

## 5. Diskussion

In dieser Arbeit sollte die Modifikation des zeitlichen Abbindeverhaltens von Portlandzementpasten anhand bestimmter Sulfonsäuren durchgeführt werden. Mittels isoperiboler Wärmeleitungs kalorimetrie wurde die Hydratationskinetik indirekt durch die Wärmefreisetzung der Hydratationsreaktionen der Zementphasen bestimmt. Anhand von Extremwerten (Latenzperiodenminimum und Hydratationsmaximum) und anhand der Wärmeentwicklung der Kalorigramme wurde der Einfluß sämtlicher Additivzusätze ausgewertet. Darüber hinaus wurde die Phasenentwicklung mittels DSC und Pulverdiffraktometrie bestimmt. Kristallchemische Untersuchungen wurden an unter Gleichgewichtsbedingungen synthetisierter AFm - Rein - und Hemiphasen durchgeführt. Neben der Bestimmung metrischer Parameter wurden Stabilitätsuntersuchungen punkto Temperatur und relativer Luftfeuchte durchgeführt und die Stabilitätsbeziehungen und der Phasenbestand in binären System untersucht.

### *Einfluß von Sulfonsäuren und Natriumsalze auf das Hydratationsverhalten von Portlandzementpasten*

Im Vordergrund der Untersuchungen stand die Aufgabe strukturelle Einflüsse ausgewählter Aren- und Alkylsulfonsäuren auf ein handelsübliches hydraulisches Bindemittel zu bestimmen. In einem weiteren Schritt sollten die erzielten Effekte (Beschleunigung und Verzögerung der Gesamthydratation) (Tab.84) mit dem Molekülaufbau der Sulfonatverbindungen korreliert werden.

- 1). Variable Kohlenwasserstoffkettenlänge  $C_nH_{2n+1}SO_3Na$   $n = 1 \dots 9$   
 und  $C_nH_{2n+1}SO_3H$   $n = 1, 2, 3$  und  $5$
- 2). Methylsubstituentenzahl und Stellung am Aromatenring von Arensulfonsäuren

Tab. 84: Strukturelle Eigenschaften von Aren - und Alkylsulfonsäuren.

Darüberhinaus wurde der Einfluß variabler Konzentrationen von Sulfonsäuren und deren Natriumsalze auf den Abbindeprozeß von Portlandzementpasten untersucht.

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

Tab. 85: Übersicht: Eingesetzte Arensulfonsäuren

Arensulfonsäuren (Tab.85) können anhand der Lage der Extremwerte und der Wärmefreisetzung bezüglich der additivfreien Paste als Verzögerer oder Beschleuniger eingesetzt werden. Durch höhere Additivkonzentration (0.25...1 mol/l) werden die Lpm und Hm zu späteren Zeiten verschoben. Die Auftragung der Zeitpunkte der Lpm und Hm gegen die Additivkonzentration ergibt einen exponentiellen Anstieg. Sehr geringe Additivkonzentrationen ( $10^{-3}$ ... $10^{-6}$  mol/l) führen zur Verschiebung der Lpm und Hm zu früheren Zeiten.

Im Einklang mit der zeitlichen Verschiebung der Latenzperiodenminima und Hydratationsmaxima verhält sich die in Abhängigkeit der Zeit freigesetzte Wärme der Pastenreaktionen.

Folgende Zusammenhänge sind festzustellen:

- Verschiebung der Lpm und Hm zu früheren Zeitpunkten  
=> Zunahme der Gesamtwärme 0...72 h
- Verschiebung der Lpm und Hm zu späteren Zeitpunkten  
=> Abnahme der Gesamtwärme 0...72 h

In sämtlichen untersuchten Pasten mit Arensulfonsäureabmischungen im Konzentrationsbereich  $1 \dots 10^{-6}$  mol/l und Zeitbereich von 0...72 h wird die Wärmefreisetzung im Zeitintervall 0...48h am Stärksten beeinflusst, wobei die Zeitbereiche der Hydratation von 0 h...Lpm und Lpm...48 h aufgrund der Hydratation der Zementphasen zu unterscheiden sind:

- Zunahme der Additivkonzentration in der CEM I - Paste  
=> Abnahme der Wärmefreisetzung im Zeitbereich Lpm - 48h bezüglich additivfreier Paste  
=> Zunahme der Wärmefreisetzung im Zeitbereich 0 h - Lpm bezüglich additivfreier Paste
- Abnahme der Additivkonzentration CEM I - Paste  
=> Zunahme der Wärmefreisetzung im Zeitbereich Lpm - 48h bezüglich additivfreier Paste  
=> Abnahme der Wärmefreisetzung im Zeitbereich 0 h - Lpm bezüglich additivfreier Paste

Neben dem Einfluß der Konzentrationsänderung des Additivgehaltes auf die Wärmefreisetzung der Zementpaste, wird das Abbindeverhalten durch die strukturellen Eigenschaften der Arensulfonate ebenfalls beeinflusst. Die Effekte treten in verstärktem Maße bei hohen Zementzusatzkonzentrationen (0.5...1 mol/l) auf. Die Gesamtwärmefreisetzung wird stark vermindert, im Besonderen in den Zeitbereichen Lpm...48 h. Anhand DSC - Untersuchungen an CEM I 32, 5R Pasten mit einmolaren Zusätzen ist der Grund für die enorme Wärmehemmung die verminderte C-S-H - Phasenbildung. Strukturell gesehen, verzögern einmolare Benzol- und Paratoluolsulfonsäure die C-S-H - Phasenbildung am Stärksten. Durch Steigerung der Methyl-

substituentenzahl am Aromatenring, wie im Fall der Xylol- und Mesitylensäure, wird die C-S-H - Phasenbildung weniger beeinträchtigt. Sie liegt aber dennoch deutlich unterhalb den Werten der additivfreien Paste. Betrachtet man den strukturellen Einfluß von  $10^{-6} \dots 10^{-4}$  molaren Arensulfonatkonzentrationen auf das Hydratationsverhalten von Portlandzementpasten, lassen sich die gewonnenen Ergebnisse der Wirkung einmolarer Gehalte übertragen. Die geringen Additivkonzentrationen wirken beschleunigend. Neben Verschiebung der Lpm und Hm zu früheren Zeiten, steigt die Wärmefreisetzung im Zeitbereich Lpm ... 48 h deutlich an. Benzol- und Paratoluol sulfonsäure beschleunigen die Gesamthydratation der Pasten am geringsten, wobei durch eine ansteigende Methylsubstituentenzahl am Aromatenring (Benzol- =>, Paratoluol- => Xylol => Mesitylensäure) die Beschleunigung der Pastenreaktion annähernd linear zunimmt.

Die Erstarrung der Zementpasten wurde mit dem Vicatnadelverfahren getestet. Dabei wurde einerseits der Einfluß variabler Additivkonzentrationen und Auswirkung struktureller Eigenschaften einmolarer Arensulfonsäuren getestet. Die Lage der Erstarrungszeiten der Zementpasten mit  $10^{-5} \dots 1$  mol/l Toluol- und Mesitylensäuren verhalten sich entsprechend der zeitlichen Verschiebung der Lpm bzw. Hm der Kalorigramme und der Gesamtwärmefreisetzung in den kalorimetrisch untersuchten Zementpasten. Darüber hinaus ist die C-S-H- Phasenbildung direkt proportional zur zeitlichen Lage der Erstarrungszeiten.:

1). Toluol- und Mesitylensäurezugaben bewirken eine zeitliche Verzögerung oder Beschleunigung der Vicatzeiten relativ zur Referenz:

Paratoluolsulfonsäure:

=> Verzögerung bei Zugabe von 0.05...1 mol/l

=> Beschleunigung bei Zugabe von  $10^{-5} \dots 0.01$  mol /l

Mesitylensäure:

=> Verzögerung bei Zugabe von  $10^{-4} \dots 1$  mol/l

=> Beschleunigung bei Zugabe von  $10^{-6} \dots 10^{-5}$  mol/l

2). Erstarrungszeiten der Zementpasten mit Paratoluolsulfonsäure im Bereich von 0.05...1 mol/l liegen im Vergleich zu den Vicatzeiten der Zementpasten mit equimolaren Mesitylsulfonsäurekonzentrationen bei späteren Zeitpunkten.

Die Hydratation von Portlandzementpasten unter Einfluß variabler Kettenlänge und Konzentration von Alkylsulfonatverbindungen (Tab.86) weist gewisse Parallelen zum Einfluß von Arensulfonsäuren auf Portlandzementpasten auf. Werden Lpm und Hm gegen die

Additivkonzentration aufgetragen, wird deutlich, daß diese Werte mit steigender Additivkonzentrationen exponentiell zu späteren Zeiten verschoben werden. Die verzögernde Wirkung der Alkylsulfonsäuren setzt erst bei Konzentrationen von 0.25...1 mol/l Additiv ein. Darüberhinaus wirken sinkende Additivgehalte bis  $10^{-3}$  molare Alkylsulfonsäuren mit Kettenlängen  $n = 1, 2$  und 3 beschleunigend. Der Einfluß geringerer Konzentrationen ( $<10^{-3}$  mol/l) auf das Abbindeverhalten von Portlandzementpasten wurde bei Zumischung von Natriumalkylsulfonatverbindungen nicht untersucht. Der Einfluß von Alkalien im Verhältnis  $\text{Na}^+/\text{SO}_3^- = 1$  wirkt sich im besonderen Maße beschleunigend auf Lpm und Hm von Pasten mit Additivkonzentrationen im Bereich 0.1...1 mol/l im Vergleich zu Pasten mit alkaliefreien Alkylsulfonsäuren aus.

Durch Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  auf  $n = 9$  ändert sich die exponentielle Verschiebung der Hydratationsmaxima und Latenzperiodenminima zu späteren Zeitpunkten mit wachsenden Additivkonzentrationen. Ab Natriumhexansulfonatzumischungen bis 0.25 mol/l Zumischung werden die Lpm und Hm zu späteren Zeiten verschoben und sinken dann mit 0.5 molaren und einmolaren Zumischungen deutlich ab. Mit wachsender Kettenlänge wird die Lage der Hm der Kalorigramme von 0.25 und 0.5 molaren Additivkonzentrationen exponentiell zu späteren Zeiten verschoben.

Die Wärmeentwicklung der Zementpasten im Intervall von 0...72 h verhalten sich entsprechend der zeitlichen Verschiebung der Hm in Abhängigkeit der Konzentration und Kettenlänge. Mit sinkender Alkylsulfonatkonzentration in der Paste steigt, in Anlehnung an die Ergebnisse der Arensulfonsäuren, die Gesamtwärmeentwicklung in der Zementpaste.

Alkylsulfonsäuren:	
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	Methansulfonsäure
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	Ethansulfonsäure
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$	1-Propansulfonsäure
$\text{C}_5\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$	1-Pentansulfonsäure
Alkylsulfonsäuren Natriumsalze:	
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	Methansulfonsäure Natrium Salz
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$	1-Propansulfonsäure Natrium Salz
$\text{C}_5\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na}$	1-Pentansulfonsäure Natrium Salz
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na}$	1-Hexansulfonsäure Natrium Salz

Tab. 86: Übersicht der verwendeten Zementadditive

$C_7H_{15}SO_3Na$	1-Heptansulfonsäure Natriumsalz
$C_8H_{17}SO_3Na$	1-Oktansulfonsäure Natriumsalz
$C_9H_{19}SO_3Na$	1-Nonansulfonsäure Natriumsalz

Tab. 86: Übersicht der verwendeten Zementadditive

*Untersuchungen an lamellaren Calciumaluminathydraten*

Um Aussagen hinsichtlich Stabilitäten, Identifikation und Eigenschaften von Phasenneubildungen bei der Hydratation der Calciumaluminatphasen in hydraulischen Bindemitteln zu erhalten, wurden folgende Salze unter Gleichgewichtsbedingungen reinphasig synthetisiert:

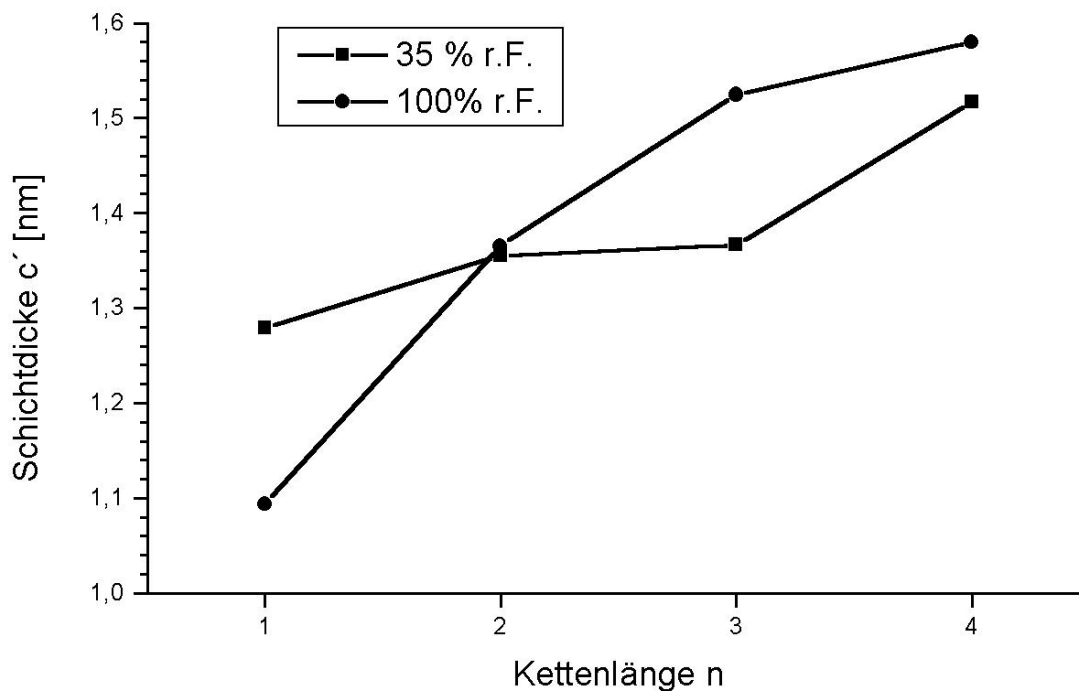
Monoalkylsulfonate
Monomethansulfonat: $C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot 16H_2O$
Monoethansulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 14H_2O$
Mono 1-Propansulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$
Mono 1-Butansulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$
Monoarensulfonate
Monotoluolsulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$
Monoxylolsulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$
Monomesitylsulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$
Mononaphthalinsulfonate
Mono 1-Naphthalinsulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$
Mono 2-Naphthalinsulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

Tab. 87: Synthetisierte lamellare Calciumaluminathydrate

Die Verfeinerung der Gitterparameter der AFm-Phasen (Tab. 87) basiert auf der Strukturbestimmung von Monosulfat (ALLMANN, 1977) und Monochlorid (TERZIS et al., 1987). Die untersuchten Monoalkylsulfonate kristallisieren im trigonalen Kristallsystem mit den möglichen Raumgruppen  $R\bar{3}$ ,  $R\bar{3}m$  und  $R\bar{3}m$  basierend auf einer Sechsschichtstruktur bei 35 % und 100 % r.F. In hexagonaler Aufstellung der Einheitszelle liegen die Gitterkonstanten  $a_0 = b_0$  im engen Bereich von  $0.577 \pm 0.002$  nm (Abb.88). Aufgrund chemischer Fixierung der Alkylsulfonationen steigt die Schichtdicke  $c'$  (35% r.F.) als Funktion der Kettenlänge  $n$  im Intervall 1...4 annähernd linear an (Abb.164). Durch Einbau langkettigerer Alkylsulfonationen mit  $n > 4$  nähert sich die Schichtdicke  $c'$  einem Sättigungswert an (STERN et al., 1996)

Verbindung	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
$C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot 15H_2O$	0.5776	7.6723	1.2787
	-.-	6.5610	1.0935
$C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	0.5772	8.1297	1.3549
	0.5752	8.1916	1.3653
$C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$	0.5764	8.1972	1.3662
	-.-	9.1470	1.5245
$C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$	0.5760	9.0989	1.5165
	-.-	9,4800	1.580

Tab. 88: Gitterkonstanten der Monoalkylsulfonate bei 35 % r.F. und 100% r.F. (KURSIV)

Abb.164: Schichtdicke  $c'$  als Funktion der Kettenlänge chemisch fixierter Monoalkylsulfonate

Bei chemischer Fixierung von Arensulfonsäureanionen in der Zwischenschicht führt die Zahl und Stellung der Methylsubstituenten am Aromatenring zur Erniedrigung der Gittersymmetrie. Neben Monobenzolsulfonathydrat  $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 12H_2O$  (STÖBER, 1995) kristallisiert  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  bei einer relativen Feuchte von 35% hexagonal auf der Basis auf einer Einschichtstruktur. Der Einbau von Xylolsulfonatanionen führt zu einer trigonalen Sechs-

schichtstruktur und bei Fixierung von  $C_9H_{11}SO_3^-$  zu einer monoklinen Einschichtstruktur. Die Symmetrierniedrigung existiert ebenfalls bei einer relativen Feuchte von 100 %, so daß dieser Zustand nicht von der relativen Feuchte abhängig ist. Die Gitterparameter sind in Tabelle 89 aufgelistet.

Verbindung	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]	$\beta$ [°]
$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$	0.5779	0.5779	1.7202	1.7202	90.000
	.-	.-	1.7177	1.7177	90.000
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	0.5797	0.5797	9.7986	1.6331	90.000
	.-	.-	9.7734	1,6289	90.000
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$	0.9783	1.1369	1.8038	1.7544	103.445
	0.9355	1.1453	1.7555	1.7554	90.548

Tab. 89: Gitterparameter: Arensulfonathydrate bei 35 % r.F. und 100% r.F. (KURSIV)

Durch hydrothermale Einkristallzüchtung von  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ ,  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  und  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  kristallisieren Salze, welche sich von den Syntheseprodukten der Pastenreaktionen unterscheiden (Tab. 90). Während die Schichtdickendifferenz  $\Delta c' = c'_{\text{Einkristall}} - c'_{\text{Paste}}$  des Monoxyloisulfonathydrates relativ gering ist, liegen die Abweichungen  $\Delta c'_{\text{Monotoluolsulfonathydrat}}$  bei 0.1415 und  $\Delta c'_{\text{Monomesitylsulfonathydrat}}$  bei 0.2938 nm. Die verminderten Schichtdickenwerte der Präzipitate der Einkristallsynthese sind auf eine veränderte Lage der Anionen und geringere Wasserkonzentrationen (im Fall des  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$ ) in der Zwischenschicht zurückzuführen. Aufgrund der Symmetrie des Xyloisulfonatmoleküls, welche auf der Anordnung der Substituenten am Aromatenring beruht, wird dieses stabiler in der Zwischenschicht fixiert. Parastellung der Sulfonatgruppe und Methylgruppe am Aromatenring der Paratoluolsulfonatgruppe und die Anordnung der Substituenten am Aromatenring der Mesitylsulfonatgruppe bewirken eine deutlich labilere Ausrichtung in der Zwischenschicht. Die Orientierung in der Zwischenschicht führt gemeinsam mit abnehmenden Wassergehalten (im Fall des  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$ ) zu deutlich verminderten Schichtdicken.

Verbindung	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$	.-	1.5787	1.5787
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$	.-	9.6981	1.6164
$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	.-	1.4606	1.4606

Tab. 90: Gitterparameter: Einkristalle der Arensulfonathydrate bei 35 % r.F.

Mononaphthalinsulfonathydrate kristallisieren in einer hexagonalen Einschichtstruktur. Der Wassergehalt der Zwischenschicht beträgt trotz Lageveränderung des Methylsubstituenten in der Struktur der Naphthalinsulfonationenstruktur 8 H<sub>2</sub>O pro Elementarzelle. Die Schichtdicke  $c'$  und damit  $c_0$  des Mono 1- und Mono 2-Naphthalinsulfonathydrates weichen aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Naphthalinsulfonationen in der Zwischenschicht voneinander ab.

Verbindung	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
$C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	.-	<i>1.6611</i>	<i>1.6611</i>
	.-	1.5350	1.5350
$C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	.-	<i>1.8325</i>	<i>1.8325</i>
	0.5781	1.8213	1.8213

Tab. 91: Gitterparameter : Mononaphthalinsulfonathydrate bei 35% und 100% r.F. (KURSIV)

Die Stabilität lamellarer Calciumaluminathydrate ist einerseits an die Bindungsstärke der Wassermoleküle und andererseits an das in der Zwischenschicht chemisch fixierte Anion geknüpft. Die Auftragung der Schichtdickenwerte  $c'$  von Monoalkylsulfonathydraten gegen die relative Feuchte führt mit sinkender r.F. zum kontinuierlichen Absinken der Schichtdicke  $c'$  (Abb.165). Für Monopropansulfonathydrat existieren explizit im Bereich 55%...86 % 2 Hydratstufen mit einer Schichtdicke von ca. 1.3830 nm und 1.5250 nm.

Die Schichtdicken der Monoarensulfonathydrate verändern sich geringfügig bezüglich relativer Feuchte im Bereich von 100% bis 35%. Mittels thermischer Untersuchungen bei 94%, 55% und 35% r.F. wurden einheitliche Wassergehalte in den Zwischenschichten ermittelt. Es ist anzunehmen, daß Wassermoleküle durch O-H Brücken mit den Methylgruppen in den Zwischenschichtbereichen fixiert sind, so daß Trocknung der lamellaren Calciumaluminatarensulfonathydrate auf 35% r.F. keinen Einfluß auf den Wassergehalt der Zwischenschicht hat.

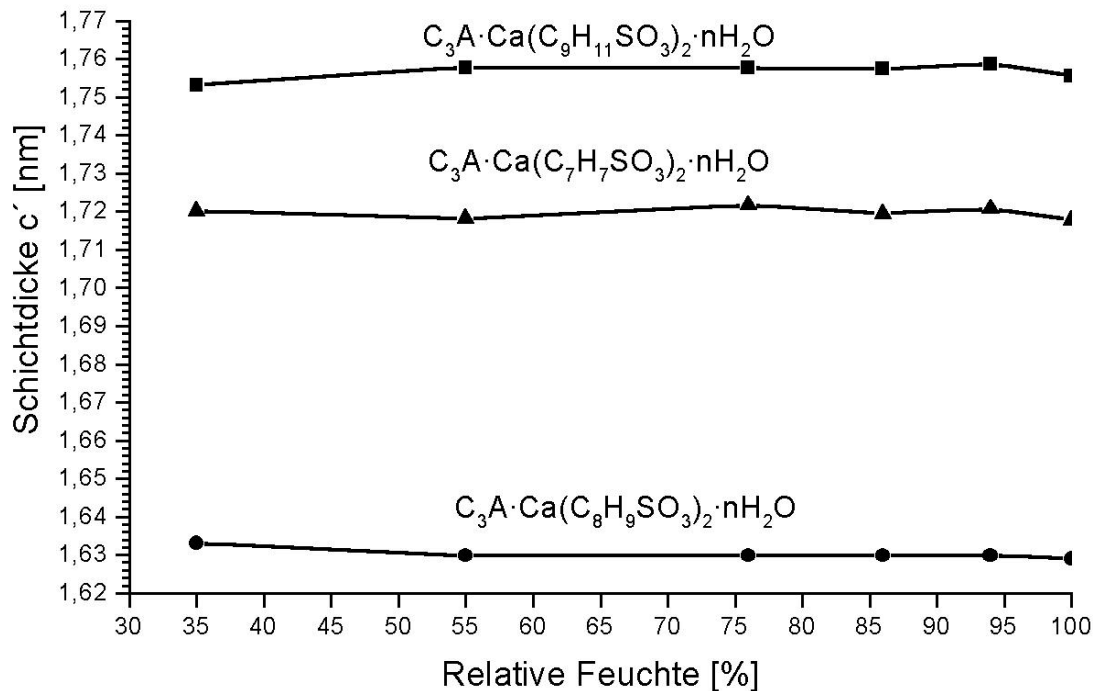


Abb.165: Stabilität der Monoarensulfonate bezüglich variabler relativer Feuchte

Thermoanalytische Untersuchungen an Reinphasen lamellarer Calciumaluminathydrate lassen sich grob in die Entwässerung von Haupt- und Zwischenschicht unterteilen. Thermoanalytische Untersuchungen zeigten auf, daß die Registrierung der Hauptschichtentwässerung mittels TG/DTG oder DSC nicht vollständig möglich war, da ab ca. 300°C die Pyrolyse der Sulfonationen einsetzte. Monoalkyl- und Monoarensulfonathydrate entwässern bereits bei geringer Temperaturerhöhung über Raumtemperatur. Bis ca. 150°C werden aus der Zwischenschicht schwach gebundene Wassermoleküle ausgeheizt. Restliche 2...4 mol Wasser, werden je nach chemisch fixiertem Sulfonation, erst bei 250°C aus der Zwischenschicht ausgeheizt.

Die Zwischenschicht des Mono 2-Naphthalinsulfonathydrates entwässert über 5 Stufen im Temperaturbereich von 25...125°C. Es werden 7 mol Wasser freigesetzt. Die vollständige Dehydratation erfolgt ab ca. 125°C. Die Schichtdicke  $c'$  sinkt proportional zum Wasserverlust in der Zwischenschicht ab. Durch Fixierung von 1-Naphthalinsulfonatanionen in der Zwischenschicht lamellarer Calciumaluminathydrate verändert sich der Dehydratationsprozeß bei gleicher Ausgangswasserkonzentration von 8 mol. Mono 1-Naphthalinsulfonathydrat entwässert über 3 Stufen bei Onsettemperaturen von 54°C, 80°C und 131°C. Die Schichtdicke verbleibt unter Temperaturerhöhung relativ konstant. Außer im Bereich von 115...120°C erfolgt keine Verringerung von  $c'$ . Die unterschiedlichen Dehydratationsprozesse beider Salze sind auf die

Substitution der Methylgruppen zurückzuführen. Die Schichtdicke  $c'$  des Mono 1-Naphthalinsulfonathydrat ist im Temperaturbereich 25...125 °C „metastabil“. Die Orientierung der 1-Naphthalinsulfonatanionen bleibt bei Entwässerung gleich. 1-Naphthalinsulfonatanionen fungieren als “Pfeiler” in der Zwischenschicht, so daß der deutliche Schichtdickenabfall von 0.0842 nm im besonderen Maße dem “Umklappen” der 1-Naphthalinsulfonatanionen zuzurechnen ist.

In den Systemen TCAH -  $C_3A \cdot Ca(X)_2 \cdot nH_2O$   $X =$  Sulfonationen existiert bei relativen Feuchten von 100% und 35% keine Mischbarkeit im Konzentrationsbereich 10...90 mol-% X.

TCAH - $C_3A \cdot (C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ mit $n = 1$ und $2$ bei 100% und 35% r.F.	Mischkristallbildung
$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_4H_8SO_3)_2 \cdot nH_2O$	Keine
TCAH - $C_3A \cdot (C_{6+n}H_{5+2n}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ mit $n = 1, 2$ und $3$ bei 100% und 35% r.F.	
$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$ $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	Keine

Werden die binären Systeme von 100% auf 35% r.F. getrocknet, weichen die Schichtdicken der Monoalkyl- und Monoarensulfonathydrate der Pasten mit 100% mol-% X von den Schichtdickewerten der Präzipitate mit 10...90% r.F. mol-% X deutlich voneinander ab. In den Systemen TCAH - Mono 1-Propansulfonathydrat und TCAH - Monomesitylsulfonathydrat treten die Schichtdickenabweichung nicht auf. Im Vergleich mit den jeweiligen Heizaufnahmen wird deutlich, daß die Schichtdicken der lamellaren Calciumarensulfonat - und Calciumalkylsulfonathydrate der binären Systeme mit der Schichtdicke der 1. Hydratstufe übereinstimmen. Aus diesem Grund wurden die Präzipitate mit 50...100 mol-% X auf dem Temperaturniveau der jeweiligen Onsettemperatur der Reinphase für 4 Tage getempert. Anhand röntgenographischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß  $c'$  der AFm - Phasen der Präzipitate mit 50...90 mol-% auch nach 4 Tagen den Wert vor dem Temperungsprozeß hatte und  $c'$  der AFm - Phase der Präzipitate mit 100 mol-% auf die Schichtdicken der AFm - Phasen der Präzipitate mit 50...90 mol-% sank. Folglich kann Mischkristallbildung im Konzentrationsbereich von 10...90 mol-% X binärer Systeme TCAH - Monoalkylsulfonathydrate und TCAH - Monoarensulfona-

hydrate ausgeschlossen werden.

Während im System TCAH -  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-1-SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100 % und 35% r.F. keine Mischbarkeit über den gesamten Konzentrationsbereich von 0...100 mol-%  $C_{10}H_7-1-SO_3^-$  existiert, liegt im Binärsystem TCAH -  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% und 35% r.F. eine Überstruktur mit der Zusammensetzung  $C_3A \cdot (1-n)Ca(OH)_2 \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot nH_2O$  im Konzentrationsbereich 10-70 mol-%  $C_{10}H_7-2-SO_3^-$  vor. In den Systemen (Tab.92) bilden sich bei 100% und 35% r.F. im gesamten System intermediäre Verbindungen. Die Fixierung der Arensulfonationen erfolgt statistisch in den Zwischenschichten. Eine Überstrukturausbildung in den Binärsystemen konnte anhand röntgenographischer Untersuchungen nicht festgestellt werden.

Systeme
$C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$
$C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$
$C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$
$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$
$C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Tab. 92: Vergleich der binären Systeme  $C_3A \cdot Ca(X)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(X)_2 \cdot nH_2O$

In den Binärsystemen mit Anionenaustausch  $C_6H_5SO_3^- \rightleftharpoons C_7H_7SO_3^-$ ,  $C_8H_9SO_3^-$ ,  $C_9H_{11}SO_3^-$  kristallisieren hexagonale intermediäre Verbindungen mit Einschichtstrukturen bei relativen Feuchten von 100% und 35% r.F. In Binärsystemen mit Anionenaustausch  $C_7H_7SO_3^- \rightleftharpoons C_8H_9SO_3^-$  und  $C_9H_{11}SO_3^-$  wechselt die Symmetrie der Mischkristalle mit dem Zwischenschichtwassergehalt. Im System  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  kristallisieren intermediäre Phasen bei 100% r.F. hexagonal mit einer Einschichtstruktur. Werden die Bodenkörper auf 35% r.F. getrocknet, kristallisiert eine intermediäre Phase der Präzipitate mit 10...90 mol-%  $C_8H_9SO_3^-$  mit trigonaler Symmetrie und R-Gitter. Eine Symmetrienerhöhung setzt im System  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  ein. Kristallisieren die Bodenkörper bei 100% r.F. monoklin auf der Basis einer Einschichtstruktur, liegt den auf 35% r.F. getrockneten Strukturen eine Einschichtstruktur mit hexagonaler Symmetrie zugrunde. Entsprechend dem Wassergehalt und Orientierung der Arensulfonationen in der Zwischenschicht nimmt die Struktur intermediärer Phasen die Symmetrie einer der Endglieder der binären Systeme an. Im System  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  kristallisieren aufgrund unterschiedlicher Symmetrie und Stapelfolge der Endglieder Mischkristalle im Konzentrationsbereich 10...90 mol-%  $C_9H_{11}SO_3^-$  bei relativen Feuchten von 100% monoklin

mit einer Einschichtstruktur. Durch Trocknung auf 35% r.F. erfolgt eine Symmetriehöherung in das hexagonale Kristallsystem und Bildung einer Einschichtstruktur. In den sechs Systemen wurden jeweils die Hemiphasen untersucht (Tab.93).

Verbindung	$a_o$ [nm]	$b_o$ [nm]	$c_o$ [nm]	$c'$ [nm]	$\beta$ [°]
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$	-.-	-.-	<i>1.6720</i>	<i>1.6720</i>	<i>90.000</i>
	0.5782	0.5782	1.6030	1.6030	90.000
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$	-.-	-.-	<i>1.6055</i>	<i>1.6055</i>	<i>90.000</i>
	0.5750	0.5750	1.5992	1.5992	90.000
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	-.-	-.-	<i>1.7350</i>	<i>1.7350</i>	<i>90.000</i>
	0.5745	0.5745	1.7394	1.7394	90.000
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$	<i>0.5781</i>	<i>0.5781</i>	<i>1.6398</i>	<i>1.6398</i>	<i>90.000</i>
	0.5749	0.5749	9.5967	1.5995	90.000
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	<i>0.9285</i>	<i>0.5650</i>	<i>1.7457</i>	<i>1.7534</i>	<i>92.277</i>
	0.5729	0.5729	1.7253	1.7253	90.000
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	<i>0.9707</i>	<i>0.5636</i>	<i>1.7510</i>	<i>1.7505</i>	<i>91.325</i>
	0.5744	0.5744	1.7378	1.7378	90.000

Tab. 93: Gitterkonstanten der Hemiaresulfonathydrate bei 35% und 100% r.F. (KURSIV)

Basierend auf den Ergebnissen röntgenographischer und thermoanalytischer Untersuchungen an Reinphasen lamellarer Calciumaluminathydrate ließen sich in-situ gebildete AFm-Phasen identifizieren. Durch Zugabe von Aren- und Alkylsulfonsäuren (Kettenlängenintervall  $n = 1 \dots 4$ ) im Konzentrationsbereich von 0.25...1 mol/l wird der Phasenbestand der Portlandzementpaste röntgenographisch nachweisbar verändert. Während in der additivfreien Paste nach einer Hydratationszeit von 4 Tagen Monocarbonat kristallisiert, werden in Pasten mit Additivzumischung, in Abhängigkeit der eingesetzten Sulfonsäure, Basisreflexe (001) von AFm - Phasen mit in der Zwischenschicht chemisch fixierten Sulfonationen registriert. Thermoanalytisch können die „organisch modifizierten AFm- Phasen“ über ihr Entwässerungsverhalten identifiziert werden. Die Gitterparameter der in-situ kristallisierten Salze konnten trotz großer Halbwertsbreiten und geringer Reflexzahl zufriedenstellend bestimmt werden. Werden Schichtdicken  $c'$  in-situ gebildeter und unter Gleichgewichtsbedingungen synthetisierter AFm - Phasen miteinander verglichen (Tab. 94), sind geringe Unterschiede der Schichtdicken erkennbar.

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

Tab. 94: Schichtdickenvergleich lamellarer Calciumaluminathydrate: "In-situ  $\Leftrightarrow$  Gleichgewichtssynthese"

\* Zementpaste

\*\* Gleichgewichtsreaktion