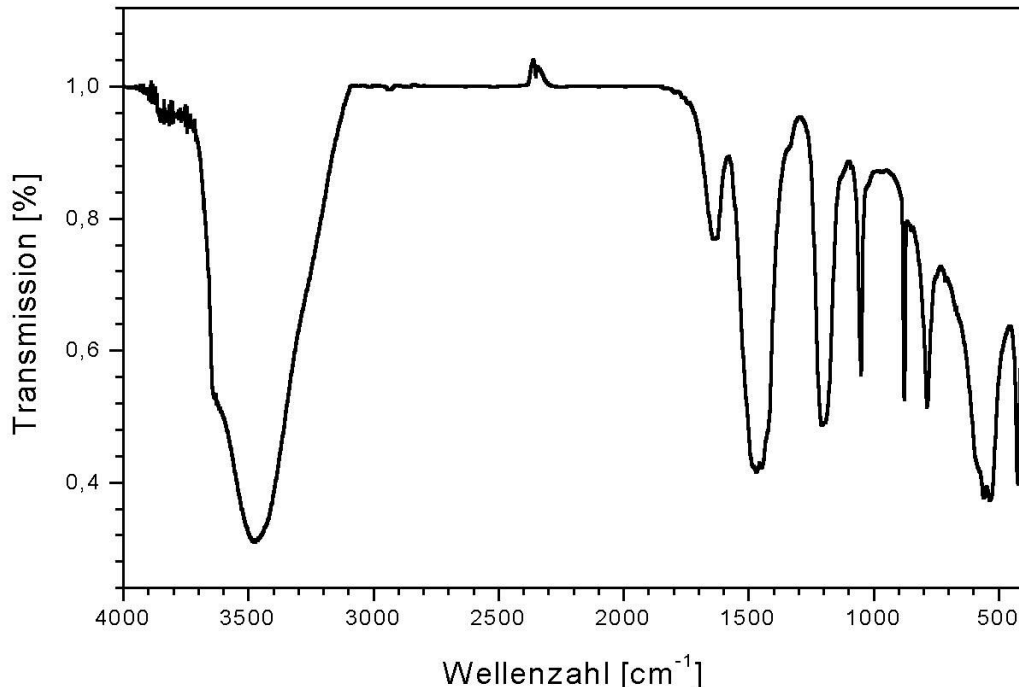


Abb.77: IR-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot 16H_2O$

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
3627 (Schulter)	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3477	$\nu_1/\nu_3$ -H <sub>2</sub> O (Zwischenschicht)
1635	$\nu_2$ -H <sub>2</sub> O-Deformationsschwingung
1467	$\nu\text{CH}_3$ -asym
1447	$\nu\text{CH}_2$ -asym
1207	$\nu\text{SO}_2$ -asym
1049	$\nu\text{SO}_2$ -sym
783	Metall-OH Schwingungen
588	Al-O Schwingungen
533	Al-O Schwingungen
423	Ca-O Schwingungen

Tab. 22: IR-aktive Schwingungen von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 

Unter den gewählten Syntheseparametern kristallisiert  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  bei 100% r.F. in einem trigonalen R-Gitter mit einer 6-Schichtstruktur. Aufgrund starker Textureffekte durch bevorzugte Orientierung der Kristallite  $\parallel$  (001) im Röntgenprobenträger, konnte nur die Gitterkonstante  $c_0$  verfeinert werden. Die Schichtdicke  $c'$  entspricht 1/6 des Wertes der Gitterkonstanten  $c_0$  (Tab.23).

Verbindung	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	-.-	-.-	6.5610	1.0935

Tab. 23: Gitterparameter von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  bei 100% r.F.

Im Feuchtebereich von 92...86% liegt eine Hydratstufe mit der Schichtdicke von 1.284 nm vor. Ab 76% r.F. steigt die Zwischenschichtdicke auf einen Wert von 1.5830 nm an und verbleibt konstant auf diesem Wert, auch bei Trocknung über  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  55% r.F. Durch Trocknung über einer gesättigten  $\text{CaCl}_2$  - Lösung (35% r.F.) resultiert eine Schichtdicke von 1.2787 nm. Bei einer relativen Feuchte von 35% wurde die Zusammensetzung der Verbindung  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  durch chemische Analyse (Tab.24) ermittelt.

Verbindung	CaO [Gew.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew.-%]	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]	Gesamt. [Gew.-%]
theoretisch.	26.4	12.9	24.1	36.5	99.9
gemessen	26.1	12.8	24.0	36.5	99.4

Tab. 24: Chemische Analyse von C<sub>3</sub>A·Ca(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O

Die Gitterkonstanten  $a_0$  und  $c_0$  der Pseudostruktur konnten unter einer relativen Feuchte von 35% r.F. verfeinert werden. C<sub>3</sub>A·Ca(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O kristallisiert trigonal mit der Abfolge von 6 Schichten [(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup> senkrecht zu [001]. Die Gitterparameter sind in Tabelle 25 dargestellt.

Verbindung	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
C <sub>3</sub> A·Ca(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·16H <sub>2</sub> O	0.5776	0.5776	7.6723	1.2787

Tab. 25: Gitterparameter von C<sub>3</sub>A·Ca(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O bei 35% r.F.

Das Entwässerungsverhalten von Calciumaluminiummethansulfonathydrat gliedert sich grob in die Entwässerung der Zwischen- und Hauptschicht, welche durch TG/DTG (Abb. 78) und DSC (Abb.79) separat quantitativ bzw. qualitativ bezüglich der freigesetzten Wärmemenge untersucht wurde. Die Dehydratation der Zwischenschicht [(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup> setzt bei 31°C mit einem Gewichtsverlust von 12.9% ein (Tab.26). Dieser entspricht 2 überlappenden Entwässerungsvorgängen. Es werden 4 mol H<sub>2</sub>O und bei einer Onsettemperatur von 45°C weitere 1.5 mol H<sub>2</sub>O abgespalten. Die Schichtdicke  $c'$  des 6-Hydrates liegt bei 1.0159 nm und die Schichtdicke des 4.5 Hydrates sinkt auf 0.9243 nm ab. Bei einer Onsettemperatur von ca. 73°C setzt die Abgabe von weiteren 1.5 mol Wasser ein. Die Schichtdicke sinkt auf einen Wert von 0.8855 nm ab. Die Zusammensetzung der Zwischenschicht lautet [(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup>. Weitere endotherme Dehydratationsvorgänge im Temperaturbereich von 92...156 °C und 158...256 °C führen zur Wasserfreisetzung von jeweils 1.5 mol H<sub>2</sub>O. Die Hydratstufen [Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup>[(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·1.5H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup> und [Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup>[(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·0H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup> können aufgrund des amorphen Zustands der Struktur nicht mehr röntgenographisch identifiziert werden. Die sechs Wassermoleküle der Hauptschicht [Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup> werden in mehreren Schritten abgegeben. Zwei Entwässerungsstufen, welche einem Gewichtsverlust von 6.7% (268°C) und 5.6% (419°C) entsprechen, konnten mittels TG identifiziert werden. Sie stellen den Wasserverlust von 3 bzw. 2 mol Wasser der Hauptschicht dar. Erhöhte Temperaturen führen zur Zersetzung des Methansulfonations. Die Probensubstanz färbt sich bei Zersetzung der CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-

Gruppe gelb.

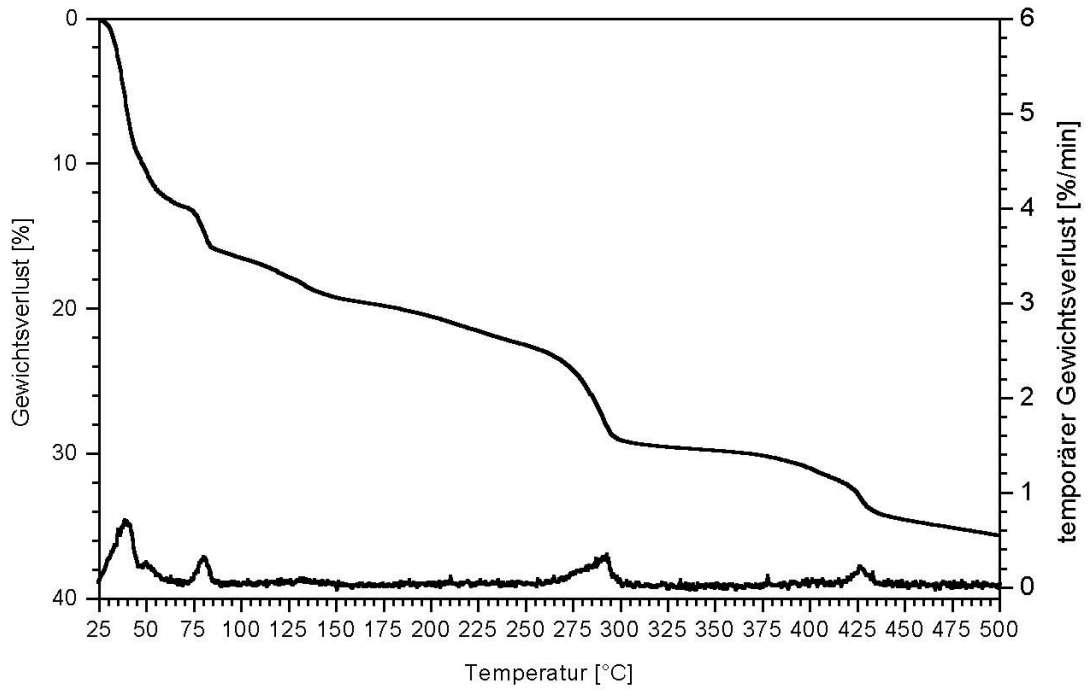


Abb.78: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

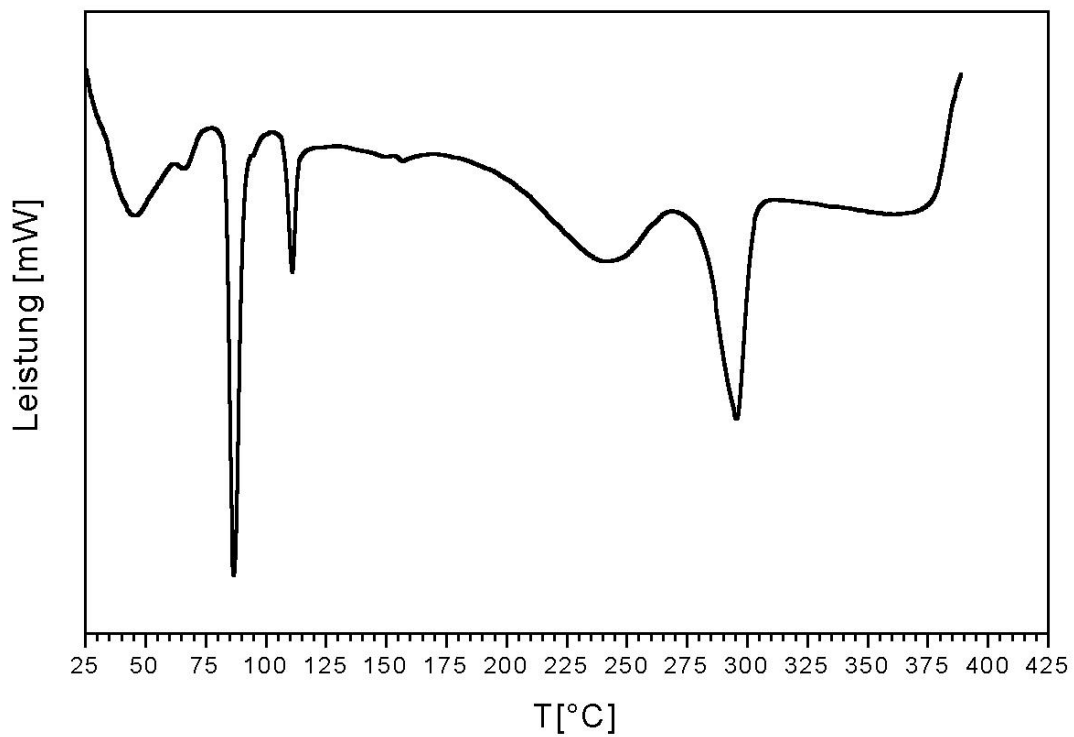
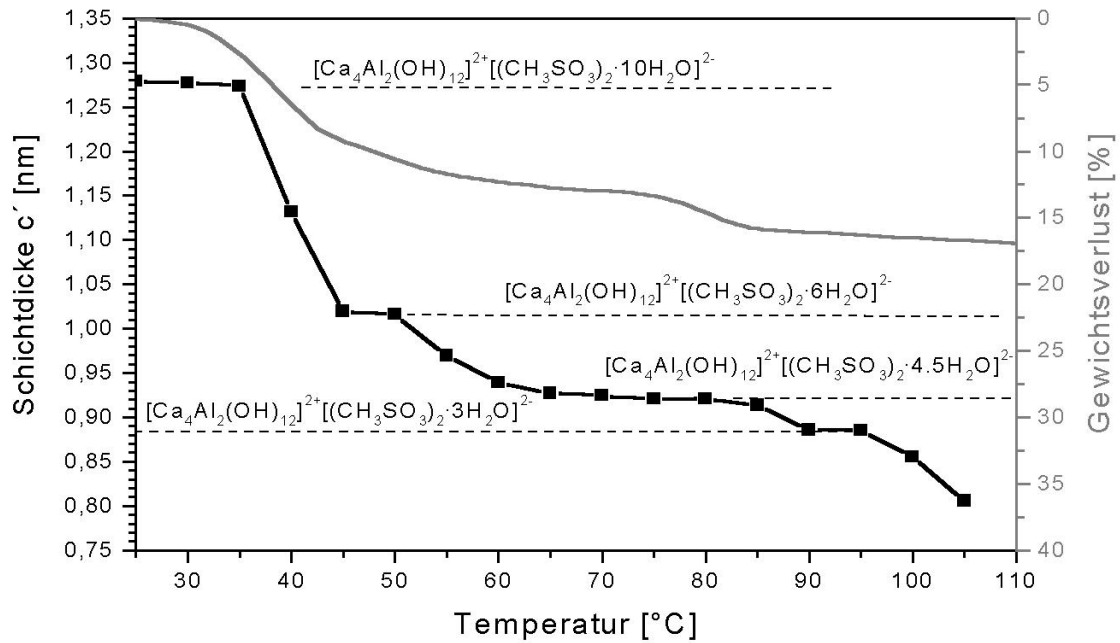


Abb.79: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

Abb.80: Vergleich TG  $\Leftrightarrow$  Variation der Schichtdicke  $c'$  als Funktion der Temperatur

T [°C]	Gewichtsverlust Luft [%]	$[(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	Schichtdicke $c'$ [nm]	H <sub>2</sub> O [mol]
<b>Zwischenschichtentwässerung</b>				
25	0	10	1.2787	16
31	12.9	6	1.0159	12
45		4.5	0.9243	10.5
72	16.1	3	0.8855	9
108	19.4	1.5	-.-	7.5
176	22.8	0	-.-	6
<b>Hauptschichtentwässerung</b>				
270	6.9	-.-	-.-	3
415	5.8	-.-	-.-	0.5

Tab. 26: Dehydratationsprozeß:  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  bei 35% r.F

### 4.3.3. Calciumaluminiummethansulfonathydrat

Nach viermonatiger Reaktionszeit wurden die Proben sofort unter Schutzgas N<sub>2</sub> abfiltriert und mittels röntgenographischer Methoden bei einer relativen Feuchte von 100 % und nach Trocknung bei 35 % untersucht. Carbonatisierung der Bodenkörper bzw. die Kristallisierung von Halb- oder Monocarbonat erfolgte entsprechend IR - spektroskopischer (Abb.81) und röntgenographischer Untersuchungen nicht. Unter den gewählten Syntheseparametern kristallisiert C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O bei 100 und 35% r.H. im trigonalem Kristallsystem. Die Indizierung der stark texturbefaheten Reflexe erfolgt auf der Basis einer R - Zelle mit hexagonaler Aufstellung. Die bei einer relativen Feuchte von 100% und 35% verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 27 dargestellt.

Verbindung	r.F. [%]	a <sub>0</sub> [nm]	b <sub>0</sub> [nm]	c <sub>0</sub> [nm]	c' [nm]
C <sub>3</sub> A·Ca(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	100	0.5752	0.5752	8.1916	1.3653
C <sub>3</sub> A·Ca(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·15H <sub>2</sub> O	35	0.5772	0.5772	8.1297	1.3549

Tab. 27: Gitterparameter von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O bei 100 und 35% r.F

Nach PÖLLMANN (1984 und 1989,) WENDA (1984), AUER (1992), GÖTZ-NEUNHOEFER (1996) und ECKER (1998) liefern IR-spektroskopische Aufnahmen (Abb.81) Wellenzahlen der Bandenlagen der Sulfonatgruppe und der Ethylgruppe neben den bereits bekannten strukturellen Daten zu lamellaren Calciumaluminathydraten . (Tab.28)

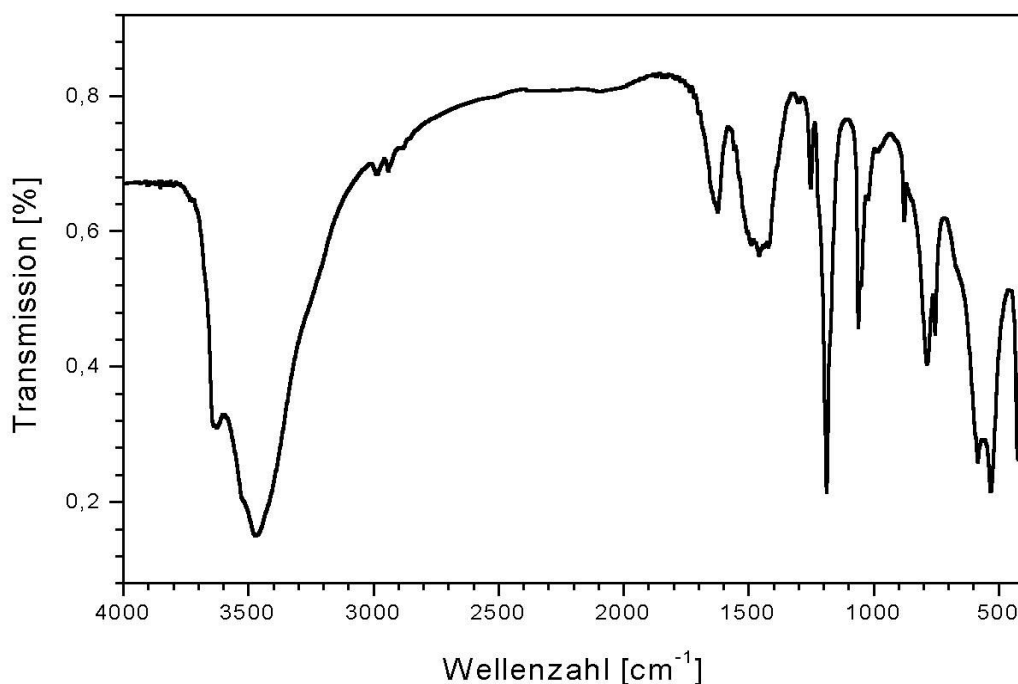


Abb.81: IR-Aufnahme von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·15H<sub>2</sub>O

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
3626	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3525	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
3466	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
2984	$\nu\text{CH}_3\text{-asym}$
2937	$\nu\text{CH}_2\text{-asym}$
2879	$\nu\text{CH}_2\text{-sym}$
1625	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
1487	$\nu\text{CH}_3\text{-asym}$
1457	$\nu\text{CH}_2\text{-asym}$
1301	$\nu\text{CH-asym}$
1249	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1188	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1058	$\nu\text{SO}_2\text{-sym}$
1047	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1022	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
785	Metall-OH Schwingungen
581	Al-O Schwingungen
530	Al-O Schwingungen
422	Ca-O Schwingungen

Tab. 28: IR-aktive Schwingungen von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 

Anhand der chemischen Analyse (Tab.29) wird die Zusammensetzung zu  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  bestimmt.

$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$	CaO [Gew.-%]	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [Gew.-%]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3$ [Gew.-%]	$\text{H}_2\text{O}$ [Gew.-%]	Gesamt [Gew.-%]
theoretisch	24.8	15.2	27.3	33.8	101.1
gemessen	26.0	12.8	27.3	33.8	99.9

Tab. 29: Chemische Zusammensetzung von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  bei 35% r.F.

Der thermische Stabilitätsbereich des lamellaren Salzes wurde mittels TG/DTG, DTA (Abb. 82 und 83) und durch Heizröntgenuntersuchungen (Abb.84) überprüft. Die Zwischenschicht

der Kristallstruktur von  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  entwässert über 5 Schritte im Temperaturbereich von 25 ... 250°C (Tab.30). Bereits bei Erreichen des Temperaturpunktes von 40°C setzt die Entwässerung von 2.5 mol  $H_2O$  ein. Die Schichtdicke  $c'$  wird auf einen Wert von 1.239 nm verringert (Abb.84). Weitere 2 mol Wasser werden bei 67°C ausgeheizt. Der Wasserverlust entspricht einer weiteren Verringerung der Schichtdicke  $c'$  um mindestens 0.2 nm. Ein exakterer Wert konnte nicht ermittelt werden, da die Substanz nach einem Wasserverlust von 4 mol in einen röntgenamorphen Zustand überführt wird. Eine dritte Entwässerungsstufe von 2 mol wird bei 90 °C registriert. 1 mol  $H_2O$  wird bei einer Temperatur von 126 °C thermisch entfernt. Ab einer Onsettemperatur von 242°C wird die Zwischenschicht durch Ausheizen von 1.5 Mol  $H_2O$  vollständig entwässert. Dieser Temperaturverlust wird durch die Hauptschichtentwässerung bei einer Temperatur von 265°C überlagert. Bei dieser Onsettemperatur werden 2 mol des Hauptschichtwassers ausgeheizt.

Entsprechende Ergebnisse liefert die thermische Untersuchung mittels DTA. Sämtliche Entwässerungsreaktionen sind endotherme Reaktionen. Dagegen stellt die Zerstörung des Ethansulfonations einen exothermen Prozeß dar. Durch die Überlappung der Hauptschichtentwässerung kann diese nur unvollständig quantitativ ermittelt werden.

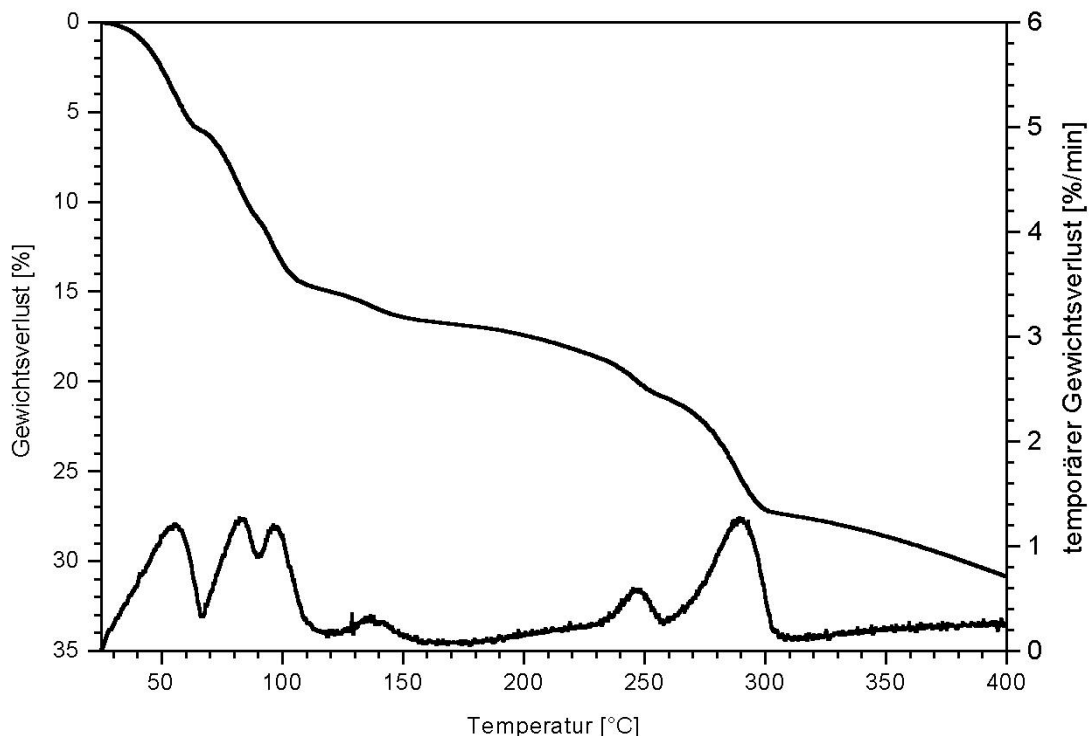
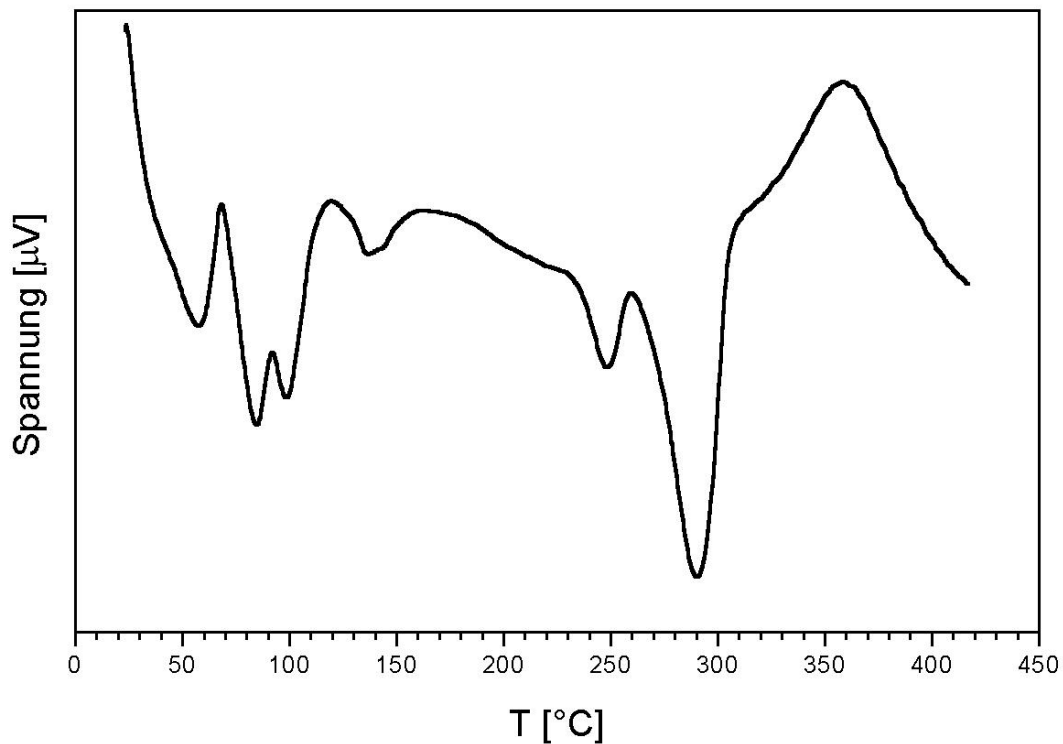


Abb.82: TG/DTG von  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$

T [°C]	Gewichtsverlust [Gew.-%]	$[(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$	Schichtdicke c' [nm]	H <sub>2</sub> O [mol]
<b>Zwischenschichtentwässerung</b>				
25	0	9	1.3549	15
40	6.0	6.5	1.2134	12.5
67	10.8	4.5	-.-	10.5
90	14.8	2.5	-.-	8.5
126	16.6	1.5	-.-	7.5
242	20.9	0	-.-	6
<b>Hauptschichtentwässerung</b>				
265	6.5	-.-	-.-	2

Tab. 30: Dehydratationsprozeß:  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  bei 35% r.F.Abb.83: DTA von  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$

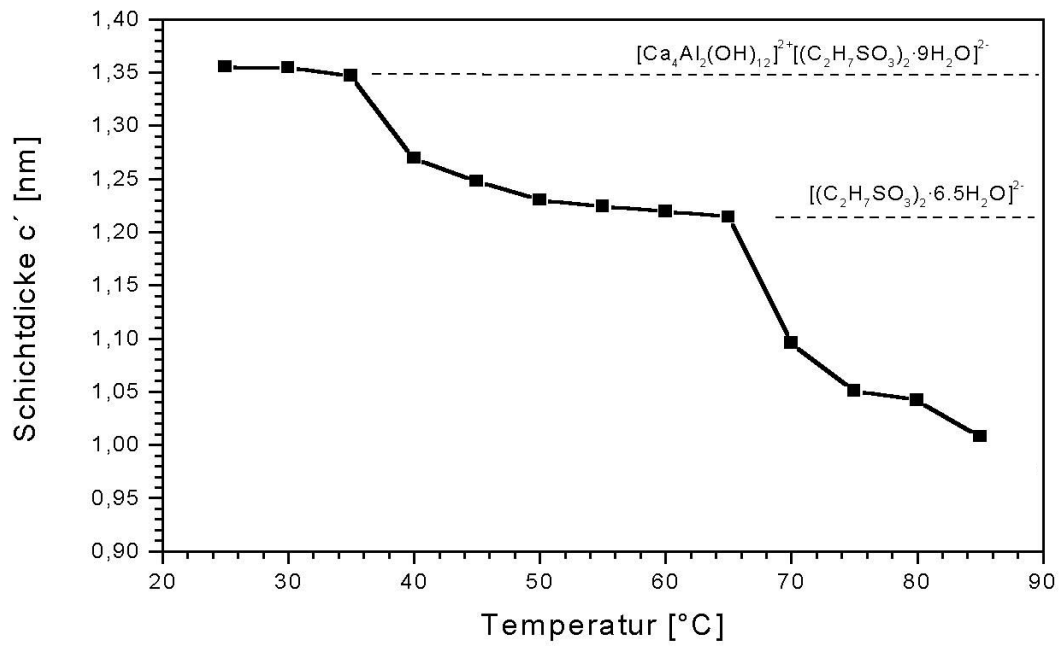


Abb.84: Schichtdickenänderung  $c'$  von  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  bei 35% r.F.

#### 4.3.4. Calciumaluminium-1-propansulfonathydrat

Aus der mit CO<sub>2</sub>-freiem Wasser versetzten Reaktionsmischung von 1 mol CA, 2 mol CaO und 1 mol Ca(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kristallisieren nach einer Reaktionszeit von 3 Monaten hexagonale, randlich gerundete Kristalle (Abb.85) mit einer durchschnittlichen Größe unter 5 µm Durchmesser. Die Zusammensetzung der Verbindung bei einer relativen Feuchte von 35% wurde durch chemische - und thermische Analyse zu C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O bestimmt (Tab.31 und Abb.86).

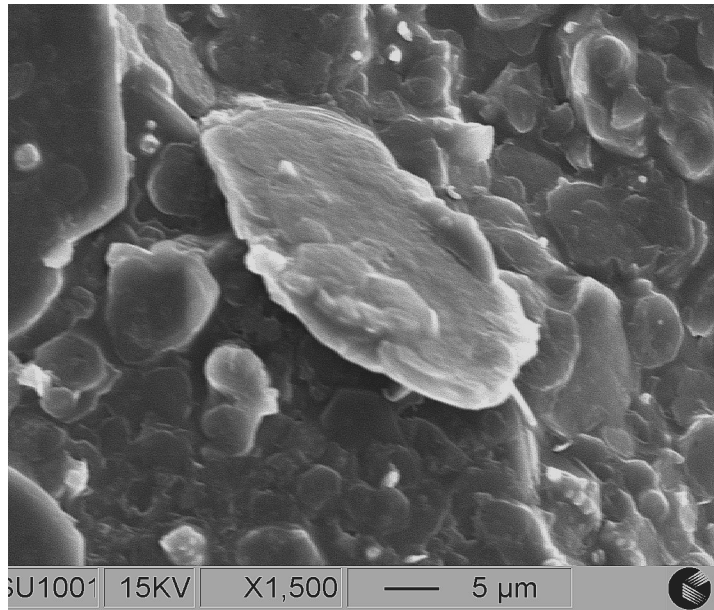


Abb.85: REM-Aufnahme von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O

Verbindung	CaO [Gew.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew.-%]	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]	Gesamt [Gew.-%]
theoretisch	25.7	12.6	30.5	31.2	100.0
gemessen	25.5	12.4	30.3	31.0	99.2

Tab. 31: Chemische Analyse von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O bei 35% r.F.

Calciumaluminium-1-propansulfonathydrat kristallisiert unter den vorherrschenden Versuchsbedingungen nach einer Reaktionszeit von 3 Monaten im trigonalen Kristallsystem mit einer Sechschichtstruktur und den möglichen Raumgruppen R3m,  $\bar{R}3m$  R3 oder  $\bar{R}3$ . Bei einer relativen Feuchte von 100% wird eine Schichtdicke c' von 1,5245 nm registriert. Schrittweise Verminderung der relativen Feuchte führt zu den in Tabelle 32 dargestellten Ergebnissen.

Verbindung	r.F. [%]	$a_0$ [nm]	$c_{o(1)}$ [nm]	$c_{(1)'}$ [nm]	$c_{o(2)}$ [nm]	$c_{(2)'}$ [nm]
$C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$	100	.-	9.1470	1.5245	.-	.-
	94	.-	9.1458	1.5243	.-	.-
	86	.-	9.1512	1.5252	8.2998	1.3833
	75	.-	9.1482	1.5247	8.2074	1.3679
	55	.-	9.1446	1.5241	8.2866	1.3811
$C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$	35	0.5764	.-	.-	8.1972	1.3662

Tab. 32: Gitterkonstanten und variable Schichtdicken  $c'$  unter Einfluß verschiedener relativer Feuchten

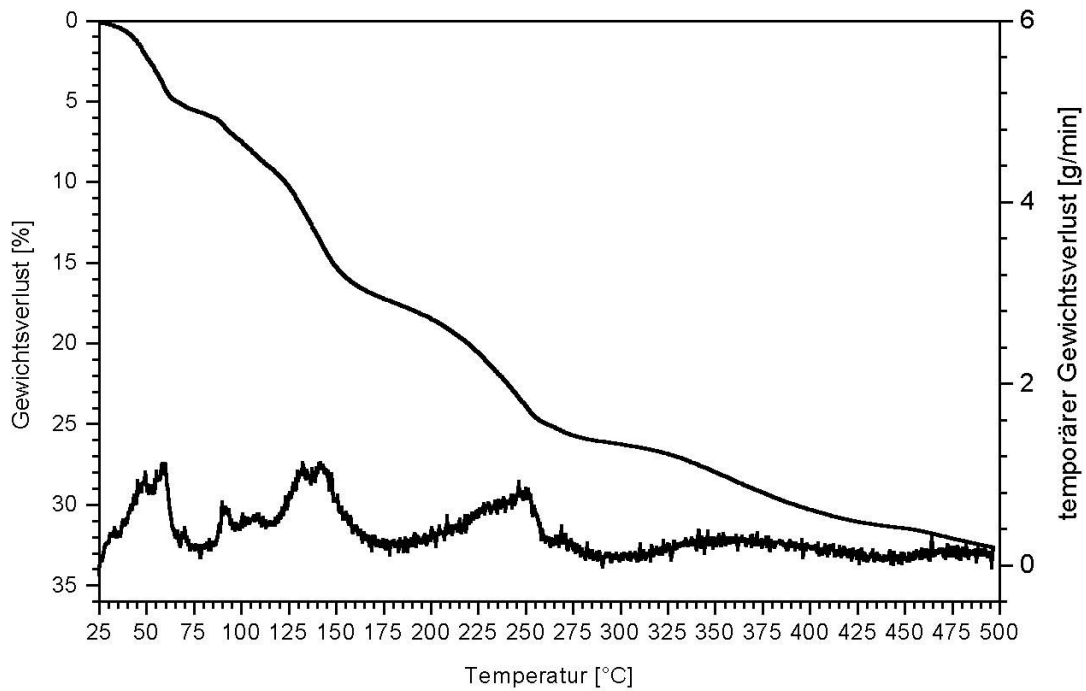
Die thermische Stabilität von  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  wurde mittels TG/DTG (Abb.86) und DSC (Abb.87) untersucht. Der Dehydrationsprozeß der Zwischenschicht  $[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 10H_2O]^{2-}$  verläuft über insgesamt 4 Schritte (Tab.33). Bei 40°C wird der Wassergehalt der Zwischenschicht um 2 mol  $H_2O$  erniedrigt. Die Schichtdicke  $c'$  von 1.512 nm verringert sich rapide. Weitere Wasserverluste der Zwischenschicht wurden bei Onsettemperaturen von 89°C und 126°C registriert. Durch vollständige Dehydratation ab ca. 190°C wird die kristalline Verbindung  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} [(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 0H_2O]^{2-}$  in einen amorphen Zustand überführt. Mittels röntgenographischer Schichtdickenmessungen konnte  $c'$  nur von der Hydratstufe  $[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 9H_2O]^{2-}$  im Temperaturbereich zwischen 50°C ... 70°C mit einer Dimension von 1.440 nm bestimmt werden.

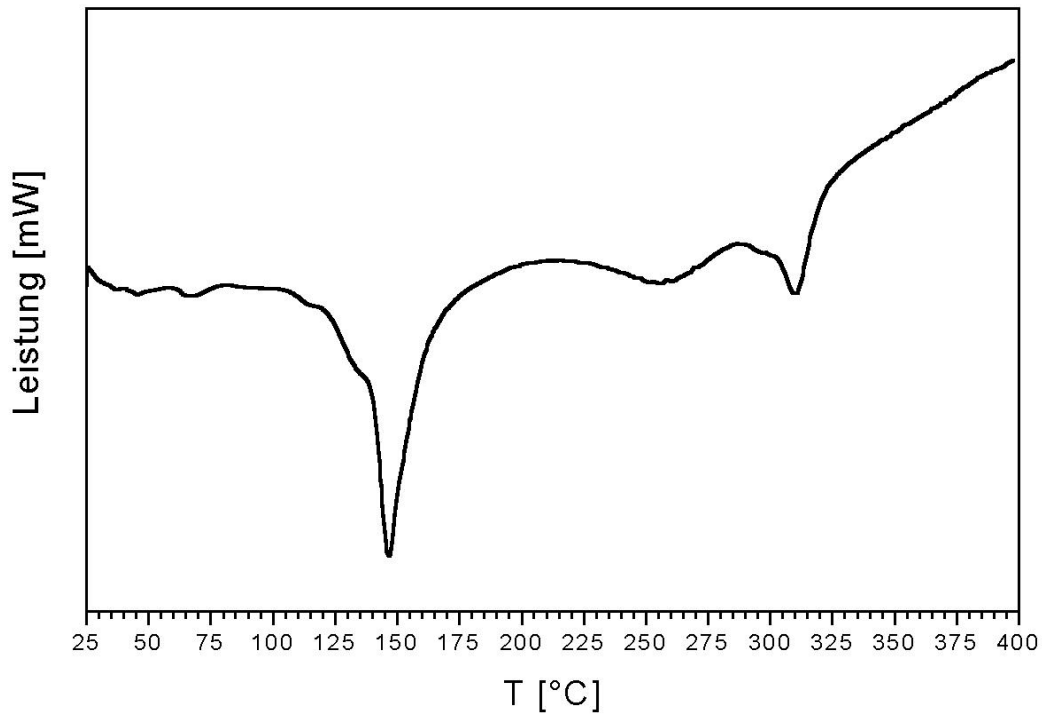
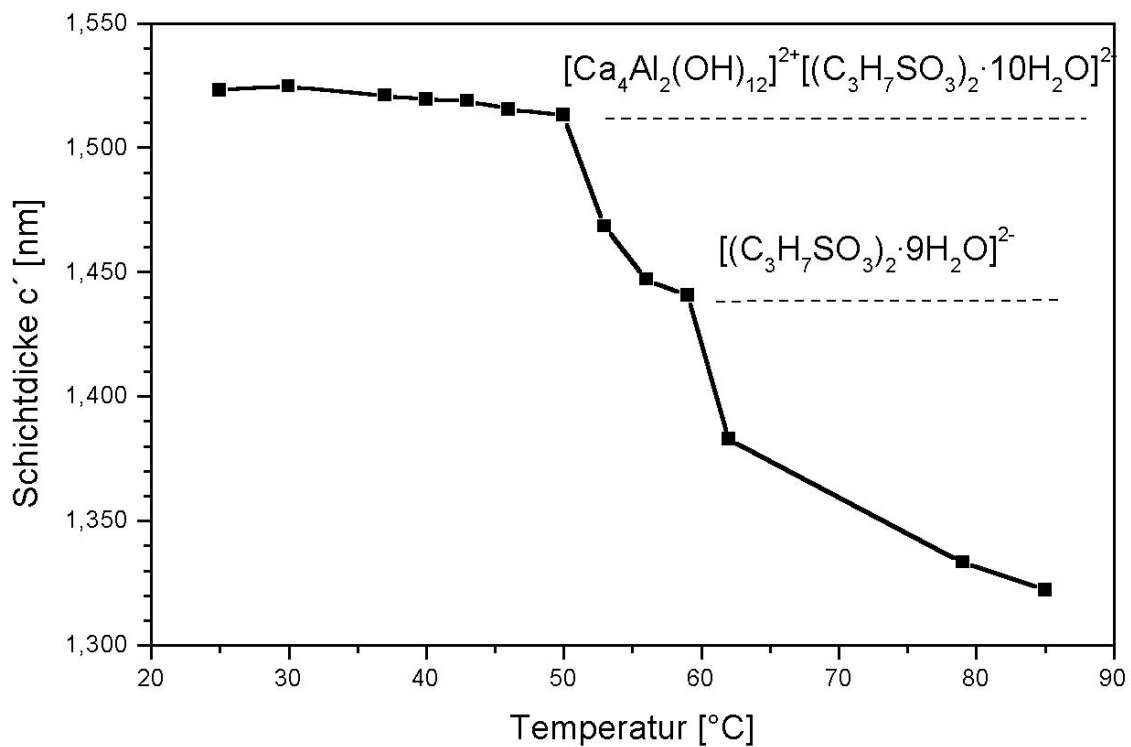
Die Entwässerung der Hauptschicht setzt bei ca. 250°C ein. Eine exakte Dehydratationstemperatur konnte nicht einwandfrei bestimmt werden, da diese von der Abgabe restlicher Wassermoleküle überlagert wird. Weitere Gewichtsverluste bei 323°C und 426°C stellen die Zerstörung der organischen Komponente dar. Sie werden mittels DTA und DSC als exotherme Reaktionen identifiziert.

T [°C]	Gewichtsverlust [Gew.-%]	$[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$	$H_2O$ [mol]
Onset			
Zwischenschichtentwässerung			
25	0	$[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 10H_2O]^{2-}$	16
40	5.5 Peakaufspaltung der DTG	$[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 9H_2O]^{2-}$ $[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 8H_2O]^{2-}$	14
89	8.9	$[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 6H_2O]^{2-}$	12
124	17.8	$[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 2H_2O]^{2-}$	8

Tab. 33: Dehydrationsprozeß von  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} [(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 10H_2O]^{2-}$  bei 35% r.F.

T [°C]	Gewichtsverlust [Gew.-%]	$[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$	H <sub>2</sub> O [mol]
Onset			
204	26.7	$[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 0H_2O]^{2-}$	6
Hauptschichtentwässerung			
323	Pyrolyse von $C_3H_7SO_3^-$		
426			

Tab. 33: Dehydratationsprozeß von  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 10H_2O]^{2-}$  bei 35% r.F.Abb.86: TG/DTG von  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$

Abb.87: DSC von  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$ Abb.88: Heizröntgenuntersuchungen von  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$

#### 4.3.5. Calciumaluminium-1-butansulfonathydrat

Die Fixierung des 1-Butansulfonations  $C_4H_9SO_3^-$  in der Zwischenschicht wurde an der Reinformphase  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  untersucht. Basierend auf röntgenographischen Untersuchungen der Schichtstruktur bei einer relativen Feuchte von 100% führten zur Verfeinerung der Gitterkonstante  $c_0$  und zur Schichtdicke mit einem Wert von 1.5801 nm. Durch Absenken der relativen Luftfeuchte fällt die Schichtdicke  $c'$  durch Wasserabgabe aus der Zwischenschicht linear ab (Abb.89).

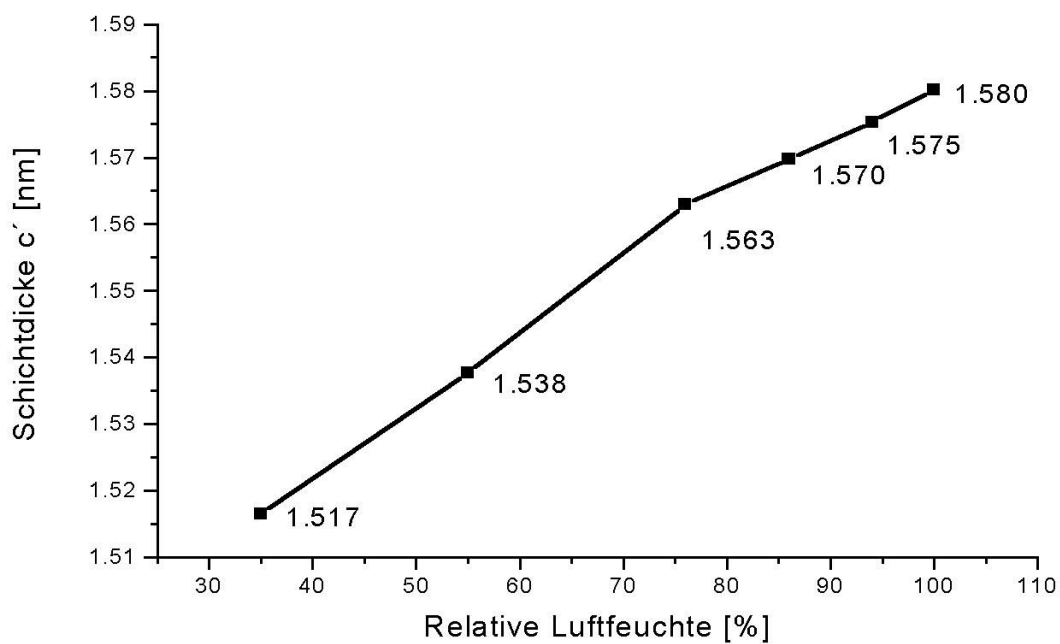


Abb.89: Schichtdicke  $c'$  von  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  als Funktion der relativen Luftfeuchte

Bei sämtlichen relativen Feuchten kristallisiert  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  im trigonalen Kristallsystem mit einer Sechsschichtstruktur. Die Gitterkonstanten  $a_0$  können bei sämtlich eingestellten relativen Feuchten nicht verfeinert werden. Als Gründe sind die fehlenden Reflexe (hkl) und die starke Textur der (00l) Reflexe, welche auf dem blättrigen sechseckigen Habitus (Abb.90) beruhen, aufzuführen.

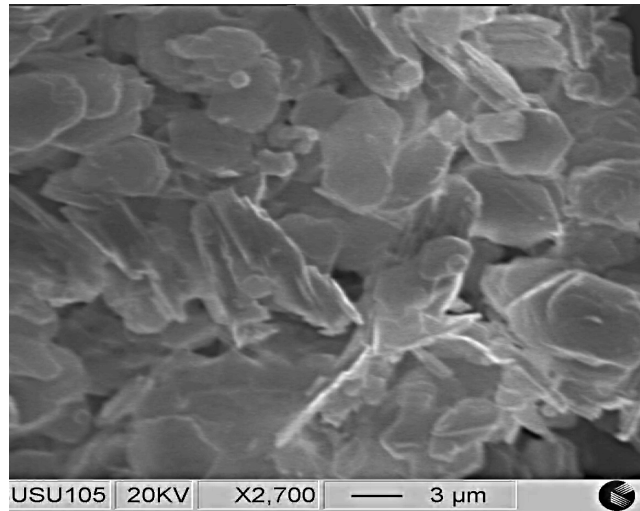


Abb.90: REM-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$

Bei 35% r.F. wurde die chemische Zusammensetzung  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  von Calciumaluminium-1-butansulfonathydrat ermittelt (Tab.34).

Verbindung	CaO [Gew.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew.-%]	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]	Gesamt. [Gew.-%]
theoretisch	23.8	11.7	31.4	33.0	99.9
gemessen	22.9	12.2	30.2	33.0	98.3

Tab. 34: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  bei 35% r.F.

Die metrischen Parameter von  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% r.F. und 35% r.F. sind in Tabelle 35 und 36 dargestellt. Die lamellare Verbindung kristallisiert trigonal in einer 6-Schichtstruktur.

Verbindung	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
$C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$	.-	.-	9.4806	1.5801

Tab. 35: Gitterparameter von  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% r.F.

Verbindung	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
$C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$	0.5760	0.5760	9.0989	1.5165

Tab. 36: Gitterparameter von  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  bei 35% r.F.

Die thermische Stabilität der Substanz wurde mittels Thermogravimetrie (Abb.91) und DSC (Abb.92) untersucht. Im Temperaturbereich von 25°C...250°C wird das Zwischenschichtwasser von insgesamt 10 mol ausgeheizt (Tab.37). Bereits bei geringfügiger Temperaturerhöhung auf ca. 30°C setzt die Freisetzung von 3 mol H<sub>2</sub>O ein. Die gemessene Schichtdicke, der unter

diesen Bedingungen stabilen Hydratstufe  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ , liegt bei einem Wert von 1.4355 nm. Im Temperaturbereich von 50°C... 80°C wurden bei einer Schichtdickenverringerng auf 1.3420 nm 1.5 mol des Zwischenschichtwassers ausgeheizt. Die chemische Zusammensetzung lautet  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 11.5H_2O$ . Die restlichen 5.5 mol Wasser wurden entsprechend der TG/DTG kontinuierlich unterhalb 250°C ausgeheizt. Die vollständige Entwässerung der Zwischenschicht wurde erst ab Temperaturen von ca. 250°C erreicht. Ab 275°C setzte die Entwässerung der Hauptschicht ein, welche durch Pyrolyse des Butansulfonations bei ca. 300°C überprägt wurde. Untersuchungen mittels DSC (Abb.92) lieferten 30°C und 82°C als Onsettemperaturen für die ersten beiden Dehydratationsreaktionen. DSC - Messungen zeigten jedoch, daß diese Entwässerungsprozesse eine Überlappung mehrerer Entwässerungsreaktionen darstellen. Der Prozeß der Hauptschichtentwässerung konnte durch Dehydratationsprozesse bei 310°C und 427°C nur unvollständig bestimmt werden. Weitere Gewichtsverluste wurden durch exotherme Reaktionsprozesse der Verbrennung des Butansulfonations überlagert. Nach Untersuchungen mittels DSC setzte die Pyrolyse des Butansulfonations bereits bei Temperaturen von ca. 225...230°C ein, so daß die Dehydratationsreaktionen der Hauptschicht nicht ermittelt werden konnten.

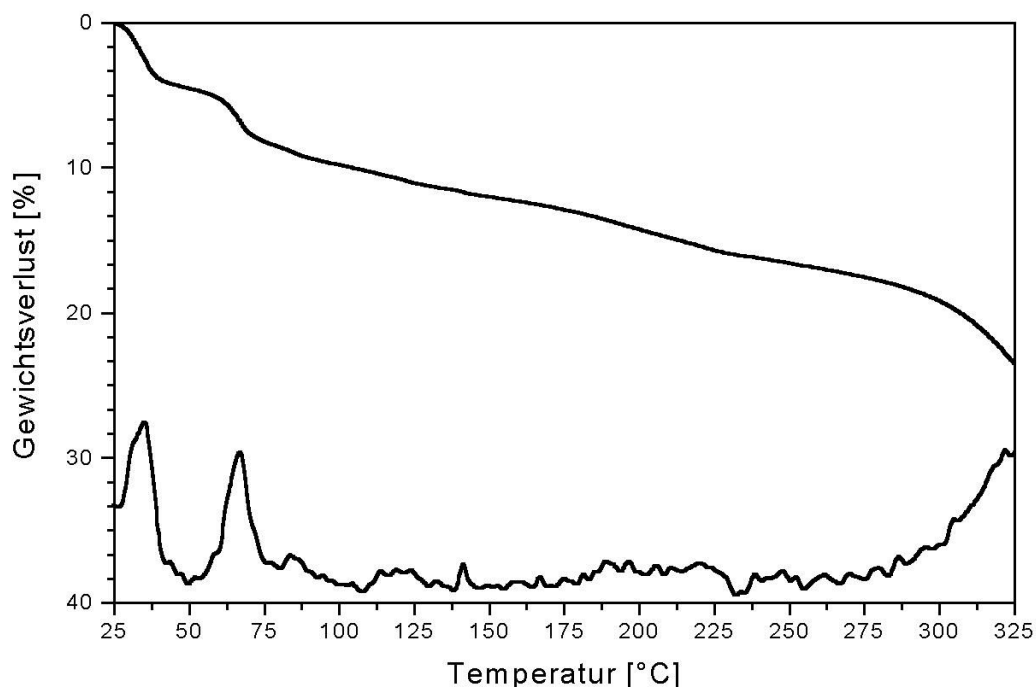
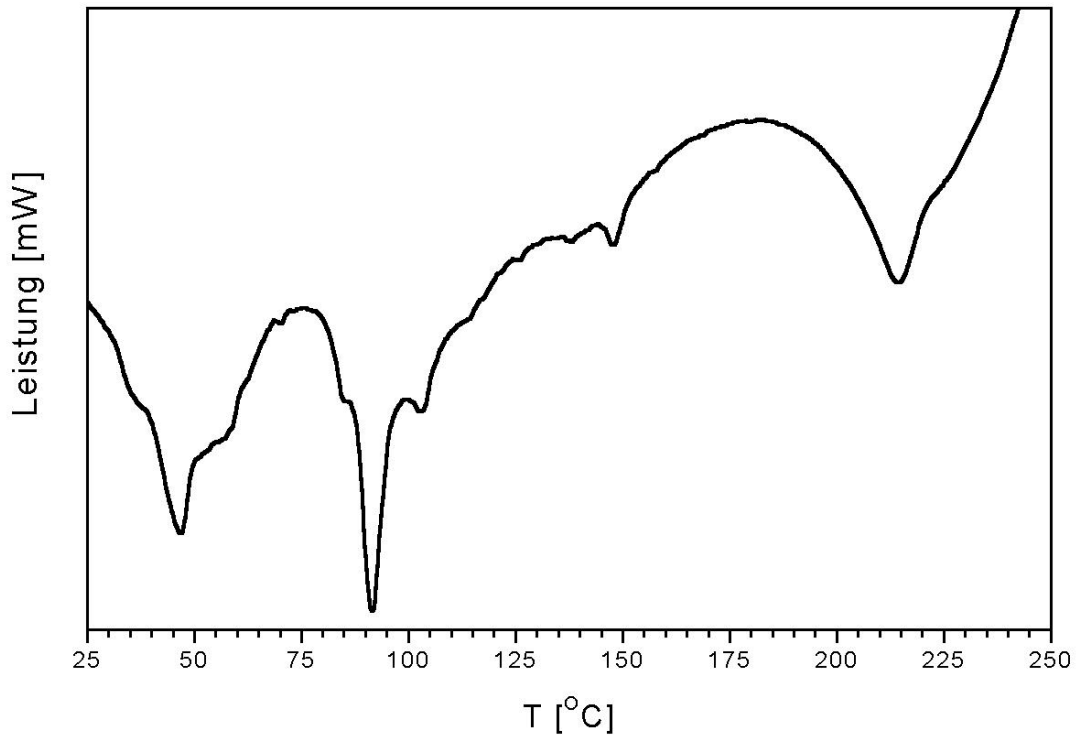
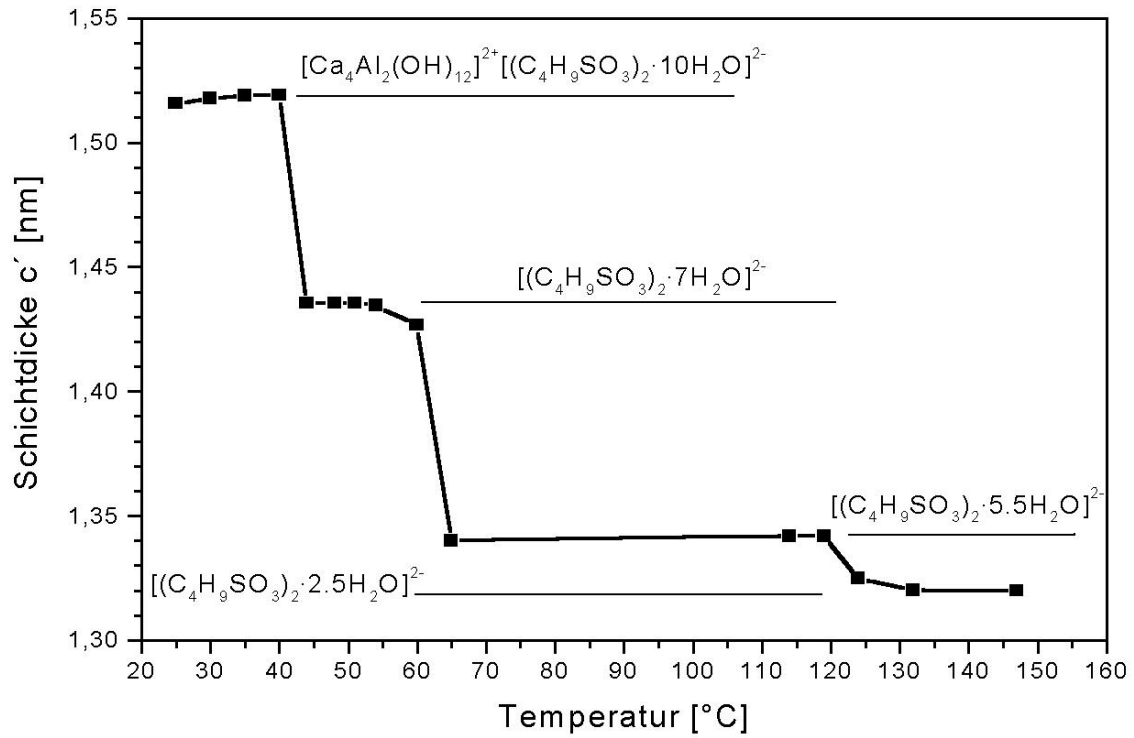


Abb.91: TG/DTG von  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}[(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 10H_2O]^{2-}$  (Schutzgas  $N_2$ )

Abb.92: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 

T [°C]	Gewichtsverlust [%]	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	Schichtdicke c' [nm]	H <sub>2</sub> O [mol]
Onsett				
Zwischenschichtentwässerung				
< 25	0	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1.5165	16
30	3.3	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1.4355	13
55	10.1	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1.3420	11.5
114	15.4	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	1.3206	8.5
250	22.3	$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot 0\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	-.-	6
Hauptschichtentwässerung				
275	-.-	-.-	-.-	-.-

Tab. 37: Dehydrationsprozeß:  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  bei 35% r.F. Schutzgas: N<sub>2</sub>

Abb.93: Röntgenheizuntersuchungen an  $\text{C}_3\text{A}\text{-Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  bei 35% r.F

#### 4.3.6. Calciumaluminiumtoluolsulfonathydrat

Zur Synthese der lamellaren Verbindung  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  wurde die Reaktionsmischung CA, 2CaO und  $Ca(C_7H_7SO_3)_2$  mit  $CO_2$ -freiem Wasser im W/F-Verhältnis von 10 angemacht. Nach einer Reaktionszeit von 4 Monaten kristallisieren im Bodenkörper hexagonale blättrige Kristalle (Abb.94) mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 10  $\mu m$ . Die Kristalle sind randlich gerundet. Hydrothermal synthetisierte Einkristalle (Abb.95) wurden bis zu einer Kantenlänge von 200 $\mu m$  synthetisiert. Die Betrachtung von Einkristallindividuen im konoskopischen Strahlengang, bei unterschiedlichen Stellungen des Objektisches (Abb. 96) zeigt, daß die Indikatrix einachsrig optisch positiv ( $n_e < n_o$ ) ist (Abb. 97).

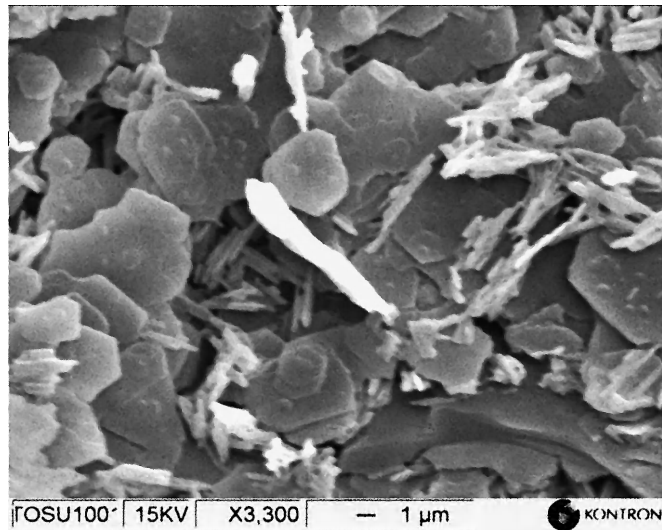


Abb.94: REM-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$

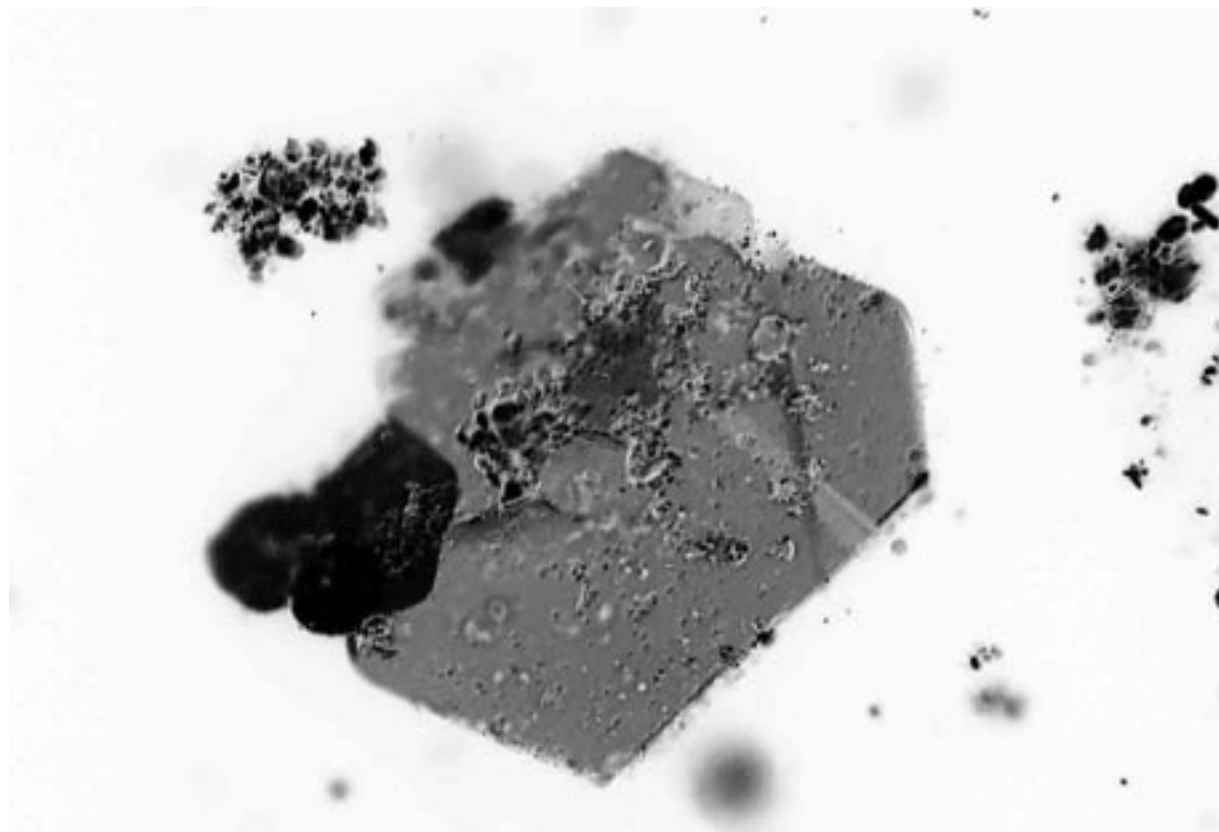


Abb.95: Polarisationsmikroskopische Aufnahme  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  Hydrothermalsynthese

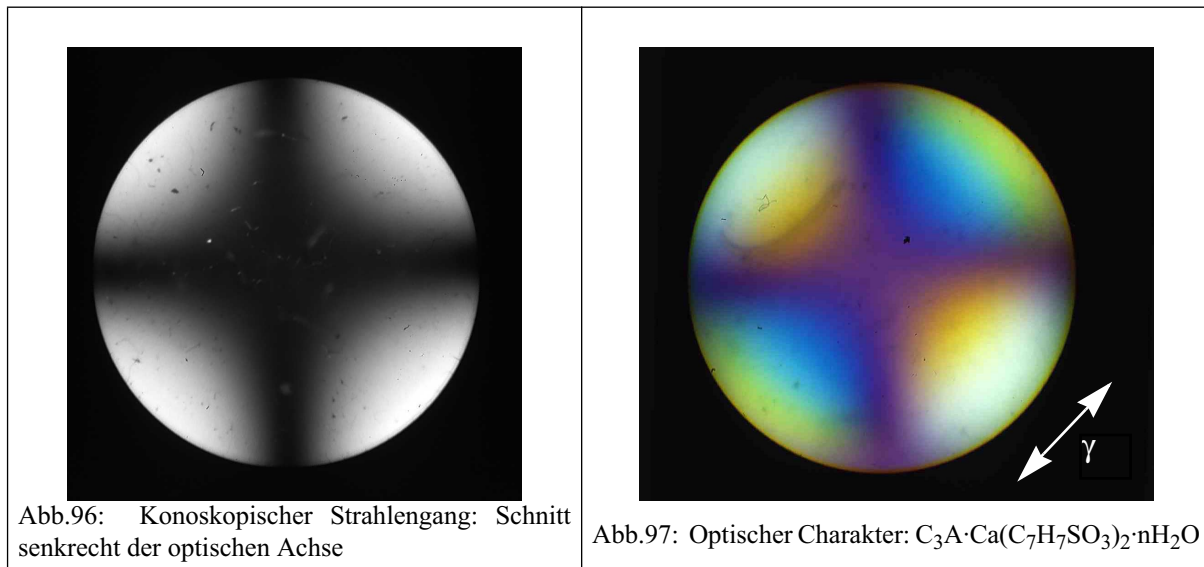


Abb.96: Konoskopischer Strahlengang: Schnitt senkrecht der optischen Achse

Abb.97: Optischer Charakter:  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ 

Die Gitterparameter der Pasten- und Hydrothermalsynthesen von Monotoluolsulfonat sind in Tabelle 38 dargestellt.

Synthese	$a_o$ [nm]	$c_o$ [nm]	$c'$ [nm]
Pastenreaktion 100% r.F.	.-.	1.7177	1.7177
Pastenreaktion 35% r.F.	0.5779	1.7202	1.7202
Hydrothermal 35% r.F.	.-.	1.5787	1.5787

Tab. 38: Gitterparameter von Monotoluolsulfonat

Die chemische Analyse (Tab. 39) der auf 35% r.F. getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung  $[Ca_4Al(OH)_{12}]^{2+}[(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 9H_2O]^{2-}$ .

Verbindung	CaO [Gew.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew.-%]	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]	Gesamt [Gew.-%]
theoretisch	22.4	11.2	37.2	29.2	100.0
gemessen	22.2	10.9	36.9	29.2	99.2

Tab. 39: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$ 

Der Gesamtwassergehalt (Tab. 40) der lamellaren Verbindung wurde mittels thermischer Analyse bestimmt (Abb.98). Unter Temperatureinfluß wird das Zwischenschichtwasser bereits bei einer Temperatur von 32°C ausgeheizt. Der Gewichtsverlust von 6.8% entspricht 3.5 mol H<sub>2</sub>O. Weitere Wasserkonzentrationen, von insgesamt 4.5% = 2.5 mol werden bei 58°C ausgeheizt. Die ursprüngliche Schichtdicke  $c' = 1.7068$  nm der Substanz bei einer relativen Feuchte von

35% und 25°C, sinkt auf 1.6223 nm ab und erreicht bei Stabilität des 3-Hydrates eine Schichtdicke von 1.4980 nm (Abb.100). Ein weiterer Gewichtsverlust setzt bei einer Onsettemperatur von 128°C ein. Der letzte Schichtdickenwert konnte bei 120°C bestimmt werden. Der erste Entwässerungsschritt des Hauptschichtdehydratation beginnt bei 234°C, und wird durch die exotherme Wärmefreisetzung der Pyrolyse des organischen Bestandteils überlappt. DSC - Messungen (Abb.99) bestätigen die endothermen Dehydratationsprozesse der thermogravimetrischen Untersuchungen.

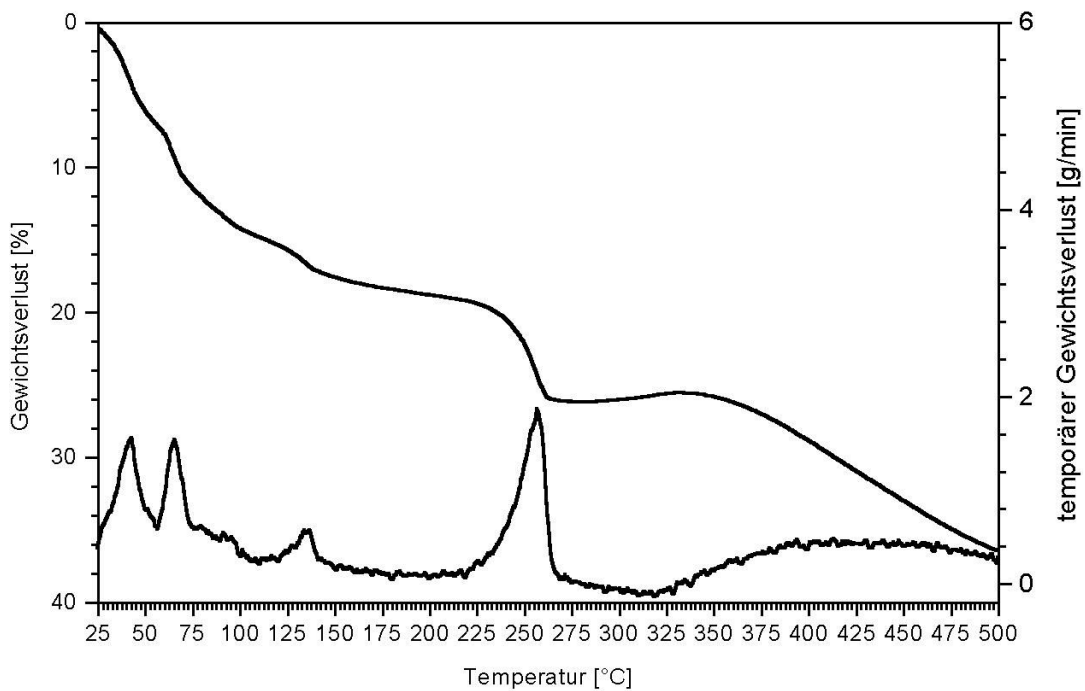
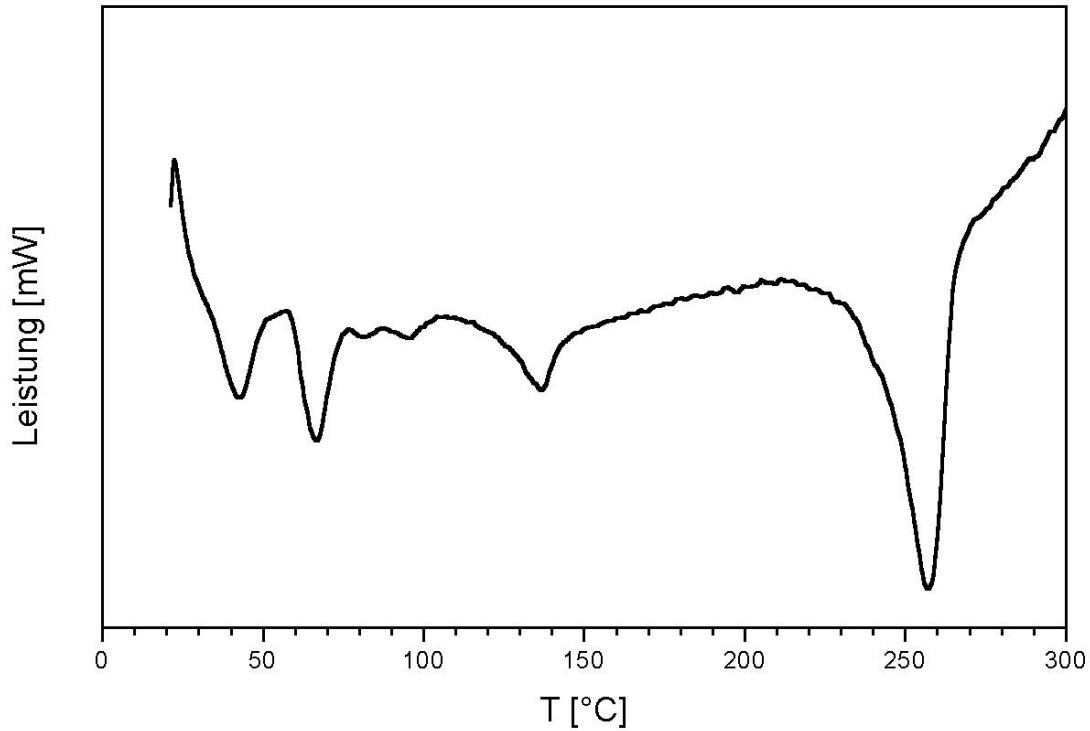
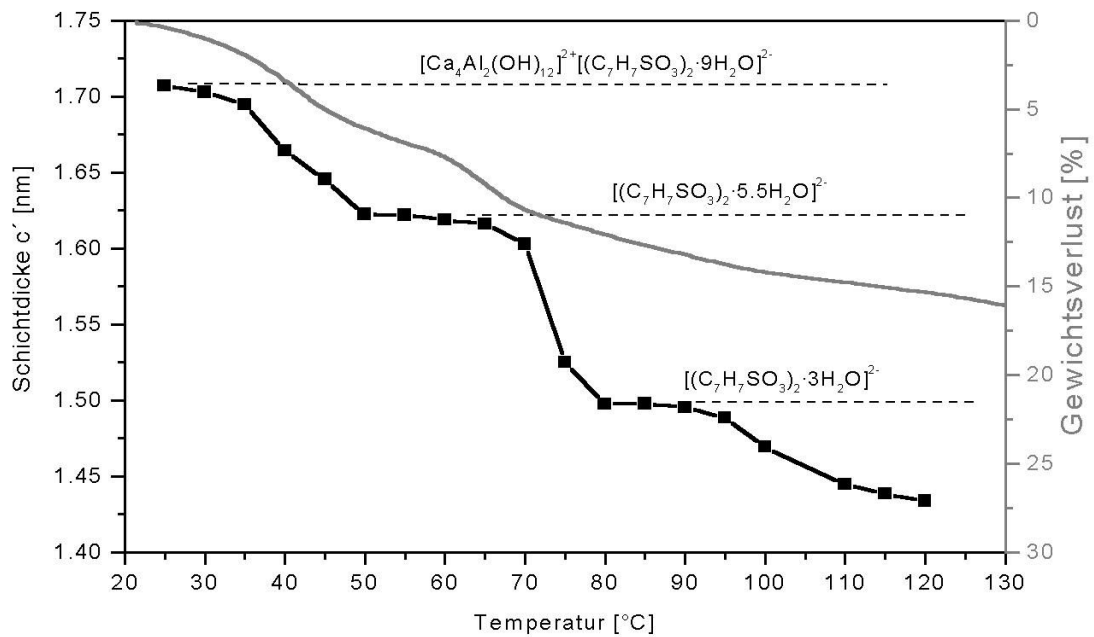


Abb.98: TG/DTG von  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$

T [°C]	Gewichtsverlust	$[(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$	Schichtdicke c' [nm]	H <sub>2</sub> O
Onset	Luft [%]			[mol]
Zwischenschichtentwässerung				
25	-.-	$[(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 9H_2O]^{2-}$	1.7202	15
32	6.8	$[(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 5.5H_2O]^{2-}$	1.6223	11.5
58	11.3	$[(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 3H_2O]^{2-}$	1.4973	9
128	17.6	$[(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0H_2O]^{2-}$	-.-	6
Hauptschichtentwässerung				

Tab. 40: Dehydratationsprozeß von  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  bei 35% r.F.

T [°C]	Gewichtsverlust	$[(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$	Schichtdicke $c'$ [nm]	H <sub>2</sub> O [mol]
Onset	Luft [%]			
234	26.2	--	--	3

Tab. 40: Dehydrationsprozeß von  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  bei 35% r.F.Abb.99: DSC von  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$ Abb.100: Vergleich: TG  $\Leftrightarrow$  Schichtdicke von  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  als Funktion der Temperatur

#### 4.3.7. Calciumaluminiumxyloisulfonathydrat

Calciumaluminiumxyloisulfonathydrat wurde über Pastenreaktion im Zeitraum von 3 Monaten synthetisiert. Es kristallisierten leistenförmige hexagonale Kristalle mit einer Kantenlänge von durchschnittlich 5...10 µm (Abb.101). Nach Trocknung von 100% auf 35% r.F. wurden die Präzipitate röntgenographisch untersucht. Die Gitterparameter sind in Tabelle 41 aufgelistet. Bei 35% r.F. wurde  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  trigonal verfeinert. Die Produkte

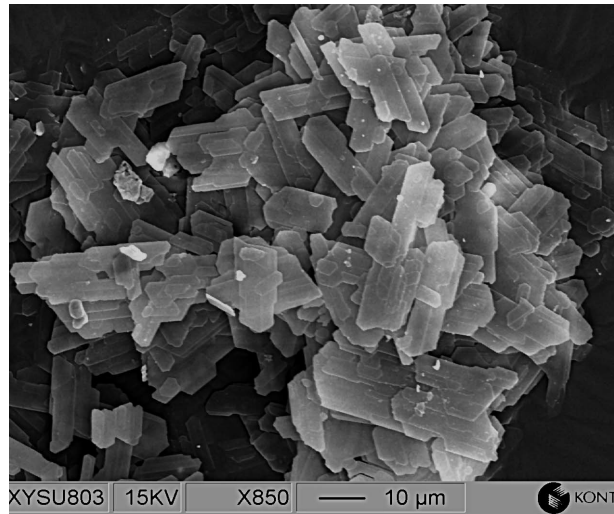


Abb.101: REM-Bild von  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  der Pasten- und Hydrothermalsynthese basieren nach den vorliegenden Untersuchungen auf einer Sechsschichtstruktur mit einem R-Gitter entsprechend der Auslöschung  $h-k+l = 3n$ .

Synthese	$a_o$ [nm]	$c_o$ [nm]	$c'$ [nm]
Paste 100% r.F.	.-.	9.7789	1.6298
Paste 94% r.F.	.-.	9.7788	1.6298
Paste 86% r.F.	.-.	9.7788	1.6298
Paste 76% r.F.	.-.	9.7788	1.6298
Paste 55% r.F.	.-.	9.7788	1.6298
Paste 35% r.F.	0.5797	9.7986	1.6331
Hydrothermal 35% r.F.	.-.	9.6981	1.6164

Tab. 41: Gitterparameter von  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Die Schichtdicke  $c'$  wird durch Verminderung der relativen Feuchte nur unwesentlich verändert. Mittels thermoanalytischer Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß in den Zwischenschichten bei variabler relativer Luftfeuchte annähernd gleiche Wassergehalte gebunden sind (Tab.42).

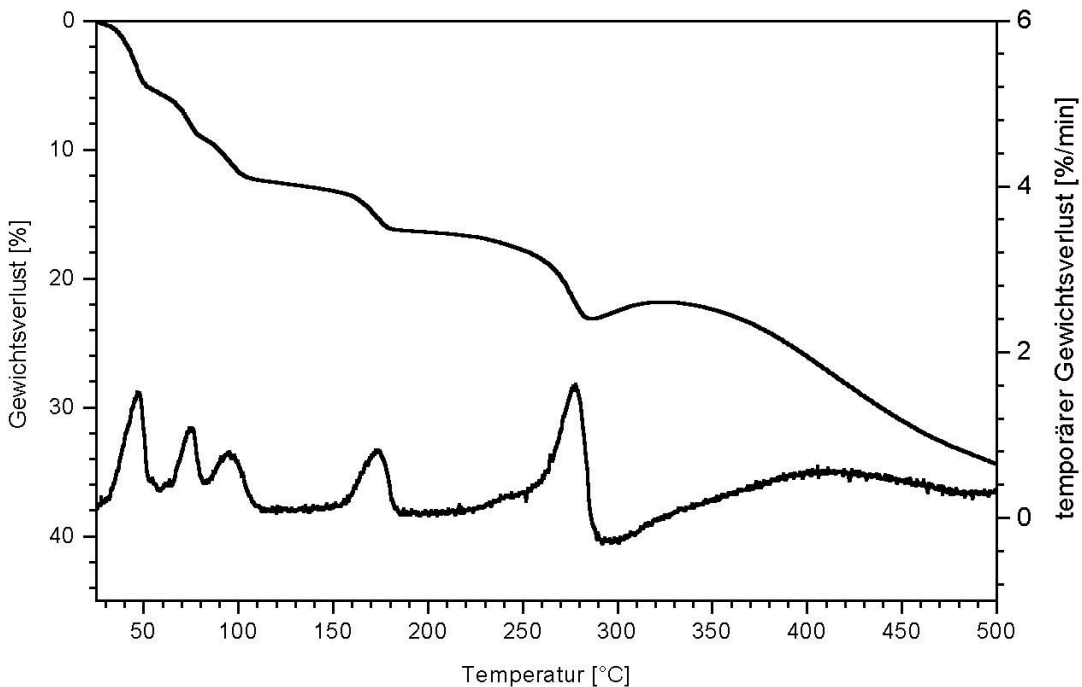
Substanz	r.F. [%]	Zwischenschichtwasser [mol]
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	94	8
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	75	8

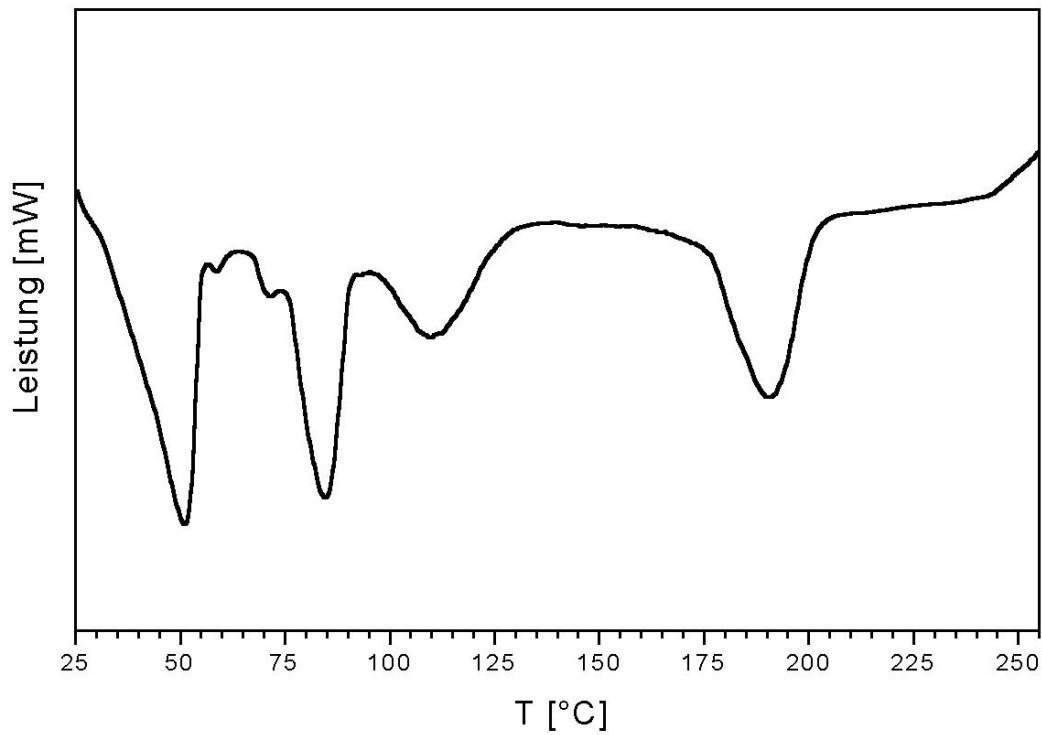
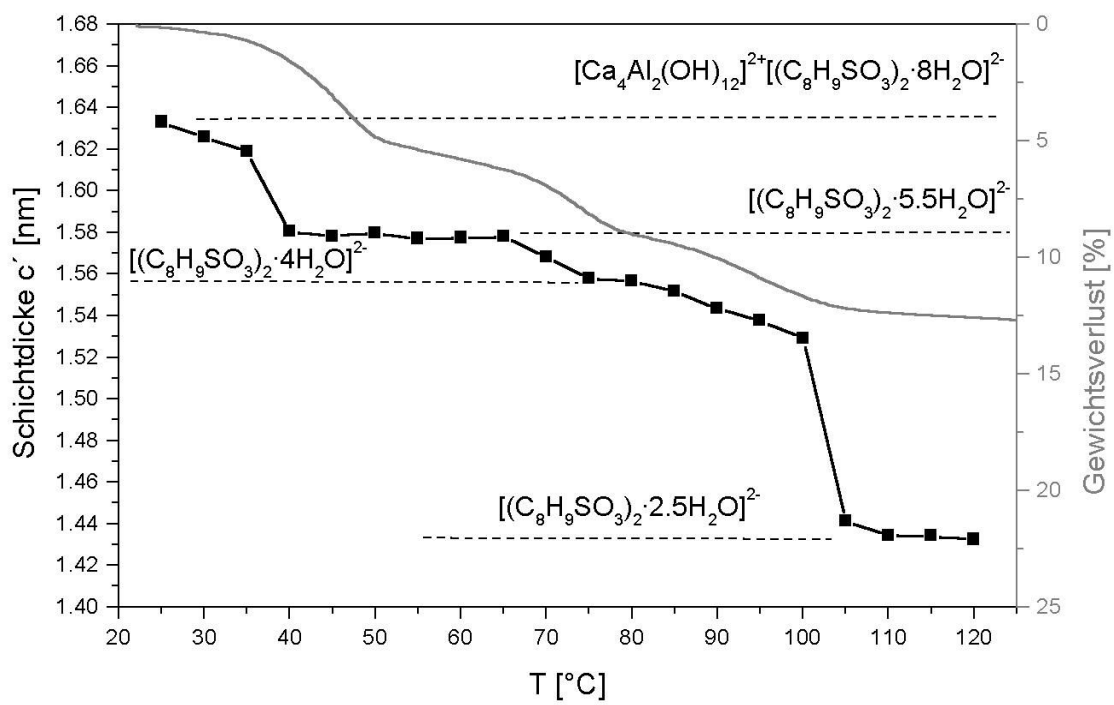
Tab. 42: Wasserkonzentration der Zwischenschicht als Funktion der relativen Luftfeuchte

Substanz	r.F. [%]	Zwischenschichtwasser [mol]
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	35	8

Tab. 42: Wasserkonzentration der Zwischenschicht als Funktion der relativen Luftfeuchte

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Struktur von  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  der Pastenreaktion wurden Untersuchungen mittels TG (Abb.102) und DSC (Abb.103) in Kombination mit Heizröntgenaufnahmen (Abb.104) durchgeführt. Gleichwertige Untersuchungen am Syntheseprodukt  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  der Hydrothermalsynthese führten zu verfälschten Ergebnissen, da aufgrund der Synthesemethode  $Ca(OH)_2$  als Nebenphase röntgenographisch identifiziert wurde. Die Zwischenschichtentwässerung von Calciumaluminiumxylolsulfonat-14-Hydrat verläuft entsprechend TG/DTG und DSC über 4 Stufen (Tab.43). Bereits unter  $100^\circ C$  werden in 3 Entwässerungsprozessen (DSC) 5.5 mol Wasser freigesetzt. Die Hydratstufe  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 8.5H_2O$  ist bis zur vollständigen Entwässerung bei einer Onsettemperatur von  $161^\circ C$  stabil. Die Entwässerung der Hauptschicht setzt bei einer Temperatur von  $259^\circ C$  ein und wird durch die Pyrolyse des Xylolsulfonations überlagert, welche durch eine Gewichtszunahme der TG-Kurve deutlich zu erkennen ist. Im DSC-Diagramm (Abb.103) konnte die einsetzende Hauptschichtentwässerung aufgrund der starken exothermen Pyrolyse des Xylolsulfonations nicht nachgewiesen werden.

Abb.102: TG/DTG von  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} [(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 8H_2O]^{2-}$

Abb.103: DSC von  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  bei 35% r.F.Abb.104: Vergleich: TG  $\Leftrightarrow$  Röntgenographische Heizuntersuchungen von  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  bei 35% r.F.

T [°C]	Gewichtsverlust [Gew.-%]	Schichtdicke c' [nm]	$[(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$	H <sub>2</sub> O [mol]
Onset				
<b>Zwischenschichtentwässerung</b>				
RT	-.-	1.633	$[(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 8H_2O]^{2-}$	14
34	5.7	1.577	$[(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 5.5H_2O]^{2-}$	11.5
66	8.8	1.565	$[(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 4H_2O]^{2-}$	10
86	12.7	1.434	$[(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 2.5H_2O]^{2-}$	8.5
161	16.0	-.-	$[(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0H_2O]^{2-}$	6
<b>Hauptschichtentwässerung</b>				
259	23.1	-.-	-.-	1.5

Tab. 43: Dehydratationsprozeß:  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  bei 35% r.F.

Aus den Ergebnissen der chemischen (Tab.44) und thermischen Analyse (Tab. 43) wurde die Summenformel  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  bestimmt.

$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	CaO [Gew-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew-%]	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> [Gew-%]	H <sub>2</sub> O [Gew-%]	Gesamt [Gew-%]
theoretisch	22.3	10.9	39.8	27.0	100.0
gemessen	21.8	10.9	40.2	27.0	99.9

Tab. 44: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

#### 4.3.8. Calciumaluminiummesitylensulfonathydrat

Zur Synthese von Calciumaluminiummesitylensulfonathydrat wurden folgende Syntheseverfahren angewandt:

a). Es wurden nach KUZEL (1969) hydrothermal Einkristalle mit einer durchschnittlichen Größe von 50...200  $\mu\text{m}$  im Teflonautoklaven synthetisiert.

b). Mittels Pastenreaktion wurde (Reaktionsmischung  $2\text{CaO}$ ,  $\text{CA}$ ,  $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2$  und  $n\text{H}_2\text{O}$ , im Zeitintervall von 3 Monaten und einer Reak-

tionstemperatur von  $25^\circ\text{C}$  die Reinphase  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  synthetisiert.

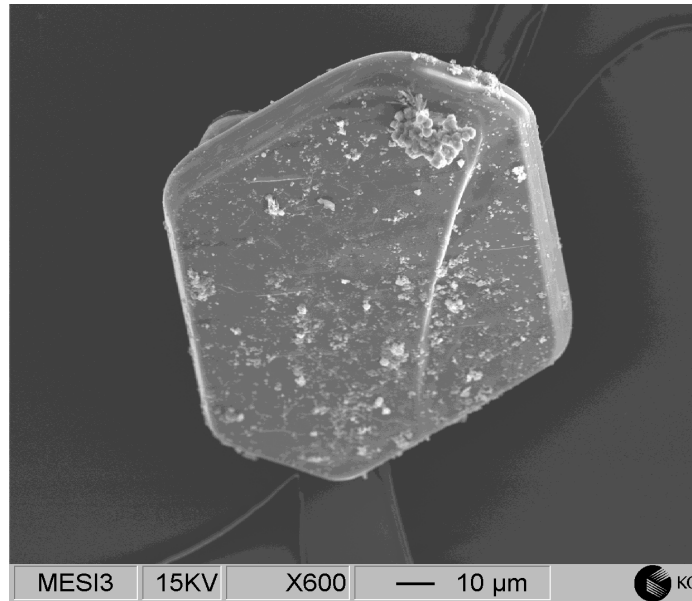


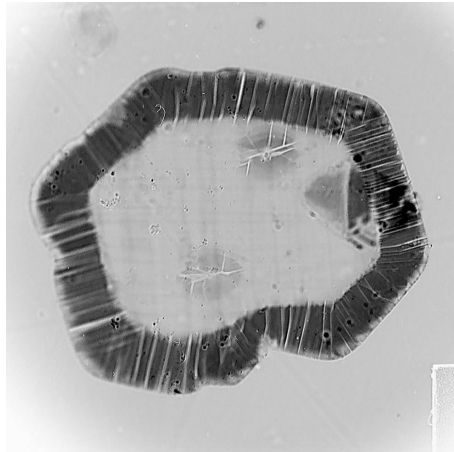
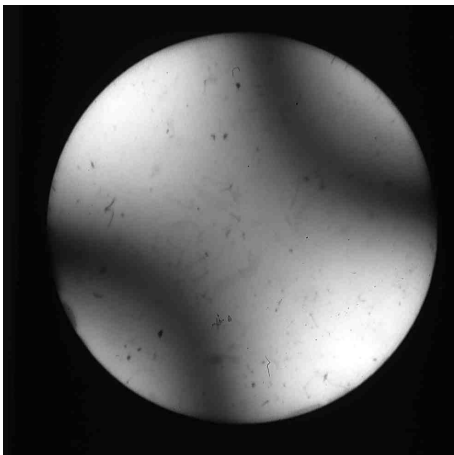
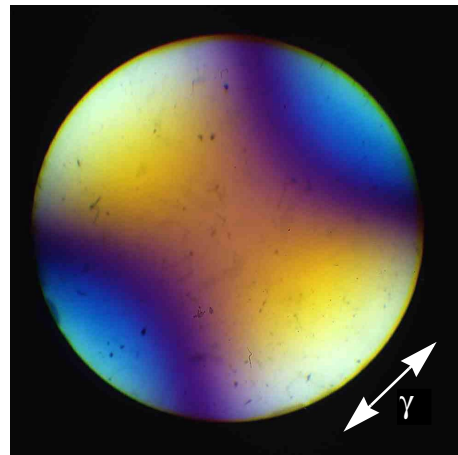
Abb.105: REM-Bild von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ; Hydrothermale Einkristallsynthese: 3 Monate

Nach sofortiger Präparation in der Glove - Box, wurde der Bodenkörper der Pastenreaktion bei einer relativen Feuchte von 100% röntgenographisch untersucht.  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert im Vergleich zu  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  im monoklinen Kristallsystem (Tab.45).

	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]	$\beta$ [°]
Pastenreaktion	0.9355	1.1453	1.7555	1.7554	90.548

Tab. 45: Gitterparameter von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  bei 100% r.F.

Durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen im konoskopischen Strahlengang wurde der optische Charakter eines hydrothermal synthetisierten Einkristalls der Verbindung  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (Abb.106) als zweiachsig optisch positiv bestimmt (Abb.107). Bereits im Hellfeld ist ein Reaktionssaum am Einkristall deutlich zu erkennen, welcher vermutlich auf die randliche Carbonatisierung (FISCHER 1982) rückzuführen ist.

Abb.106: Polarisationsmikroskopische Aufnahme  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  mit ReaktionssaumAbb.107: Bisektrixschnitt:  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  (Innenbereich ohne Reaktionssaum)Abb.108: Bisektrixschnitt:  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$ : mit Quarz Rot 1:  $2V_{\gamma} = +$ 

Die Schichtdicke  $c'$  verändert sich bei Verringerung der relativen Luftfeuchte nur geringfügig. Im Feuchtebereich von 100%...35% wurden folgende Werte (Tab.46) nach Trocknung über gesättigten Salzlösungen (Tab.3) ermittelt.

r.F. [%]	$c'$ [nm]
100	1.7775
94	1.7586
86	1.7573
76	1.7577
55	1.7577
35	1.7544

Tab. 46: Schichtdicken von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  in Abhängigkeit von r.F. Pastenreaktion

Unter der Luftatmosphäre von 35% r.F. kristallisiert  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  (Pastenreaktion) monoklin in einer Einschichtstruktur, mit den in Tabelle 47 dargestellten Gitterparametern. Die Metrik der unter hydrothermalen Bedingungen synthetisierten Einkristalle basiert bei 35% r.F. auf einem monoklinen Gitter (Tab.47). Im Gegensatz zu  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  (Pastenreaktion) liegt die Schichtdicke bei 1.4606 nm. Verantwortlich für diesen Sachverhalt, ist vermutlich die Orientierung des Mesitylensulfonations in der Zwischenschicht  $[C_9H_{11}SO_3 \cdot nH_2O]$ . Polarisationsmikroskopische Untersuchungen ergeben, daß die Einkristalle zweiachsig positiv sind, mit Brechungsindizes  $n_\beta$  und  $n_\alpha < 1.54$  (Immersionsmedium).

Synthese	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]	$\beta$ [°]
Paste	0.9783	1.1369	1.8038	1.7544	103.5
Hydrothermal	.-	.-	.-	1.4606	90

Tab. 47: Gitterparameter von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  bei 35% r.F.

Die chemische Zusammensetzung des Pastensyntheseproduktes  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  ist in Tabelle 48 dargestellt.

$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$	CaO [Gew.-%]	$Al_2O_3$ [Gew.-%]	$C_9H_{11}SO_3$ [Gew.-%]	$H_2O$ [Gew.-%]	Gesamt. [Gew.-%]
theoretisch	21.2	10.4	40.8	27.6	100.0
gemessen	21.6	10.5	41.0	27.6	100.7

Tab. 48: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  35% r.F.

Der Dehydrationsprozeß der Zwischenschicht von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  verläuft entsprechend TG/DTG und DSC in fünf Schritten. Im Temperaturbereich von 25...100°C wurden mittels TG (Abb.109) und DSC (Abb.110) vier stabile Hydratstufen identifiziert (Tab.47). Bei Onsettemperaturen von 27°C, 48 bzw. 54°C und 68°C wurden entsprechend den thermogravimetrischen Untersuchungen 2.5 mol, 1.5 mol und 3 mol  $H_2O$  ausgeheizt. Weitere 2 mol Wasser welche bei 160°C entfernt worden sind, sind aufgrund struktureller Eigenschaften (Siebener-Koordination Ca-O) deutlich stärker in der Kristallstruktur des lamellaren Salzes fixiert als restliche Zwischenschichtwassermoleküle (FISCHER et al. 1982). Bei 227°C setzt die Dehydratation der Hauptschicht ein. Weitere Gewichtsverluste, welche der Entwässerung der Hauptschicht zuzurechnen sind, konnten aufgrund der Pyrolyse des Mesitylensulfonations, wie im Fall von  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$ , nicht ermittelt werden. Röntgenographische Heizuntersuchungen zeigen, daß die im Vergleich zur TG und DSC bei 68°C einsetzende Dehydratation zunächst nicht zur Abnahme von  $c'$ , sondern zur Zunahme der Schichtdicke führt. Eine Erklä-

zung stellt die temperaturbedingte Reduzierung des Zwischenschichtwassers dar, durch die eine Orientierungsänderung des Mesitylensulfonations in der Zwischenschicht ermöglicht wird (Abb.111) . Der Dehydratationsprozeß des 4.5-Hydrates zum 2-Hydrat (Tab.49) läuft entsprechend den Röntgenheizuntersuchungen im Vergleich zu TG und DSC bei höheren Temperaturen ca. 80°C ab, was ebenfalls durch eine metastabile Orientierung des Mesitylensulfonations in der Zwischenschicht erklärt werden kann.

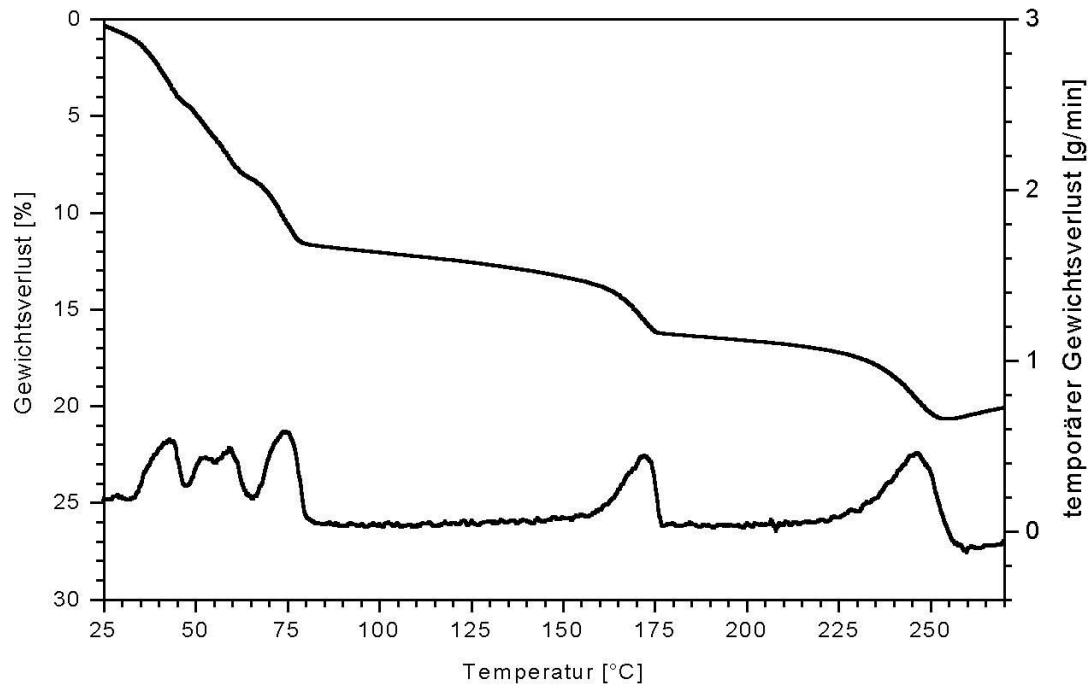
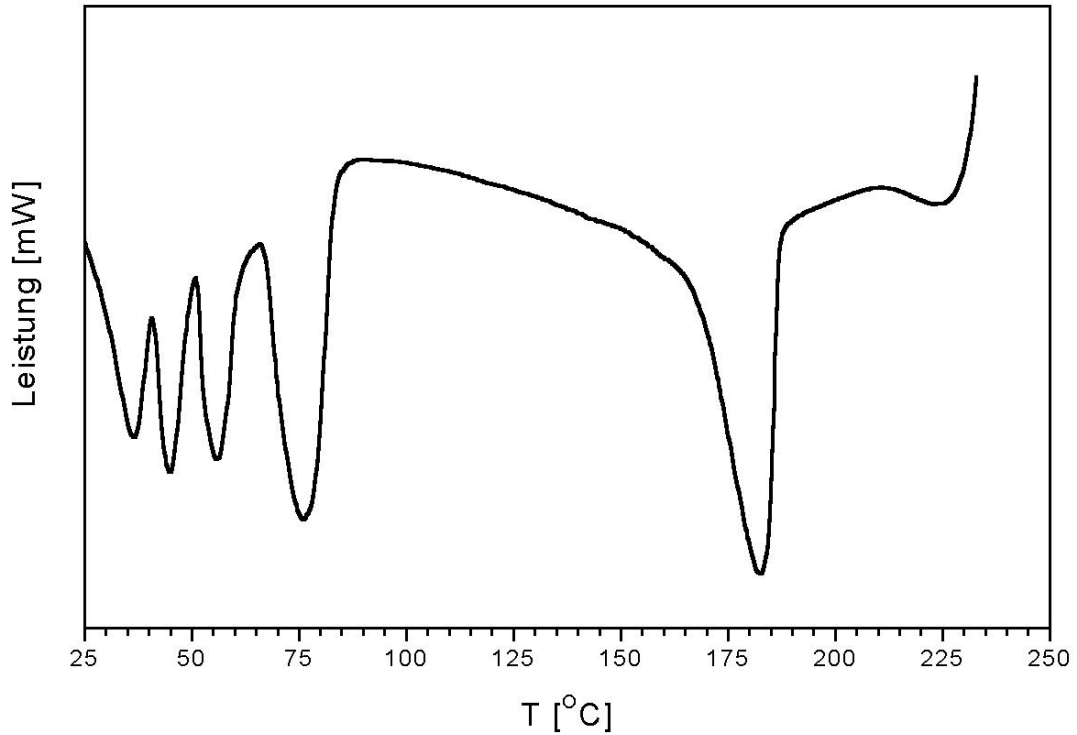
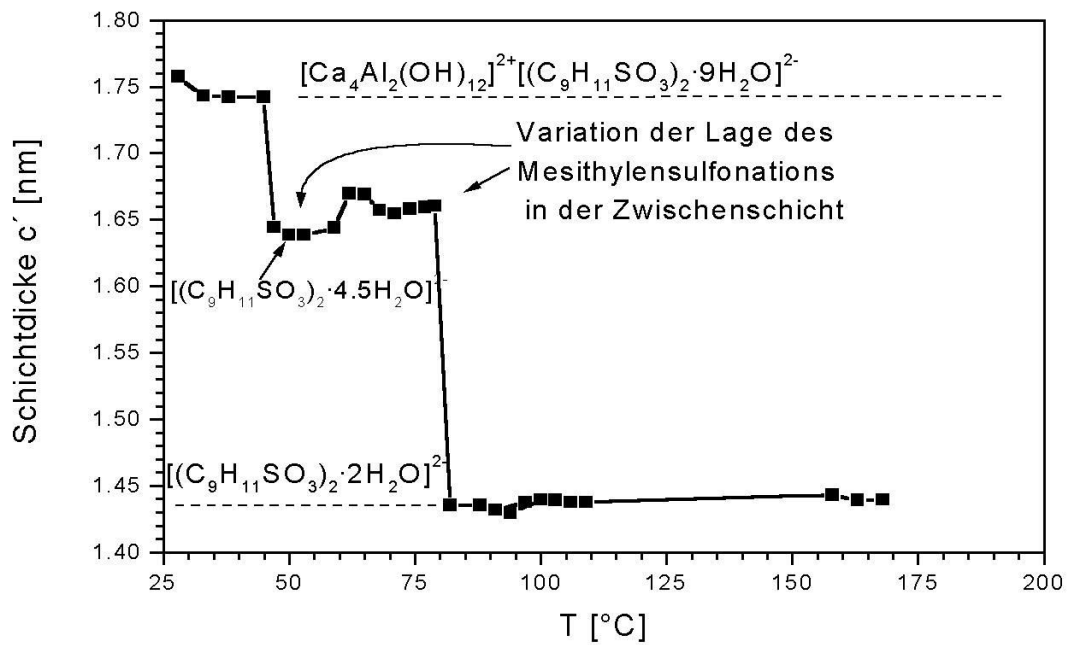


Abb.109: TG/DTG von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  Pastenreaktion

Abb.110: DSC-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  PastenreaktionAbb.111: Schichtdickenvariation von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  Pastenreaktion

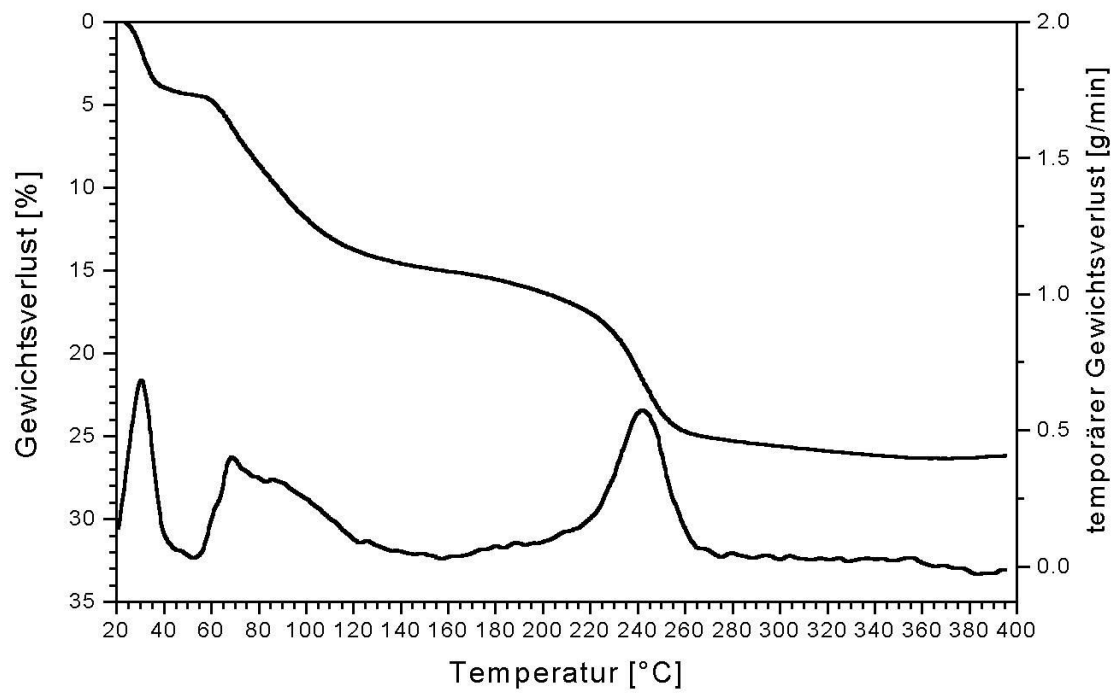
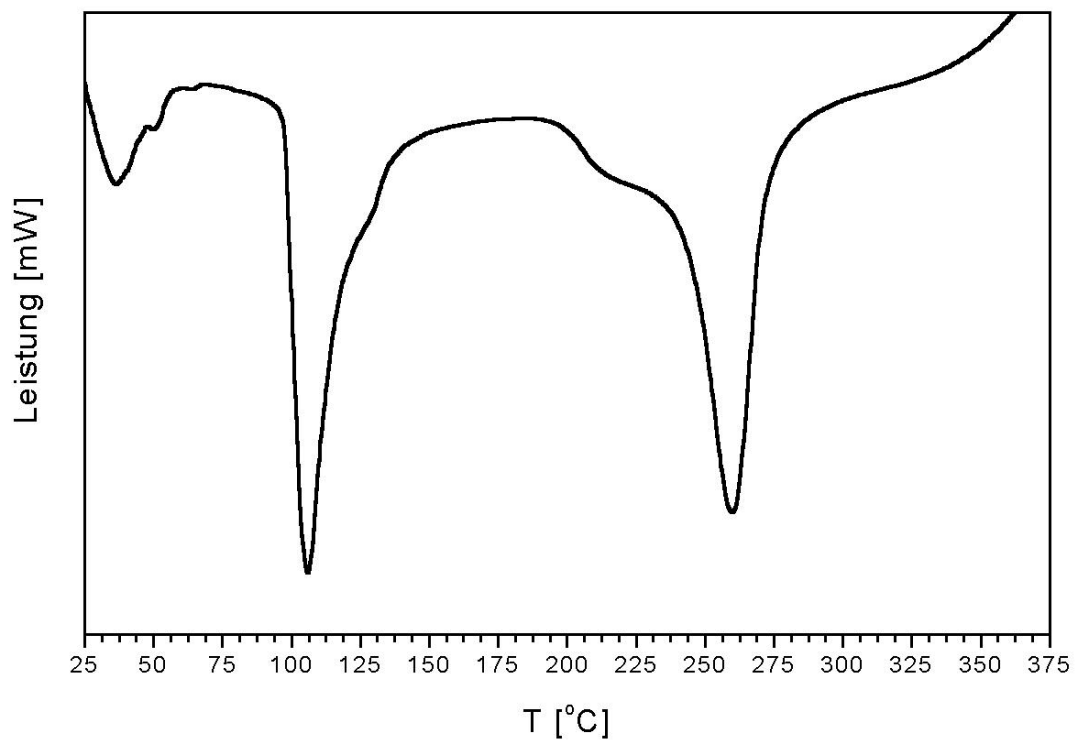
T [°C] Onsett	Gewichtsverlust [%]	$[(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$	Schichtdicke $c'$ [nm]	H <sub>2</sub> O [mol]
Zwischenschichtentwässerung				
25	0	$[(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 9H_2O]^{2-}$	1.7544	15
35	4.4	$[(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6.5H_2O]^{2-}$	.-	12.5
47/54	8.3	$[(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 4.5H_2O]^{2-}$	1.6382	10.5
68	12.9	$[(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 2H_2O]^{2-}$	1.4352	8
160	16.6	$[(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 0H_2O]^{2-}$	.-	6
Hauptschichtentwässerung				
227	20.7	.-	--	4

Tab. 49: Entwässerung von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  Pastenreaktion

Unter Einfluss der Temperaturerhöhung von 2°C/min (Abb.112) entwässert die Zwischenschicht der Einkristalle in 2 Schritten bei RT und 59°C. Es werden 2.5 bzw. 5.5 mol Wasser ausgeheizt. Die Dehydratation der Hauptschicht erfolgt in einem Schritt bei einer Onsettemperatur von 222°C. DSC - Untersuchungen (Abb.113) liefern vergleichbare Ergebnisse zu Dehydratationsreaktionen bei geringen Temperaturen über RT und bezüglich des Beginns der Hauptschichtdehydratation. In Tabelle 50 sind die Ergebnisse röntgenographischer und thermoanalytischer Untersuchungen an Monomesitylensulfonathydrat aus Pastenreaktion und Hydrothermalsynthese gegenübergestellt.

Hydrothermalsynthese	Pastenreaktion
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$
Schichtdicke bei 35% r.F.	
$c' = 1.4606$	$c' = 1.7544$
Zwischenschichtwassergehalte	
8 mol H <sub>2</sub> O	9 mol H <sub>2</sub> O
Entwässerungsschritte [n]	
Zwischenschicht: n = 2	Zwischenschicht: n = 4

Tab. 50: Einfluss der Synthese auf kristallchemische Parameter von Monomesitylensulfonathydrat

Abb.112: TG/DTG von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  Hydrothermalsynthese (Schutzgas  $N_2$ )Abb.113: DSC-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  Hydrothermalsynthese

### 4.3.9. Fixierung von Naphthalinsulfonsäuren in TCAH

Die chemische Fixierung von 1-Naphthalinsulfonsäure- ( $C_{10}H_7-1-SO_3^-$ ) und 2-Naphthalinsulfonsäureionen ( $C_{10}H_7-2-SO_3^-$ ) wurde durch Umsetzung des jeweiligen Calciumsalzes mit CA und CaO und Wasser im Wasser/Feststoffverhältnis = 10 durchgeführt.  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot nH_2O$  und  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot nH_2O$  kristallisieren bei 100% und 35% r.F. hexagonal (Tab.51) mit einer primitiven Elementarzelle auf der Basis einer Einschichtstruktur.

$C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot nH_2O$				
r.F. [%]	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
100	.-.	.-.	1.6611	1.6611
35	.-.	.-.	1.5350	1.5350
$C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot nH_2O$				
r.F. [%]	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
100	.-.	.-.	1.8325	1.8325
35	0.5781	0.5781	1.8213	1.8213

Tab. 51: Gitterparameter lamellarer Calciumaluminiumnaphthalinsulfonatsalze bei 100% und 35% r.F.

Die chemische Analysen (Tab. 52 und 53) beider Verbindungen wurden bei 35% r.F. durchgeführt und ergaben die Summenformeln Calciumaluminium-1-naphthalinsulfonat-14-Hydrat  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  und Calciumaluminium-2-naphthalinsulfonat-14-Hydrat  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$ .

$C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	CaO	$Al_2O_3$	$C_{10}H_7SO_3$	$H_2O$	Gesamt
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
theoretisch	21.3	10.4	42.5	25.8	100.0
gemessen	22.8	10.2	43.0	25.8	101.8

Tab. 52: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

$C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	CaO	$Al_2O_3$	$C_{10}H_7SO_3$	$H_2O$	Gesamt
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
theoretisch	21.3	10.4	42.5	25.8	100.0
gemessen	23.0	10.3	43.0	25.8	102.1

Tab. 53: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

Die Zwischenschicht der  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  - Struktur entwässert in 3 Stufen (Abb.115) (Tab.54) bei Onsettemperaturen von  $54^\circ C$ ,  $80^\circ C$  und  $131^\circ C$ . Entsprechend den Entwässerungsstufen werden 2,5, 4 und 1,5 mol Wasser ausgeheizt. Die Entwässerung von 6 mol  $H_2O$  der Hauptschicht  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}$  setzt bei  $217^\circ C$  ein. Weitere in der Hauptschicht stattfindende Entwässerungsreaktionen können thermoanalytisch durch die Überlappung der Pyrolyse des Naphthalinsulfonations nicht be-

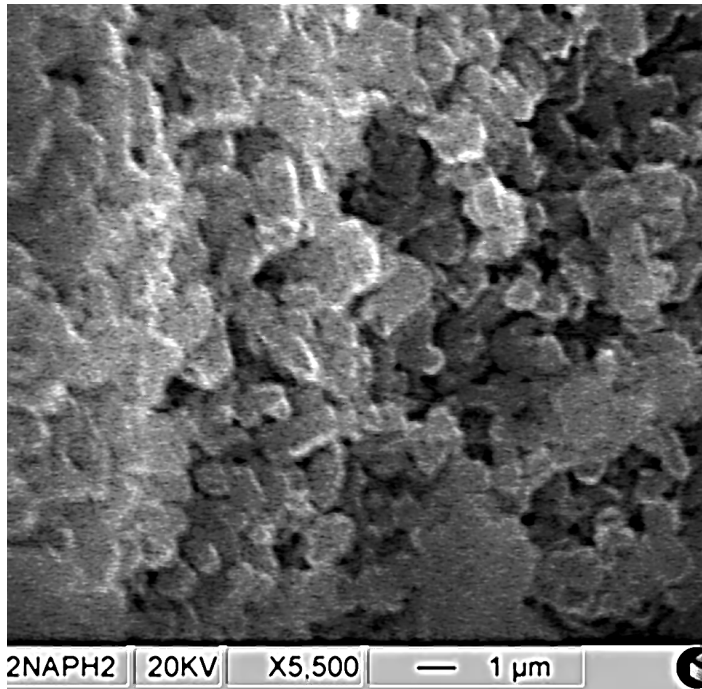
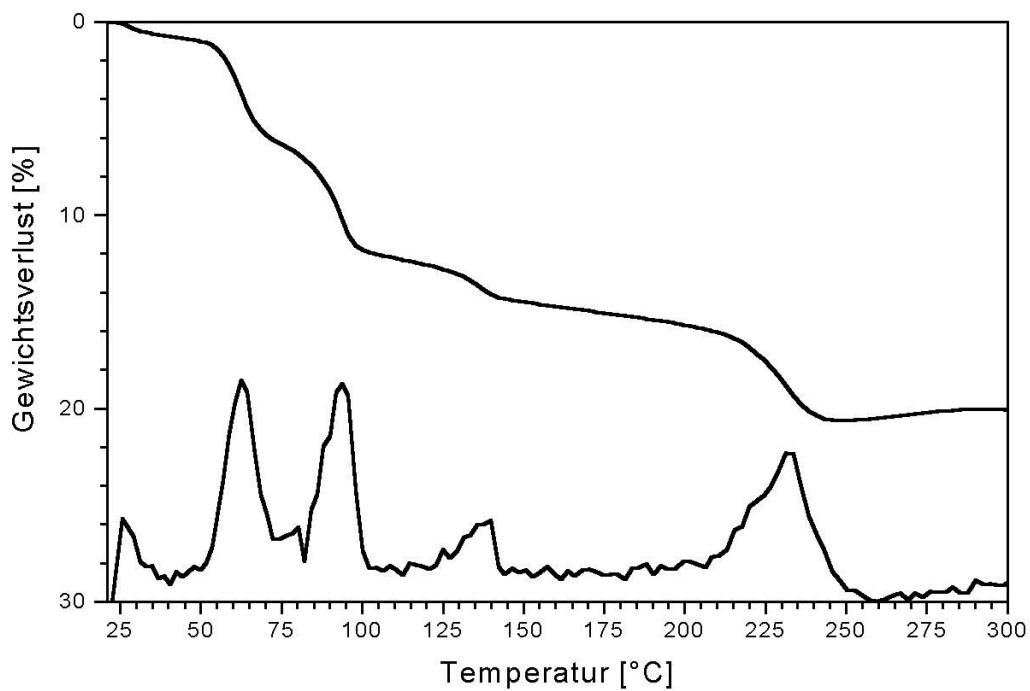
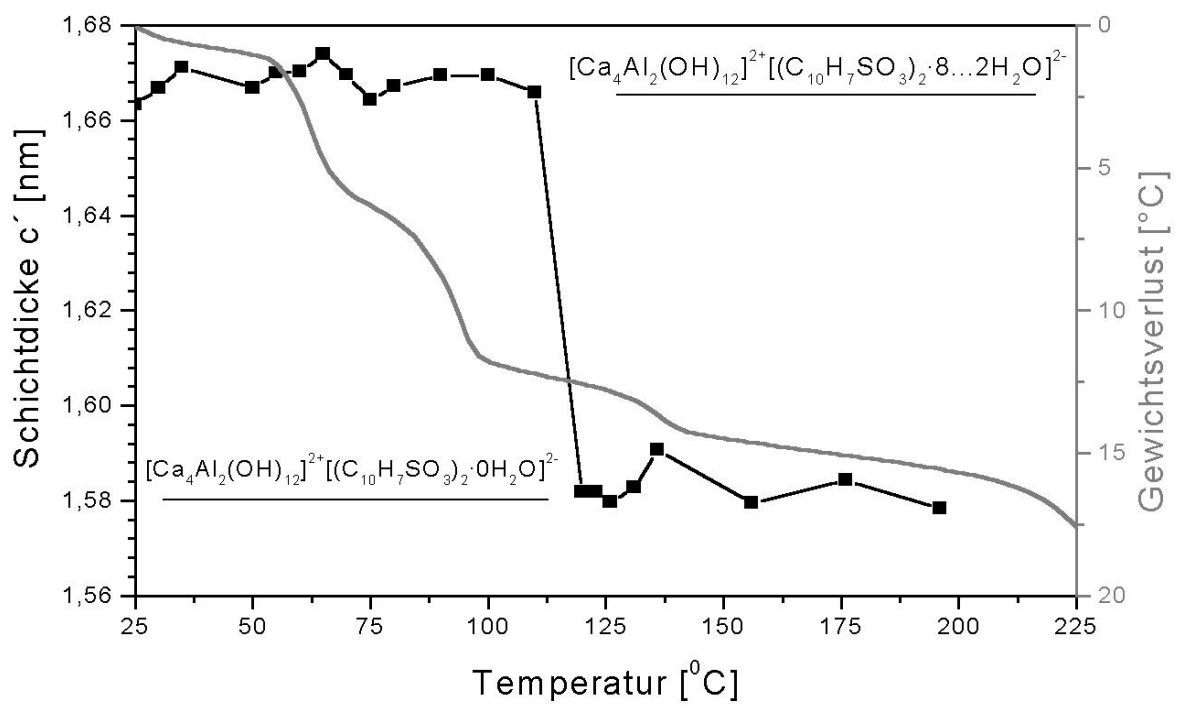
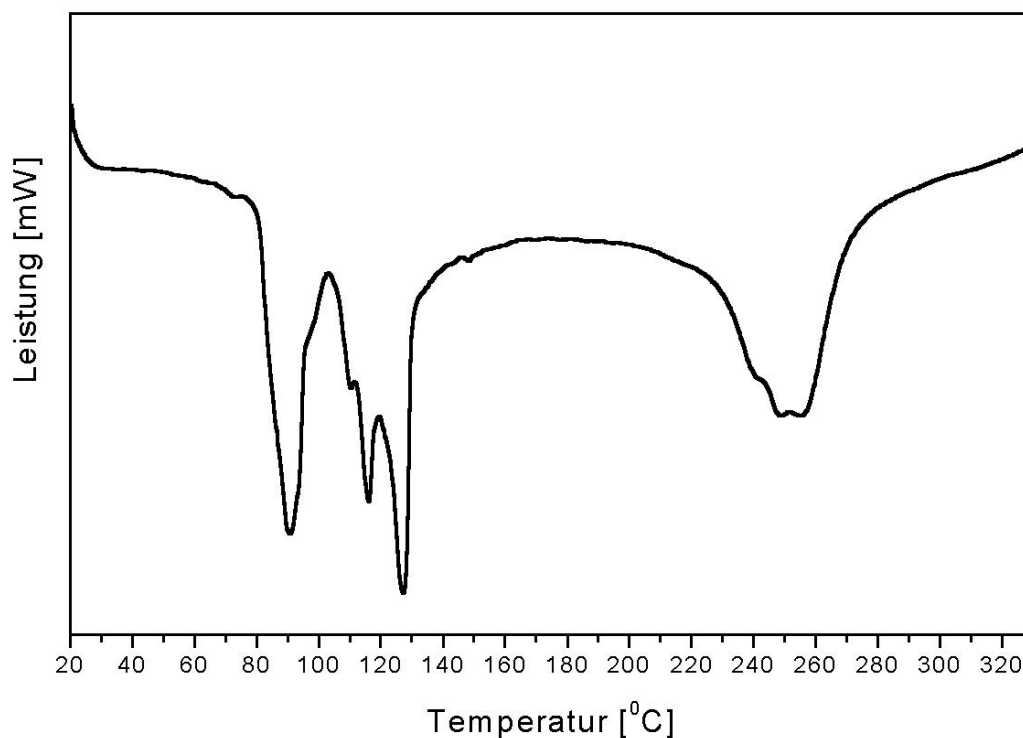


Abb.114: REM-Bild von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

stimmt werden. Die Schichtdickenverminderung (Abb.116) in Abhängigkeit der Entwässerungsschritte bei  $54^\circ C$  und  $80^\circ C$  konnte nicht ermittelt werden. Die Schichtdicke  $c'$  schwankt um einen Mittelwert von 1,664 nm im Bereich von  $25^\circ C$  bis ca.  $120^\circ C$ . Es ist anzunehmen, daß trotz thermisch bedingter Freisetzung des Zwischenschichtwassers die Orientierung des Naphthalinsulfonations in  $c$  - Richtung nur geringfügig verändert wird. Erst bei Dehydratation von 6 mol Wasser „kippt“ das Molekül. Als Konsequenz sinkt die Schichtdicke um 0,0842 nm. Diese Schichtdicke wird bis zum röntgenamorphen Zustand (ca.  $200^\circ C$ ) beibehalten.

Abb.115: TG/DTG-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$ Abb.116: Röntgenheizuntersuchungen im Vergleich mit TG von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

T [°C]	Gewichtsverlust [%]	Schichtdicke c' [nm]	H <sub>2</sub> O [mol]
Onset			
<b>Zwischenschichtentwässerung</b>			
25	0	1.6640	14
54	6.1	1.6640	11
80	11.9	1.6640	8
131	15.4	1.5798	6
<b>Hauptschichtentwässerung</b>			
217	20.6	--	ca. 4

Tab. 54: Dehydratationsprozeß von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-1-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O 35% r.F.Abb.117: DSC-Aufnahme von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-1-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O

Die Zwischenschichtentwässerung von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-2-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O ist deutlich komplexer (Abb.120). Mittels TG/DTG (Abb.118) wurden im Temperaturbereich von 25°C - 120°C sechs Entwässerungsschritte registriert (Tab.55). Die Zwischenschichtdimension von ursprünglich 1.8213 nm sinkt unter der Wasserfreisetzung von 7.5 mol H<sub>2</sub>O auf ca. 1.6443 nm ab. Fortschreitende Entwässerung der Zwischenschicht führt zu einem röntgenamorphen Zustand. Der Was-

sergehalt der Hauptschicht wird ab 217°C ausgeheizt. Ähnlich wie im Fall von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$ , überlagert die Pyrolyse des 2-Naphthalinsulfonations die Dehydratation der Hauptschicht.

Unter Berücksichtigung des Entwässerungsverhaltens von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot nH_2O$  stehen folgende Thesen zur Diskussion :

1. Die Orientierung des Zwischenschichtions verändert sich kontinuierlich mit der Wassereisetzung, so daß die Schichtdickenänderung sich proportional zum Wasserverlust verhält.
2. Die Lage des  $C_{10}H_7-2-SO_3^-$  bleibt unter Temperaturerhöhung konstant, hat jedoch keinen Einfluß auf die Schichtdicke.

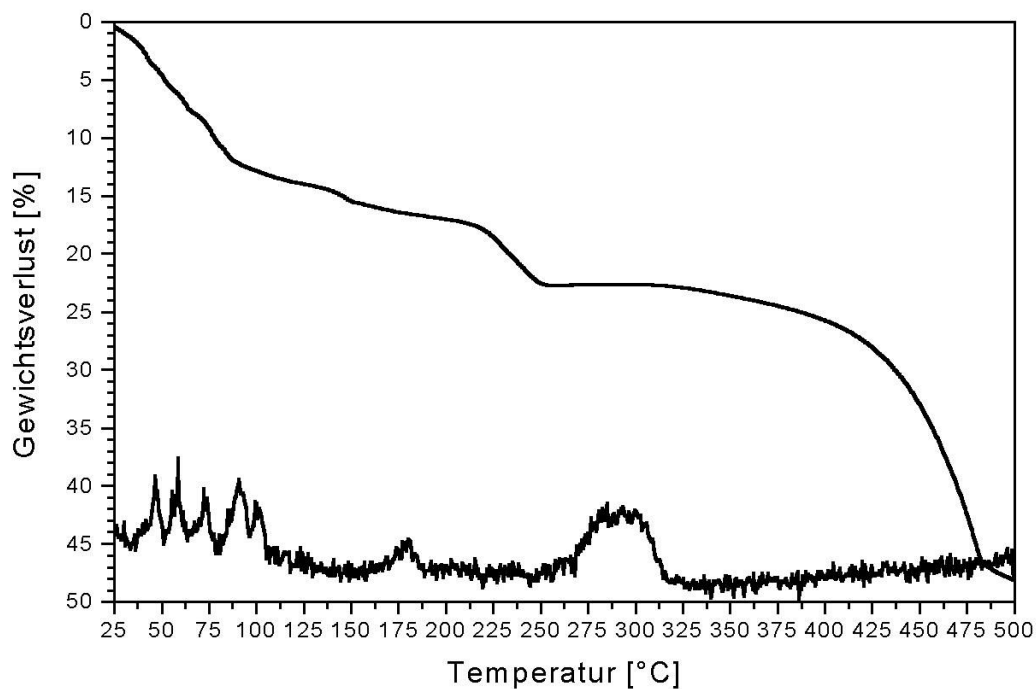
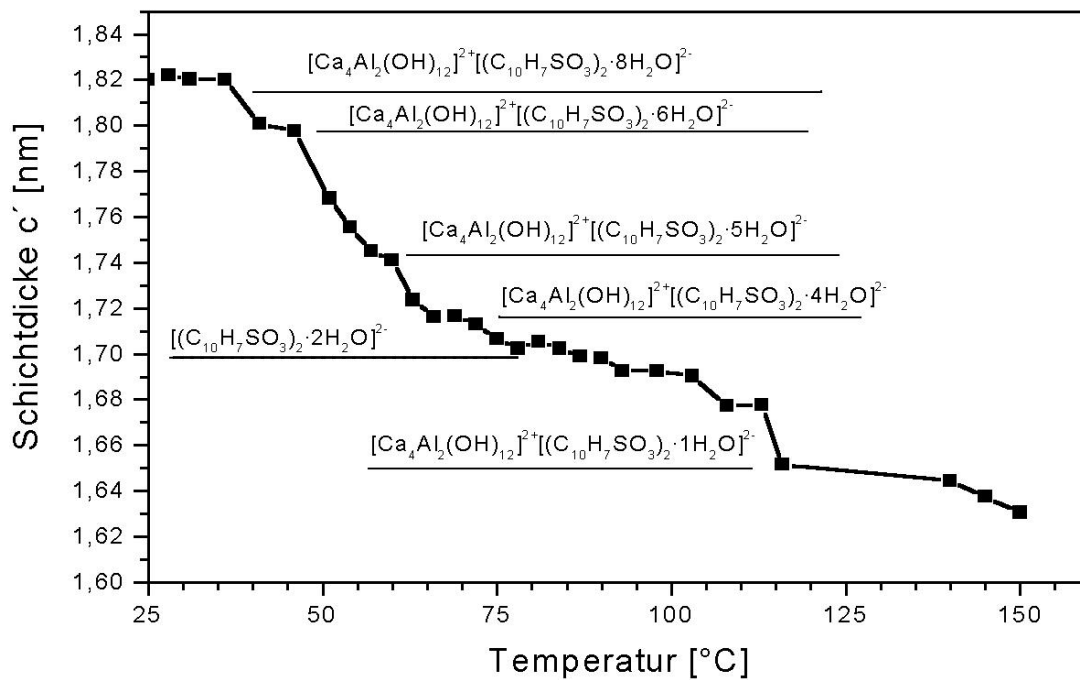


Abb.118: TG/DTG von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

Abb.119: Darstellung der Schichtdicke von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  als Funktion von T

T [°C]	Gewichtsverlust Luft [%]	Schichtdicke c' [nm]	H <sub>2</sub> O [mol]
Onsett			
Zwischenschichtentwässerung			
25	0	1.8202	14
36	3.8	1.8202	12
46	5.9	1.7975	11
56	8.0	1.7450	10
68	10.8	1.7165	8
82	13.8	1.7052	7
124	17.0	1.6513	6
Hauptschichtentwässerung			
250	22.7	-.-	ca. 4

Tab. 55: Schichtdickenveränderung in Kombination mit thermisch bedingten Entwässerungsprozessen von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

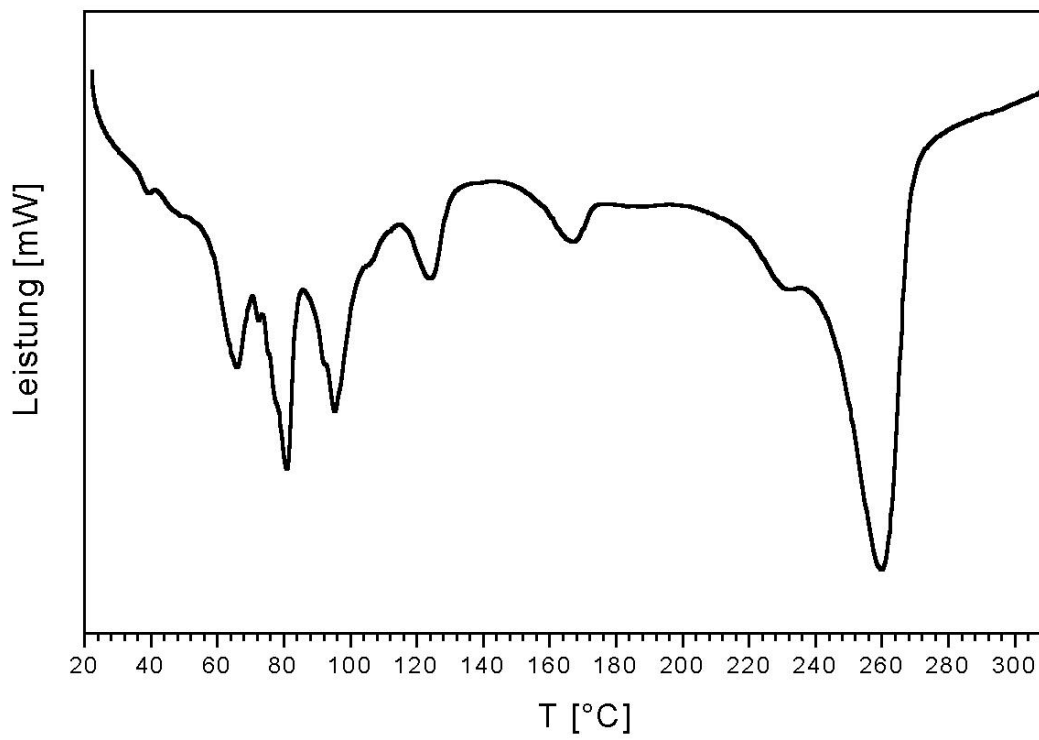


Abb.120: DSC-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

#### 4.4. Systeme: $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(X)_2 \cdot nH_2O$ X = Sulfonation

Zur Untersuchung der Mischkristallbildung, Phasenneubildung und Fixierung von Sulfonationen X unter verschiedenen X/OH<sup>-</sup> Verhältnissen in der Zwischenschicht lamellarer Calciumaluminathydrate vom Strukturtyp TCAH (TetraCalciumAluminatHydrat) wurden die in Tabelle 56 zusammengestellten Synthesen angesetzt.

$C_nH_{2n+1}SO_3H$ n = 1...2
$C_3A \cdot xCa(OH)_2 \cdot (1-x) Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$ x = 0.1
$C_3A \cdot xCa(OH)_2 \cdot (1-x) Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$ x = 0.1
$C_3A \cdot xCa(OH)_2 \cdot (1-x) Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$ x = 0.2
$C_3A \cdot xCa(OH)_2 \cdot (1-x) Ca(C_4H_8SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$ x = 0.2
$C_{6+n}H_{5+2n}SO_3H$ n = 1...3
$C_3A \cdot xCa(OH)_2 \cdot (1-x) Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$ x = 0.1
$C_3A \cdot xCa(OH)_2 \cdot (1-x) Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$ x = 0.1
$C_3A \cdot xCa(OH)_2 \cdot (1-x) Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$ x = 0.2
$C_{10}H_7SO_3H$ 1-Naphthalin- und 2-Naphthalinsulfonsäure
$C_3A \cdot xCa(OH)_2 \cdot (1-x) Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$ n = 0.1
$C_3A \cdot xCa(OH)_2 \cdot (1-x) Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$ n = 0.1

Tab. 56: Untersuchte Systeme TCAH -  $Ca(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot nH_2O$   $1 \leq x \leq 4$

Die Reaktionszeit der Pasten betrug für sämtliche Systeme 3 Monate (Tab.56). Die Pasten wurden zur Bestimmung des Phasenbestandes bei 100% und 35% r.F. röntgenographisch untersucht.

##### 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

Bei 100% r.F. bestehen die Präzipitate im Konzentrationsbereich  $CH_3SO_3^- / OH^- = 0 \dots 100$  mol-% aus  $C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot 18H_2O$  und  $C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . Im gesamten Konzentrationsbereich 0...100 mol-%  $CH_3SO_3^-$  kristallisiert  $C_4AH_{19}$  und die lamellare Phase  $C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$  in relativen Konzentrationen entsprechend dem  $CH_3SO_3^- / OH^-$  Angebot in der Paste. Durch Trocknung der feuchten Pasten auf 35% r.F. sinken die Schichtdicken der lamellaren Phasen mit Alkylsulfonation auf einen Wert von durchschnittlich 1.08 nm in Präzipitaten 10 ... 90 mol-%  $CH_3SO_3^-$  ab. Dagegen steigt die Schichtdicke c' der Reinphase überdurchschnittlich auf 1.2787 nm an. Eine mögliche Erklärung stellt die Orientierungsänderung des in der Zwischenschicht fixierten Methansulfonations der Endkomponente  $C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei gleichzeitiger Zwischenschichtentwässerung (Trocknung) dar.

Die deutlich stärkere Verringerung der Schichtdicke der lamellaren Phasen mit Alkylsulfonation in den Pasten 10 - 90 mol - %  $CH_3SO_3^-$  wird durch Dehydratation bei ca.  $30^\circ C$  (Kapitel 4.3.2 Abb.80) von 4 mol Wasser der Zwischenschicht hervorgerufen. Die Schichtdicke sinkt auf 1.1597 nm ab. Wird der Bodenkörper mit 100 mol-%  $CH_3SO_3^-$  für 4 Tage bei  $40^\circ C$  statisch geheizt, sinkt die Schichtdicke auf 1.0084nm ab. Diese Schichtdicke entspricht dem 6-Hydrat, so daß im Vergleich zu den AFm-Phasen der Bodenkörper 10...90 mol-% unter  $25^\circ C$  und 35% r.F. 4 mol zusätzlich in der Zwischenschicht der AFm-Phasen der Bodenkörper 100 mol-% unter den gleichen Bedingungen gespeichert werden.

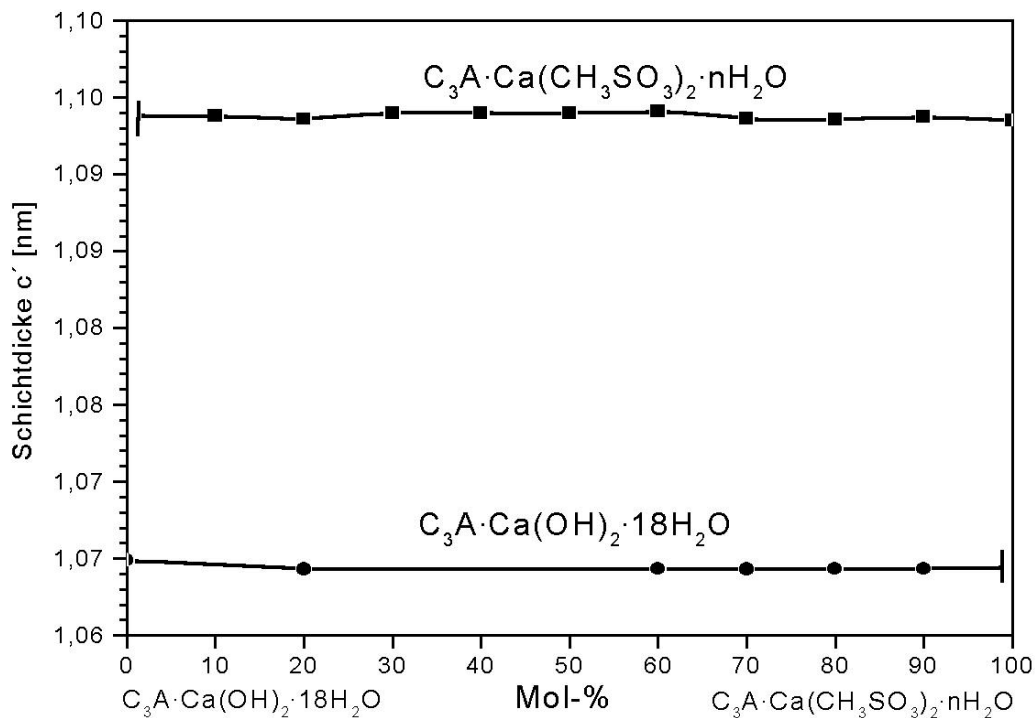


Abb.121: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.

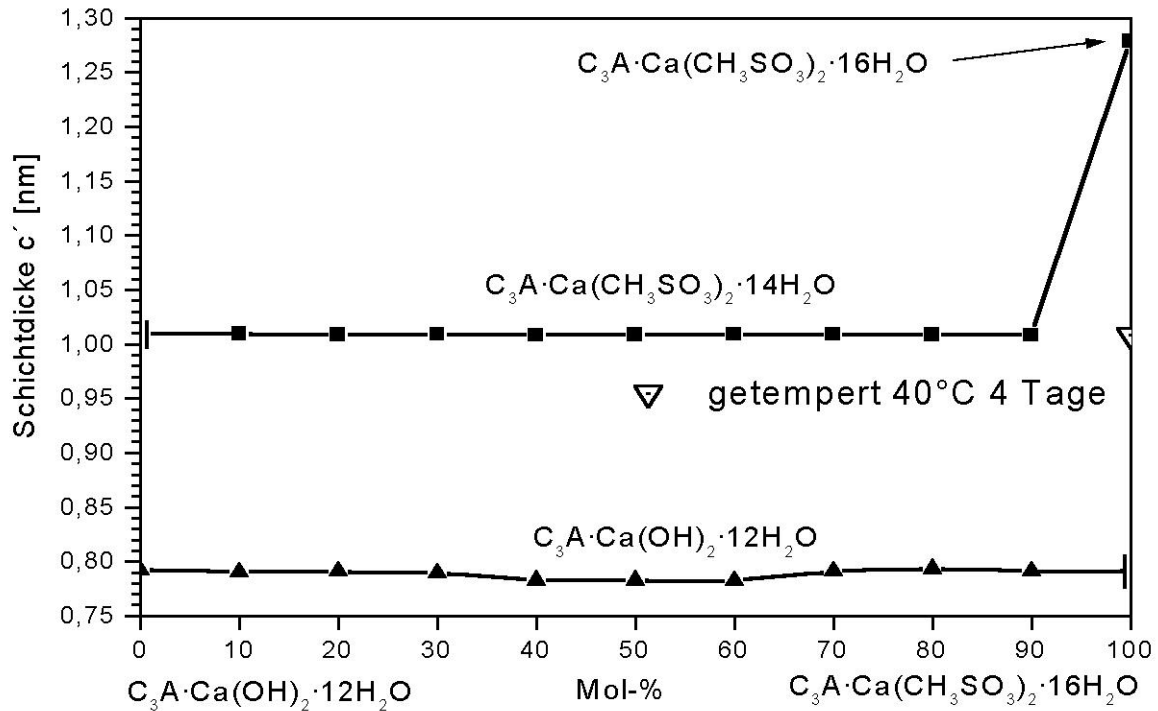


Abb.122: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  35% r.F.

Bei Kettenlängenerhöhung um  $\Delta n = 1$  kristallisieren durch Zumischung variabler Ethansulfonatkonzentrationen im Konzentrationsbereich  $C_2H_5SO_3^- = 0 \dots 100$  mol-% die Endkomponenten des Systems bei 100% und 35% r.F. Eine Mischkristallbildung ist nach den durchgeführten Untersuchungen bei 100% und 35% r.F. nicht realisiert. Ab 40...90 mol-%  $C_2H_5SO_3^-$  ist in den Bodenkörpern kein kristallines TCAH röntgenographisch nachweisbar. PÖLLMANN (1989) erklärt diesen Zustand durch Bildung gelartiger amorpher Strukturen.

Bei 35% r.F. tritt der für das System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  beschriebene Zustand auf. Während die Schichtdicke der Reinphase  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei Trocknung um ca. 0.0103 nm absinkt, ist die Abnahme von  $c'$  0.142 nm im Konzentrationsbereich 10...90 mol-%  $C_2H_5SO_3^-$  deutlich höher. Es liegen im Konzentrationsbereich 10...90 mol-% lamellare Calciumaluminiummethansulfonathydrate mit der Zusammensetzung  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 12.5 H_2O$  vor.

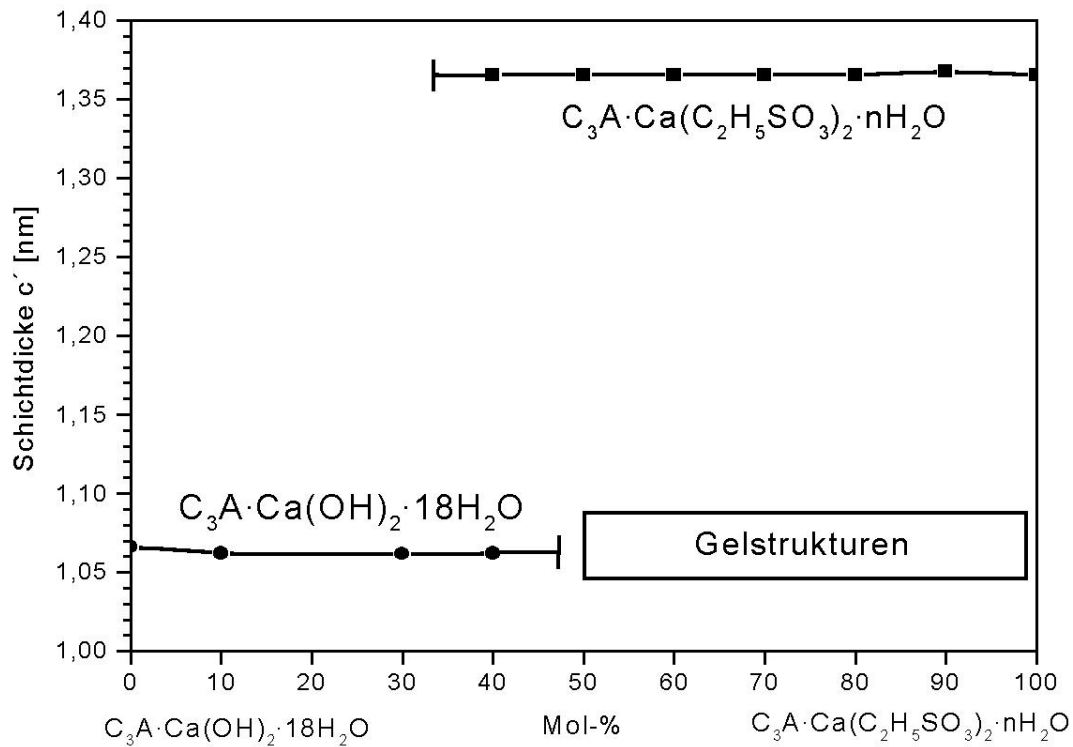


Abb.123: Schichtdicken  $c'$  lamellarer Salze im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.

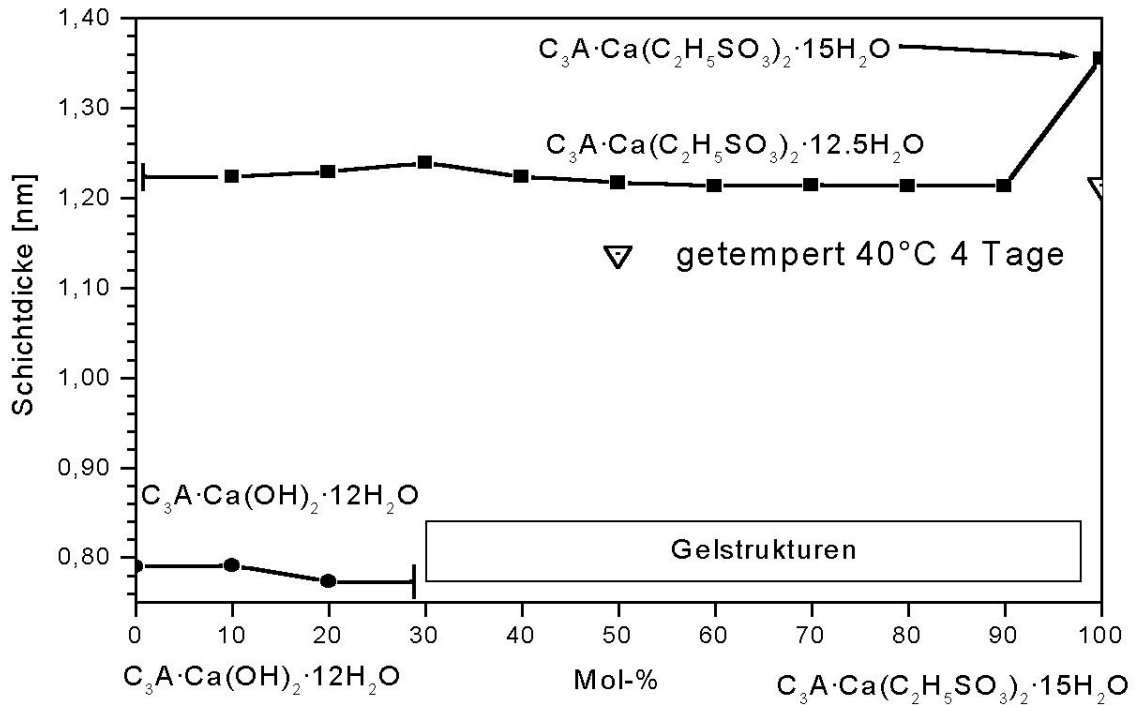
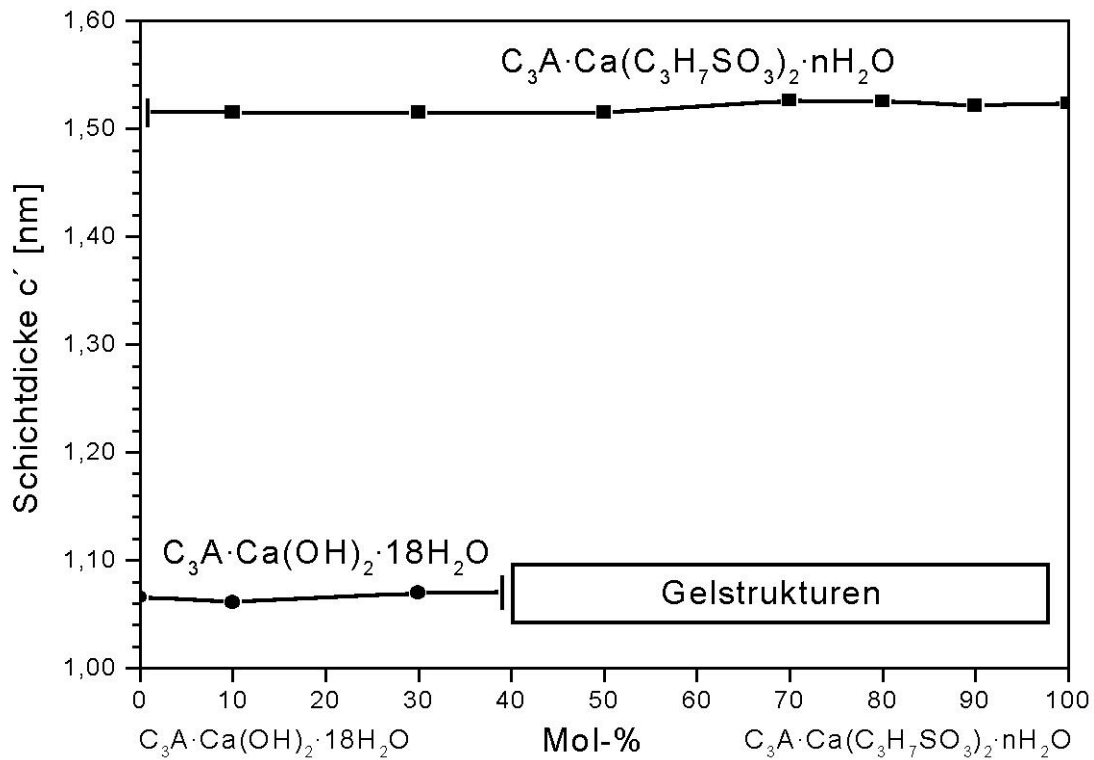
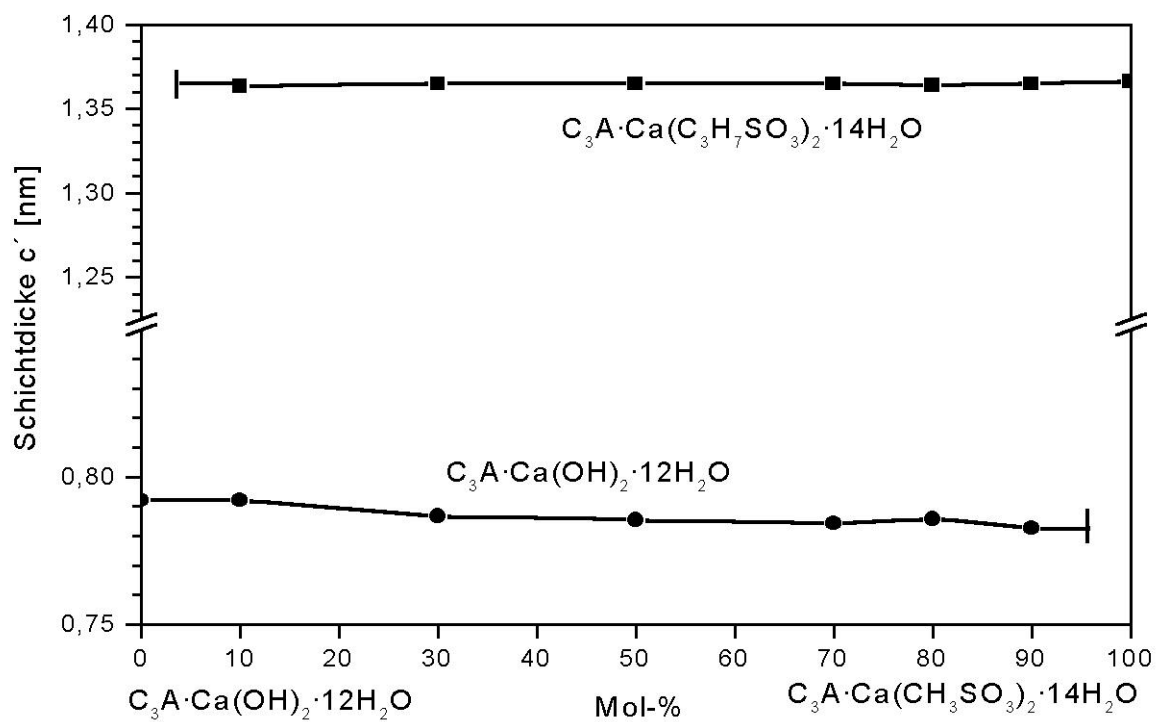


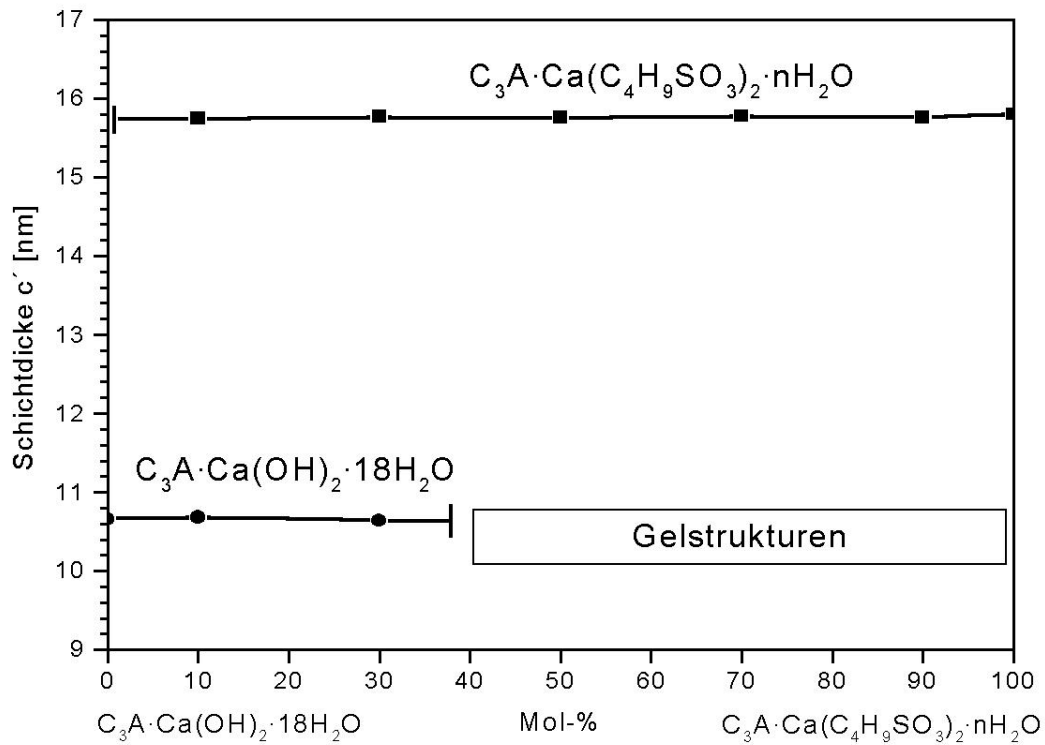
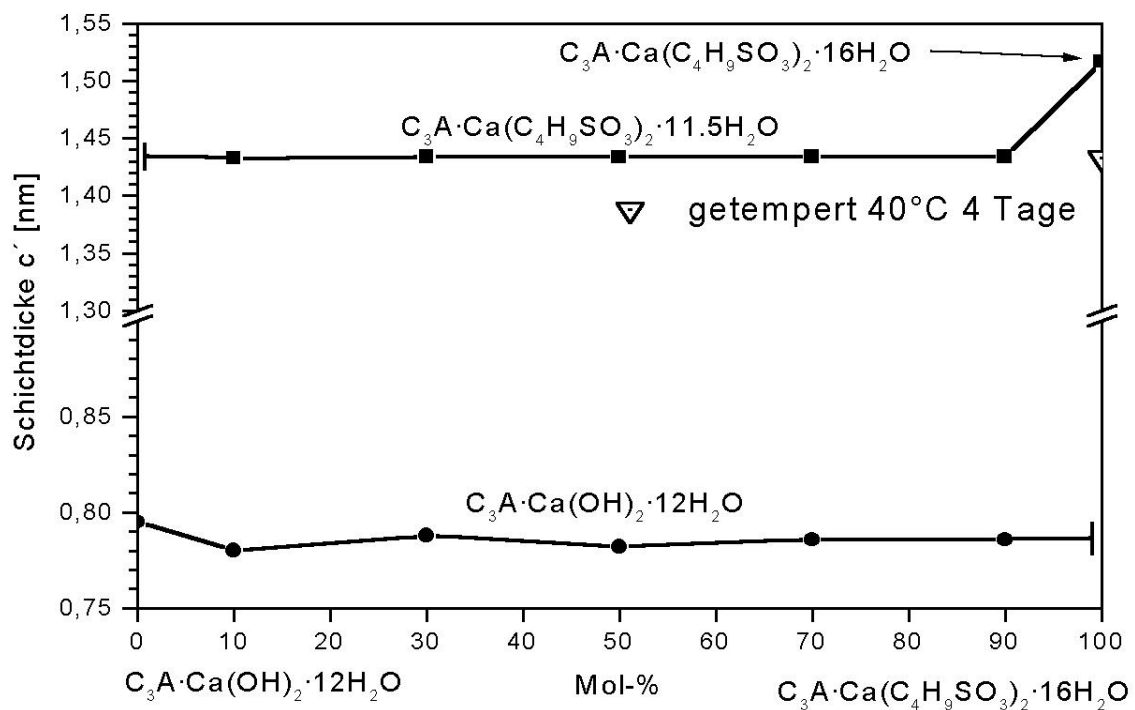
Abb.124: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  35% r.F.

In den Systemen  $C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  und  $C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  kristallisieren im gesamten Konzentrationsbereich  $C_3H_7SO_3^- / OH^-$  und  $C_4H_9SO_3^- / OH^-$  die Endkomponenten  $C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot nH_2O$  und  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bzw.  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  der jeweiligen Systeme.

Ab 40 mol-% koexistieren bei 100% r.F. minderkrystalline Hydratationsprodukte (PÖLLMANN, 1989) neben den Kristallisationsprodukten  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  und  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . Rekristallisation der röntgenamorphen Phase setzte partiell oder vollständig bei Trocknung auf eine relative Feuchte von 35 % ein. In beiden Systemen konnten als Rekristallisationsprodukte  $C_4AH_{13}$ ,  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  bzw.  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  und Portlandit röntgenographisch identifiziert werden.

Im System  $C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  ist ein deutlich höherer Schichtdickenabfall um 0.813 nm der lamellaren Calciumaluminiumbutansulfonathydrate von 10...90 mol-%, im Vergleich zur Schichtdickenverminderung der Endkomponente  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  festzustellen. Entsprechend den Systemen  $C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  und  $C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  resultiert die Schichtdickenverringering in der Zwischenschichtwasserabnahme der lamellaren Phasen im Konzentrationsbereich 10...90 mol-%  $C_4H_9SO_3^-$ . Dieser Sachverhalt konnte unter Aufbewahrung der Substanzen bei konstant 40°C im Zeitraum von 4 Tagen bestätigt werden. Die Schichtdicken der lamellaren Phasen mit 100 mol-%  $C_2H_5SO_3^-$  und  $C_4H_9SO_3^-$  sinken auf die Werte der lamellaren Phasen im Konzentrationsbereich 10...90 mol-%  $C_2H_5SO_3^-$  und  $C_4H_9SO_3^-$  ab. Im Gegensatz dazu veränderten sich die Schichtdickenwerte der AFm-Phasen im Konzentrationsbereich 10...90 mol-%  $C_2H_5SO_3^-$  und  $C_4H_9SO_3^-$  bei Temperaturen von 40°C im Zeitraum von vier Tagen nicht. Bei Raumtemperatur und 35% r.F. speichern  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  und  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  der Präzipitate mit 100 mol-%  $C_2H_5SO_3^-$  und 100 mol-%  $C_4H_9SO_3^-$  zusätzlich 2.5 mol bzw. 4.5 mol  $H_2O$  in der Zwischenschicht der Kristallstruktur.

Abb.125: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.Abb.126: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  35% r.F.

Abb.127: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.Abb.128: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  35% r.F.

**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**

Bei 100% r.F. kristallisieren in den Systemen  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{6+n}H_{5+2n}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  n = 1, 2 und 3 über dem gesamten Konzentrationsbereich lamellare Calciumaluminiumsulfonathydrate, welche im Gleichgewicht mit einer amorphen gelartigen Verbindung mit nicht definierter Zusammensetzung stehen. Eine Mischkristallbildung existiert in den Systemen  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{6+n}H_{5+2n}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  n = 1, 2 und 3 bei 35 % und 100% r.F. aufgrund röntgenographischer Untersuchungen nicht. Bei Trocknung der feuchten Präzipitate auf eine relative Feuchte von 35% r.F. verändert sich die Schichtdicke der Endglieder  $C_3A \cdot Ca(C_{6+n}H_{5+2n}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  n = 1,2 und 3 wie in Tabelle 57 dargestellt.

Salz	c' 100% r.F. [nm]	c' 35% r.F. [nm]	Differenz [nm] c' 100% r.F. - c' 35% r.F.
$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$	1.7177	1.7202	-0.0025
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$	1.6289	1.6334	-0.0045
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	1.7554	1.7544	+0.0100

Tab. 57: Schichtdickendimension der Endkomponenten mit Arensulfonationen als Funktion von r.F.

Durch Trocknung auf 35% r.F. rekristallisieren die gelartigen Aggregate zu TCAH, Portlandit und im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  zu  $C_3AH_6$ .

Die Schichtdicken lamellarer Phasen der Bodenkörper mit 10 - 90 mol-% X = Arensulfonation sinken in den Systemen  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  und  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  deutlich ab. Im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  liegt die Schichtdickenverringerng bei 0.0053 nm.

Lamellare Salze (Präzipitat 90 mol-% Arensulfonsäure)	c' 100% r.F. [nm]	c' 35% r.F. [nm]	Differenz [nm] c' 100% r.F. - c' 35% r.F.
$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$	1.7177	1.6309	0.0868
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$	1.6289	1.5779	0.0510
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	1.7554	1.7503	0.0053

Tab. 58: Schichtdickendimension der lamellaren Salze der Präzipitate bei 90 mol - % Arensulfonsäure als Funktion von r.F.

Bei einer konstanten Temperatur von 40°C konnten nach einem Zeitraum von 4 Tagen ähnliche Ergebnisse zur Schichtdickendimension c' der lamellaren Phasen  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  und  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  in Bodenkörpern mit 100 mol-% und 10...90 mol-%, wie im Fall der Calciumalkylsulfonathydrate erzielt werden. c' der AFm-Phasen in Bodenkörpern mit 100 mol-%  $C_7H_7SO_3^-$  und  $C_8H_9SO_3^-$  sinkt auf die Werte der Afm-Phasen der Bodenkörpern mit

10...90 mol-%  $C_7H_7SO_3^-$  und  $C_8H_9SO_3^-$  ab. Dagegen bleiben die Schichtdickenwerte der Bodenkörper mit 10...90 mol-%  $C_7H_7SO_3^-$  und  $C_8H_9SO_3^-$  bei Temperatureinwirkung konstant.

$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  speichert unter 35% r.F. und  $25^\circ C$  zusätzlich 3.5 mol  $H_2O$  und  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  weitere 2.5 mol  $H_2O$ .

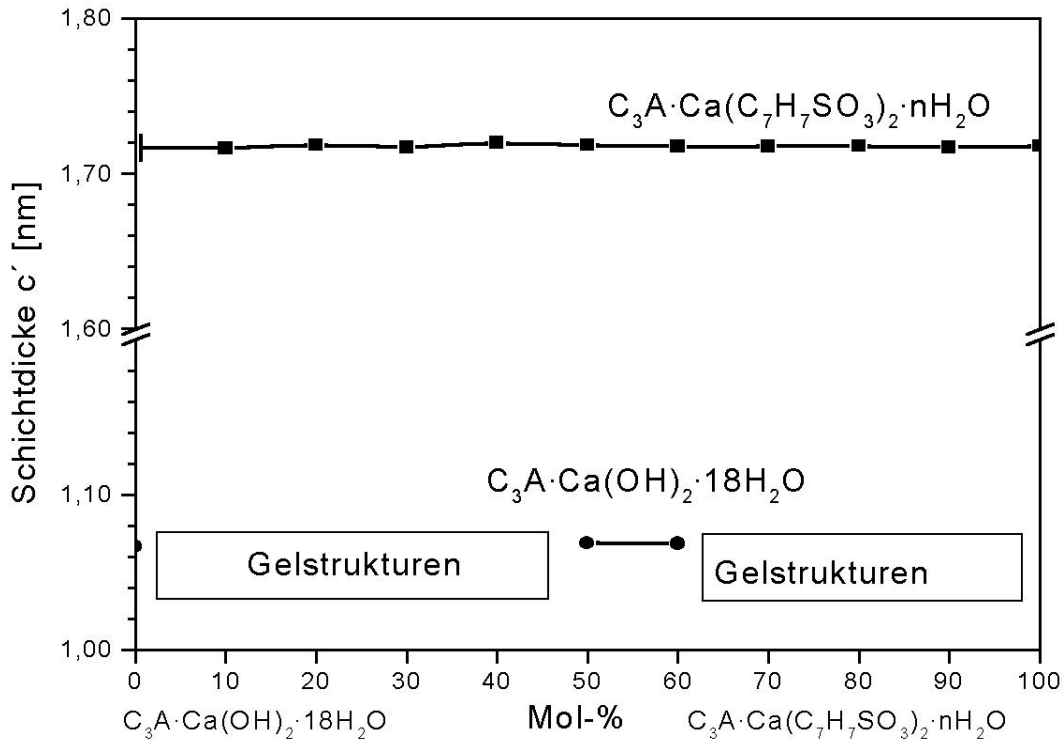


Abb.129: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.

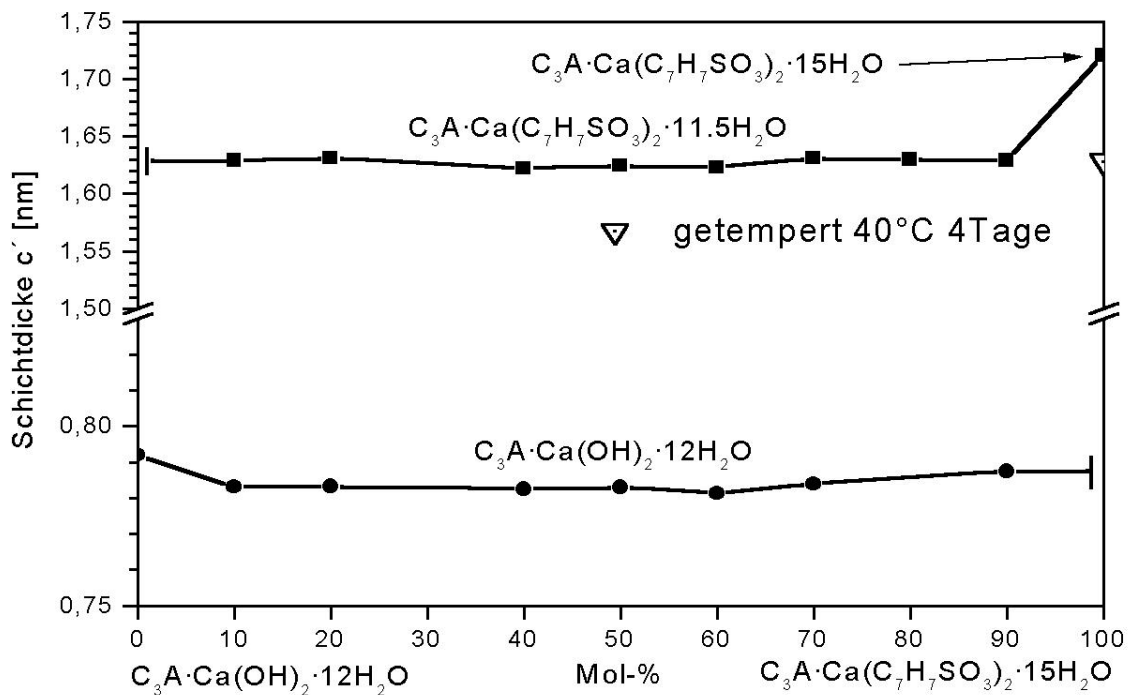
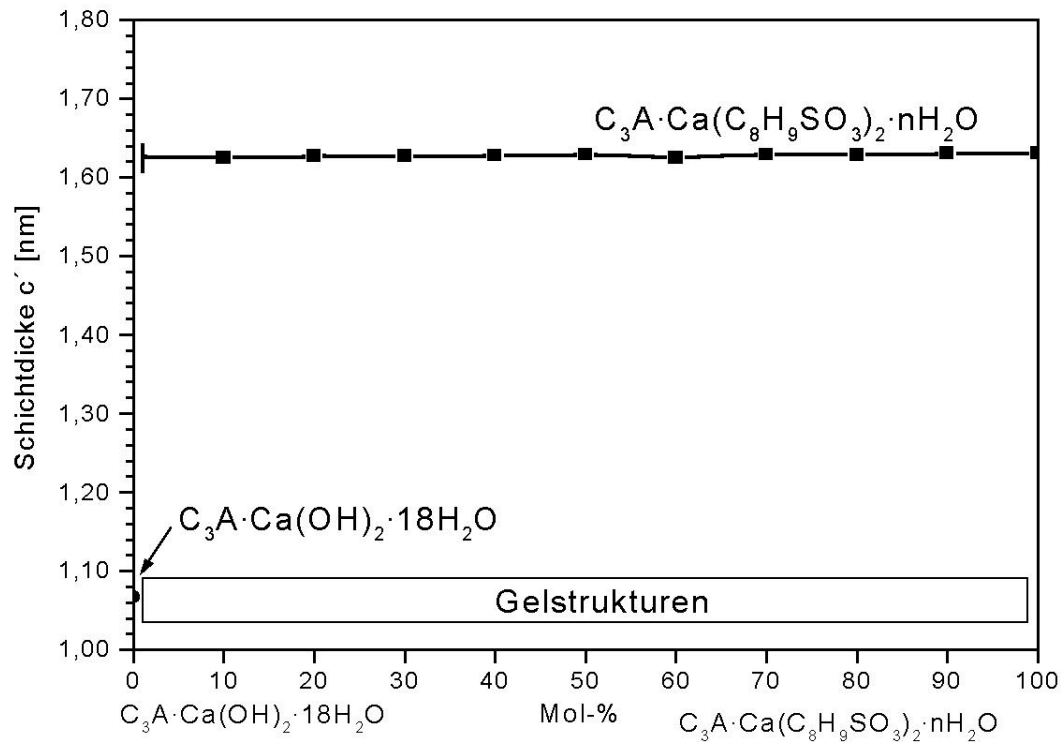
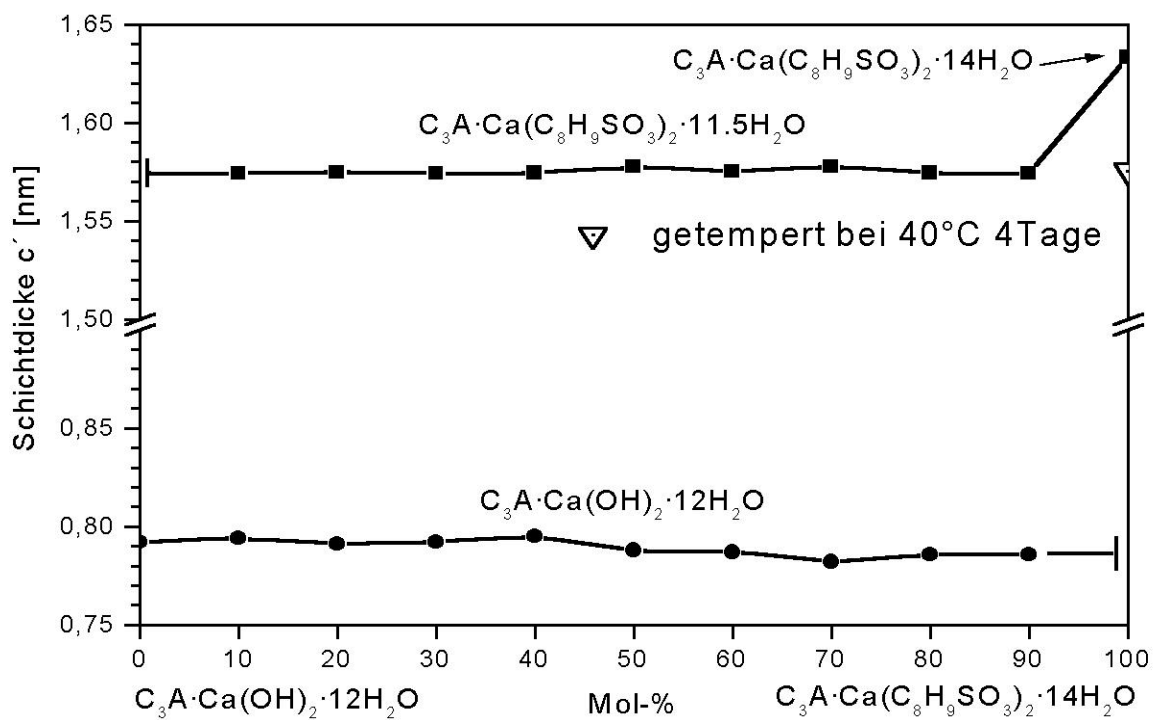
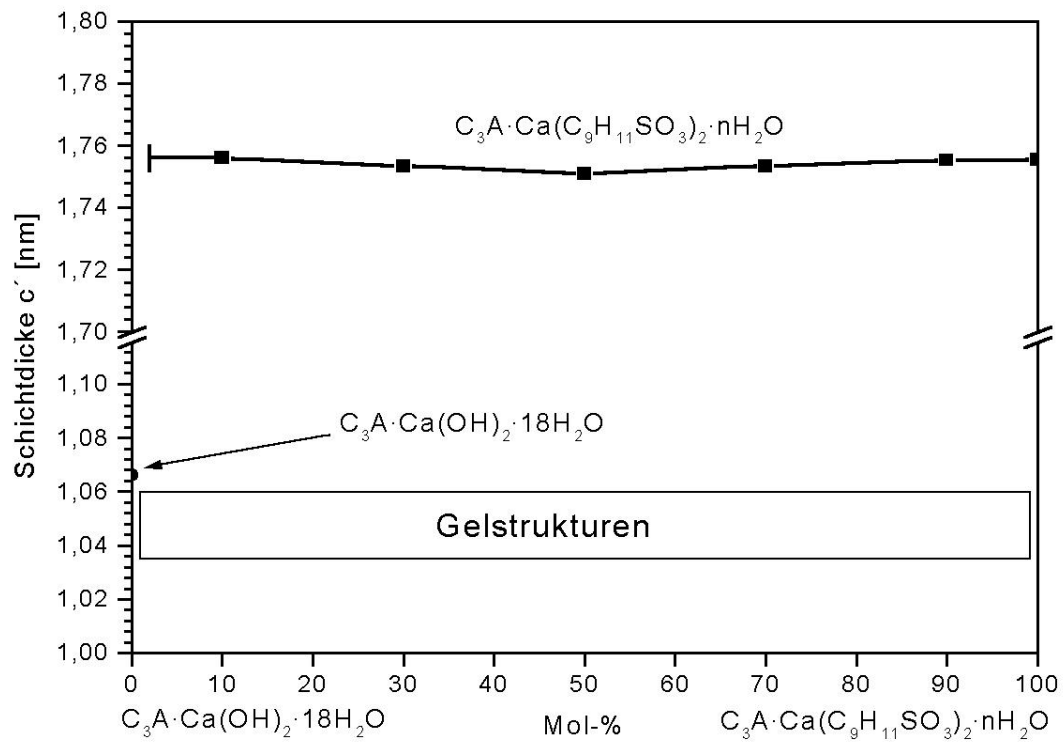
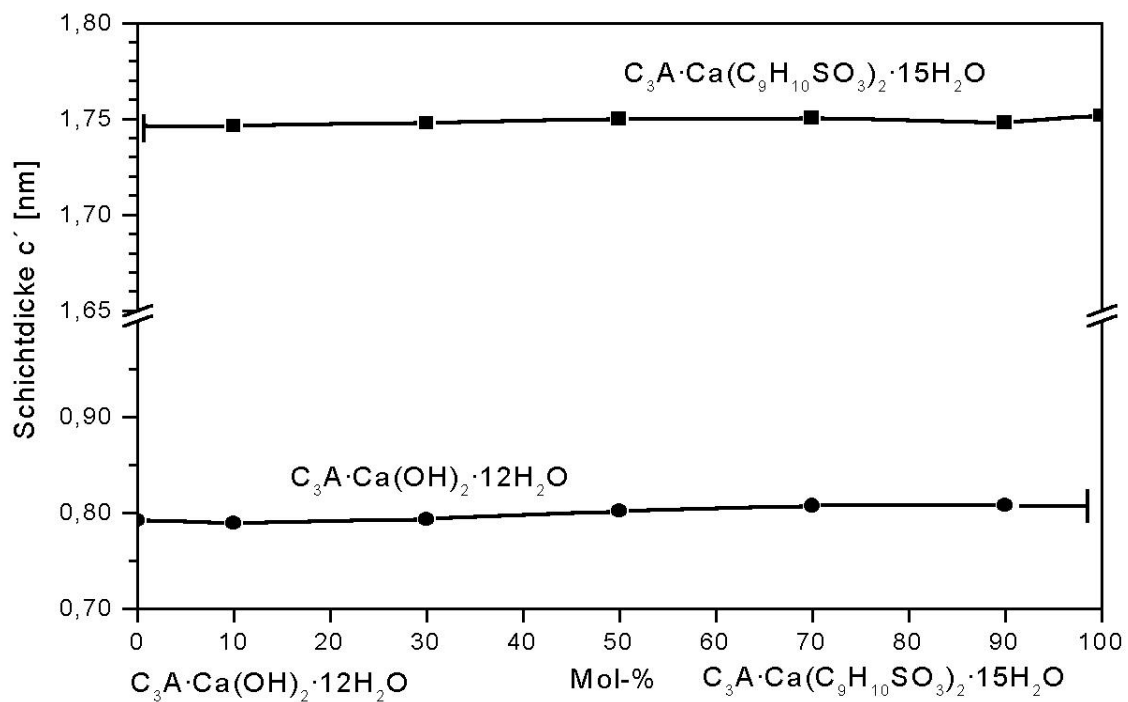


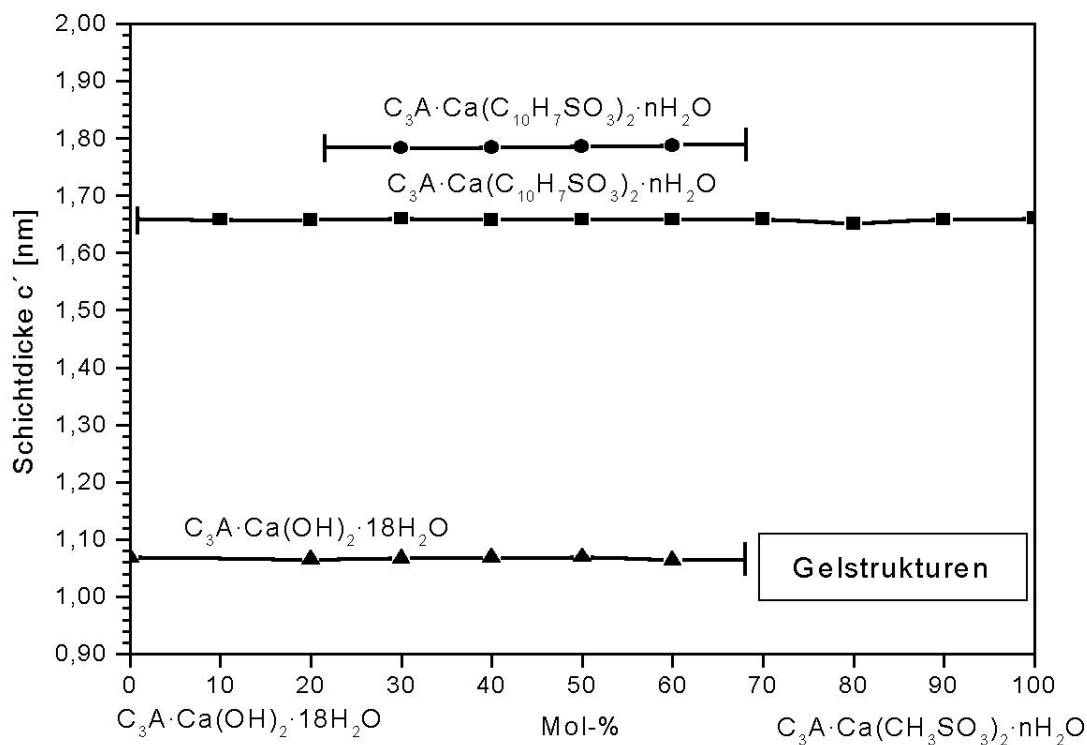
Abb.130: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  35% r.F.

Abb.131: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.Abb.132: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  35% r.F.

Abb.133: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.Abb.134: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{10}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  35% r.F.

4.4.3. Systeme  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ 

Entsprechend den untersuchten Reinphasen lamellarer Salze der 1-Naphthalinsulfonsäure kristallisiert über den Konzentrationsbereich von 10 - 100 mol-%  $C_{10}H_7SO_3^-$ , die Verbindung  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  mit einer Schichtdicke von 1.6611 nm (Abb.135). Im Konzentrationsbereich 30...60 mol-%  $C_{10}H_7SO_3^-$  tritt eine Hydratstufe mit einer Schichtdicke von 1.7900 nm auf. Höchstwahrscheinlich ist im Kontakt mit der Mutterlauge diese Hydratstufe über dem gesamten Konzentrationsbereich 10...100 mol-% stabil. Während der Probenpräparation ist diese in die Hydratstufe mit  $c' = 1.6611$  nm überführt worden. Darüber hinaus bildeten sich in Pasten mit erhöhten 1-Naphthalinsulfonsäurekonzentrationen gelförmige Strukturen, welche beim Trocknen auf 35% r.F. möglicherweise in TCAH überführt wurden. Bei einer relativen Feuchte von 35% r.F. ist Mono-1-naphthalinsulfonat 12-Hydrat stabil. Deutlich zu erkennen ist, daß mit abnehmender 1-Naphthalinsulfonatkonzentration die Schichtdicke  $c'$  durch Orientierungsänderung des 1-Naphthalinsulfonations anwächst. Da der Basisabstand des Mono-1-naphthalinsulfonat 12-Hydrates fast der doppelten Schichtdicke von  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$  entspricht, überlagern sich die jeweiligen Basisreflexe (00l). TCAH kann nicht eindeutig bestimmt werden. Daher sind in Abbildung 136 die Werte der Schichtdicken von  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$  nur gepunktet aufgetragen.

Abb.135: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.

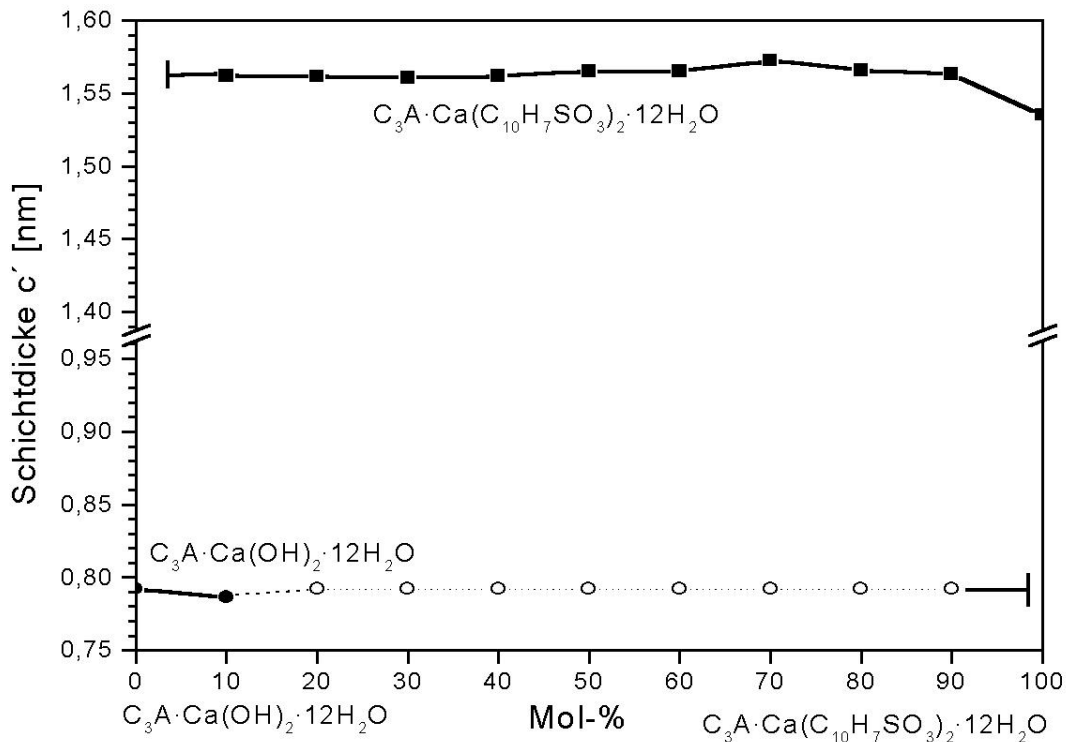
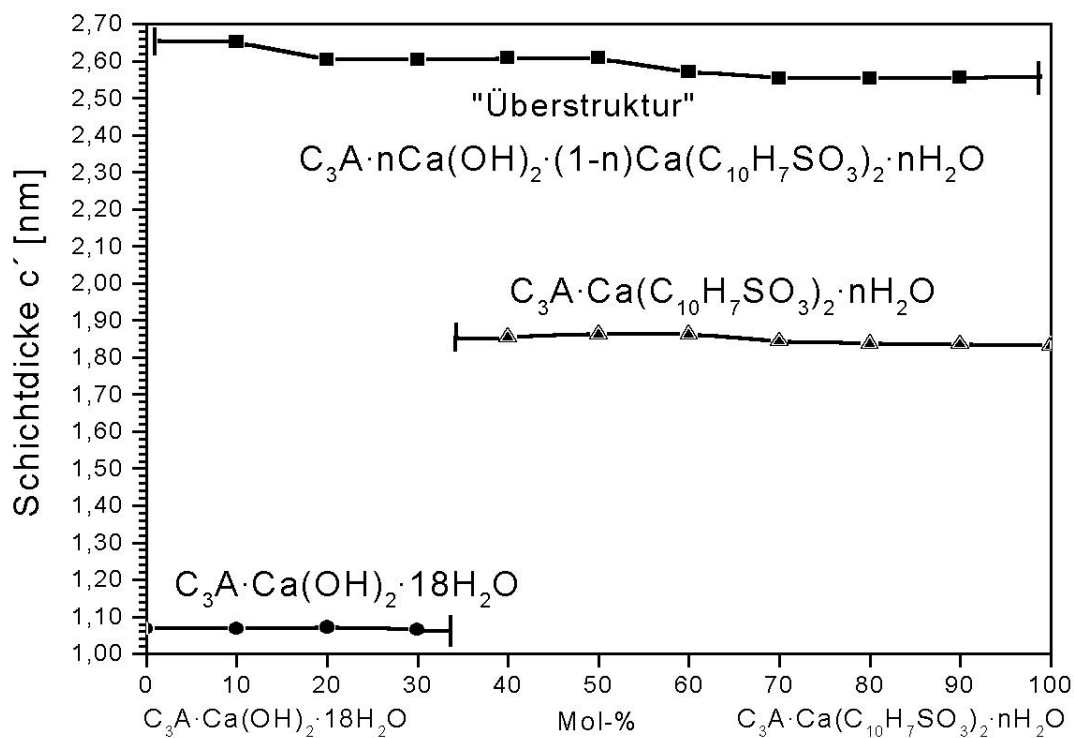
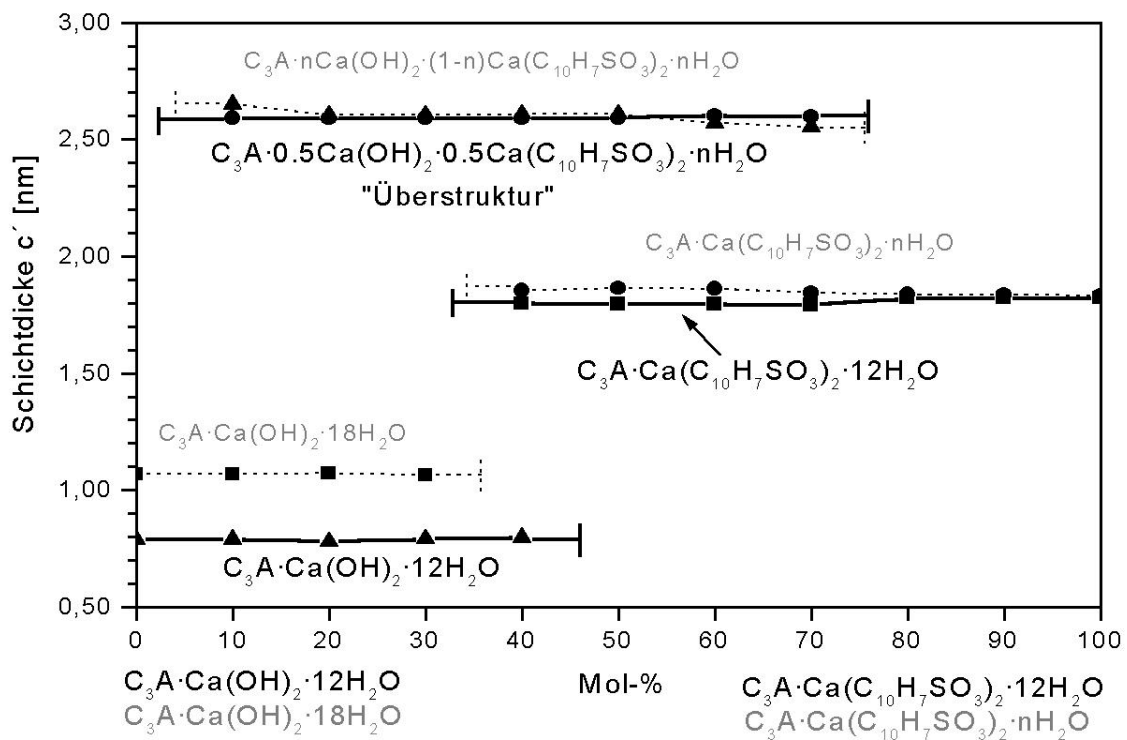


Abb.136: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  35% r.F.

Der Phasenbestand der Präzipitate im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% und 35% r.F. weicht deutlich von den bisher untersuchten Systemen TCAH -  $C_3A \cdot Ca(X)_2 \cdot nH_2O$  X = Sulfonation ab. Bei einer relativen Feuchte von 100% kristallisiert im Konzentrationsbereich 10...70 mol-%  $C_{10}H_7-2-SO_3^-$  lamellare Phasen  $C_3A \cdot (1-x) Ca(OH)_2 \cdot xCa(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  mit Überstruktur (Abb.137). Hydroxid- und 2-Naphthalinsulfonationen werden in Ebenen parallel (001) geordnet verteilt. Die Schichtdicke der Überstruktur entspricht der Summe  $c'_{TCAH} + c'_{Mono\ 2-Naphthalinsulfonathydrat}$  im Bereich von ca. 2.6...2.5 nm. Durch Trocknung der Präzipitate auf eine relative Feuchte von 35% verändern sich die Schichtdicken der Überstruktur und des Mono 2-Naphthalinsulfonathydrates nur geringfügig. Die Überstrukturausbildung existiert auch bei 35% r.F. im Konzentrationsbereich von 10...70 mol-%  $C_{10}H_7-2-SO_3^-$  (Abb.138).

Abb.137: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.Abb.138: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  35% r.F. und 100 % r.F. im Vergleich

## 4.5. Intermediäre AFm-Phasen

### 4.5.1. $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Die intermediäre Phase kristallisiert im System  $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$  -  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . Mittels chemischer und thermischer Analyse (Tab. 59 und 61) wurde die Summenformel  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 13.5H_2O$  bestimmt.

Verbindung	CaO [Gew.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew.-%]	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> + C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ] [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]	Gesamt [Gew.-%]
berechnet	23.6	11.6	37.3	27.5	100.0
gemessen	23.2	11.3	38.0	27.5	100.0

Tab. 59: Chemische Analyse des  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 13.5H_2O$  bei 35% r.F..

Die Gitterparameter (Tab. 60) der lamellaren Phase konnten bei relativen Luftfeuchten von 100 % und 35 % auf der Basis einer primitiv hexagonalen Zelle verfeinert werden. Benzol- und Toluolsulfonationen sind in der Zwischenschicht der Kristallstruktur statistisch verteilt. Eine Überstruktur ist aufgrund systematischer Fixierung der beiden Sulfonationen in der Zwischenschicht bei 35 % und 100 % r.F. röntgenographisch nicht ersichtlich.

Verbindung	a <sub>0</sub> [nm]	c' = c <sub>0</sub> [nm]
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$	-. -	1.6720
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 13.5H_2O$	0.5782	1.6030

Tab. 60: Gitterparameter von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100 und 35% r.F.

Die Zwischenschicht der intermediären Struktur  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 13.5H_2O$  entwässert in drei Schritten (Abb.139). Entsprechend der Gewichtsverlustkurve werden bei Onsettemperaturen von > 25°C, 62°C und 103°C insgesamt 7.5 mol Wasser freigesetzt. Die bei 25°C und 35% r.F. stabile Schichtdicke c' = 1.6036 nm sinkt bei Temperaturerhöhung auf 37°C auf eine Schichtdicke von 1.5125 nm ab. Die Schichtdickenverringerng (Abb.141) entspricht einem Wasserverlust von 2.5 mol Wasser. Im Temperaturbereich von 60...75°C werden insgesamt 3 mol Wasser mit einer Schichtdickenverringerng von ca. 0.7 nm auf 1.4362 nm frei gesetzt. Die Entwässerung stellt eine Überlappung zweier Dehydratationsreaktionen von 1 und 2 mol H<sub>2</sub>O dar. c' sinkt im Temperaturintervall von 62...103°C kontinuierlich ab. Die Substanz wurde nach Aufheizen auf 140°C röntgenamorph. Die Entwässerung der Hauptschicht setzt bei 222°C ein. Die Dehydra-

tation der Hauptschicht wird durch die Pyrolyse von Benzol- und Toluolsulfonationen überlagert. Mittels DSC (Abb.140) wurde der Entwässerungsverlauf der TG/DTG Untersuchung bestätigt.

T [°C]	Gewichtsverlust N <sub>2</sub> [%]	Schichtdicke c' [nm]	H <sub>2</sub> O [mol]
Onsett			
<b>Zwischenschichtentwässerung</b>			
RT	0	1.6030	13.5
37	4.9	1.5125	11
62	7.0		10
71	10.9	1.4362	8
103	15.2	.-.	6
<b>Hauptschichtentwässerung</b>			
222	21.1	.-.	3.5

Tab. 61: Dehydratationsprozeß von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 13.5H_2O$  bei 35% r.F.

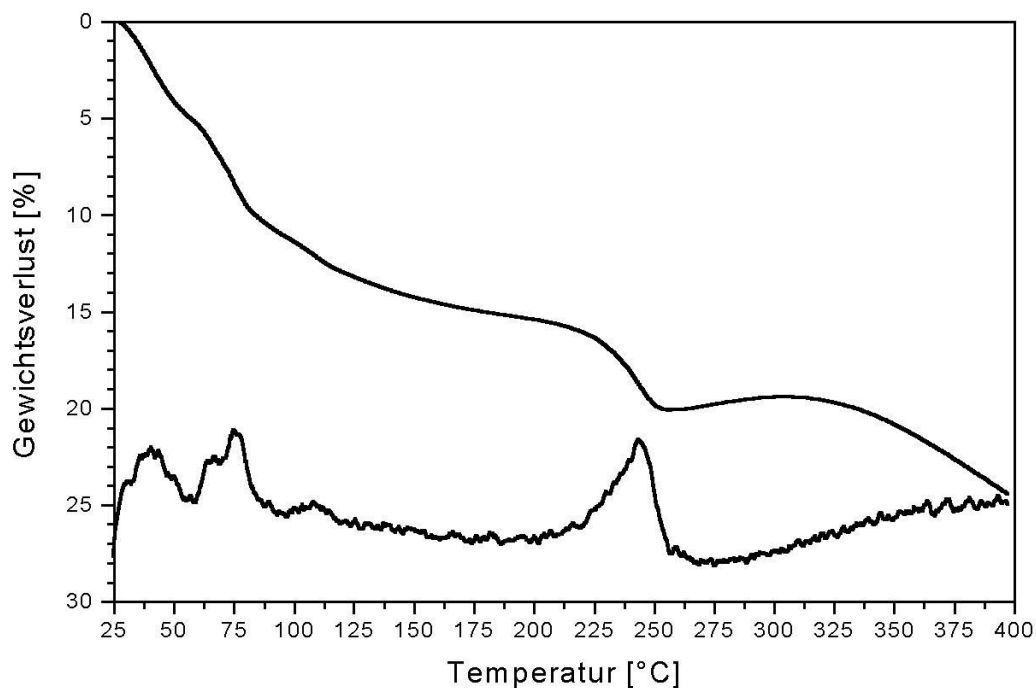


Abb.139: TG/DTG von  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} [C_6H_5SO_3 \cdot C_7H_7SO_3 \cdot 10H_2O]^{2-}$  (Schutzgas N<sub>2</sub>)

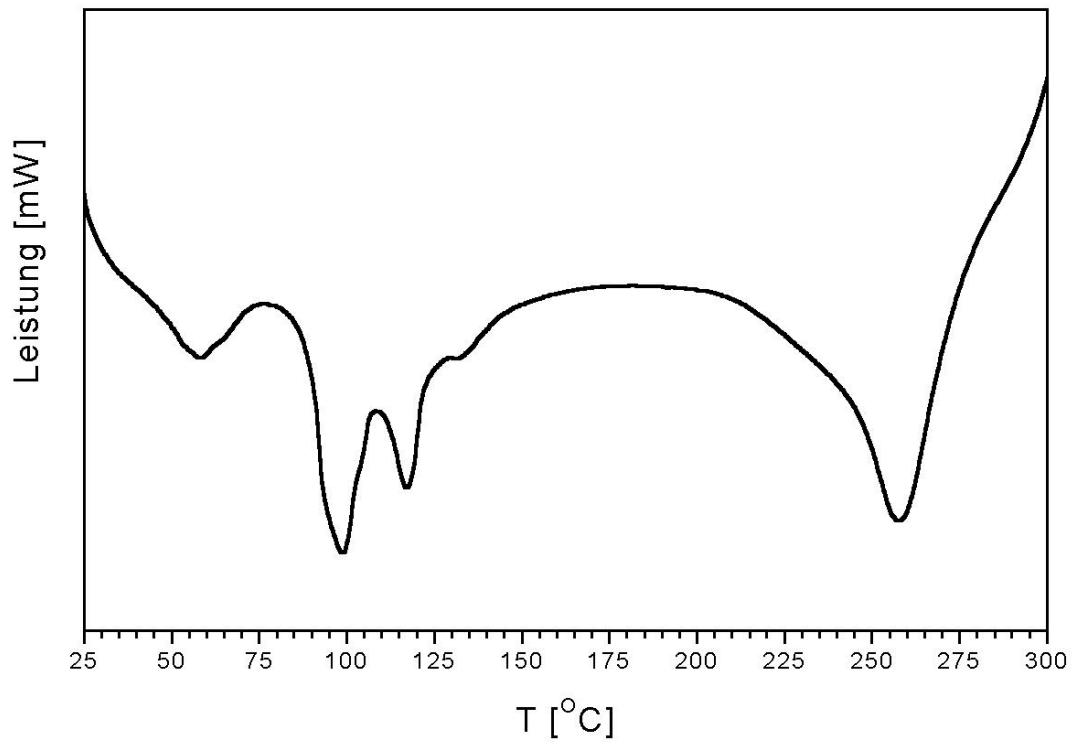


Abb.140: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

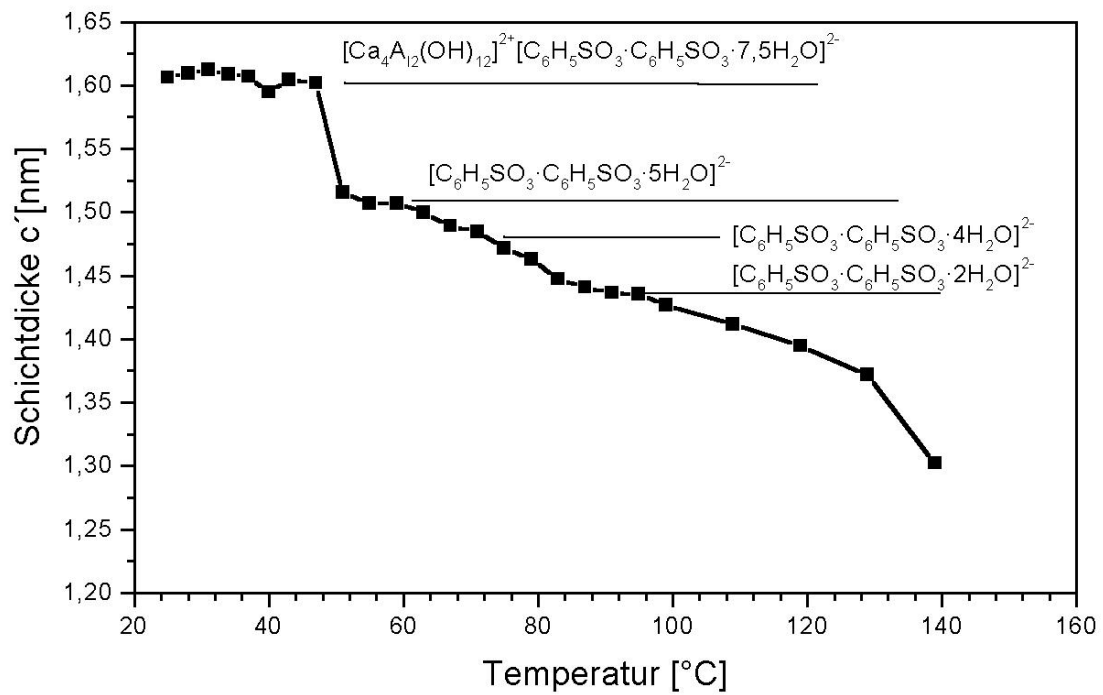


Abb.141: Schichtdickenänderung  $c'$  von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  als Funktion von T

#### 4.5.2. $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Die intermediäre Verbindung mit der chemischen Zusammensetzung (Tab.63)  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  kristallisiert unter relativen Feuchten von 35% und 100% r.F. hexagonal mit einer primitiven Zelle. Die auf der Basis des „Least-Squares Verfahren“ verfeinerten metrischen Parameter unter 100% und 35% r.F., sind aus Tabelle 62 zu entnehmen. Bei Trocknung der Substanz auf eine relative Feuchte von 35% sinkt die Schichtdicke und die Gitterkonstante  $c_0$  auf einen Wert von 1.5992 nm ab. Die Gitterdimension  $a_0$  konnte aufgrund des starken Textureffekts durch Anlagerung der Kristalle senkrecht [001] nicht verfeinert werden.

Verbindung	$a_0$ [nm]	$c' = c_0$ [nm]
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$	-.-	1.6055
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 12H_2O$	0.5750	1.5992

Tab. 62: Gitterparameter von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 12H_2O$  bei 100% und 35% r.F.

Verbindung	CaO [Gew.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew.-%]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> + C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]	Gesamt. [Gew.-%]
theoretisch	25.0	11.7	3.4	24.9	100.0
gemessen	24.7	11.5	39.3	24.9	100.4

Tab. 63: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 12H_2O$  35% r.F.

Thermoanalytische Untersuchungen des lamellaren Calciumaluminathydrates führen zu folgenden Ergebnissen: Im Temperaturbereich von 25 und 100°C wird mittels TG (Abb.142) ein kompliziertes Entwässerungsverhalten aufgezeichnet. In 5 identifizierbaren Entwässerungsstufen werden 5 mol Wasser (Tab.64) ausgeheizt.

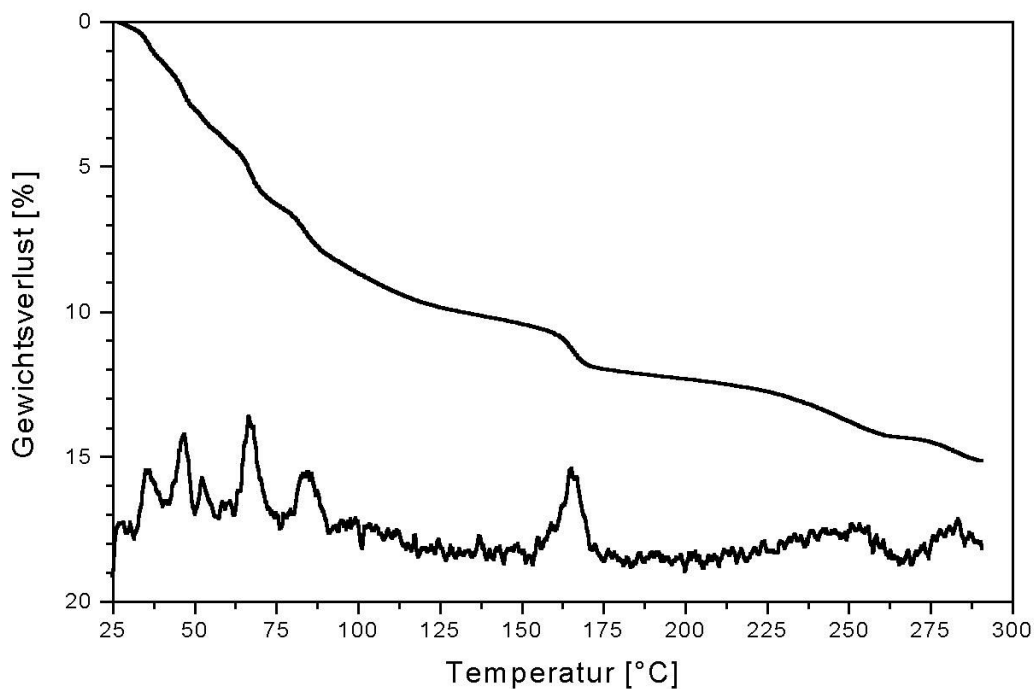
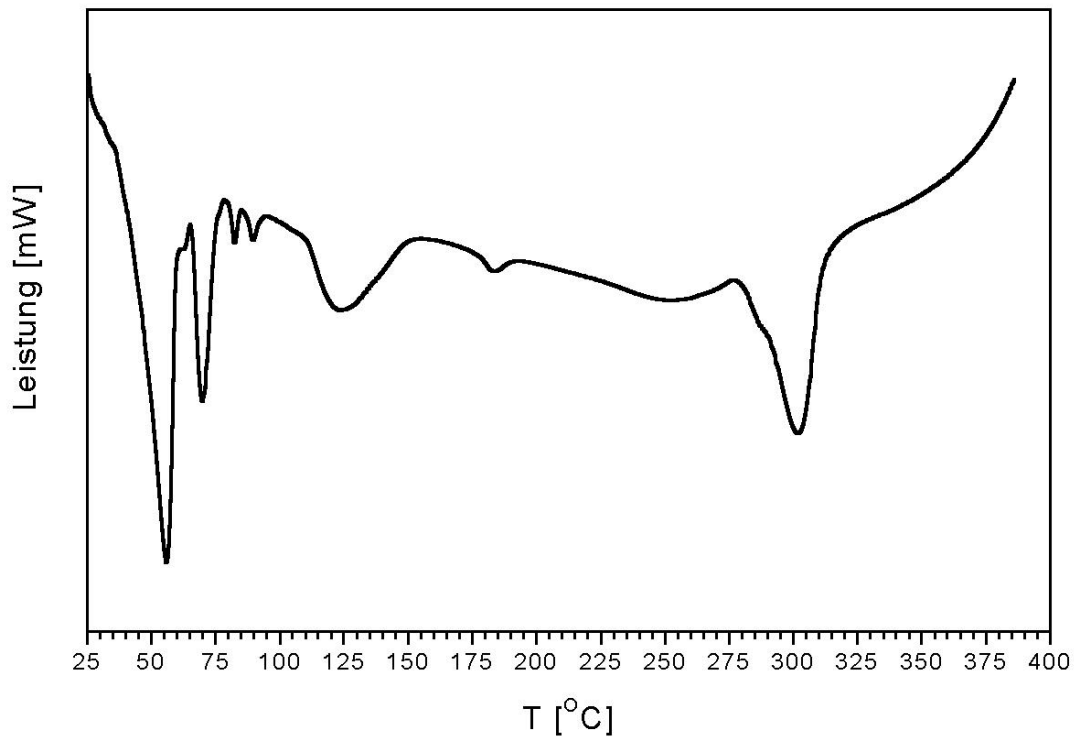


Abb.142: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  (Schutzgas  $\text{N}_2$ )

In der Zwischenschicht der Kristallstruktur sind nach Überschreiten der Onsettemperatur von  $80^\circ\text{C}$  noch 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  fixiert. Das 1-Hydrat ist bei einer Temperatur von  $160^\circ\text{C}$  nicht mehr stabil. Die Dehydratation der Hauptschicht setzt ab Temperaturen  $> 200^\circ\text{C}$  ein. Die Lage der Onsettemperaturen der mittels DSC (Abb. 143) untersuchten Entwässerungsreaktionen ist (mit Ausnahme der Reaktion bei  $109^\circ\text{C}$ ), mit denen der TG/DTG deckungsgleich. Außerdem zeigt die DSC-Aufnahme, daß die Entwässerung bei  $80^\circ\text{C}$  eine Überlappung zweier Reaktionen darstellt.

Abb.143: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 

T [°C]	Gewichtsverlust N <sub>2</sub> [%]	Schichtdicke c' [nm]	H <sub>2</sub> O [mol]
Onsett			
Zwischenschichtentwässerung			
RT	0	.-	12
33	1.7	.-	11.5
44	3.3	.-	10.5
50	4.2	.-	10
58	6.7	.-	9
80	10.8	.-	7
160	12.4	.-	6
Hauptschichtentwässerung			
229	14.3	.-	5
271	15.1	.-	ca. 4.5

Tab. 64: Dehydratation von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

### 4.5.3. $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Die aus der chemischen Analyse bei einer relativen Feuchte von 35 % bestimmte Summenformel lautet  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}[C_6H_5SO_3 \cdot C_9H_{11}SO_3 \cdot 6H_2O]^{2-}$  (Tab.65).

Verbindung	CaO [Gew.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew.-%]	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> + C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ] [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]	Gesamt. [Gew.-%]
berechnet	23.6	11.6	40.3	24.5	100.0
gemessen	23.1	11.4	41.2	24.5	100.2

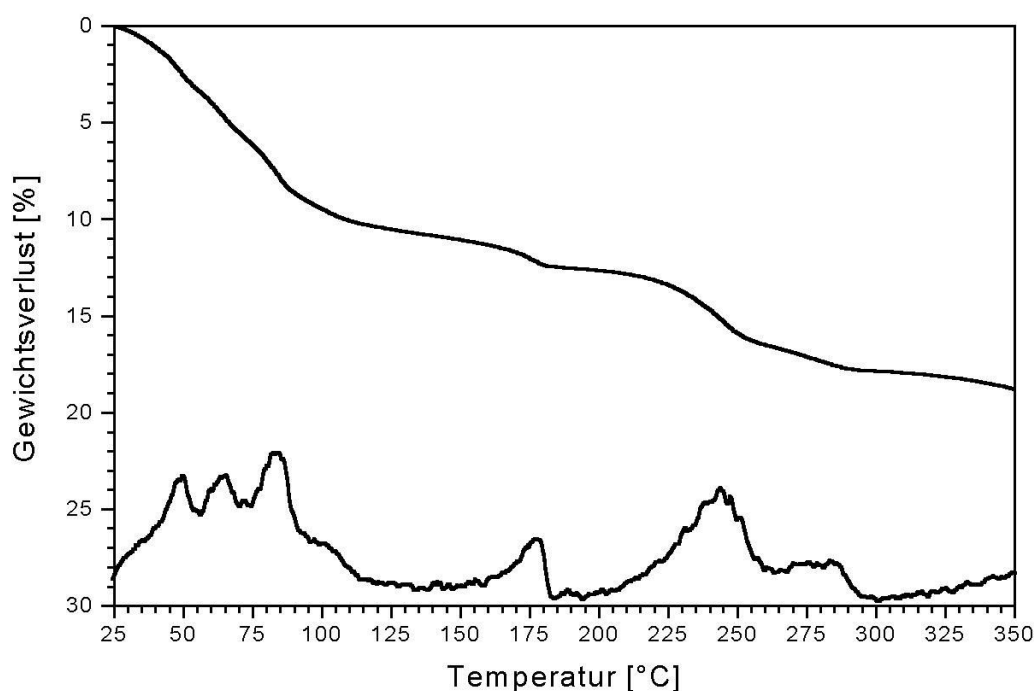
Tab. 65: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$  bei 35% r.F.

Die intermediäre Phase des Systems kristallisiert bei 35 und 100 % r.F. im hexagonalen Kristallsystem mit den metrischen Parametern (Tab. 66). Benzol- und Mesitylsulfonationen sind statistisch in den Zwischenschichten verteilt. Eine Überstruktur existiert nach den erfolgten röntgenographischen Untersuchungen nicht.

Verbindung	a <sub>0</sub> [nm]	c' = c <sub>0</sub> [nm]
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	.-	1.7350
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$	0.5745	1.7394

Tab. 66: Gitterparameter von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$  bei 100 und 35% r.F.

Die thermische Stabilität (Abb. 144) von Monobenzolsulfonatmesitylsulfonathydrat wurde mittels thermischen Methoden untersucht. Bei Temperaturerhöhung wurden mittels TG/DTG 6 Hydratationsprozesse identifiziert (Tab.67). Im Temperaturbereich von 25...200°C wurden durch vier Dehydratationsreaktionen das Zwischenschichtwasser der Kristallstruktur der intermediären Phase vollständig ausgetrieben. Weitere zwei Gewichtsverluste entsprechen der Entwässerung der Hauptschicht  $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ , welche bis zu Temperaturen von ca. 350°C nicht vollständig ausgeheizt werden konnte.

Abb.144: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  Schutzgas  $\text{N}_2$ 

T [°C]	Gewichtsverlust $\text{N}_2$ [%]	Schichtdicke $c'$ [nm]	$\text{H}_2\text{O}$ [mol]
Onset			
Zwischenschichtentwässerung			
RT	0	1.7394	12
24	3.5	1.7246	10
57	6.0	1.6527	9
75	10.7	1.6339	7
134	12.4	1.4283	6
Hauptschichtentwässerung			
184	17.7	1.4229	3...4
271	17.9	-.-	ca. 3

Tab. 67: Dehydratation von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 

In drei kurz aufeinanderfolgenden Temperaturintervallen werden 4 mol Wasser ausgeheizt. Die Dehydratation vom 6- zum 4- Hydrat hat nach den Heizröntgenuntersuchungen keinen Einfluß auf die Schichtdicke  $c'$ . Erst bei Erreichen von ca.  $57^\circ\text{C}$  sinkt  $c_0$  und folglich die Schichtdicke  $c'$  von 1.7246 nm auf einen Wert von 1.6257 nm ab. Die Verringerung von  $c'$  erfolgt durch den

Übergang des 4-Hydrates zum 3-Hydrat. Der thermoanalytisch ermittelte Gewichtsverlust bei 75°C von 4.6% entspricht 2 Dehydratationsreaktionen, welche erst durch DSC-Aufnahmen (Abb.145) aufgelöst werden konnten. Die thermisch induzierten Vorgänge führen zu keiner Schichtdickenverringerung (Abb.146), sondern zu einer relativen Erweiterung durch Veränderung der Orientierung der Benzol- und Mesitylsulfonationen in der Zwischenschicht. Das in der Zwischenschicht verbliebene 1 mol H<sub>2</sub>O wird bei ca. 135°C ausgeheizt. Diese endotherme Reaktion wurde durch DSC-Messung nicht bestimmt. Eine Verkleinerung der Schichtdicke c' wird bei diesem Temperaturniveau nicht registriert.

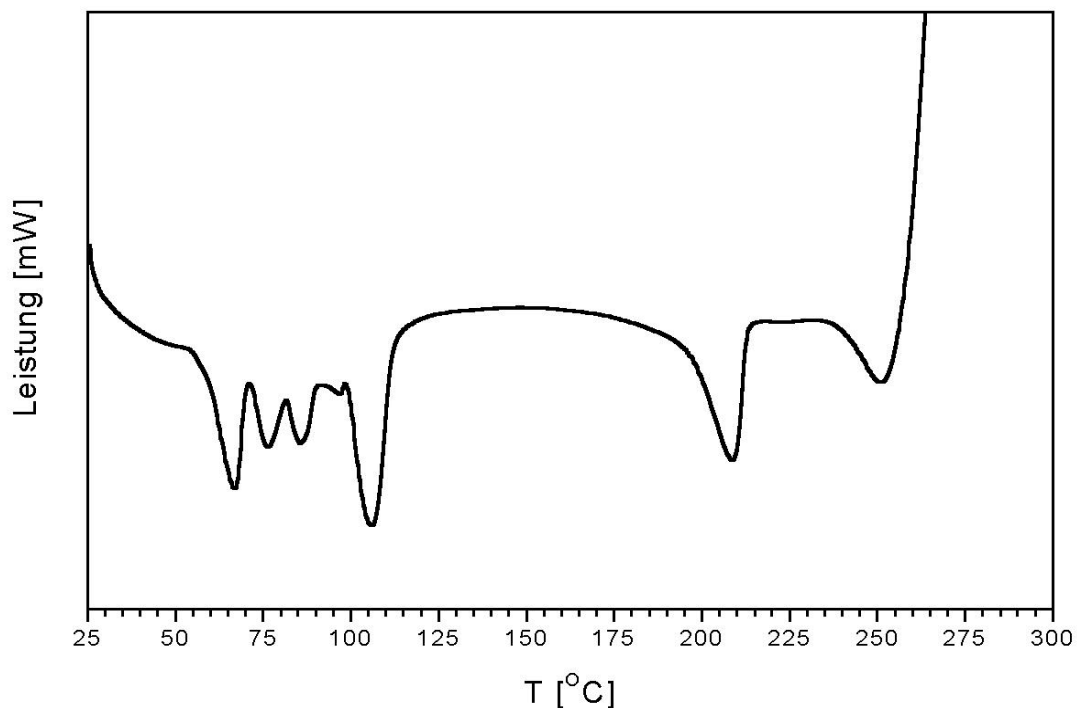


Abb.145: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

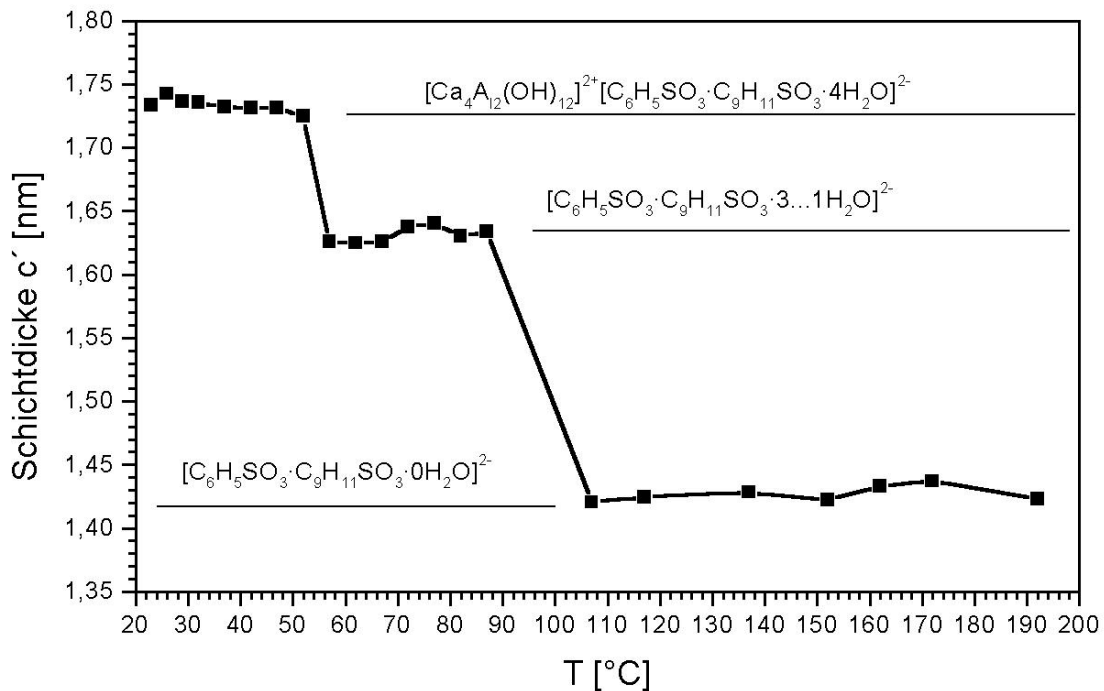


Abb.146: Schichtdickenveränderung von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  als Funktion von T

#### 4.5.4. $\text{C}_3\text{A}\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Im System  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert die intermediäre Verbindung mit typisch hexagonalblättrigem Habitus (Abb.147). Die Kristalle sind randlich gerundet. Die Kantenlänge der Kristallite liegt bei durchschnittlich 1...2  $\mu\text{m}$ . Die Zusammensetzung der Verbindung bei 35% r.F. wurde aus der chemischen Analyse (Tab.68) zu  $\text{C}_3\text{A}\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  bestimmt.

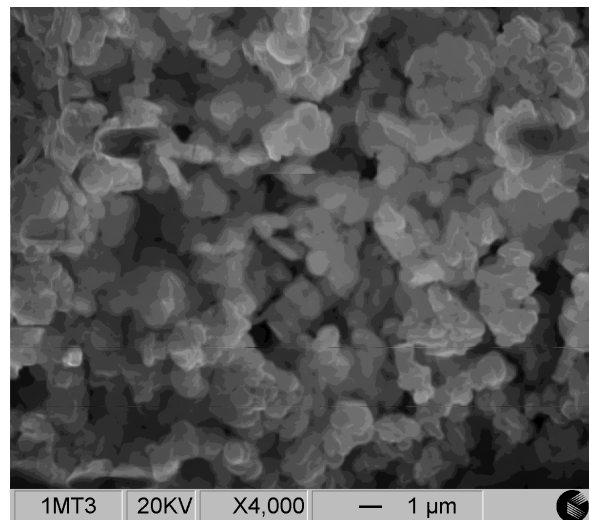


Abb.147: REM-Bild von  $\text{C}_3\text{A}\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Verbindung	CaO [Gew.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew.-%]	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> + C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]	Gesamt. [Gew.-%]
berechnet	23.1	11.3	39.6	26.0	100.0
gemessen	22.8	11.2	41.0	26.0	101.0

Tab. 68: Chemische Analyse von C<sub>3</sub>A·0.5Ca(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·0.5Ca(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·13H<sub>2</sub>O bei 35% r.F.

Nach Filtration der Paste wurden die metrischen Parameter basierend auf den Peaklagen der Feuchtaufnahmen bei 100 % r.F. verfeinert (Abb.69). Die Phase kristallisiert im hexagonalem Kristallsystem mit einer Einschichtstruktur. Die Arensulfonationen sind in den Zwischenschichten der Struktur statistisch verteilt. Eine Überstruktur konnte aus den Diffraktogrammen bei 100% und 35% r.F. nicht bestimmt werden. Bei Trocknung der Verbindung über gesättigter CaCl<sub>2</sub>-Lösung können die Reflexe des Diffraktogrammes nur durch Wahl von c<sub>0</sub> durch eine sechsfache Schichtdicke c' eindeutig indiziert werden. Die intermediäre Verbindung kristallisiert bei 35% r.F. im trigonalen Kristallsystem basierend auf einer Sechsschichtstruktur und einer R-Zelle. Folgende Raumgruppen R3, R $\bar{3}$ , R3m und R $\bar{3}$ m sind möglich .

Verbindung	a <sub>0</sub> [nm]	c <sub>0</sub> [nm]	c' [nm]
C <sub>3</sub> A·0.5Ca(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·0.5Ca(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	0.5781	1.6398	1.6398
C <sub>3</sub> A·0.5Ca(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·0.5Ca(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·13H <sub>2</sub> O	0.5749	9.5967	1.5995

Tab. 69: Gitterparameter von C<sub>3</sub>A·0.5Ca(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·0.5Ca(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O bei 100% und 35% r.F

Thermische Untersuchungen an C<sub>3</sub>A·0.5Ca(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·0.5Ca(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·13H<sub>2</sub>O (Abb.148) ergeben, daß die Zwischenschicht in 4 Schritten (Tab.70) entwässert. Basierend auf dem 7-Hydrat werden in einem 1. Schritt nach geringer Temperaturerhöhung über 25°C 2 mol Wasser ausgeheizt. In 2 weiteren Schritten mit Onsettemperaturen von 43°C und 63 °C werden 2 und 1.5 mol H<sub>2</sub>O aus der Zwischenschicht der Kristallstruktur entfernt. Thermisch deutlich stabiler fixierte 1.5 mol Wasser können erst bei 111°C aus der Struktur entfernt werden.

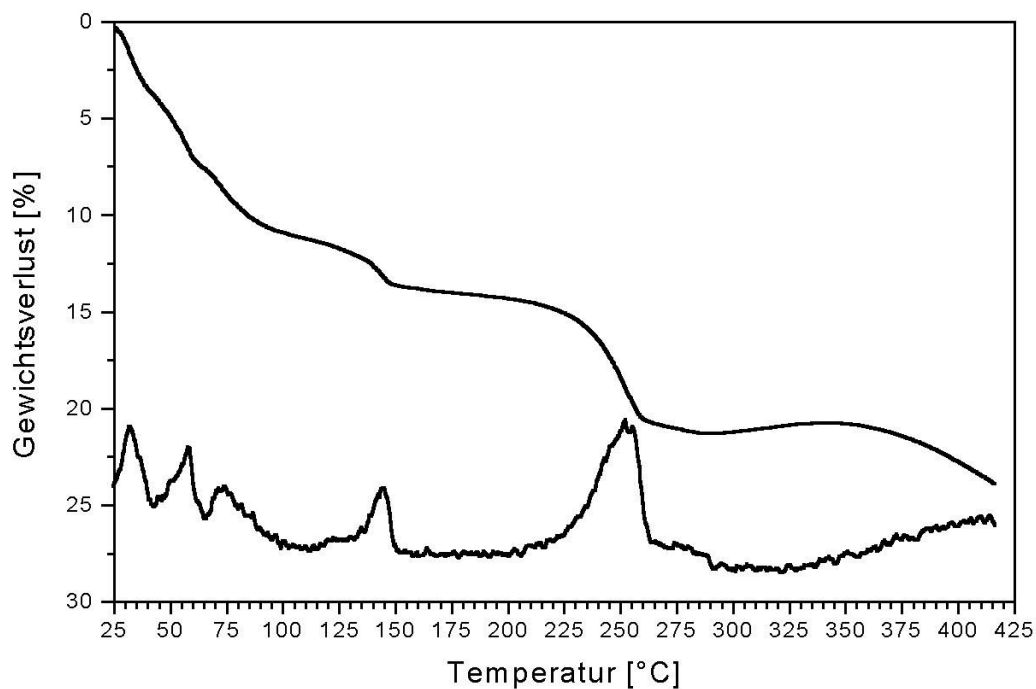


Abb.148: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  (Schutzgas:  $\text{N}_2$ )

T [°C]	Gewichtsverlust $\text{N}_2$ [%]	Schichtdicke $c'$ [nm]	$\text{H}_2\text{O}$ [mol]
Onset			
Zwischenschichtentwässerung			
RT	0	1.6224	13
27	3.8	1.5810	11
43	7.5	1.5433	9
65	11.1	-.-	7.5
111	14.1	-.-	6
Hauptschichtentwässerung			
226	21.4	-.-	2.5

Tab. 70: Dehydratationsprozeß von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  bei 35% r.F.

Die DSC-Aufnahme (Abb.149) der intermediären Phase bestätigt die durch TG/DTG ermittelten Onsettemperaturen. Die endothermen Peaks bei 65°C und 111°C stellen jedoch eine Überlappung jeweils zweier Dehydratationsreaktionen dar. Durch Entfernen des Zwischenschichtwassers sinkt die Schichtdicke  $c'$  sofort nach Aufheizen auf eine Schichtdicke von ca. 1.5810 nm ab (Abb.150). Der Wassergehalt der Zwischenschicht liegt bei einem Wert

von 5 mol. Bei ca. 50°C wird durch Verringerung des Zwischenschichtwassergehaltes die Schichtdicke  $c'$  von ca. 1.5810 nm auf 1.5433 nm verringert. Weitere Temperaturerhöhung bewirkt, daß die Verbindung röntgenamorph wird.

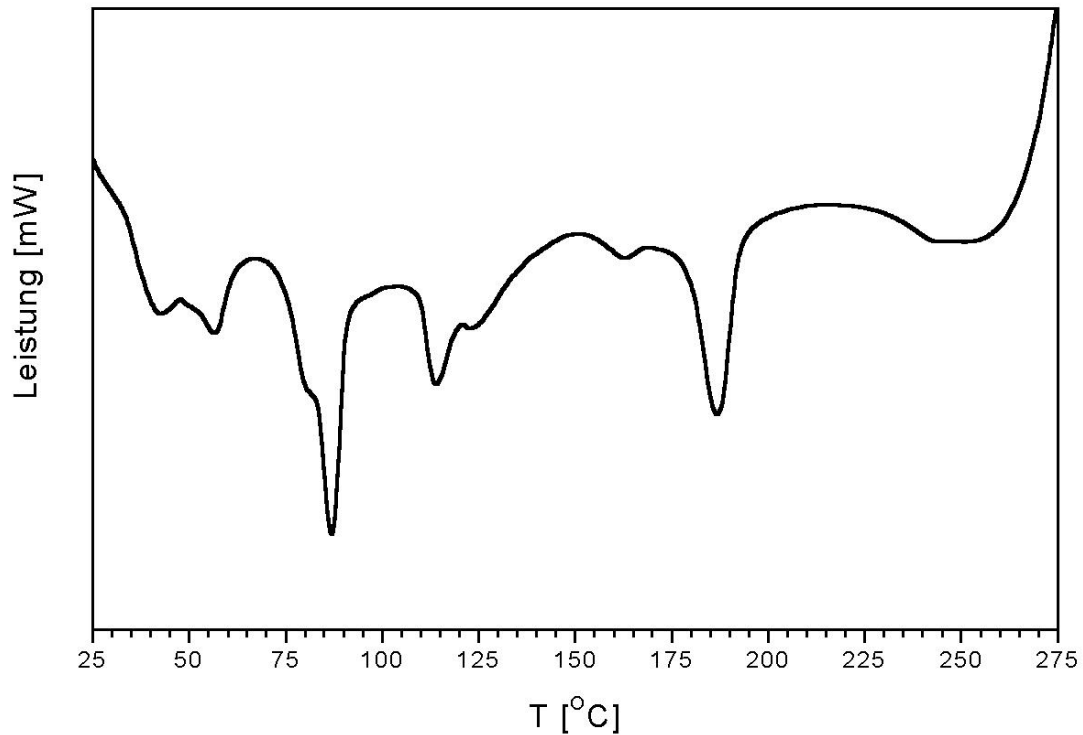


Abb.149: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

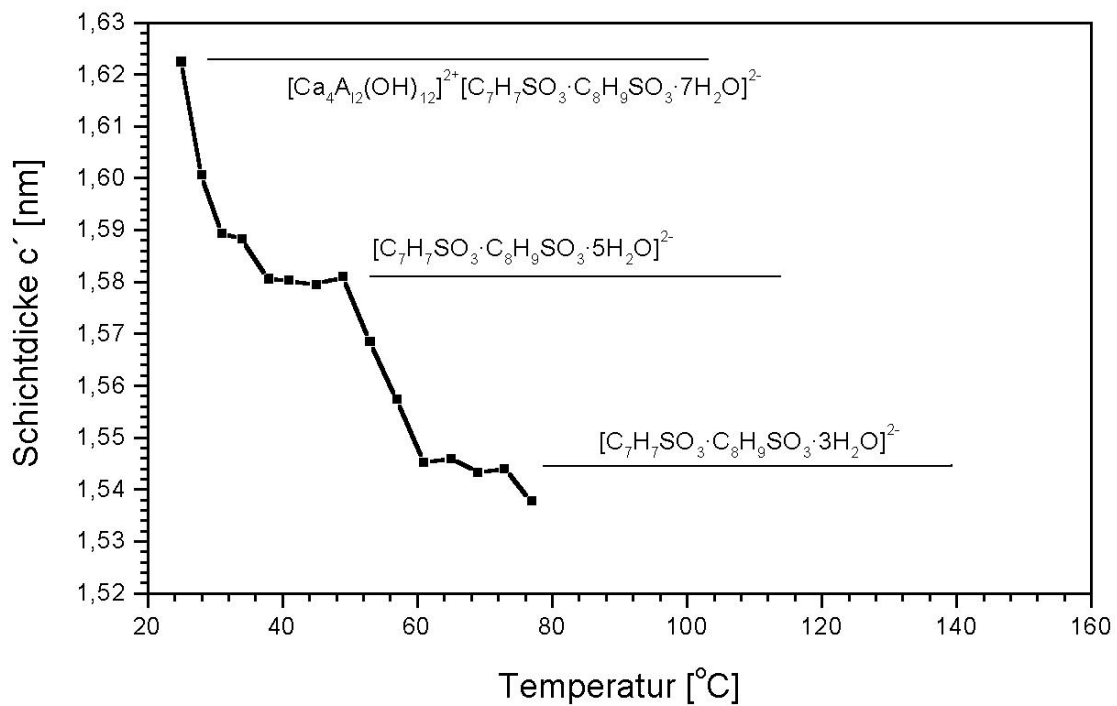


Abb.150: Schichtdickenvariation von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  als Funktion von T

#### 4.5.5. $C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Im System  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  kristallisiert die intermediäre Phase mit der Summenformel  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 13.5H_2O$  (Tab.71) bei 35% r.F. im hexagonalem Kristallsystem mit einer Einschichtstruktur. Bei 100% r.F. kristallisiert  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  monoklin ebenfalls mit einer Einschichtstruktur. Die metrischen Parameter sind in Tabelle 72 dargestellt.

Verbindung	CaO [Gew.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew.-%]	[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> + C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ] [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]	Gesamt. [Gew.-%]
theoretisch	22.5	11.0	40.2	26.3	100.0
gemessen	22.3	10.8	41.0	26.3	100.4

Tab. 71: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 13.5H_2O$  bei 35% r.F.

Verbindung	a <sub>0</sub> [nm]	b <sub>0</sub> [nm]	c <sub>0</sub> [nm]	c' [nm]	β [°]
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2$ $\cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	0.9285	0.5650	1.7534	1.7457	92.277
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2$ $\cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 13.5H_2O$	0.5729	0.5729	1.7253	1.7253	90.000

Tab. 72: Gitterparameter von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 13.5H_2O$  bei 100% und 35% r.F.

Die Dehydratation von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 13.5H_2O$  bei 35% r.F. (Abb.151) verläuft in 4 Stufen (Tab.73). 3 Gewichtsverluste setzen in einem geringen Temperaturbereich von 25...100°C ein. Die teilweise sich überlagernden Prozesse entsprechen der Dehydratation von insgesamt 5.5 mol Wasser. Die Schichtdicke in c<sub>0</sub>-Richtung sinkt auf einen Wert von 1.5559 nm ab (Abb.153) (Tab.73). Eine weitere im Temperaturbereich von 125 °C ... 175°C ablaufende Reaktion führt zur vollständigen Dehydratation der Zwischenschicht. Die Schichtdickendimension c' konnte auf diesem Temperaturniveau aufgrund temperaturbedingter Kristallinitätsverminderung röntgenographisch nicht detektiert werden. Mittels DSC wurden die Onsettemperaturen der Entwässerungsprozesse bestätigt (Abb.152).

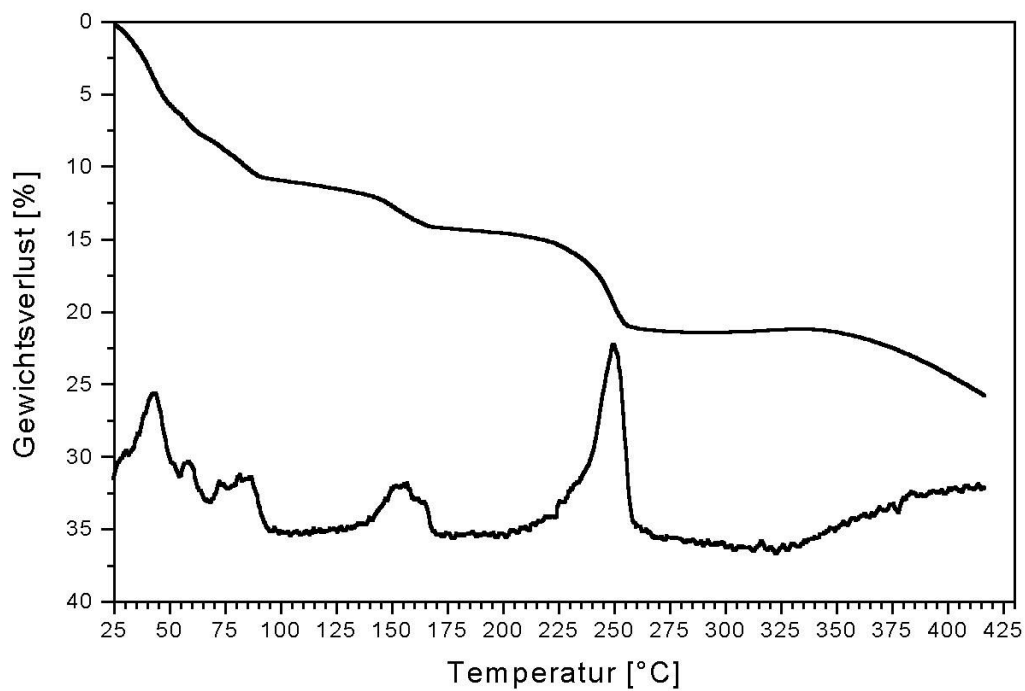
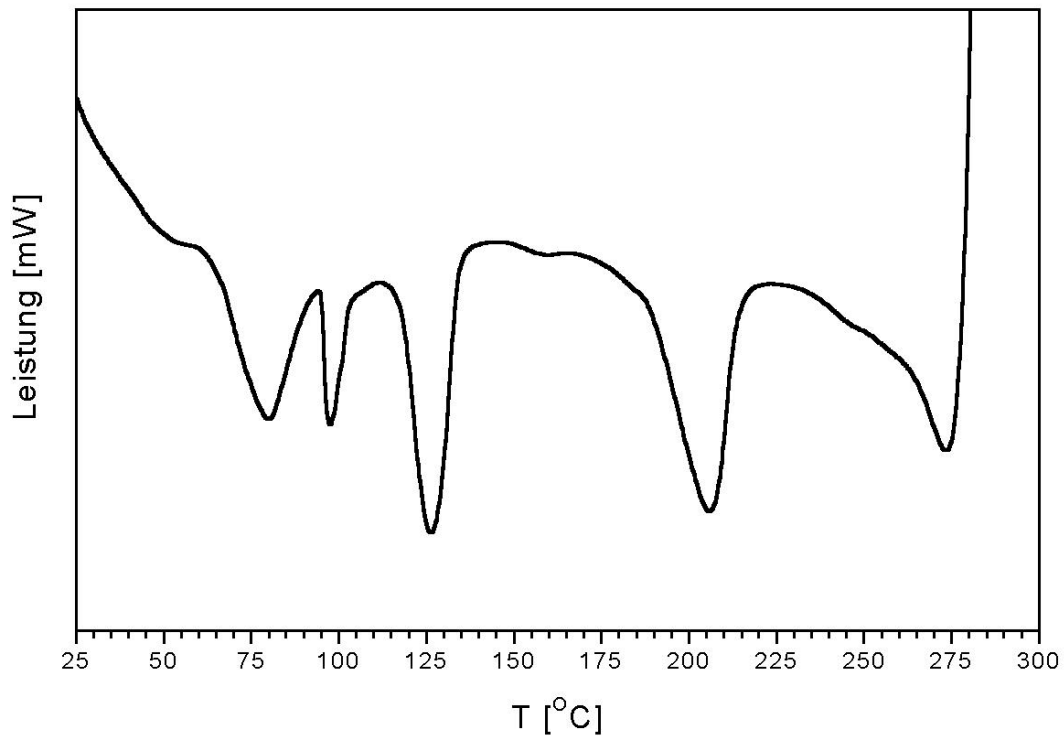
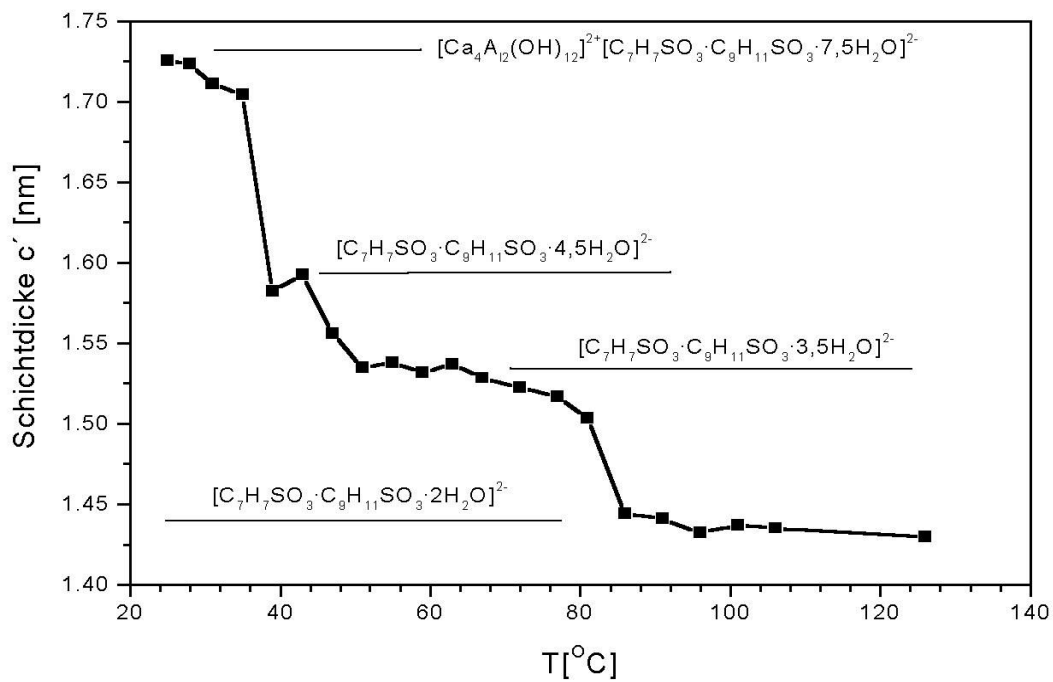
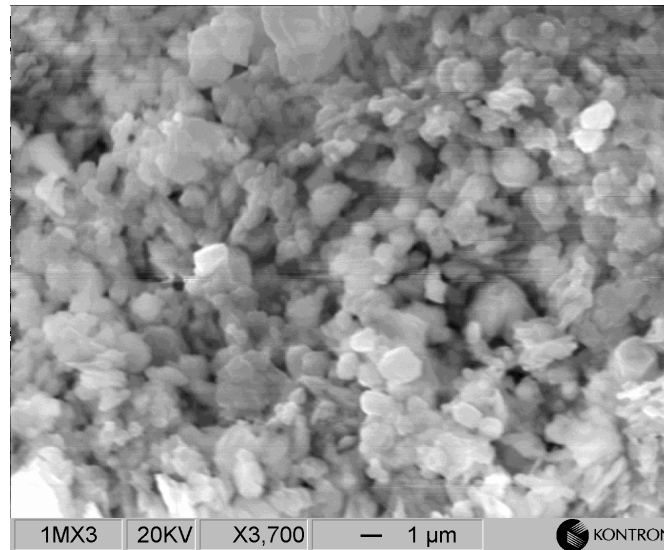


Abb.151: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  (Schutzgas  $\text{N}_2$ )

T [°C]	Gewichtsverlust $\text{N}_2$ [%]	Schichtdicke c' [nm]	$\text{H}_2\text{O}$ [mol]
Onsett			
Zwischenschichtentwässerung			
RT	0	1.6224	13.5
33	6.3	1.5923	10.5
43	8.1	1.5368	9.5
65	10.9	1.4321	8
140	14.5	.-	6
Hauptschichtentwässerung			
230	6.7	.-	3...2.5

Tab. 73: Dehydratationsprozeß von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

Abb.152: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ Abb.153: Schichtdickenvariation von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  als Funktion von T

4.5.6.  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ Abb.154: REM - Bild von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 16H_2O$ 

Basierend auf chemischen Untersuchungen hat die intermediäre Phase bei 35% r.F. die Summenformel  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  (Tab.75) (Abb.154). Anhand röntgenographischer Untersuchungen bei relativen Feuchten von 100 % und 35 % konnten die in Tabelle 74 aufgeführten Gitterparameter verfeinert werden.

Verbindung	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]	$\beta$ [°]
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2$ $\cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	0.9707	0.5636	1.7510	1.7505	91.325
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2$ $\cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 16H_2O$	0.5744	0.5744	1.7378	1.7378	90.000

Tab. 74: Gitterparameter von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100 % und 35 % r.F.

Verbindung	CaO [Gew.-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew.-%]	[C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> + C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ] [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]	Gesamt. [Gew.-%]
berechnet	21.2	10.4	39.1	29.3	100.0
gemessen	20.8	10.5	40.1	29.3	100.7

Tab. 75: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  bei 35% r.F.

In Übereinstimmung mit der intermediären Phase  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2$

$\cdot n\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert  $\text{C}_3\text{A}\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  bei 100% r.F. monoklin auf der Basis einer Einschichtstruktur. Trocknung auf 35% r.F. führt zur Symmetrienerhöhung. Die Einschichtstruktur basiert auf einer hexagonalen Zelle.

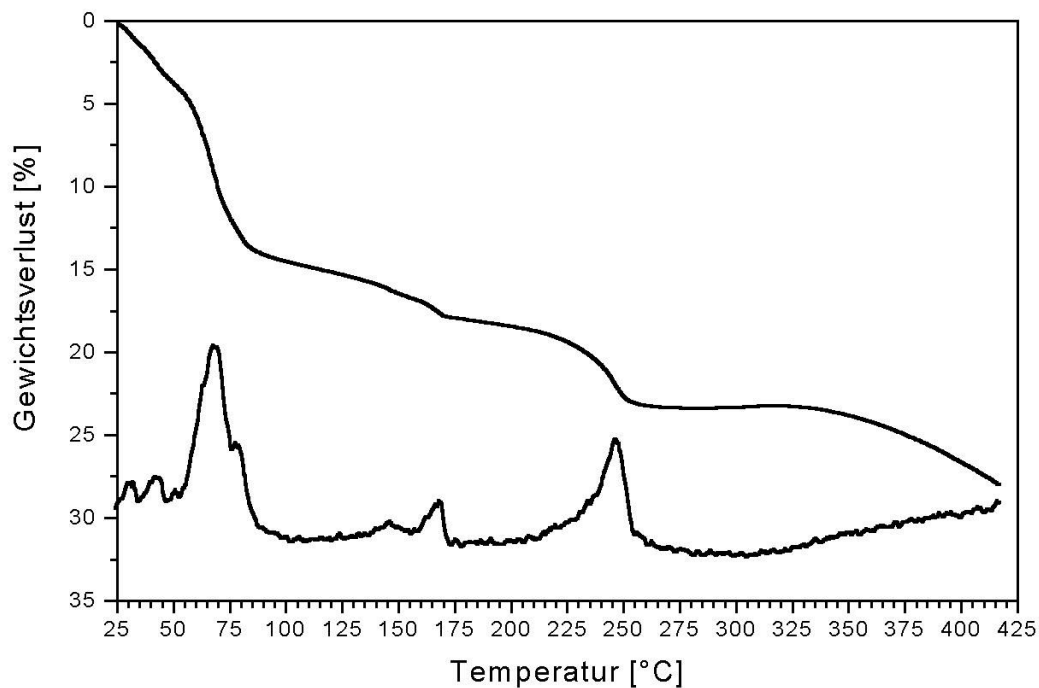


Abb.155: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  bei 35% r.F. (Schutzgas  $\text{N}_2$ )

T [°C]	Gewichtsverlust $\text{N}_2$ [%]	Schichtdicke c' [nm]	$\text{H}_2\text{O}$ [mol]
Onsett			
Zwischenschichtentwässerung			
RT	0	1.7405	16
32	1.3	1.7405	15
38	3.3	1.6252	14.5
47/83	14.9	1.4439	8
114	16.8	.-	7
159	18.2	.-	6
Hauptschichtentwässerung			
226	23.2	.-	3

Tab. 76: Dehydratationsprozeß von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  bei 35% r.F

Die Dehydratation von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  (Abb.155) verläuft in mehreren Stufen (Tab.76). Die Gewichtsverlustkurve zeigt, daß der Zwischenschichtwasseranteil von 10 mol in insgesamt fünf quantitativ bestimmbar Schritten ausgeheizt wird. Bereits bei geringer Temperaturerhöhung über Raumtemperatur setzt die Wasserfreisetzung von 1 mol Wasser ein. Weitere 0.5 mol  $H_2O$  werden bei schrittweiser Temperaturerhöhung freigesetzt. Der Wasserlust von 6.5 mol stellt eine Überlagerung von zwei Dehydratationsprozessen dar. Weitere 2 mol werden oberhalb  $100^\circ C$  und  $150^\circ C$  freigesetzt. Die temperaturbedingte Wasserfreisetzung aus der Hauptschicht wurde bei einer Onsettemperatur von  $226^\circ C$  (ca. 3 mol) registriert. Weitere Wasserfreisetzung der Hauptschicht konnte durch gleichzeitige Pyrolyse der Arensulfonsäureionen nicht ermittelt werden.

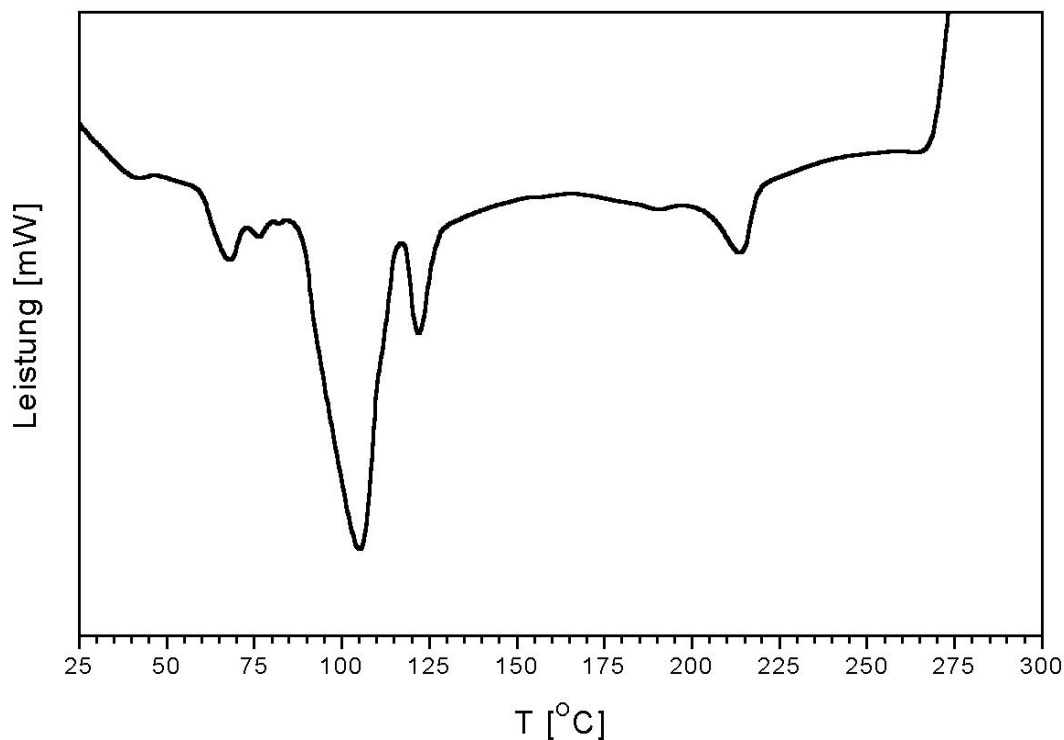


Abb.156: DSC von  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}[C_8H_9SO_3 \cdot C_9H_{11}SO_3 \cdot 10H_2O]^{2-}$  bei 35% r.F.

Durch Untersuchungen mittels DSC (Abb.156) wurden die endothermen Entwässerungsreaktionen bestätigt. Jedoch wurden für die Entwässerungsprozesse von 1 mol, 0.5 mol und 6.5 mol höhere Onsettemperaturen ermittelt. Mittels Heizröntgenaufnahmen konnte im Bereich von  $25 \dots 40^\circ C$  nur die Schichtdicke bei Entwässerung des 16-Hydrates zum 14.5-Hydrat ermittelt werden (Abb.157). Weitere Temperaturerhöhung, bedingt eine vermutete Orientierungsänderung der Arensulfonationen, welche im Temperaturbereich von  $40 \dots 85^\circ C$  einen Anstieg der Schichtdicke um 0.0303 nm bewirkt. Die Änderung der Schichtdicke setzt mit guter Überein-

stimmung zur DSC-Aufnahme bei ca 83°C ein. Weitere Temperaturerhöhung bewirkt erneut ein Anwachsen und Schrumpfen der Schichtdicke, durch die durch Veränderung der Orientierung der Xylol- und Mesitylsulfonationen in der Zwischenschicht. Ab ca. 160 °C wird die intermediäre Verbindung röntgenamorph.

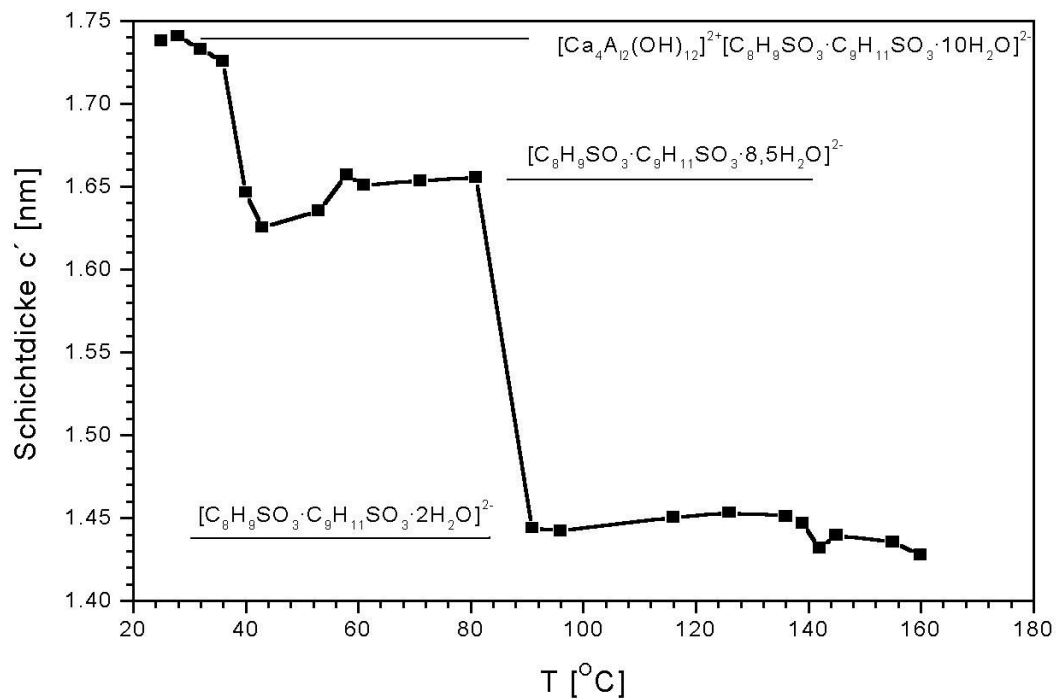


Abb.157: Heizröntgenaufnahme von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  bei 35% r.F.

#### 4.6. Systeme $C_3A \cdot Ca(X)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(Y)_2 \cdot nH_2O$ X,Y= Sulfonationen

Die Synthesemischungen wurden im W/F-Verhältnis von 10 angemacht (Tab.77). Die Reaktionszeit betrug für sämtliche unter Punkt 4.6 aufgeführten Systeme 3 Monate. Die Reaktionstemperatur wurde konstant auf 25°C gehalten. Die Proben wurden während der Reaktionszeit in einem Schüttler bewegt. Sämtliche Bodenkörper wurden bei 100% und 35% r.F. röntgenographisch untersucht. Der pH-Wert sämtlicher Mutterlösungen lag im Bereich von 13...13.5.

$C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$
$C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$
$C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$
$C_3A \cdot (1-x)Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot xCa(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$
$C_3A \cdot (1-x)Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$
$C_3A \cdot (1-x)Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $0 \leq x \leq 1$

Tab. 77: Untersuchte Abmischungen der Systeme  $C_3A \cdot Ca(X)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(Y)_2 \cdot nH_2O$  X, Y = Sulfonationen

##### 4.6.1. System $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Im gesamten System von 0...100 mol-%  $C_6H_5SO_3^-$  liegen Mischkristalle mit der Zusammensetzung  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$   $0 \leq x \leq 1$  vor. Sämtliche Verbindungen kristallisieren, wie die Endglieder  $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 12H_2O$  und  $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  im hexagonalen Kristallsystem mit einer Einschichtstruktur parallel  $c_0 = c'$ . Durch Fixierung von Paratoluolsulfonationen in der Zwischenschicht der lamellaren Phase wächst die Schichtdicke  $c'$  bei einer relativen Feuchte von 100 % von 1.5780 nm auf 1.7177 nm an (Abb.158).

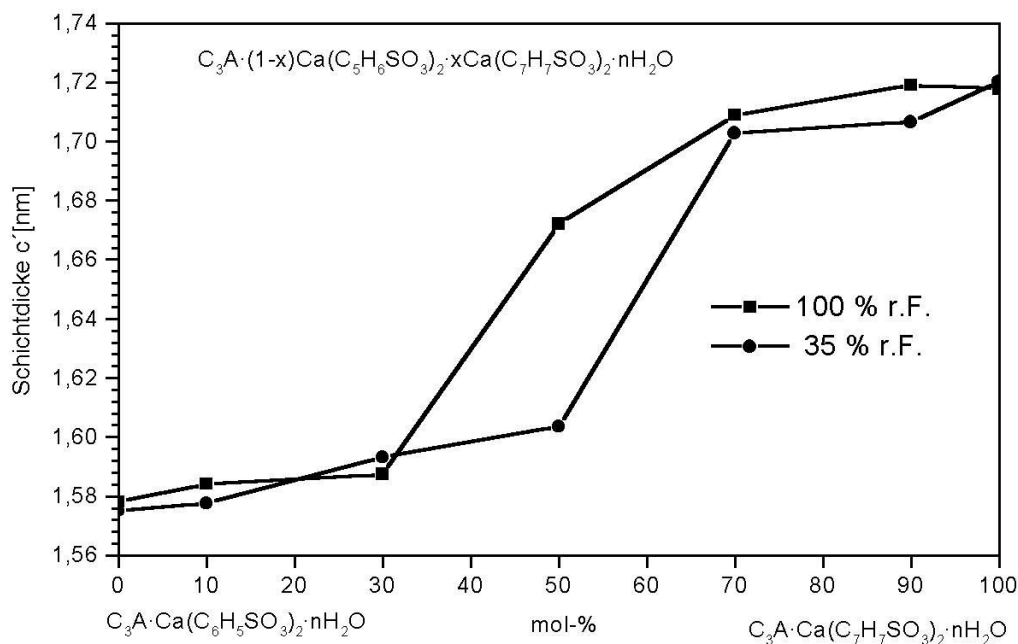


Abb.158: Schichtdicke  $c'$ : System  $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 35% und 100% r.F.

Nach Trocknung der Präzipitate auf 35% r.F. kristallisieren im Konzentrationsbereich 0...100 mol-%  $C_7H_7SO_3^-$ . Mischkristalle mit der chemischen Zusammensetzung

$C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  (Abb.158) basierend auf einer hexagonalen Einschichtstruktur. Die Schichtdickendimension verändert sich bei variabler relativer Luftfeuchte in Präzipitaten mit hohen und niedrigen Toluolsulfonatkonzentrationen nur gering. Im intermediären Bereich bewirkt Trocknung auf 35% r.F. eine Schichtdickenabnahme um ca. 0.08 nm. Die thermoanalytisch ermittelten Zwischenschichtwassergehalte der Mischkristalle  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  sind in Tabelle 78 zusammengefasst.

Mischkristall und Reinphase	H <sub>2</sub> O [mol]	H <sub>2</sub> O [mol]
H <sub>2</sub> O [mol] Hauptschicht	Zwischenschicht	Gesamt
$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	9	15
$C_3A 0.1Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.9Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8	14
$C_3A 0.3Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.7Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8	14
$C_3A 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7.5	13.5
$C_3A 0.7Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.3Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7.5	13.5
$C_3A 0.9Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.1Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5.5	11.5
$C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	6	12

Tab. 78: Wassergehalte der Mischkristalle  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  35% r.F.

#### 4.6.2. System $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Im folgenden System existiert eine vollständige Mischkristallbildung (Abb.159) im Konzentrationsbereich von 0...100 mol-%  $C_8H_9SO_3^-$  bei einer relativen Feuchte von 100 % und 35 %. Durch Verfeinerung der Gitterparameter nach dem „Least-Squares Verfahren“, basiert die Struktur der Mischkristalle auf einer Einschichtstapelung parallel (001). Überstrukturbildung, bedingt durch gerichtete Fixation von Benzol- und Xylolsulfonation, findet nicht statt. Der Anstieg der Schichtdicke  $c'$  mit Einbau wachsender Xylolsulfonationen verläuft fast linear. Nach Trocknung der Bodenkörper auf 35% r.F. zeigt die graphische Darstellung der verfeinerten Gitterparameter in Abhängigkeit der Konzentration  $C_8H_9SO_3^-$ , daß über den gesamten Konzentrationsbereich von 30...90 mol-%  $C_8H_9SO_3^-$  die Schichtdicke der Hydrate um ca. 0.0700 nm niedriger liegen.

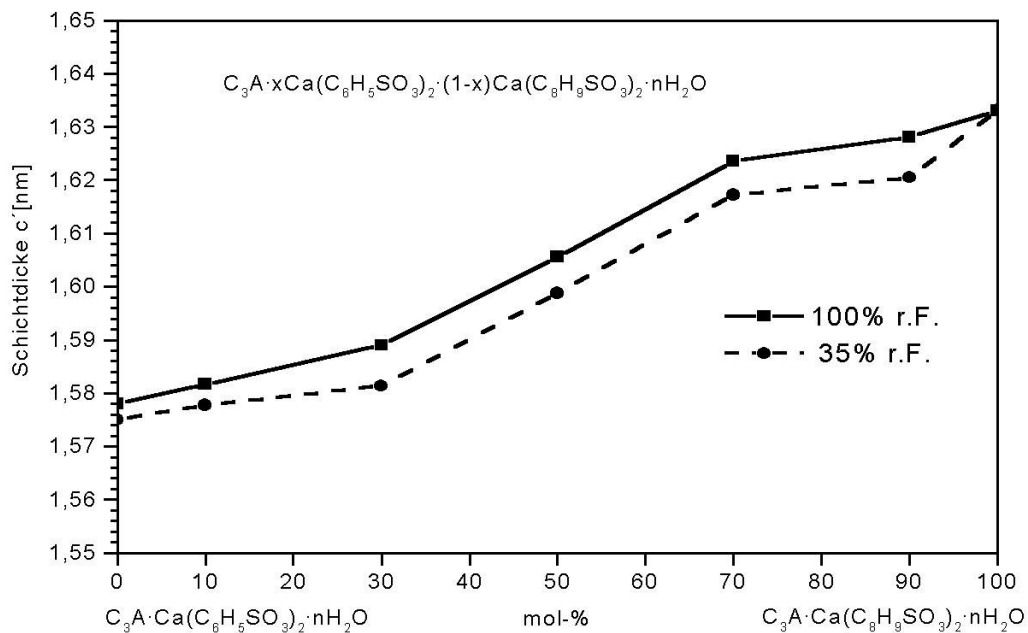


Abb.159: Schichtdicken der Mischkristalle im System  $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% und 35% r.F.

Die Zwischenschichtwassergehalte und die Schichtdicken  $c'$  der einzelnen Mischkristalle variieren durch Substitution von Benzolsulfonationen durch Xylolsulfonationen bei einer relativen Feuchte von 35% r.F. (Tab.79)

Mischkristall und Reinphase	[H <sub>2</sub> O]	[H <sub>2</sub> O]
[H <sub>2</sub> O] Hauptschicht	Zwischenschicht	Gesamt
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8	14
$C_3A \cdot 0.1Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.9Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8	14
$C_3A \cdot 0.3Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.7Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7	13
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7	12
$C_3A \cdot 0.7Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.3Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	6	12
$C_3A \cdot 0.9Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.1Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	6.5	12.5
$C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	6	12

Tab. 79: Wassergehalte der Mischkristalle  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  35% r.F.

#### 4.6.3. System $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

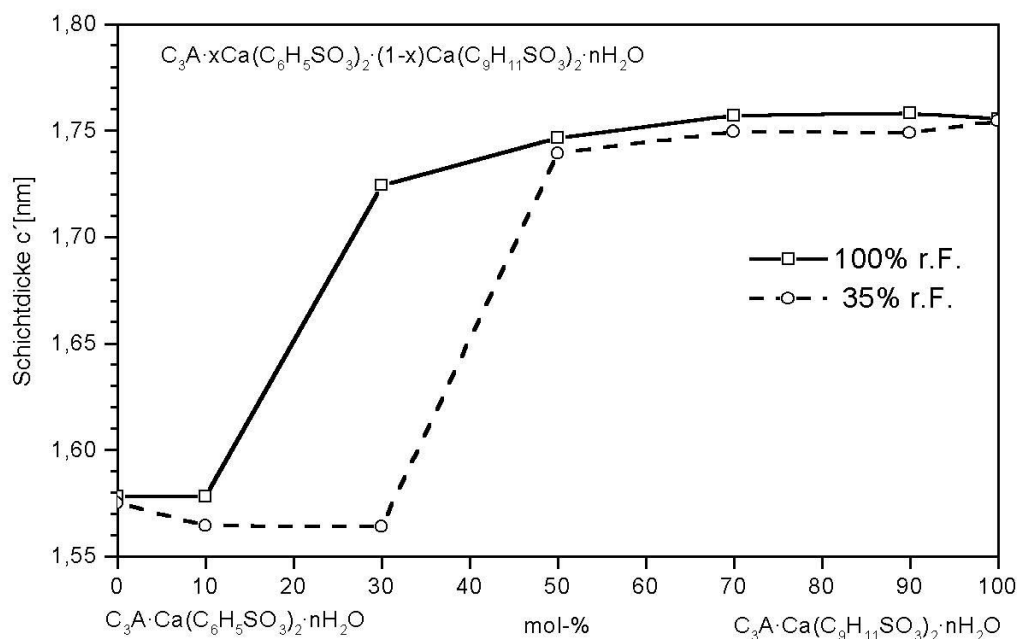
Im folgenden System konnten durch systematische Konzentrationsänderung von Benzol- und Mesitylensulfonationen die Mischkristallbildung untersucht werden (Abb. 160). Im Konzentrationsbereich von 0...100 mol-%  $C_9H_{11}SO_3^-$  existiert eine vollständige Mischkristallbildung mit der Zusammensetzung  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$   $0 \leq x \leq 1$ . Die Schichtdicke  $c'$  der Mischkristalle steigt bei Mesitylensulfonatkonzentrationen ab 30 mol-% unter 100% r.F. deutlich an. Es kristallisieren hexagonale AFm - Phasen mit einer Einschichtstruktur. Weitere Substitution von Benzolsulfonsäureionen durch Mesitylensulfonationen hat nur geringe Auswirkung auf die Ausdehnung der Schichtdicke der Mischkristalle

$C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$   $0 \leq x \leq 1$ . Bei Trocknung der Bodenkörper auf 35% r.F. setzt die Ausweitung der Schichtdicke erst bei Fixation von 40...50 mol-% Mesitylensulfonationen in der Zwischenschicht ein. Im Konzentrationsbereich von 50...100 mol-%  $C_9H_{11}SO_3^-$  sinken die Schichtdicken der Mischkristalle nur geringfügig ab. Die Wassergehalte der einzelnen Mischkristalle sind in Tabelle 80 dargestellt.

Mischkristall und Reinphase	H <sub>2</sub> O [mol]	H <sub>2</sub> O [mol]
H <sub>2</sub> O [mol] Hauptschicht	Zwischenschicht	Gesamt
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	9	15
$C_3A \cdot 0.1Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.9Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7.5	13.5
$C_3A \cdot 0.3Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.7Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7.5	13.5

Tab. 80: Wassergehalte der Mischkristalle  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  35% r.F.

$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	6	12
$C_3A \cdot 0.7Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.3Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7	13
$C_3A \cdot 0.9Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.1Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7	13
$C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	6	12

Tab. 80: Wassergehalte der Mischkristalle  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  35% r.F.Abb.160: Schichtdicken  $c'$  der Mischkristalle im System  $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% und 35% r.F.

#### 4.6.4. System $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Im gesamten System kristallisieren Mischkristalle mit der chemischen Zusammensetzung  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot xCa(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$   $0 \leq x \leq 1$  bei 100% und 35% r.F. (Abb.161). Die Wassergehalte der Mischkristalle sind relativ konstant (Tab.81)  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  kristallisiert hexagonal (Einschichtstruktur, P-Gitter) und  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  trigonal (Sechsschichtstruktur, R-Gitter). Bei einer relativen Feuchte von 100% wurden die metrischen Parameter auf der Basis einer hexagonalen Einschichtstruktur mit primitiver Zelle verfeinert. Bei einer relativen Feuchte von 35% ist die Kristallsymmetrie der Mischkristalle abhängig vom  $C_7H_7SO_3 : C_8H_9SO_3$  Verhältnis. Ab  $C_7H_7SO_3 : C_8H_9SO_3 > 1:1$  wurden die Gitterparameter bei einer relativen Feuchte von 35% auf der Basis einer Sechsschichtstruktur verfeinert. Mischkristalle mit geringeren Xylolsulfonatkonzentrationen kristallisieren hexagonal mit einer Einschichtstruktur.

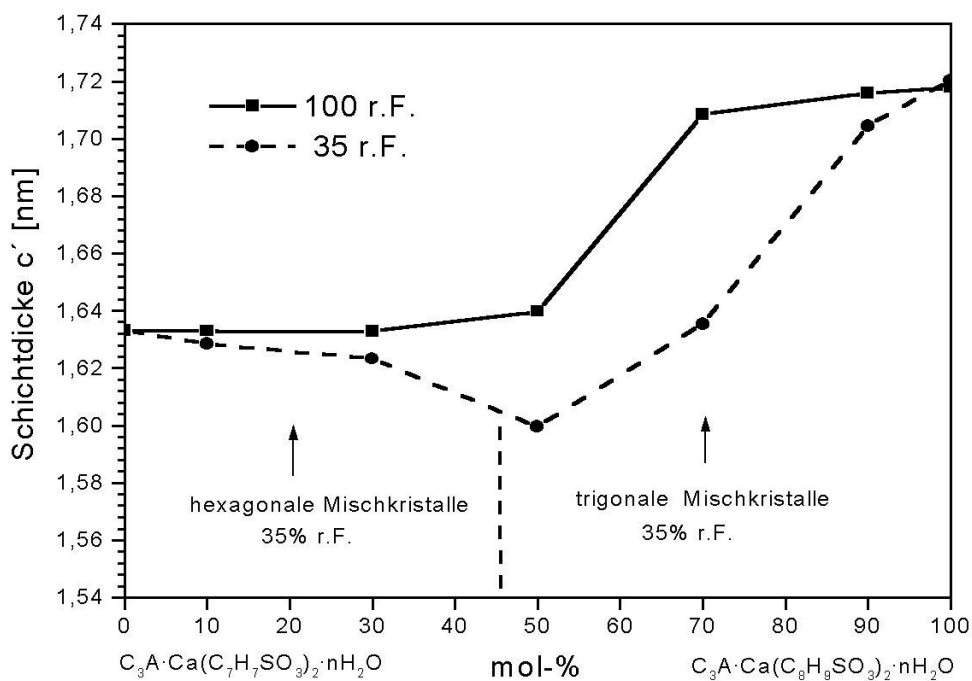


Abb.161: Schichtdicken  $c'$  der Mischkristalle im System  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% und 35% r.F.

Mischkristall und Reinphase	H <sub>2</sub> O [mol]	H <sub>2</sub> O [mol]
H <sub>2</sub> O [mol] Hauptschicht	Zwischenschicht	Gesamt
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8	14
$C_3A \cdot 0.1Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.9Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8	14
$C_3A \cdot 0.3Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.7Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7	13
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7	13
$C_3A \cdot 0.7Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.3Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	6.5	12.5
$C_3A \cdot 0.9Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.1Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7	13
$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	9	15

Tab. 81: Wassergehalte der Mischkristalle  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot xCa(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  35% r.F.

#### 4.6.5. System $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Im gesamten Konzentrationsbereich existiert eine vollständige Mischkristallbildung mit der chemischen Zusammensetzung  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$   $0 \leq x \leq 1$ . Die Symmetrie der Elementarzellen der Mischkristallstrukturen ist abhängig vom Wassergehalt der Zwischenschicht und folglich von der relativen Luftfeuchte (Tab.82). Unter 100% r.F. kristallisieren sämtliche Mischkristalle monoklin mit den graphisch in Abbildung 162 dargestellten Schichtdicken  $c'$ . Bei unter 35% r.F. sinkt die Zwischenschichtdimension der Mischkristallver-

bindungen deutlich ab. Die Gitterkonstanten der Mischkristalle wurden hexagonal mit einer Einschichtstruktur verfeinert.

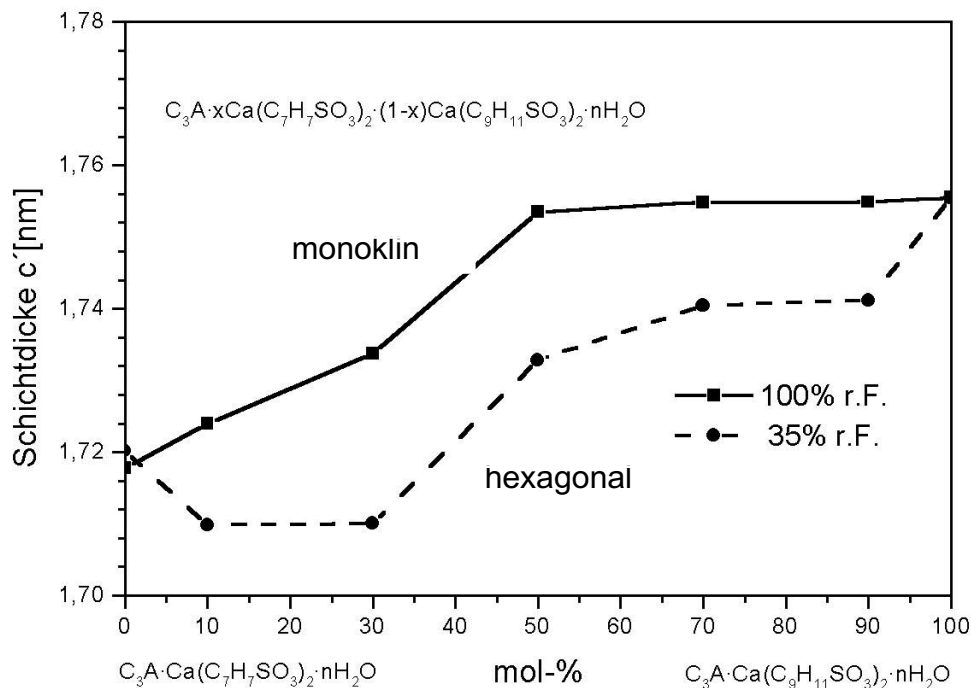


Abb.162: Schichtdicken  $c'$  der Mischkristalle im System  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100 und 35% r.F.

Mischkristall und Reinphase	H <sub>2</sub> O [mol]	H <sub>2</sub> O [mol]
H <sub>2</sub> O [mol] Hauptschicht	Zwischenschicht	Gesamt
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	9	15
$C_3A \cdot 0.1Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.9Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	9	15
$C_3A \cdot 0.3Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.7Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7	13
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7.5	13.5
$C_3A \cdot 0.7Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.3Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7	13
$C_3A \cdot 0.9Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.1Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	10	13
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	9	15

Tab. 82: Wassergehalte der Mischkristalle  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  35% r.F.

**4.6.6. System  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$** 

Die röntgenographische Untersuchung von Bodenkörpern mit der Zusammensetzung  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$   $0 \leq x \leq 1$  bei 100% und 35% r.F. liefert ähnliche Ergebnisse in Bezug auf die Schichtdickendimension (Abb.163), wie im Mischkristallsystem  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ . Entsprechend der chemisch fixierten Menge von Mesitylensulfonationen in der Zwischenschicht der lamellaren Struktur existieren 2 Bereiche, in denen die Schichtdicke der Mischkristalle mit  $c' = 1.55 \dots 1.65$  nm und  $c' = 1.70 \dots 1.80$  nm vorliegt. Sämtliche Elementarzellen der Mischkristallgitter wurden hexagonal mit einer Einschichtstruktur verfeinert. Die Zwischenschichtwassergehalte (Tab.83) der Mischkristalle steigen mit Einbau von bereits 10 mol-%  $C_8H_9SO_3^-$  deutlich an und liegen im Vergleich zu den bereits untersuchten Verbindungen in Kapitel 4.3.7 und 4.3.8 bei deutlich höheren Gehalten.

Mischkristall und Reinphase	H <sub>2</sub> O [mol]	H <sub>2</sub> O [mol]
H <sub>2</sub> O [mol] Hauptschicht	Zwischenschicht	Gesamt
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	9	15
$C_3A \cdot 0.1Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.9Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	15	21
$C_3A \cdot 0.3Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.7Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	13.5	19.5
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	10	16
$C_3A \cdot 0.7Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.3Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	11.5	17.5
$C_3A \cdot 0.9Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.1Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8	15
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8	14

Tab. 83: Wassergehalte der Mischkristalle  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  35% r.F.

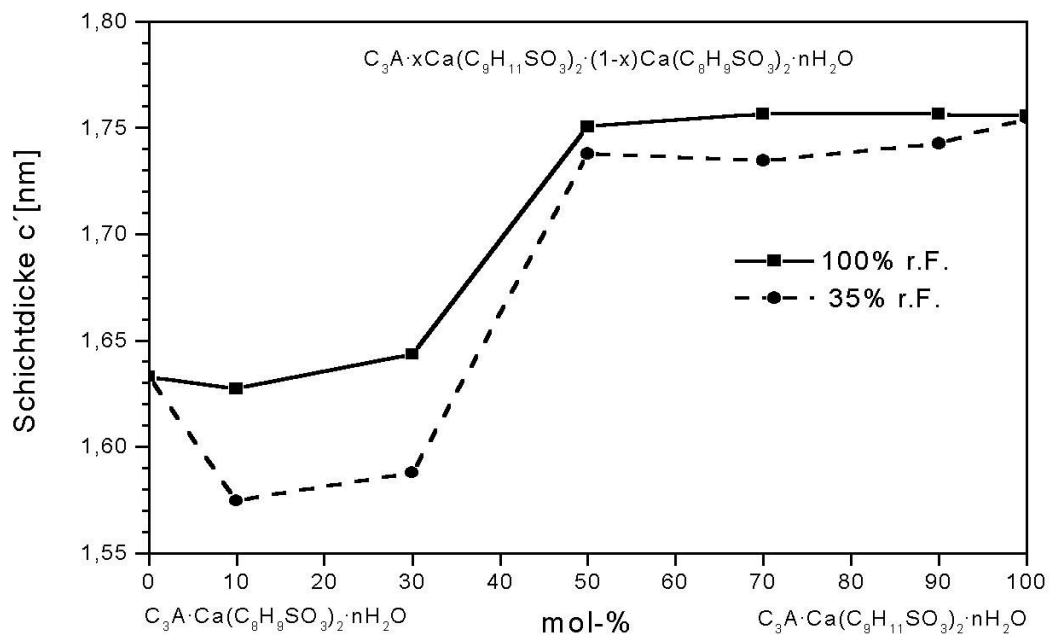


Abb.163: Schichtdicken  $c'$  der Mischkristalle im System  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% und 35% r.F.