

**Einfluß von Sulfonsäuren und deren Natriumverbindungen auf die Hydratation eines Portlandzementes (CEM I 32,5 R) unter Berücksichtigung der Kristallisation lamellarer Calciumaluminathydrate**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr.rer.nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Stefan Andreas Stöber

geb. am: 02.01.1969 in Immenstadt im Allgäu

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. H. Pöllmann

2. Prof. Dr. R. Wenda

3. Prof. Dr. K. Merzweiler

Halle (Saale), 6.12.1999



# Inhaltsverzeichnis

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

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

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

## Abkürzungen und Nomenklatur

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Folgende Abkürzungen wurden darüber hinaus verwendet:

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

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

## 1. Kurzzusammenfassung

Arensulfonsäuren können durch gezielte Konzentrationsänderung als Verzögerer oder Beschleuniger eingesetzt werden. Hohe Additivkonzentrationen (0.25 mol/l) wirken verzögernd; geringe Arensulfonatgehalte bewirken in der Zementpaste eine Aktivierung der Hydratationsprozesse. Die strukturellen Differenzen der eingesetzten Arensulfonsäuren ermöglichen, unter Berücksichtigung der Konzentration, eine Unterteilung in 2 Wirkungsgruppen:

- 1). Gruppe I (Paratoluol- und Benzolsulfonsäure) wirkt bei hohen Konzentrationen im Vergleich zu Gruppe II (Xylol- und Mesitylensulfonsäure) stark verzögernd.
- 2). Gruppe II beschleunigt im Konzentrationsbereich  $10^{-4} \dots 10^{-6}$  mol/l die Gesamthydratationsprozesse deutlich stärker als Gruppe I.

Alkylsulfonsäuren können über die Konzentrationsänderung ebenfalls als Verzögerer oder Beschleuniger eingesetzt werden, wobei der beschleunigende Effekt schwächer ausgeprägt ist. Dieser kann durch Zumischung von Natriumionen in Kombination mit Alkylsulfonsäureanionen optimiert werden. Der strukturelle Aufbau der Alkylsulfonsäuren hat auf die Kinetik der Pastenreaktion eines CEM I 32,5 R einen starken Einfluß, da mit zunehmender Kohlenwasserstoffkettenlänge  $C_nH_{2n+1}$  der Alkylsulfonsäuren die verzögernde Wirkung der Wärmeentwicklung der Zementpaste kontinuierlich zunimmt.

Die kalorimetrisch bestimmten Wärmeströme pro Zeit werden durch Kettenlängenvergrößerung der Alkylsulfonsäuren und Substitution der Methyl- und Sulfonatgruppen im Zeitbereich der Haupthydratation Latenzperiodenminimum (Lpm)...48 h vermindert, während diese im Zeitbereich 0 h...Lpm ansteigt. Da die Wärmefreisetzung nach Überschreiten des Wärmeminimums der Latenzperiode vor allem von der Hydratation der Calciumsilikate abhängt, beeinflussen Alkyl- und Arensulfonsäuren die C-S-H-Phasenentwicklung. Grundlegende DSC-Untersuchungen bestätigen die Hemmung der C-S-H-Phasenbildung vor allem durch Additive der Gruppe I und durch langkettige Natriumalkylsulfonatsalze mit  $n = 6 \dots 9$ . Die Kinetik der Ettringitbildung konnte durch Überlagerung der Entwässerungsmuster des Ettringites mit dem der C-S-H-Phasen in der DSC-Graphik nicht (semi)quantitativ bestimmt werden.

Aus  $C_3A$  und dem Sulfatträger kristallisieren nach Anmachen der Portlandzementpasten mit Wasser und Additiv Ettringit und zu späteren Hydratationszeiten lamellare Calciumaluminat-hydrate (AFm-Phasen). Aren- und Alkylsulfonsäuren werden durch 0.25...1 mol/l Zumischungen in den Zwischenschichten der AFm-Phasen chemisch fixiert. Unter Verwendung des Peakmasters der unter Gleichgewichtsverhältnissen synthetisierten Reinphasen lamellarer Cal-

ciumaluminathydrate konnten die in-situ kristallisierten lamellaren Calciumaluminathydrate identifiziert werden.

Lamellare Calciumaluminathydrate mit Alkylsulfonatanionen (Methan-, Ethan-, 1-Propan-, 1-Butansulfonat), Arensulfonatanionen (Toluol-, Xylol-, Mesitylsulfonat) und Naphthalinsulfonatanionen (1-Naphthalin- und 2-Naphthalinsulfonat) wurden reinphasig synthetisiert und dann charakterisiert. Untersuchungen an Binärsystemen TCAH-Monoalkylsulfonathydrat, TCAH-Monoarensulfonathydrat und TCAH-Mononaphthalinsulfonathydrat ergaben, daß keine Mischkristallbildung vorliegt. Die Bodenkörper dieser Systeme setzen sich aus TCAH oder AFm-Phasen mit chemisch fixierten Sulfonationen zusammen. Mischkristallbildung existiert nur im Binärsystem TCAH-Mono-2-naphthalinsulfonathydrat. Werden dagegen 2 Sulfonsäuren im Anmachwasser angeboten, liegt im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich der Systeme eine vollständige Mischkristallbildung vor, wobei Sulfonationen statistisch in den Zwischenschichten eingebaut werden. Hemiphasen der untersuchten Systeme wurden ebenfalls charakterisiert und ihr physikalisch-chemisches Verhalten gegenüber Temperaturänderung und variabler relativer Feuchten getestet.

## 2. Einleitung

Die Arbeit läßt sich in zwei Bereiche unterteilen. Im Zusammenhang mit dem Hydratationsverhalten eines CEM I 32,5 R unter Additiveinfluss wurden systematische Molekülstrukturänderungen der Additive mit den erzielten Effekten hinsichtlich beschleunigter oder verzögerter Erstarrung der Zementpaste korreliert. Im 2. Teil wurden Reaktionsprozesse, Stabilitäten und Eigenschaften von neugebildeten Hydratphasen aluminatischer Komponenten in hydraulischen Bindemitteln charakterisiert.

### 2.1. Zusatzmittel

Der Anwendungsbereich von hydraulischen Bindemitteln wurde im Laufe dieses Jahrhunderts immer weiter ausgeweitet. Aufgrund der steigenden Anforderungen an das Abbindeverhalten und die Stabilität des Bindemittels wurden Additive in der Bauindustrie verstärkt eingesetzt. Durch Ausweitung ihres Einsatzbereiches und der damit verbundenen Spezialisierung der Zementzusätze wurden diese Substanzen normiert.

Die Definition von Beton- und Zementzusatzmitteln erfolgt durch die Eurozementnorm EN 197, Teil 1. Trotz der großen Anzahl kommerzieller Produkte mit unterschiedlichem Einsatzgebiet werden Bauchemikalien in 3 Gruppen unterteilt. Grundlage dieser Einteilung ist die Unterscheidung nach dem Hauptwirkungstyp. (Tab.1)

	Wirkung	KZ*	KF**	Arten
Gruppe 1	Veränderung von Konsistenz und Luftgehalt im Beton	BV	gelb	Verflüssiger
		FM	grau	Fließmittel
		LP	blau	Luftporenmittel Kombinationen
Gruppe 2	Veränderung der Abbindezeit des Zementleimes	VZ	rot	Verzögerer
		BE	grün	Beschleuniger
Gruppe 3	Verbesserung der Widerstandskraft gegenüber physikalisch-chemischen Einflüssen auf den Zementstein	DM	braun	Dichtungsmittel
		EH	weiß	Einpresshilfen und
		ST	violett	Stabilisierer

Tab. 1: Systematik der Zement- und Betonzusatzmittel basierend auf den Prüfrichtlinien des Institutes für Bautechnik Berlin (IFBT)

\* KZ = Kennzeichnung

\*\* KF = Kennfarbe

Weitere wichtige Regelwerke zur Einteilung von Beton- und Zementzusatzmitteln wurden in den USA vom American Concrete Institute (ACI), der American Society for Testing and Materials (ASTM) und der Canadian Standards (CSA) erstellt. In Frankreich gelten die RILEM-Standards (Reunion Internationale des Laboratoires d'Essais et des Recherches sur les Matériaux et les Constructions).

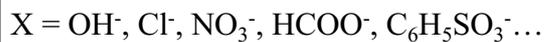
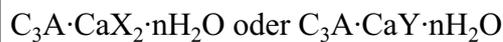
Technische Zusatzmittel auf Sulfonatbasis werden vor allem als Verzögerer oder Verflüssiger eingesetzt. In der Bundesrepublik Deutschland werden nach dem IBH Sachstandsbericht (1996) neben Saccharose, Gluconate, Phosphate die Ligninsulfonate als Rohstoffe für Verzögerer (VZ) verarbeitet. Ligninsulfonate sind Abfallprodukte der Holzindustrie, welche bei der Celluloseproduktion durch Sulfonierung des Lignins abgetrennt werden. Typischerweise werden Ligninsulfonatkonzentrationen im Bereich von 0.2 mol-% und 2 mol-% bezogen auf den Zement dem Beton zugemischt. RAMACHANDRAN (1978) führt aus, daß Ligninsulfonate die Hydratation von  $C_3A$  und  $C_3S$  verzögern. Das technische Produkt enthält jedoch zumeist Verunreinigungen in Form von Zucker. Die Ergebnisse der Untersuchungen an kommerziellen und reinen Ligninsulfonaten sind unterschiedlich. Während RAMACHANDRAN (1978) beide Substanzen als effektive Verzögerer einstuft, wird der verzögernde Effekt zuckerfreier Ligninsulfonate von CHATTERJI (1967) und MILESTONE (1976) auf die Hydratation von Portlandzementen als schwach oder nicht vorhanden eingestuft. Die widersprüchlichen Aussagen liegen in der (fremdphasenfreien) Präparation der Ligninsulfonate und den schwankenden Molekularmassen der eingesetzten Ligninsulfonate begründet.

Ligninsulfonate stellen nicht nur Rohstoffe für Verzögerer dar, sondern werden in Form von Calcium-, Natrium- oder Ammoniumsalzen in der Gruppe der Wasserreduzierer bevorzugt eingesetzt. Während der Anmachwassergehalt durch Wasserreduzierer in der Zementpaste um 10...15% verringert wird, ermöglichen sogenannte „Superplasticizers“ auf der Basis von Sulfonsäuren eine Anmachwassereinsparung von bis zu 30% bezogen auf die additivfreie Paste (RAMACHANDRAN, 1996). Betonverflüssiger (BV) stellen nach dem IBH Sachstandsbericht (REUL, 1991) Verbindungen dar, welche den Wasseranspruch der Zementpaste erniedrigen und, oder die Weiterverarbeitbarkeit des Betons verbessern. Verbindungen, welche insbesondere zur Verbesserung der fließfähigen Konsistenz des Betons eingesetzt werden, heißen Fließmittel (FM).

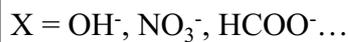
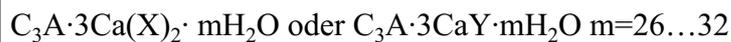
## 2.2. Calciumaluminathydrate

Der Hauptphasenbestand des Portlandzementklinkers setzt sich aus den Phasen Alit ( $C_3S$ ), Belit ( $C_2S$ ), Celit ( $C_3A$ ) und Calciumaluminatferrat ( $C_4AF$ ) zusammen. Zur Regulierung des Erstarungsprozesses von Portlandzementen werden ab Werk Calciumsulfate oder Calciumsulfathydrate zugemischt. Mit Wasser reagieren die Klinkerphasen zu Calciumsilikathydraten (minderkristalline oder amorphe Gele) bzw. zu komplexen Calciumaluminat- oder Calciumaluminatferrathydraten. In Portlandzementpasten kristallisieren zwei Grundtypen komplexer Calciumaluminathydrate:

A ). Lamellare pseudohexagonale Verbindungen mit plättchenförmigem Habitus:



B). Ettringitverbindungen mit nadeligem Habitus



Beim Anmachen von Portlandzement mit Wasser reagiert technisches Tricalciumaluminat  $C_3A$  mit dem Sulfatträger  $CaSO_4 \cdot nH_2O$  und Wasser zu Ettringit, was für die Anfangserstarrung der Zementpaste verantwortlich ist.

Primärer Ettringit kristallisiert zu Beginn der Portlandzementhydratation an der  $C_3A$ -Partikeloberfläche (SCRIVENER, 1989). In Kombination mit geringen Mengen an gelartigen C-S-H-Phasen wird durch Ausbildung einer Gelschicht an der Zementpartikeloberfläche die Gesamthydratation der Zementpaste verzögert.

Sekundäre Ettringitkristalle mit  $1 \dots 10 \mu m$  bilden sich bis zu 18 h Hydratationszeit als Reaktionsprodukte des restlichen  $C_3A$  bzw.  $C_4AF$  (SCRIVENER et al., 1984). In Wärmeleitungs kalorigrammen additivfreier CEM-Pasten erscheint die sekundäre Ettringitkristallisation von  $C_3A$  mit Sulfat und Wasser als Schulter an der Wärmeleitungskurve (Abb.1) (SCRIVENER, 1989). In der Portlandzementpaste kristallisieren lamellare Calciumaluminathydrate (AFm-Phasen) durch Konversion von AFt-Phasen im Endbereich der Hydratation. Im Wärmeleitungs kalorigramm wird die Umwandlung von AFt-Phasen zu AFm-Phasen einem erhöhten Wärmefluss im Bereich von  $30 \dots 40$  h (SCRIVENER 1989) bzw. 50 h (STEIN, 1963) zugeordnet.

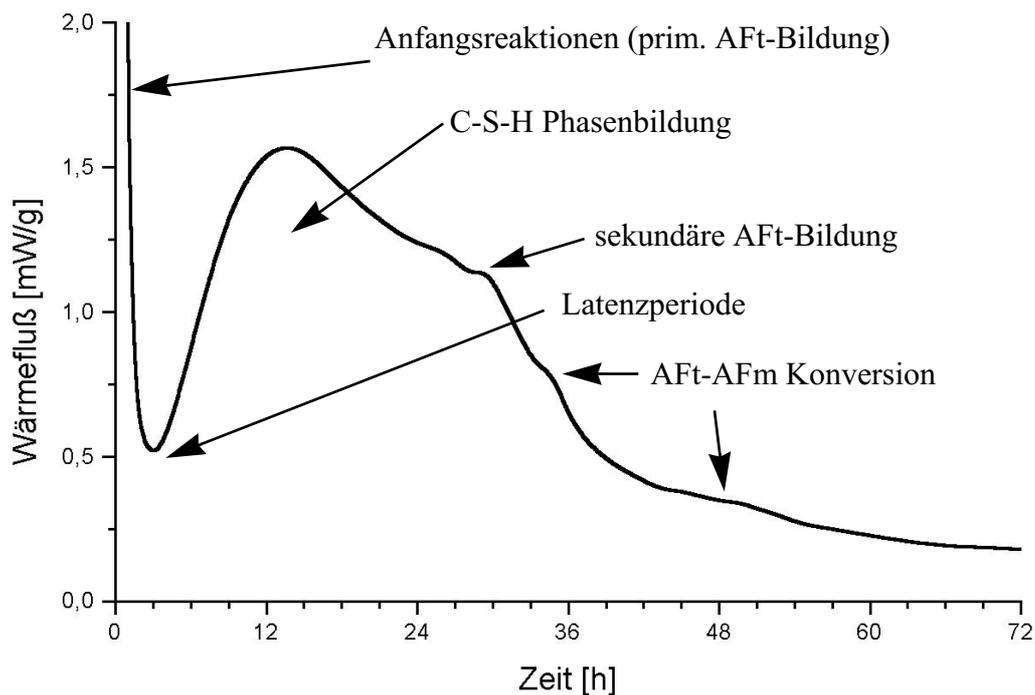


Abb.1: Wärmeleitungs kalorigramm: CEM I 32,5R + H<sub>2</sub>O modifiziert nach LEA (1998)

Aufgrund ihrer technischen Bedeutung für die Beständigkeit und den Hydratationsprozeß hydraulischer Bindemittel wurden in zahlreichen Arbeiten Ergebnisse an Calciumaluminathydraten publiziert. Stellvertretend seien folgende Arbeiten genannt:

FEITKNECHT & BUSER (1949 & 1951); SCHWIETE & NIEL (1965); DOSCH (1965 & 1967); KUZEL (1965, 1966, 1968, 1969, 1970, 1971); FISCHER (1972 & 1977); FISCHER & KUZEL (1982); WENDA (1984); PÖLLMANN (1984, 1986, 1988, 1989) und PÖLLMANN et al. (1988 & 1989); MEYER (1992); GÖTZ-NEUNHOEFFER (1996); ECKER (1998) und GÖSKE (1999). Obwohl zur Thematik „Additiveinsatz bei Zement und Beton“ eine Vielzahl von Veröffentlichungen und Arbeiten vorliegen, wurden Untersuchungen zur Fixierung von organischen Anionen in die Zwischenschicht lamellarer Calciumaluminathydrate und die Charakterisierung von Neubildung im Zusammenhang mit Additivzumischung zu hydraulischen Bindemitteln vernachlässigt. DOSCH (1967) untersuchte die innerkristalline Sorption von organischen Substanzen an TCAH. In einem weiteren Schritt überprüfte DOSCH (1978) die Eignung von TCAH als mineralogischer Adsorber für Ultragifte (Cholinesterase-Inhibitoren). Phosphon- und Phosphorsäureester (Tabun, Soman, Sarin und VX-Stoffe) konnten in der Zwischenschicht des TCAH fixiert werden. PÖLLMANN (1988 und 1989) untersuchte im Zusammenhang mit dem Hydratationsverhalten von Calciumaluminaten kristallchemische Aspekte

von einphasigen Calciumaluminathydraten mit chemisch-fixierten Carbonsäureanionen. Weitere Untersuchungen wurden an binären und ternären Systemen mit bautechnisch wichtigen Anionen durchgeführt. Im Zusammenhang mit Anionenaustauschreaktionen schichtartiger Metall-Metall Hydroxisalze wurde die Fixierung von Sulfonsäuren in TCAH untersucht (MEYN et al., 1990). Als Edukte wurden technische Präparate eingesetzt. Für verschiedene Monoarensulfonat- und Mononaphthalinsulfonathydrate wurden die Schichtdicken  $c'$  ermittelt und der mögliche strukturelle Aufbau der Zwischenschicht dargestellt. Darüberhinaus wurden Schichtdickenwerte von TCAH mit chemisch fixierten langkettigen Alkylsulfonaten bestimmt. Weiterführende Untersuchungen zur Kristallchemie von lamellaren Calciumaluminathydraten mit organischen Anionen sind besonders wichtig. Neben der Gewinnung kristallographischer Daten und Ermittlung der Stabilitätsbereiche bezüglich physikalischer Größen müssen strukturelle Untersuchungen an Einkristallen lamellarer Calciumaluminathydrate mit organischen Anionen durchgeführt werden. Erst durch Kenntnis der Orientierung der organischen Anionen und den Wechselwirkungen Wasser-Anion in der Zwischenschicht, können die Eigenschaften dieses Salztyps besser verstanden werden, so daß der Anwendungsbereich lamellarer Calciumaluminathydrate optimiert und ausgeweitet werden kann.

### 3. Experimentelle Methoden

#### 3.1. Chemische Analyse

Von sämtlichen Reinphasen lamellarer Calciumaluminathydrate wurde die chemische Zusammensetzung ermittelt (Tab.2).

Oxid / Element	Methode
CaO und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ICP
C und S	C-S-N-Analysator
C	in Anlehnung an EN 196 Teil 21
H <sub>2</sub> O	thermoanalytisch (thermogravimetrisch)
pH-Wert	Verwendung von pH-Stäbchen der Firma Merck zur Messung in der Glove Box

Tab. 2: Spezifische Analysemethoden

#### 3.2. IR-Spektroskopie

Die Untersuchungen wurden unter folgenden Gesichtspunkten durchgeführt:

- 1). Carbonatisierung lamellarer Calciumaluminiumhydroxisalze
- 2). Charakterisierung von Sulfonatgruppen in Hydratationsprodukten anhand des Schwingungsspektrums

Sämtliche lamellare Calciumaluminathydrate wurden an einem fouriertransformierten FT-IR Spektrometer Typ IR EQUINOX 55 der Firma BRUKER im Wellenlängenbereich 4000...400 cm<sup>-1</sup> vermessen. Die Messungen erfolgten an KBr-Preßlingen.

#### 3.3. Röntgenographische Untersuchungen

##### 3.3.1. Pulverdiffraktometrie

Röntgenographische Untersuchungen wurden an Bragg-Brentano Diffraktometern D5000 der Firma Siemens durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden mit dem Softwarepaket Diffrac-AT der Firma Siemens-Socabin ausgewertet. Das Programm POWD MULT (an interactive Powder Diffraction Data Interpretation and Indexing Programm Version 2.2 by E. Wu, School of Physical Sciences, Flinders University of South Australia) wurde zur Verfeinerung von Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate "Least-Squares Verfahren" verwendet.

Anwendungsbereiche:

1). Zur Phasenanalyse und Übersichtsaufnahmen von Syntheseprodukten wurden Messungen mit folgenden Einstellungen durchgeführt:

Einstellungen	Werte
Bereich $2\Theta$ [°]	3...80
Spannung [kV]	40
Stromstärke [mA]	30
Step $2\Theta$ [°]	0.01
Zählzeit [s]	1
Blendensystem	variabel

Phasenanalytische Untersuchungen an Zementpasten wurden mit einem Si-Einkristallprobenträger durchgeführt. Der Vorteil liegt darin, daß nur geringe Probenmengen (10mg) für die Messungen benötigt werden. Durch eine Zählzeit von 10 s und einem Step von  $0.03^\circ 2\Theta$  wurden Phasenentwicklungen im Bereich von  $3...20^\circ 2\Theta$  untersucht.

2). Zur Gitterkonstantenverfeinerung der Sulfonatsalze und der lamellaren Calciumaluminathydrate bei 35% r.F. wurde folgendes Programm erstellt:

Einstellungen	Werte
Bereich $2\Theta$ [°]	3...80
Spannung [kV]	40
Stromstärke [mA]	40
Step $2\Theta$ [°]	0.03
Zählzeit [s]	5
Blendensystem	variabel

Für Messungen an lamellaren Calciumaluminathydraten wurde die Schütträhmchenmethode eingesetzt. Die bevorzugte Anlagerung der tafeligen Kristalle und die dadurch resultierende Textur der Reflexe (00l) wurde dadurch verringert. Zu den Reinphasen wurde Si mit ( $a_0 = 0.54308$  nm; 99,999 % p.a.) als innerer Standard zugemischt. Gerätebedingte Dejustierung wurde durch Einsatz eines äußeren Standards (NIST Standard Reference Material 1976) korrigiert.

3). Feuchte- und Heizaufnahmen wurden unter Verwendung eines speziellen Aufsatzes der Firma PAAR PHYSIKA durchgeführt. Präzipitate lamellarer Calciumaluminathydrate wurden nach Präparation in der Glove-Box bei 100% r.F. gemessen. Durch Spülung mit N<sub>2</sub> wurde eine Carbonatisierung der Phasen unterbunden. Die Trocknung der Phasen erfolgte in einem Exsikkator über gesättigten Salzlösungen (Tab.3) (EBERT, 1930 und AUER, 1992). Während den Messungen wurde der Meßraum mit Stickstoff definierter relativer Feuchte gespült. Zur Peakkorrektur wurde Si mit ( $a_0=0.54308$  nm; 99,999% p.a.) als innerer Standard eingesetzt.

Relative Luftfeuchte (%)	Salze
94	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
86	KCl
75	NaCl
55	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
35	CaCl <sub>2</sub>

Tab. 3: Einstellung relativer Luftfeuchten über gesättigten Lösungen bei 25°C

4). Heizaufnahmen wurden ebenfalls mit dem Meßaufsatz der Firma PAAR PHYSIKA durchgeführt. Zur Überprüfung und Kalibration der Heiztemperatur wurden zwei Metalle Gallium (99.99%) und Zinn (Gerätestandard Seiko) bis zur jeweiligen Schmelztemperatur aufgeheizt. Die eingestellten Temperaturwerte wurden auf die Schmelztemperaturen korrigiert. Die Temperaturschritte lagen zwischen 3...10 K. Zwischen den Messungen wurde die Temperatur für sieben Minuten konstant gehalten.

### 3.4. Thermoanalyse

Für sämtliche Messungen wurden ein Thermoanalyzesystem TG/DTA 320 U, eine DSC 220 und eine DSC 120 der Firma SEIKO INSTRUMENTS eingesetzt.

1) Thermogravimetrische Untersuchungen wurden zur Ermittlung des Gewichtsverlustes reiner Sulfonathydratverbindungen und lamellarer Calciumaluminathydrate eingesetzt. Anhand der Auswertung der Gewichtsverluste konnte der Entwässerungsbeginn qualitativ ermittelt werden. Mittels TG/DTG konnte der Entwässerungsprozeß von Sulfonatsalzen und lamellaren Calciumaluminathydraten qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Darüber hinaus wurden die Gewichtsverluste für spezifische Entwässerungsstufen selektiv analysiert. Die DSC 220 wurde zu Messungen des energetischen Charakters temperaturinduzierter Reaktionen und Bestimmung der entsprechenden Onsettemperaturen eingesetzt, wobei durch ein verbessertes Auflösungsvermögen parallel ablaufende Entwässerungsreaktionen entzerrt werden konnten.

Folgende Meßparameter wurden an den Thermoanalyse- und DSC-Geräten eingestellt:

Einstellungen	Werte
Anfangstemperatur [°C]	25
Endtemperatur [°C]	30...400
Heizrate [K/min]	1...5
Schutzgas	N <sub>2</sub> , Luft

2). Unter Verwendung des DSC 120 Gerätes wurden Serienmessungen an hydratisierten Zementpasten mit Additivzumischungen durchgeführt. Durch Integration der Fläche der Wärmepeaks wurden semiquantitative Untersuchungen zur Kinetik des Hydratationsverhalten der Pasten durchgeführt. Folgende Meßparameter wurden für diese Messungen gewählt:

Einstellungen	Werte
Kalibrationstemperatur [°C]	30
Kalibrationszeit [min]	10
Anfangstemperatur [°C]	30
Endtemperatur [°C]	520
Heizrate [K/min]	10
Schutzgas	Luft

### 3.5. Zementtypische Untersuchungsmethoden

#### 3.5.1. Bestimmung der Mahlfeinheit.

Zur Messung der spez. Oberfläche (EN 196 Teil 6, 1989) an einem CEM I 32,5R der Firma Dyckerhoff wurde das Blainegerät verwendet. Diese Methode ist ein vergleichendes Verfahren auf der Basis von Normsubstanzen (Quarzpulver mit unterschiedlichem Aufmahlungsgrad). Die spez. Oberflächen der Zemente wurde nach folgendem Prinzip gemessen.

Nach Präparation des Zementbettes mit definiertem Volumen  $m=V \cdot \rho \cdot (1-e)$ , wurde die Durchströmbarkeit eines definiert verdichteten Zementbettes gemessen. Die spez. Oberfläche S wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$S = K / \rho \cdot (\sqrt{e^3}) / (1 - e) \cdot (\sqrt{t}) / (\sqrt{0,1} \cdot \eta)$$

$m$ =Masse der zu messenden Substanz

$V$ =Volumen des Zementbettes [ $\text{cm}^3$ ]

$K$ =Gerätekonstante

$e$ =Porosität des Zementbettes

$t$ =gemessene Zeit [s]

$\rho$ =Dichte des Zementes [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$\eta$ =Viskosität der Luft bei Prüftemperatur [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]

### 3.5.2. Bestimmung der Erstarrung

Die Erstarrung der Zementpaste wurde nach den Vorgaben der EN 196 Teil 3 gemessen.

Sulfonsäuren wurden in gelöster Form über das Anmachwasser zugemischt. Nach MEIER (1992) wurden aufgrund geringer Sulfonsäurekonzentrationen in einzelnen Versuchen mit Kunststoffringen (15 mm Durchmesser) gearbeitet.

### 3.5.3. Wärmeleitungs kalorimetrie

Für die Untersuchungen wurde ein Wärmeleitungs kalorimeter in isoperiboler Betriebsart verwendet (KUZEL, 1982 & 1984, PÖLLMANN et al., 1991 & 1993).

Das Gerät basiert auf einem Metallblock mit vier Meßplätzen, welches in einem isolierendem Behältnis aufbewahrt wird. Der Meßplatz besteht aus einer Kupferplatte, unter der ein Temperaturfühler, bestehend aus einem BiTe-Halbleiter, angebracht ist (Abb.2).

Ein Meßplatz ist durch die Referenz belegt. Dafür wurde ein Kupfertiegel mit einer definierten Menge an destilliertem Wasser (2 ml) verwendet. Weitere drei Meßplätze stehen zur Probenmessung zur Verfügung. Die Zementpaste kann in den Tiegel außerhalb des Gerätes mit Wasser und Zementzusatz angemacht werden, oder alternativ das Anmachwasser mit Additiv durch ein Loch im Deckel injiziert werden.

Zum direkten Vergleich der freigesetzten Wärmeströme der Zementpasten werden die Meßplätze kalibriert. Dazu wird die Wärme eines stromdurchflossenen  $10\text{ k}\Omega$  Präzisionswiderstandes verwendet. Die Messungen selbst wurden in Differenz mit der Referenz durchgeführt. Dadurch konnten temperaturbedingte Schwankungen ausgeglichen werden. Über ein Digitalmultimeter der Firma PREMA 6001 wurden Wärmeeffekte der drei Meßplätze in Form von Spannungen abgegriffen und mittels einer Meßsoftware der Firma PREMA auf einem PC gespeichert. Die Daten wurden mittels eines kommerziellen Auswerteprogrammes graphisch dargestellt und ausgewertet.

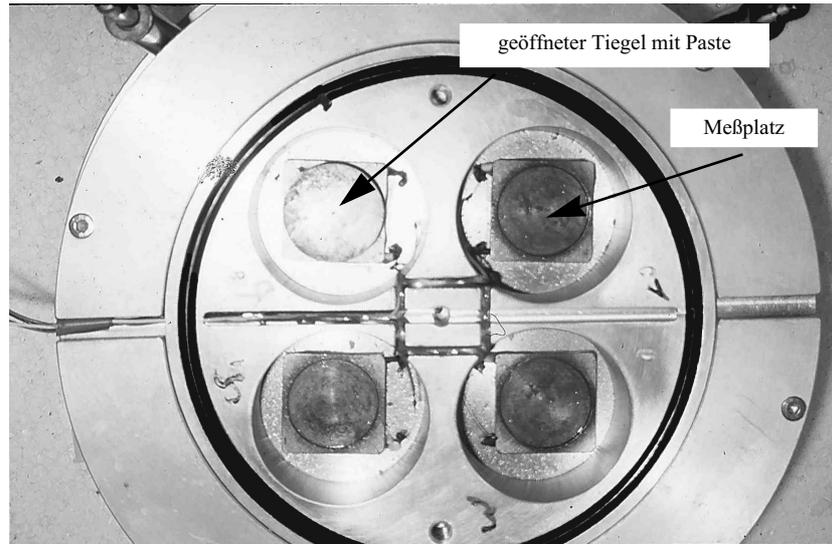


Abb.2: Kalorimeter: Aluminiumblock mit Meßplätzen und Probe

## 3.6. Optische Methoden

### 3.6.1. Polarisationsmikroskopie

Einkristalle der Verbindungen  $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{OH})_6)^+[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-]$ ,  $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{OH})_6)^+[\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-]$  und  $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{OH})_6)^+[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-]$  wurden mit einem Forschungsmikroskop der Firma LEITZ untersucht. Unter gekreuzten Polarisatoren wurde der optische Charakter bestimmt, welcher zur Symmetriestimmung der Einkristalle besonders wichtig war. Die Oberflächenbeschaffenheit und der Kristallhabitus wurden im Hellfeld untersucht. Selektive Bestimmungen der Brechungsindizes wurden nicht durchgeführt, vielmehr eine grobe Abschätzung durch Verwendung von Immersionsmedien mit  $n \geq 1.54$ .

### 3.6.2. Rasterelektronenmikroskopie

Aufgrund der geringen Kristallitgrößen in Pasten gezüchteter lamellarer Calciumaluminathydrate wurden mit dem REM Habitus, Oberflächenform und mögliche Verwachsungen untersucht. Darüber hinaus wurden Bodenkörper zur Synthese von Reinphasen lamellarer Calciumaluminathydrate auf Nebengemengteile (Katoit, Ettringit und Portlandit) untersucht.

### 3.7. Präparation und Probenbehandlung

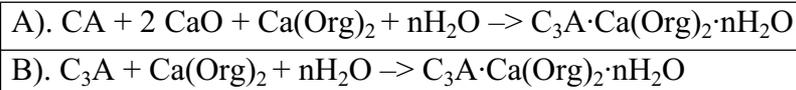
#### 3.7.1. Lamellare Calciumaluminathydrate

Folgende Ausgangssubstanzen (Tab.4) der Reaktionsmischungen zur Untersuchung kristall-chemischer Parameter von Reinphasen und lamellarer Salze in binären Systemen wurden verwendet oder synthetisiert.

CaO	Glühen von CaCO <sub>3</sub> p.a. 1 h bei 1000°C
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sintern von CaO und γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei 1300 °C 2 Tage mit zwischenzeitlichem Aufmahlen
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sintern von CaO und γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei 1350 °C 3 Tage mit zwischenzeitlichem Aufmahlen
Al(OH) <sub>3</sub> Bayerit	Verfahren nach FRICKE & SCHMÄH (1946)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> Na·H <sub>2</sub> O purum >99% FLUKA: Ionenaustauscher Dowex Monosphere C-500 H <sup>+</sup> -Form 20-50 mesh
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> Na·H <sub>2</sub> O purum >97% FLUKA: Ionenaustauscher Dowex Monosphere C-500 H <sup>+</sup> -Form 20-50 mesh
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	MERCK purum >99%
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	FLUKA purum >98%
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	FLUKA purum >98%
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> H·H <sub>2</sub> O	ROTH purum >97%
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H·2H <sub>2</sub> O	MERCK purum >99%
C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> H·2H <sub>2</sub> O	MERCK purum >98%
1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> H	MERCK techn.~ 70%
2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> Na	purum ~ 97%
Ca(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Synthese von CaCO <sub>3</sub> und entsprechende Sulfonsäure bei Raumtemperatur. Evaporation bei 30...40°C. Dehydratation der Calciumsalze im Temperaturbereich 100...200 °C
Ca(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Ca(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Ca(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Ca(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Ca(C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Ca(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -1-SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Ca(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -2-SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	

Tab. 4: Reagenzien und Edukte zur Synthese lamellarer Calciumaluminathydrate

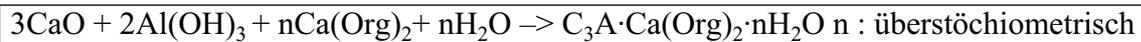
Nach Tabelle 5 wurden Reaktionsmischungen von Reinphasen und Zweistoffsystemen in PE-Fläschchen eingewogen und mit destilliertem CO<sub>2</sub>-freiem Wasser im W/F Verhältnis=10 ange-macht.



Tab. 5: Synthesemethoden lamellarer Calciumaluminathydrate

Die Pasten wurden 3...4 Monate zur Steigerung des Reaktionsumsatzes in einem Rüttler be-wegt. Die Raumtemperatur lag während der Reaktionszeit unter 30 °C, da bei höheren Tempe-raturen TCAH bzw. AFm-Phasen nicht stabil sind und die thermodynamisch stabile Phase C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (Hydrogranat) kristallisiert. Die Pasten wurden nach Reaktionsende unter inerter N<sub>2</sub>-At-mosphäre abfiltriert und auf eine relative Feuchte von 35 % getrocknet. Bei niedrigen relativen Feuchten sind AFm-Phasen weniger carbonatempfindlich. Die Aufbewahrung der Synthese-produkte erfolgte in einem Exsikkator mit Spülkreislauf zur CO<sub>2</sub>-Sorption.

Einkristalle lamellarer Calciumaluminathydrate wurden nach dem Reaktionsschema (Tab.6) gezüchtet. Die Edukte wurden unter CO<sub>2</sub>-Ausschluß drei Monate in einem Autoklaven bei Sättigungsdrucken zur Reaktion gebracht.

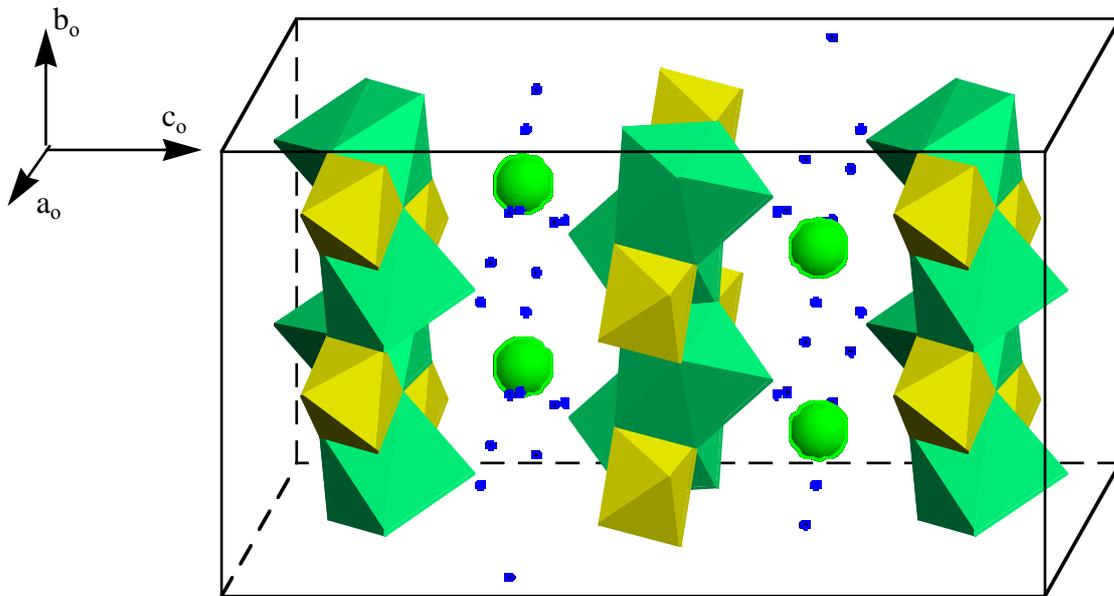


Tab. 6: Synthesemethode der Einkristalle lamellarer Calciumaluminathydrate

Sämtliche präparative Abläufe erfolgten unter CO<sub>2</sub>-freier N<sub>2</sub>-Atmosphäre in der Glove-Box. Der apparative Aufwand ist besonders wichtig, da CO<sub>2</sub> in Form von Carbonationen bevorzugt in die Zwischenschicht der lamellaren Struktur eingebaut wird. Bei kurzzeitigem Kontakt der Präzipitate mit Luft werden diese kontaminiert und carbonatisieren. Röntgenographisch kann der Prozeß nicht untersucht werden, aber mittels IR-Spektroskopie anhand der ν<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub> Bande im IR-Spektrum (GÜNZLER-BÖCK, 1990). Hohe CO<sub>2</sub>-Konzentrationen führen zur Substitu-tion der chemisch fixierten Anionen in der Zwischenschicht. Es bildet sich Halb- oder Mono-carbonat (MEYER, 1992).

### 3.8. Strukturen lamellarer Calciumaluminathydrate

Bereits 1933 wurden erste Untersuchungen an lamellaren Calciumaluminathydraten durch BRANDENBERGER durchgeführt. Aufgrund der Spaltbarkeit, Morphologie und Symmetrie postulierte er eine Struktur mit gegeneinander verdrehten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Lagen und eingelagertem zeolithischem Wasser, welches in der Zwischenschicht fixiert ist. Ein Jahr später untersuchten TILLEY, MEGAW und HEY (1934) Hydrocalumit, ein Mineral mit der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{A} \cdot x\text{CaCl}_2 \cdot y\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot z\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  mit  $(x+y+z=1)$ . 1959 wurde durch BUTTLER, DENT GLASSER & TAYLOR anhand röntgenographischer und thermoanalytischer Untersuchungen an Hydrocalumit die bis heute in den Grundsätzen gültigen strukturellen Eigenschaften lamellarer Calciumaluminathydrate bestimmt. Sie postulierten eine Struktur basierend auf einer Haupt- und Zwischenschicht mit der chemischen Zusammensetzung  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{X} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$  mit  $\text{X}=\text{Anion}$ . In der dem Brucit verwandten Hauptschicht existiert eine geordnete Verteilung von  $2/3 \text{Ca}^{2+}$  und  $1/3 \text{Al}^{3+}$  auf die Oktaederplätze. Negativ geladene Zwischenschichten bewirken einen Ladungsausgleich in der Struktur. Der Wassergehalt schwankt, abhängig von der Natur des Anions, der Temperatur und der relativen Feuchte. Aufgrund der vielfältigen Fixierungsmöglichkeiten ein- und zweiwertig negativer Ionen, organischer oder anorganischer Herkunft, liegt eine große Bandbreite unterschiedlichster Salze vor. Das durch BUTLER et al. vorgeschlagene Modell wurde durch neuere Strukturbestimmungen (AHMED & TAYLOR, 1967; KUZEL, 1968; ALLMANN, 1968 & 1977; TERZIS et al., 1987) bestätigt. Mittels Substitution von  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Ga}^{3+}$  und von  $\text{Cl}^-$  durch  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  in  $\beta$ -Monochlorid konnte KUZEL (1968) die Lage der dreiwertigen Ionen in  $z=0$  durch eindimensionale Fourierprojektion ermitteln. Die Calciumatome sind um  $0.6 \text{ \AA}$  aus  $z=0$  verschoben. Die Wassermoleküle der Zwischenschicht können, abhängig vom Zwischenschichtanion, um  $z=1/2$  in  $c$ -Richtung verschoben werden. Neben den vollständigen Strukturbestimmungen an Monosulfat (ALLMANN, 1970) und an  $\alpha$ -Monochlorid (TERZIS et al., 1987) (Abb.3) wurden durch LÖNS et al. (1998) erste strukturelle Untersuchungen an einem Halbchloridchromat-Mischkristall der Verbindung  $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{OH})_6)^+ [0.5 \text{CrO}_4 \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-]$  durchgeführt. Ordnungs- und Unordnungszustände in Monocarbonat wurden durch RENAUDIN et al. (1999) ausführlich untersucht und dargestellt.

Abb.3: Kristallstruktur von  $\alpha$ -Monochlorid (TERZIS et al., 1987)

In der Hauptschicht  $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{OH})_6)]^+$  werden  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen von sechs  $\text{OH}^-$ -Ionen oktaedrisch koordiniert (Abb.4). Die  $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder sind aufgrund der Verkürzung der  $\text{OH}^-$ - $\text{OH}^-$  Bin-

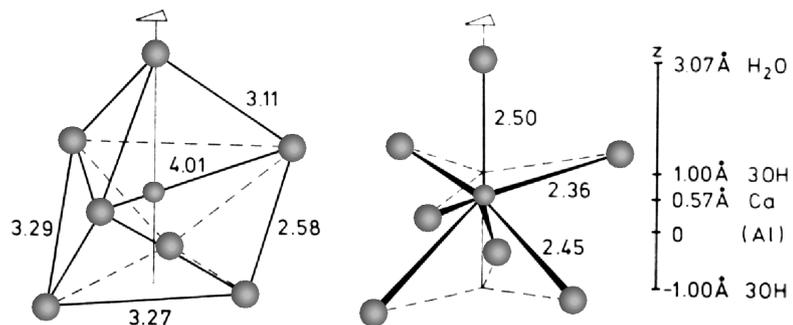


Abb.4: Koordinationspolyeder von Ca in der Hauptschicht (ALLMANN, 1977)

dungslänge in c-Richtung ( $2.87\text{\AA} \rightarrow 2.57\text{\AA}$ ) leicht verzerrt. Die Calciumionen sind in erster Koordination von 6 Hydroxylionen umgeben. Die  $\text{OH}^-$ -Dreiecke unter- und oberhalb des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions sind verschieden groß ( $\text{OH}^-$ - $\text{OH}^- = 2.28 \dots 4.00\text{\AA}$ ). Die Koordination der Calciumatome in der Hauptschicht wird durch Auslenkung eines Ca-Atoms um  $0.57\text{\AA}$  aus dem Nullpunkt in Richtung eines Wassermoleküls der Zwischenschicht auf sieben erhöht. Von besonderem Interesse ist die variable Zwischenschicht (Abb.5). Bei Fixierung von  $\text{SO}_4^{2-}$  werden  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  ungeordnet auf die Gitterplätze verteilt.  $\text{SO}_4^{2-}$  treten nur in jeder 2. Pseudozelle auf und besetzen unterschiedliche Positionen. Dadurch fehlende  $\text{O}^{2-}$  (2) der Sulfationen werden durch  $\text{H}_2\text{O}$  (2) ersetzt. Haupt- und Zwischenschicht werden durch Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{O}^{2-}$  (2)  $\cdots$   $\text{H}_2\text{O}$  (1) verknüpft.

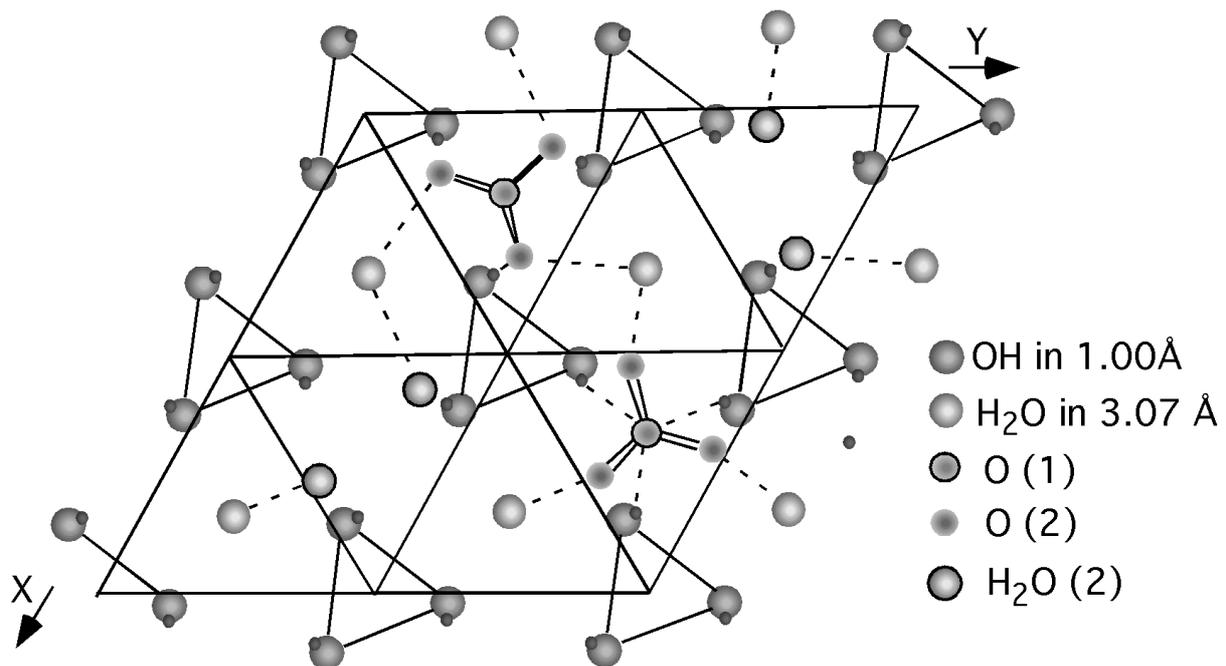


Abb.5: Zwischenschicht von Monosulfat senkrecht [001] nach ALLMANN (1977)

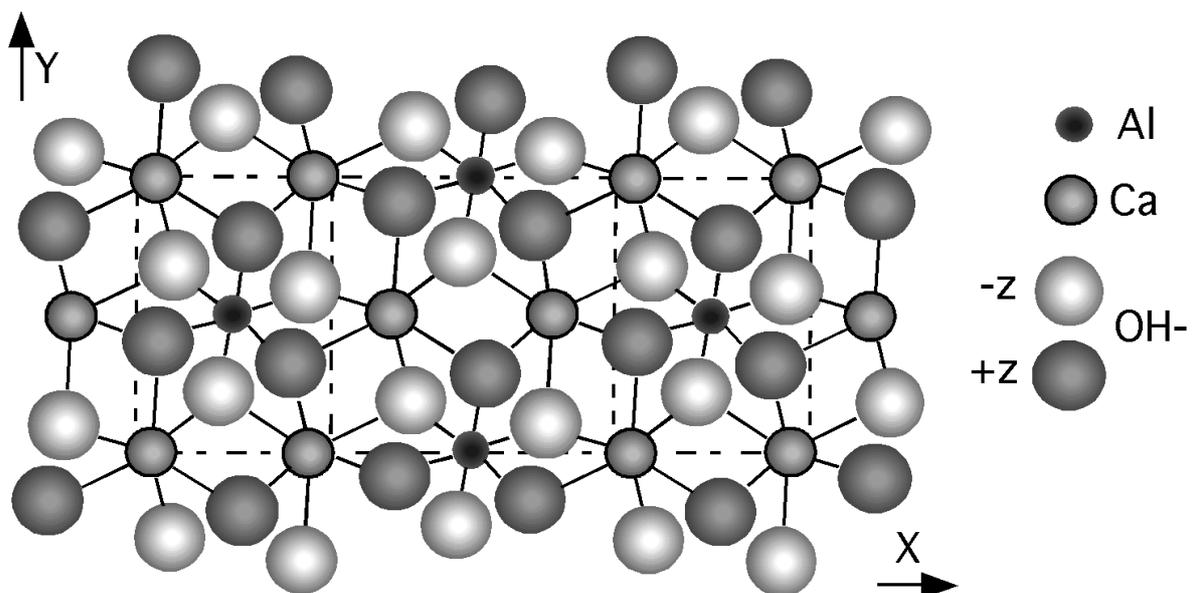


Abb.6: Hauptschicht von Monosulfat senkrecht [001] nach ALLMANN (1977)

Durch strukturelle Untersuchungen von  $\alpha$ -Monochlorid durch TERZIS et al. (1987) werden analog zum Monosulfat in der Hauptschicht Al-Atome sechsfach von O-Atomen der OH-Moleküle umgeben (Abb.6). Das Koordinationspolyeder stellt ein verzerrtes Oktaeder dar. Ca-Atome werden siebenfach durch sechs Sauerstoffatome der Hydroxylionen und einem O-Atom der Zwischenschichtwassermoleküle in Form eines trigonalen Antiprismas koordiniert.

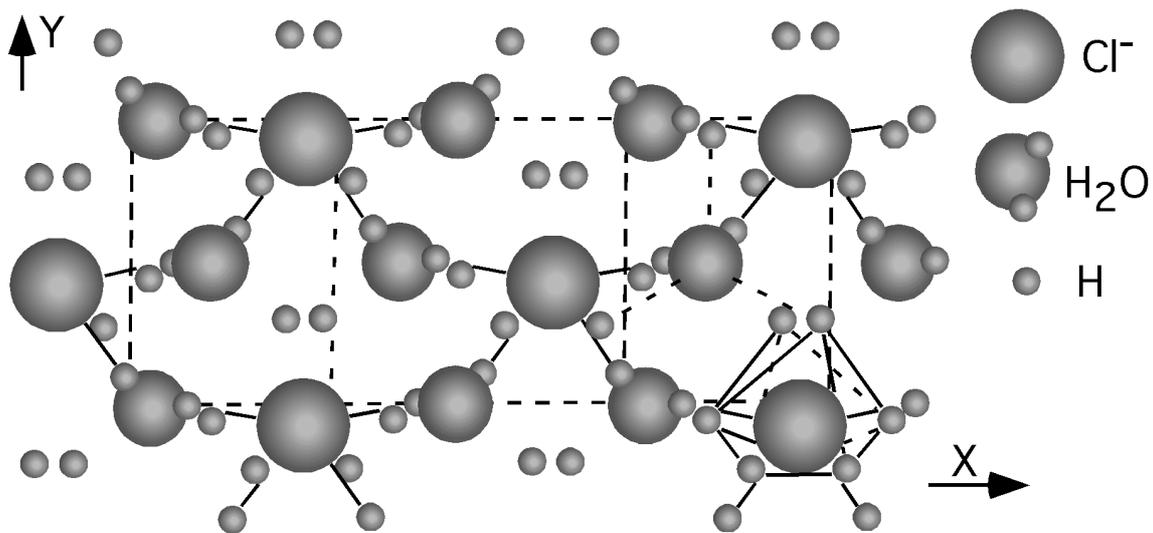


Abb.7: Zwischenschicht von  $\alpha$ -Monochlorid senkrecht [001] (TERZIS et al., 1987)

Bei Fixierung von Chloridionen in der Zwischenschicht existieren laut KUZEL (1969) 2 Modifikationen:  $\alpha$ -Monochlorid mit monokliner Zweiseichtstruktur und  $\beta$ -Monochlorid mit rhomboedrischer Sechsschichtstruktur.

Die Zwischenschicht des  $\alpha$ -Monochlorid stellt ein primitiv hexagonales  $\text{Cl}^-$ -Netzwerk dar, wobei die monokline Modifikation des Monochlorids im Vergleich zur Zwischenschicht der Monosulfates einen höheren Ordnungsgrad aufweist (Abb.7). Chloridionen werden von sechs  $\text{OH}^-$ -Gruppen aus zwei Hauptschichten in Form eines leicht verzerrten Antiprismas umgeben.

Neben  $\text{Ca-O (H}_2\text{O)}$ -Bindungen wird die Schichtabfolge durch  $\text{Cl}^- \cdots \text{H}$  Bindungen (trigonales Antiprisma) und  $\text{H} \cdots \text{OH}$  stabilisiert.

## 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.

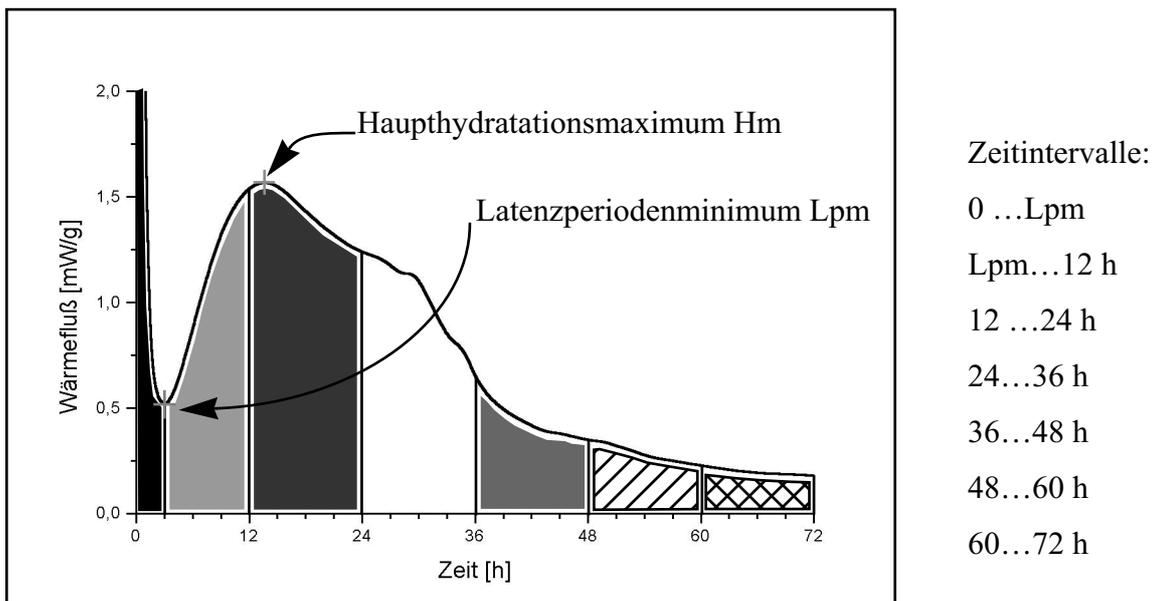


Abb.8: Wärmeleitungs kalorigramm; CEM I 32,5 R + H<sub>2</sub>O

#### 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

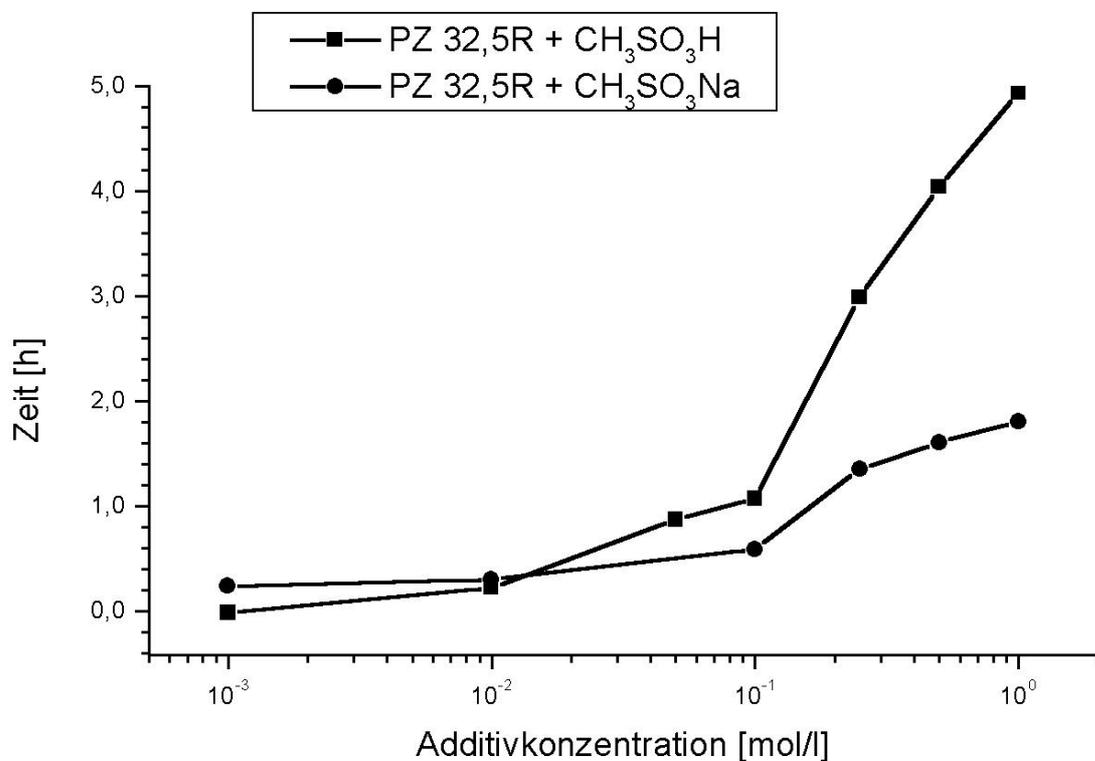


Abb.9: Zeitliche Abhängigkeit der Latenzperiodenminima: CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natriummethansulfonat

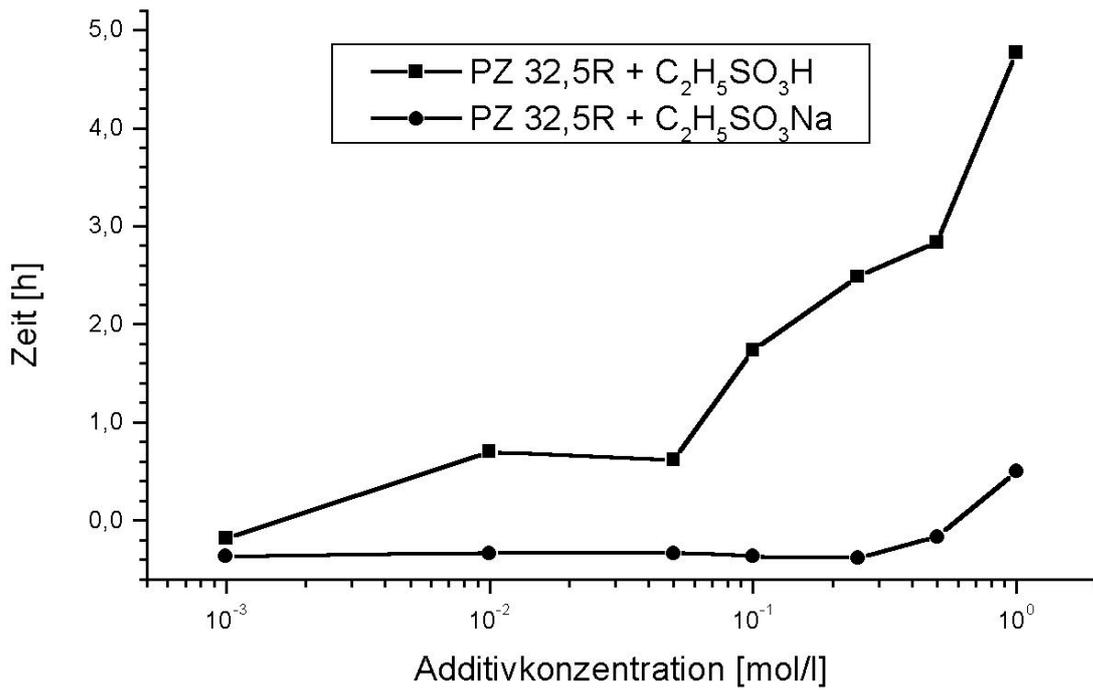


Abb.10: Zeitliche Abhängigkeit der Latenzperiodenminima: CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natriumethansulfonat

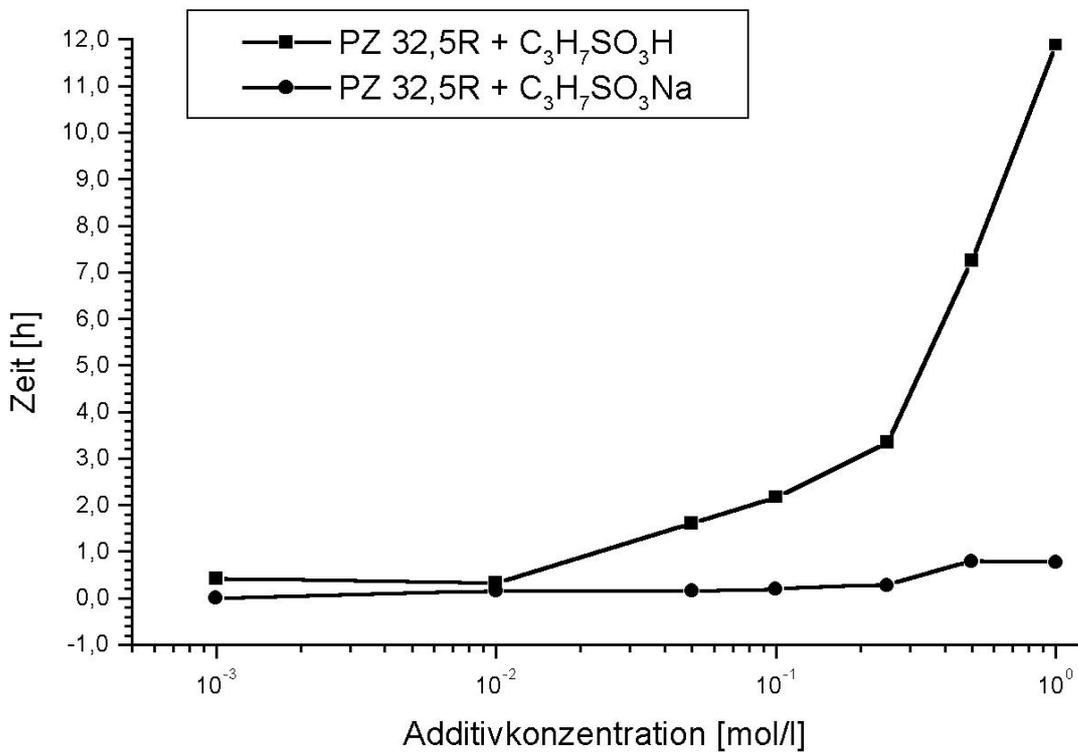


Abb.11: Zeitliche Abhängigkeit der Latenzperiodenminima: CEM I 32,5 R + 1-Propansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natrium1-Propansulfonat

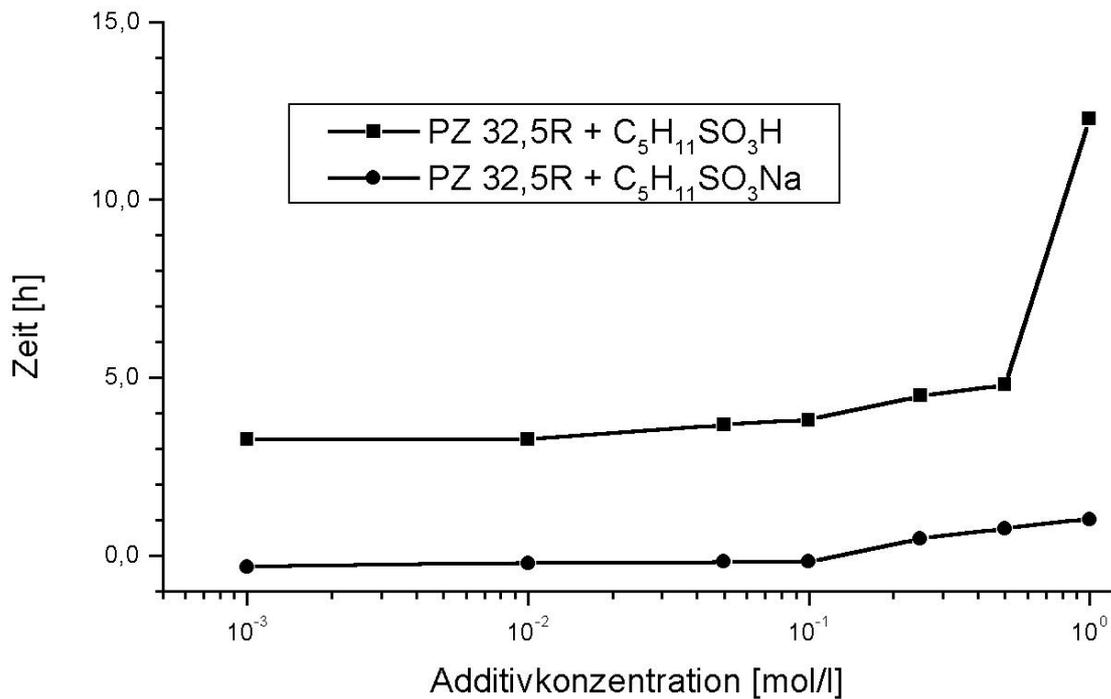
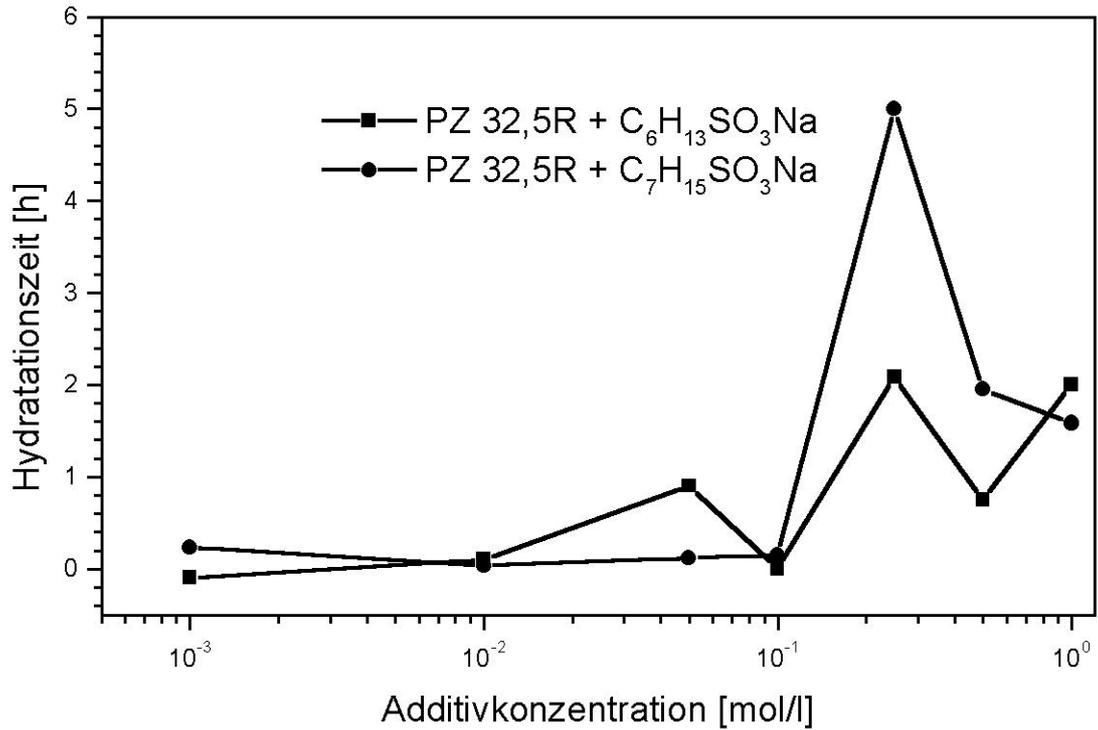
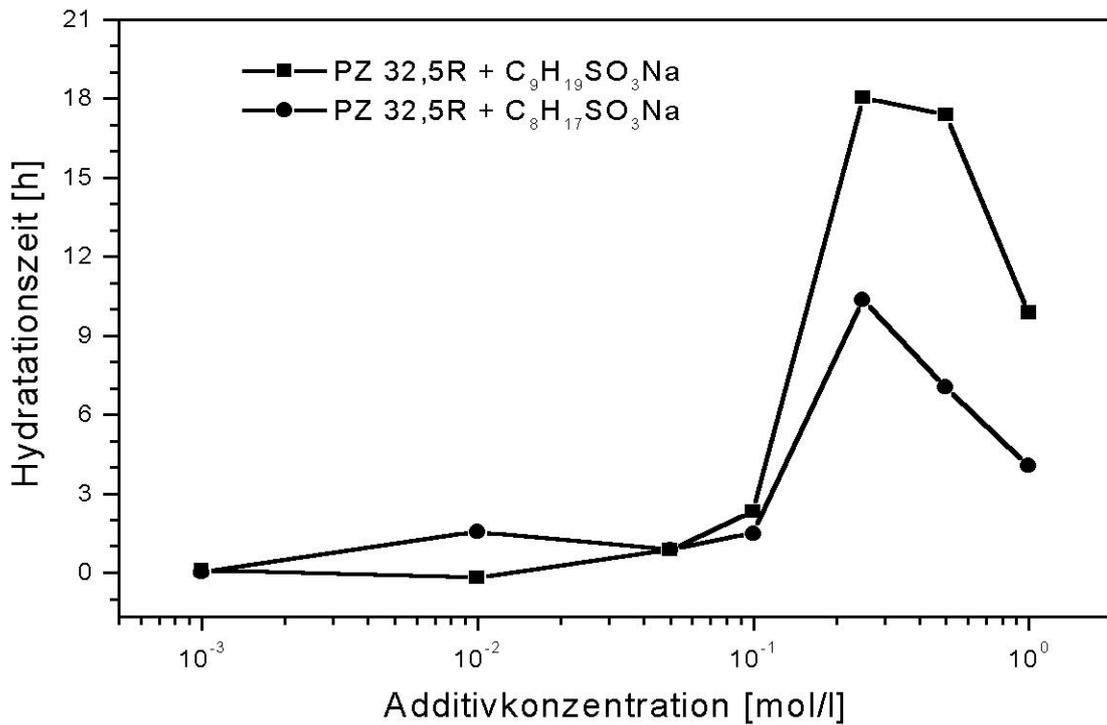


Abb.12: Zeitliche Abhängigkeit der Latenzperiodenminima: CEM I 32,5 R + 1-Pentansulfonsäure  
CEM I 32,5 R + Natrium 1-Pentansulfonat

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  $9$

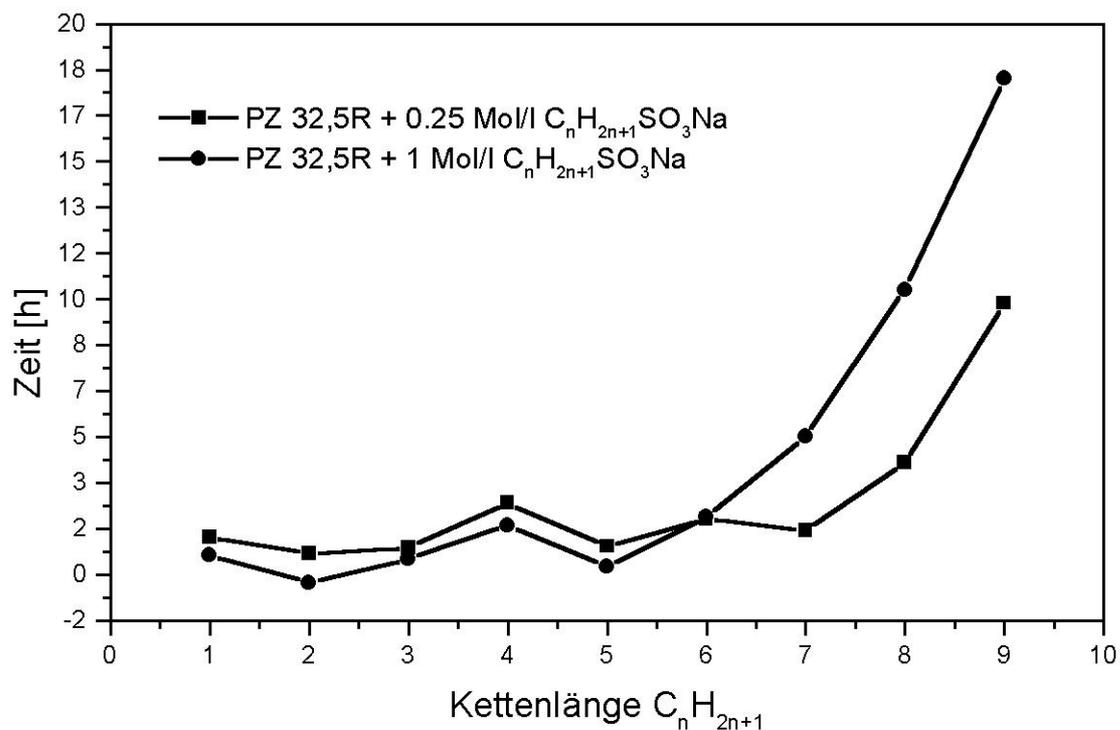


Abb.15: Verschiebung der Latenzperiodenminima in Abhängigkeit der Kettenlänge des Alkylrestes

#### 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 Alkylsulfonationenkonzentration 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).

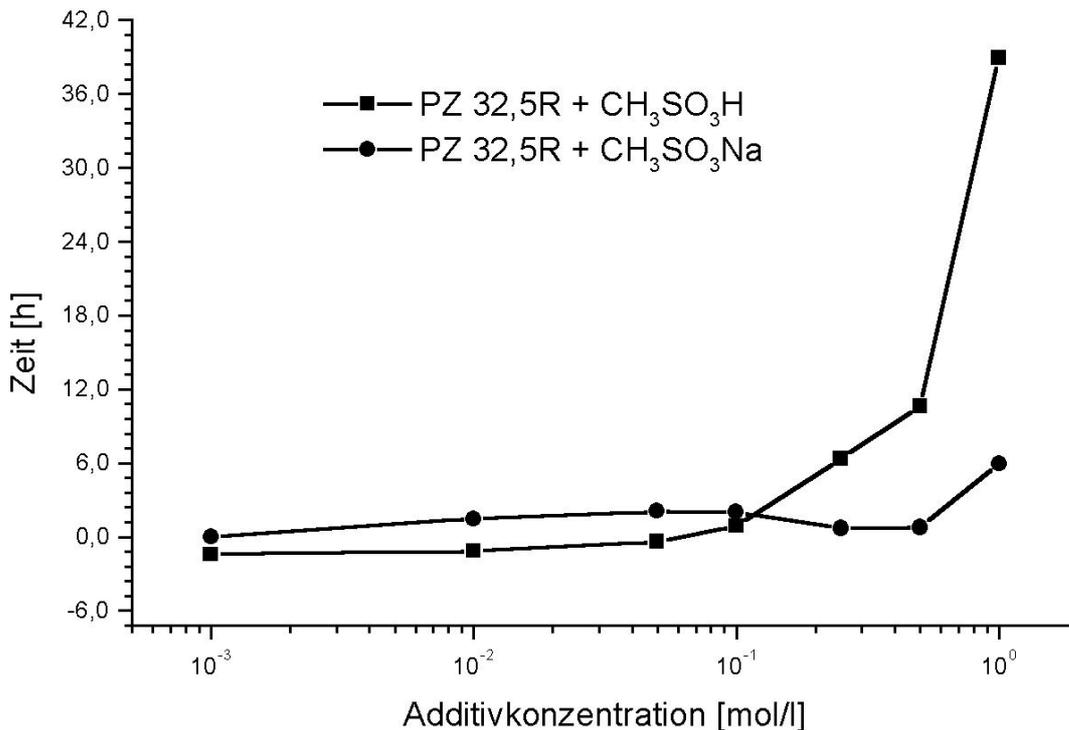


Abb.16: Zeitliche Abhängigkeit der Hydratationsmaxima: CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natriummethansulfonat

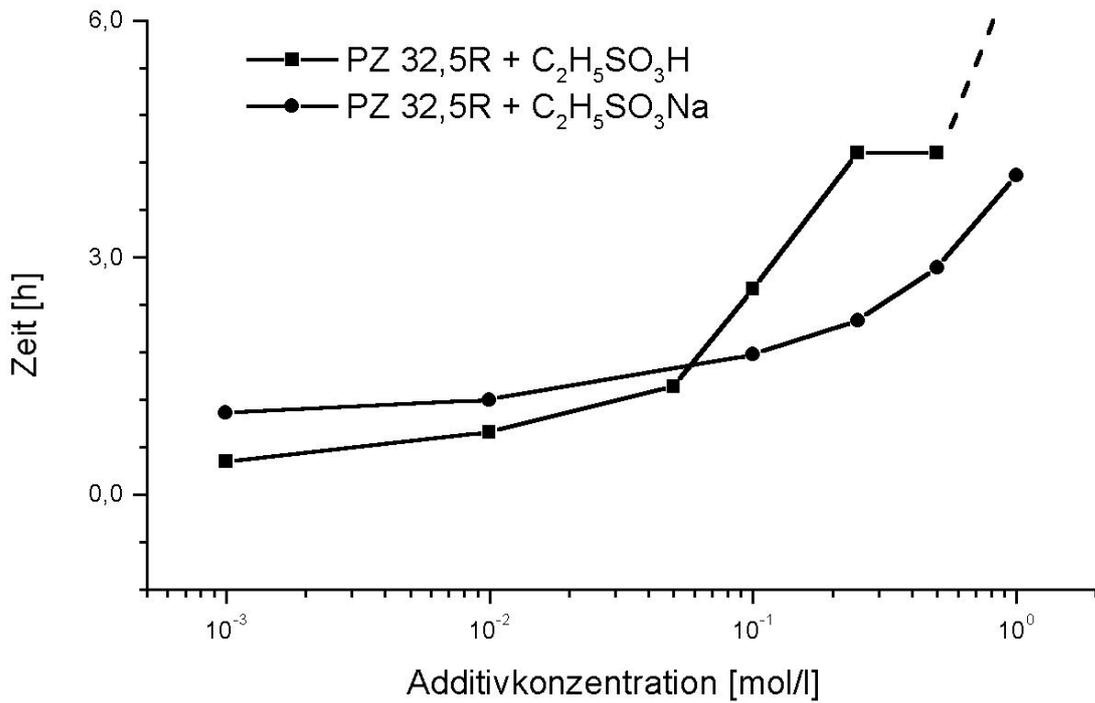


Abb.17: Zeitliche Abhängigkeit der Hydratationsmaxima: CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natriumethansulfonat

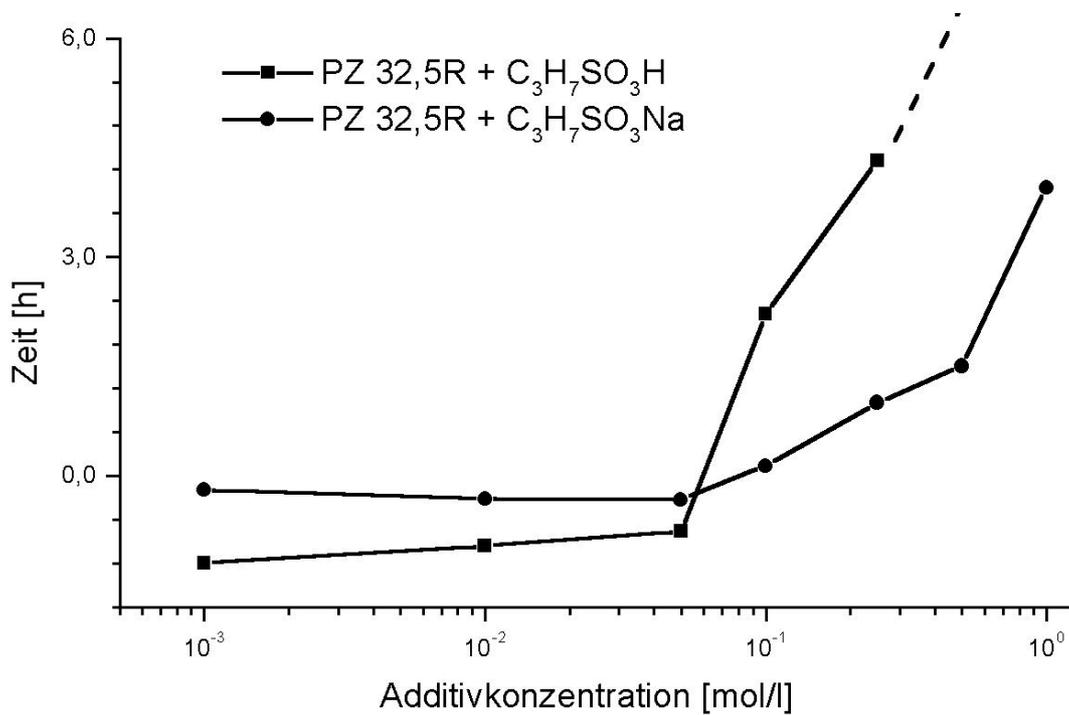


Abb.18: Zeitliche Abhängigkeit der Hydratationsmaxima: CEM I 32,5 R + 1-Propansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natrium-1-Propansulfonat

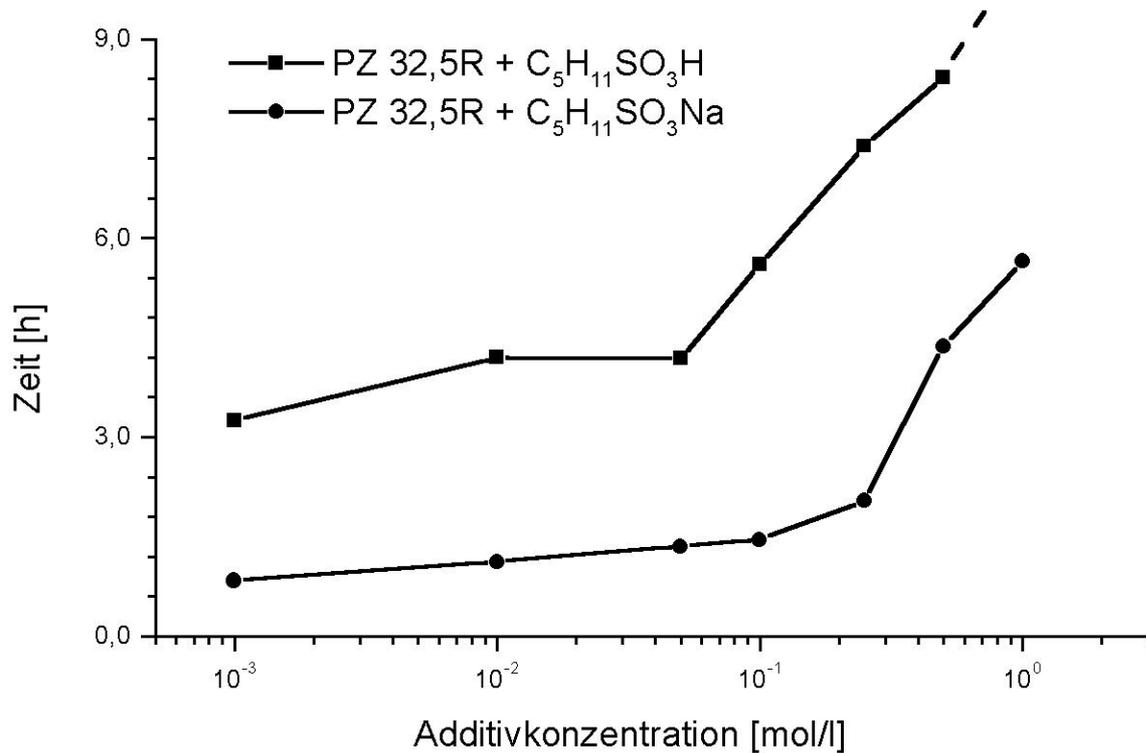


Abb.19: Zeitliche Abhängigkeit der Hydratationsmaxima: CEM I 32,5 R + 1-Pentansulfonsäure und CEM I 32,5 R + Natrium-1-Pentansulfonat

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.

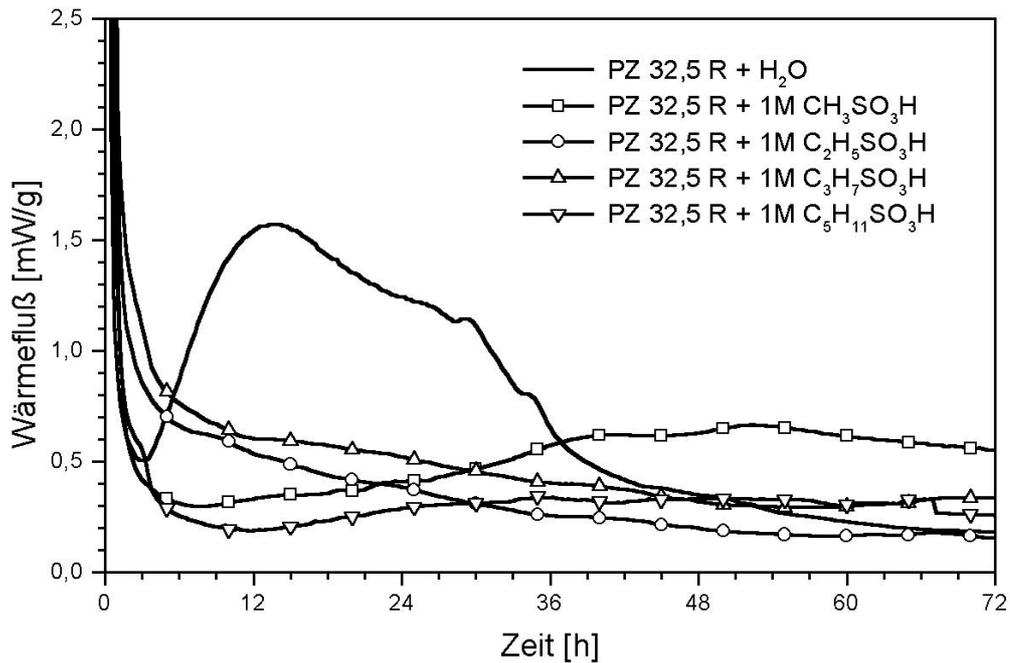


Abb.20: Kalorigramme: CEM I 32,5R + einmolare Alkylsulfonatzusätze

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).

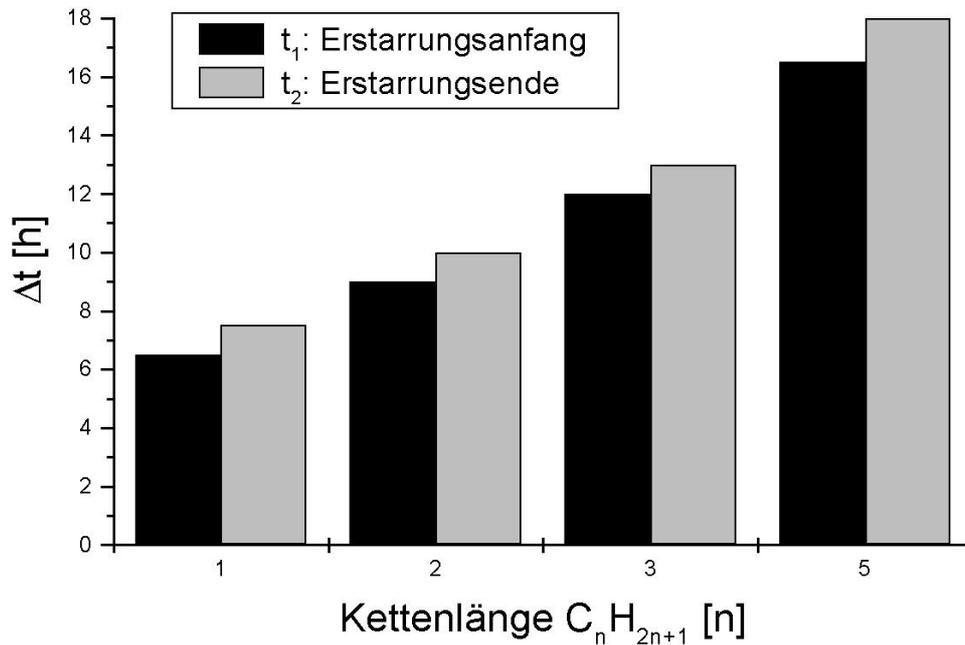


Abb.21: Lage der korrigierten Erstarrungszeiten  $t_1$  und  $t_2$  als Funktion der Kettenlänge  $n$

Durch Zumischung von Natriumalkylsulfonaten zu CEM I 32,5 R - Pasten mit Kettenlängen  $C_n H_{2n+1}$   $n = 6 \dots 9$  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  $C_n H_{2n+1} SO_3 Na$  mit  $n = 6 \dots 9$  (Abb.22).

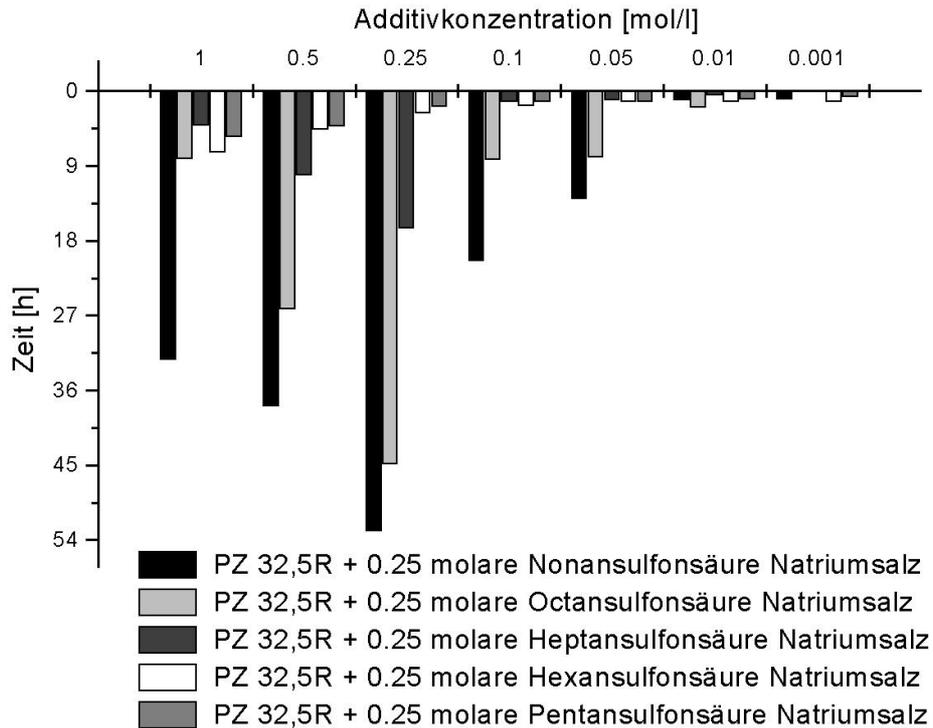


Abb.22: Zeitliche Verschiebung der Hydratationsmaxima als Funktion der Kettenlänge n

#### 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.

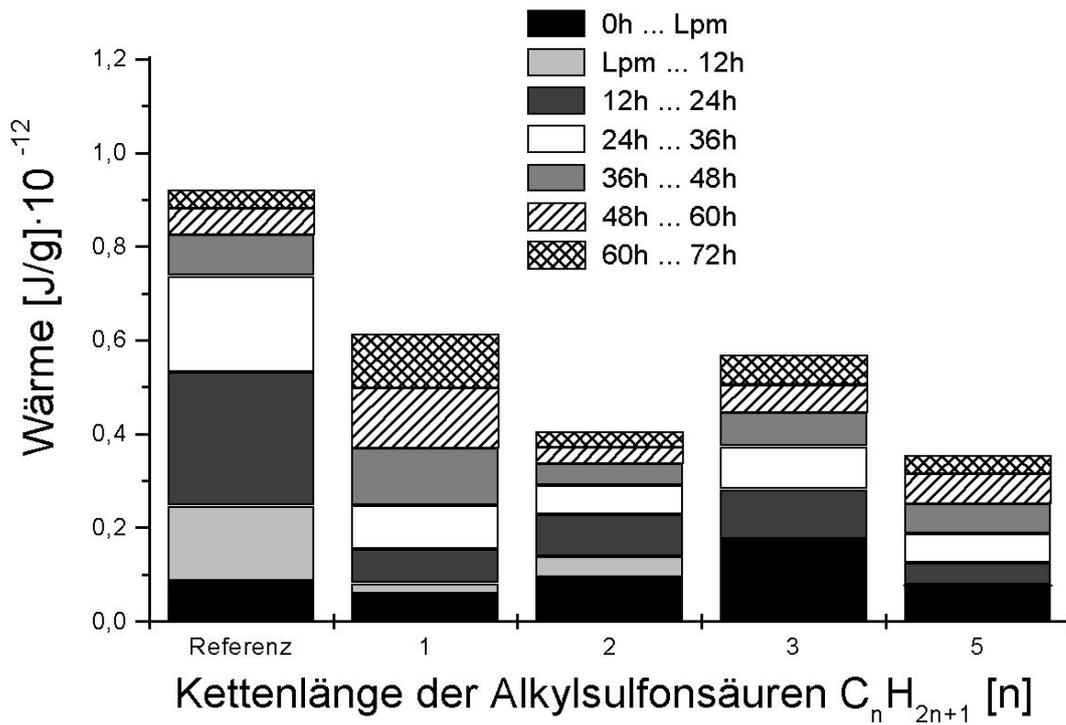


Abb.23: Wärmefreisetzung: CEM I 32,5 R + einmolare Alkylsulfonsäuren

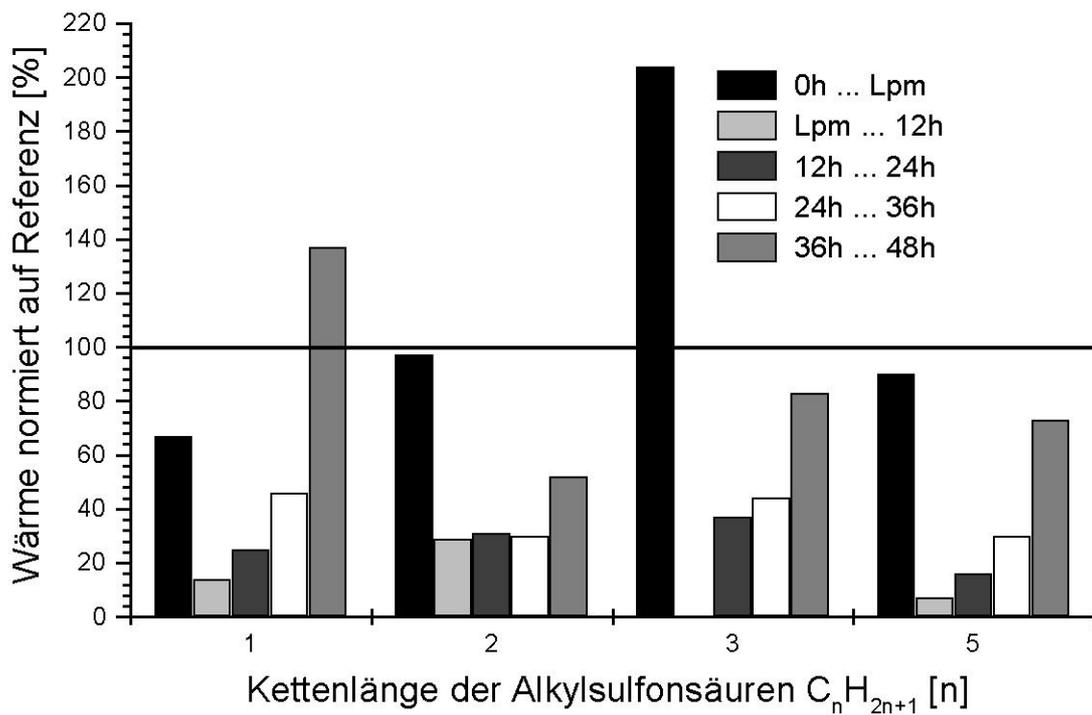


Abb.24: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + einmolare Alkylsulfonsäuren

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.

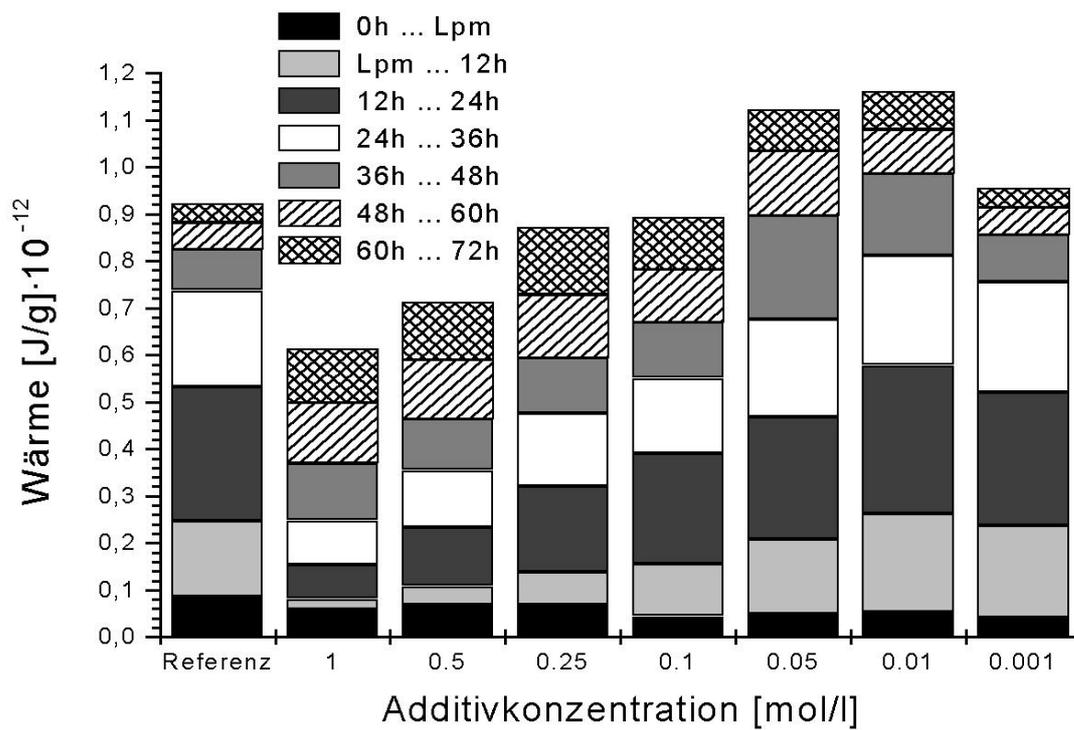


Abb.25: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure

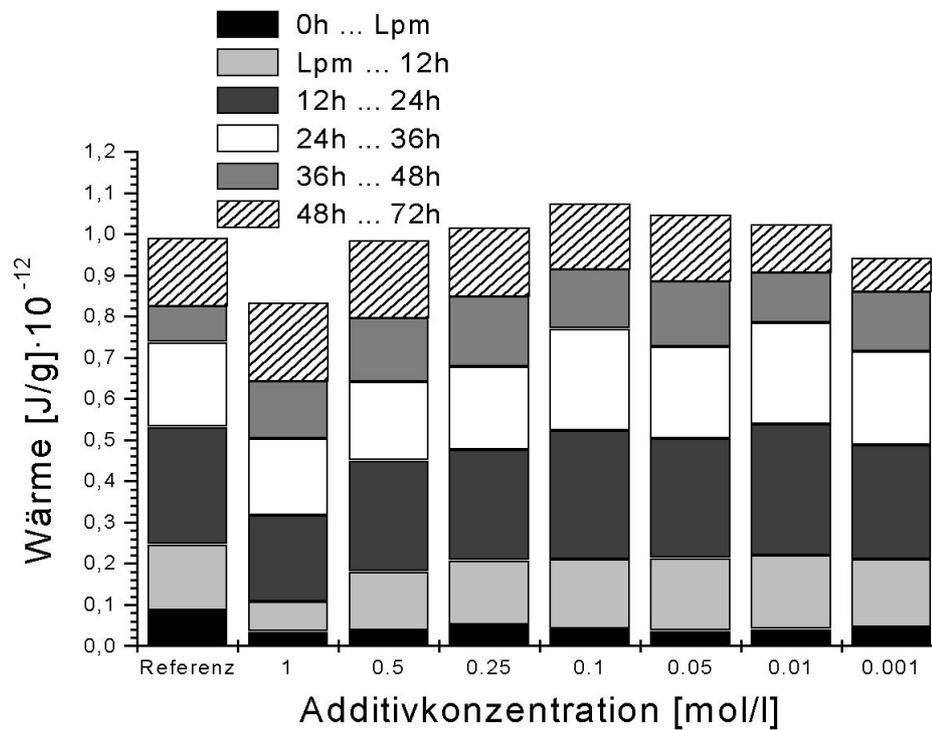


Abb.26: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natriummethansulfonat

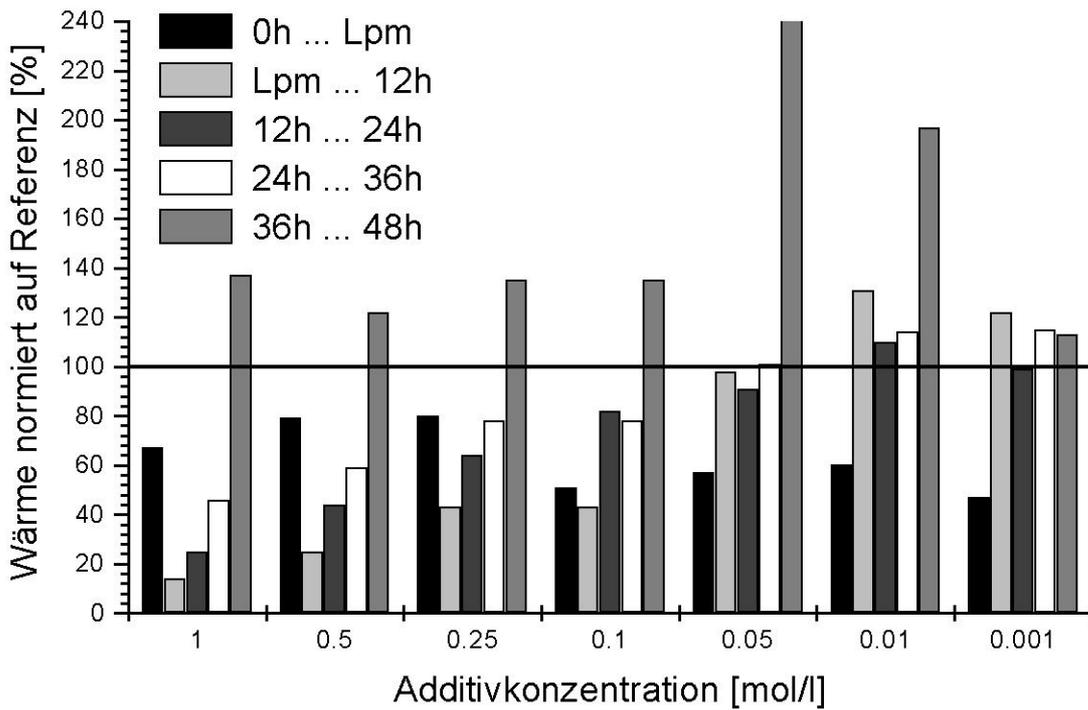


Abb.27: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure

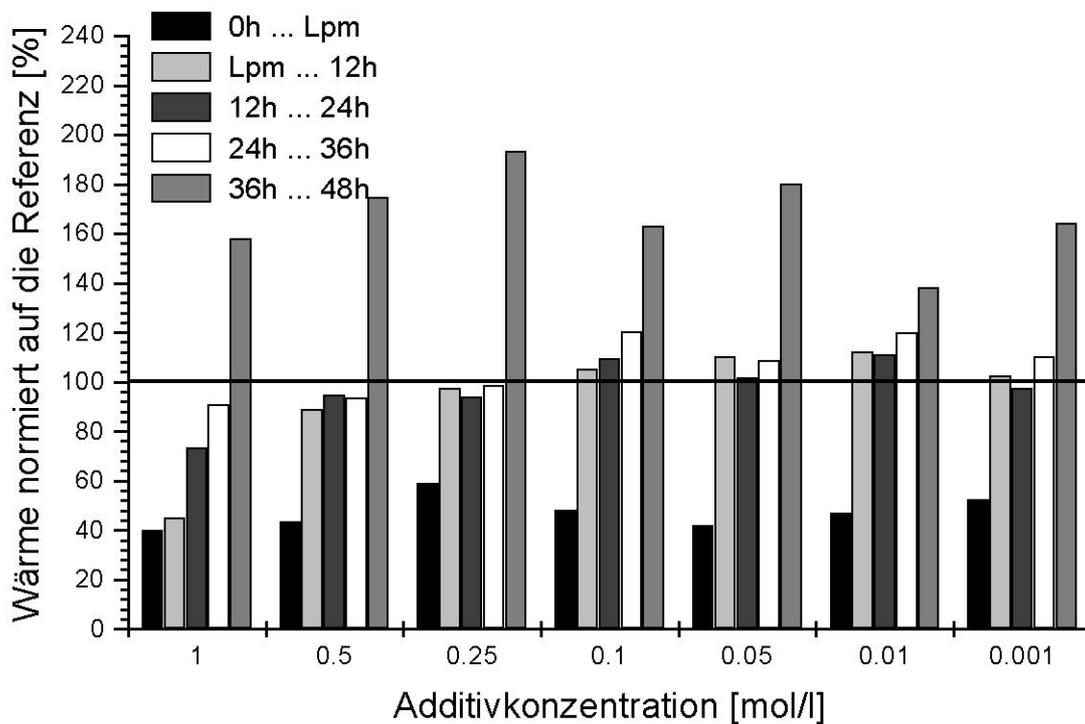


Abb.28: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natriummethansulfonat

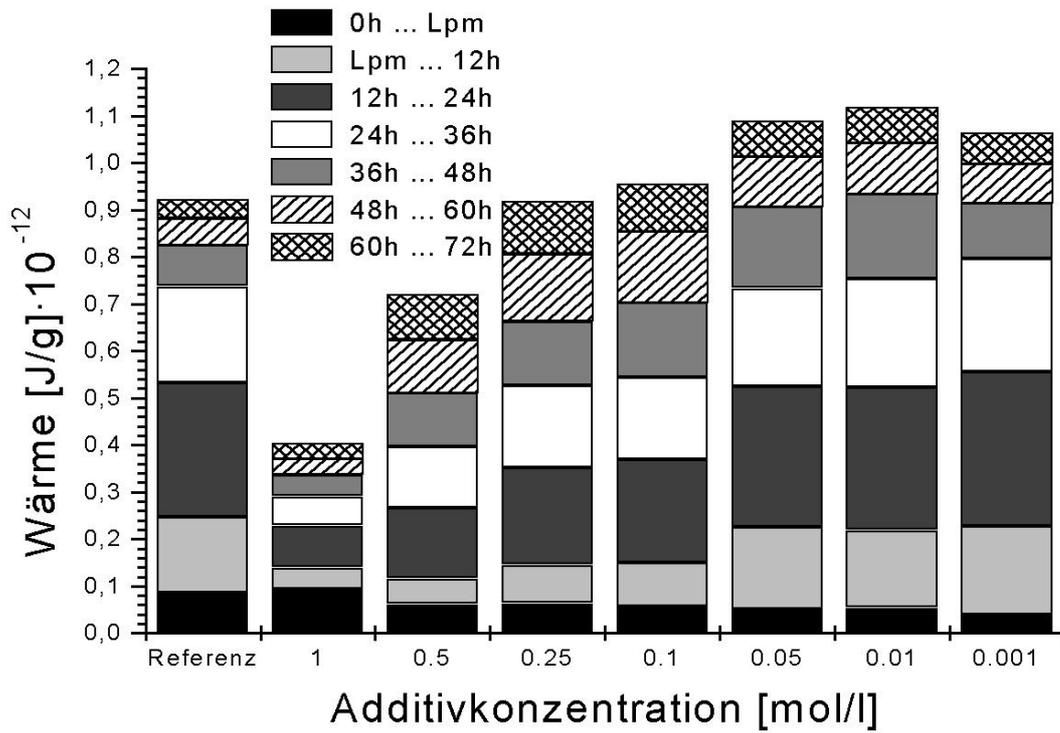


Abb.29: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure

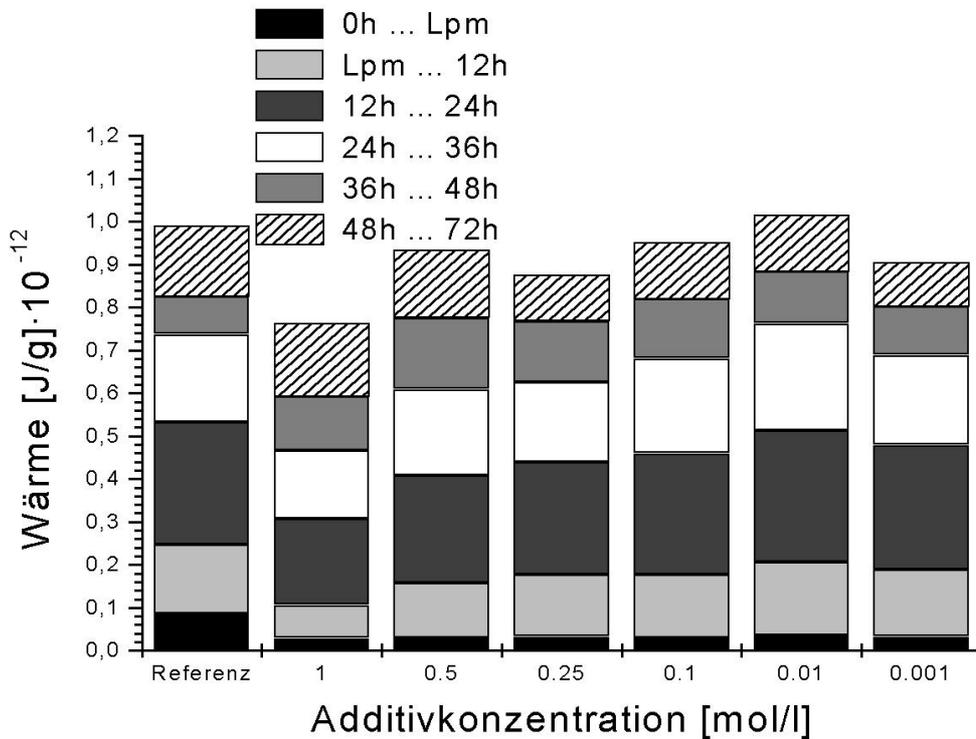


Abb.30: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natriumethansulfonat

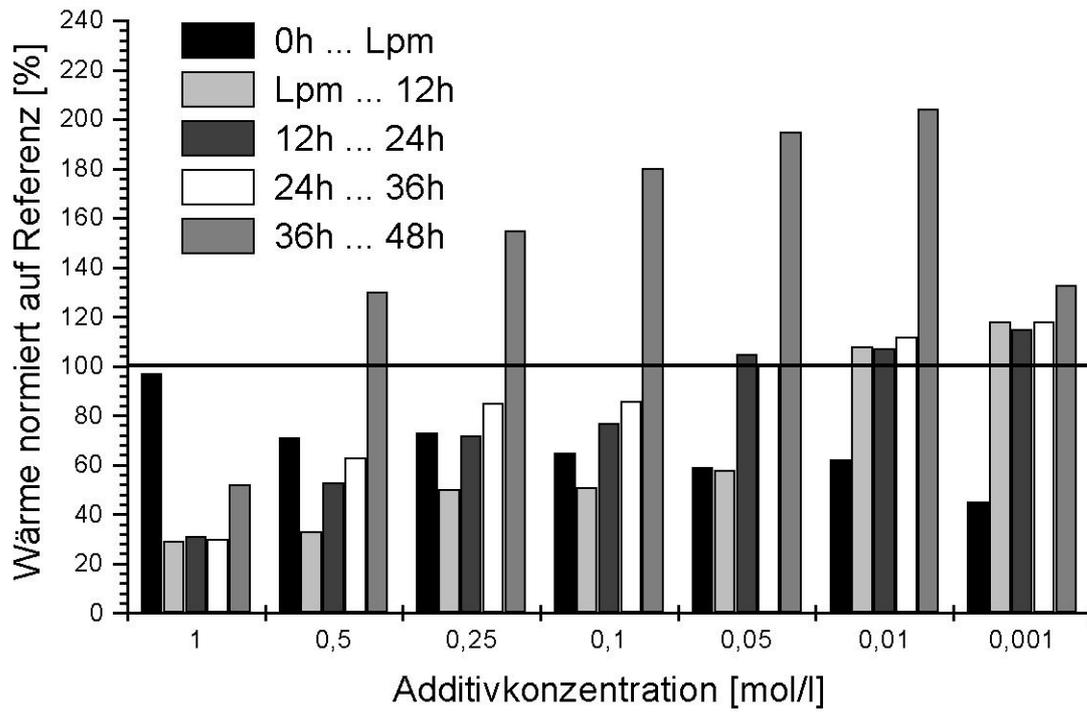


Abb.31: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure

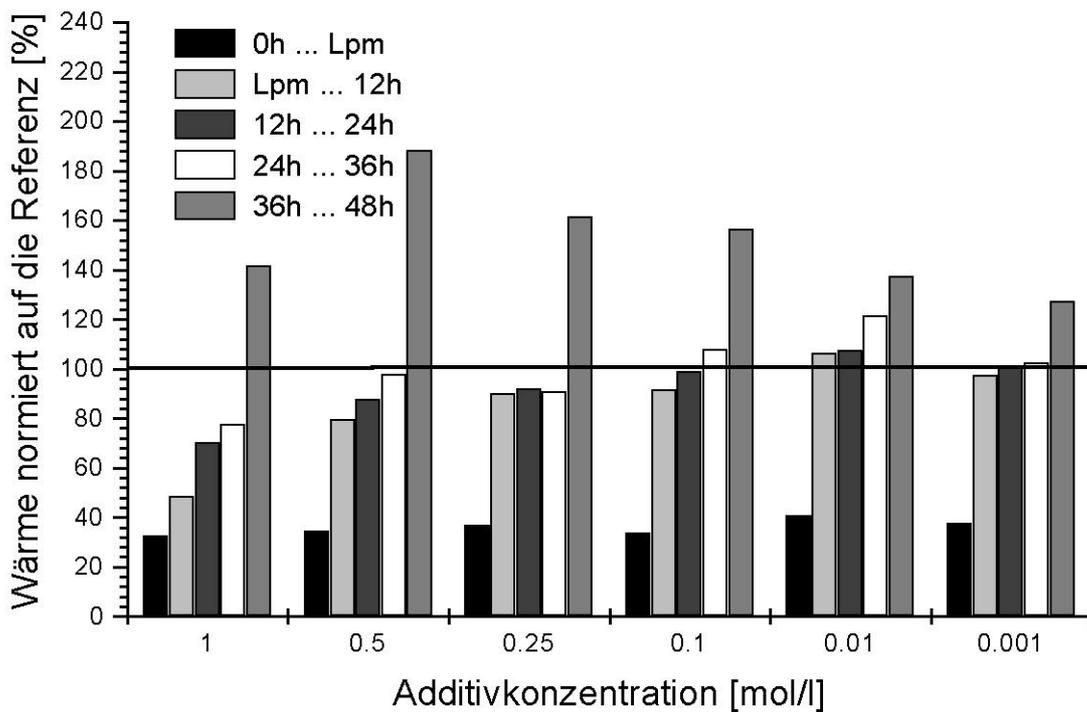


Abb.32: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natriumethansulfonat

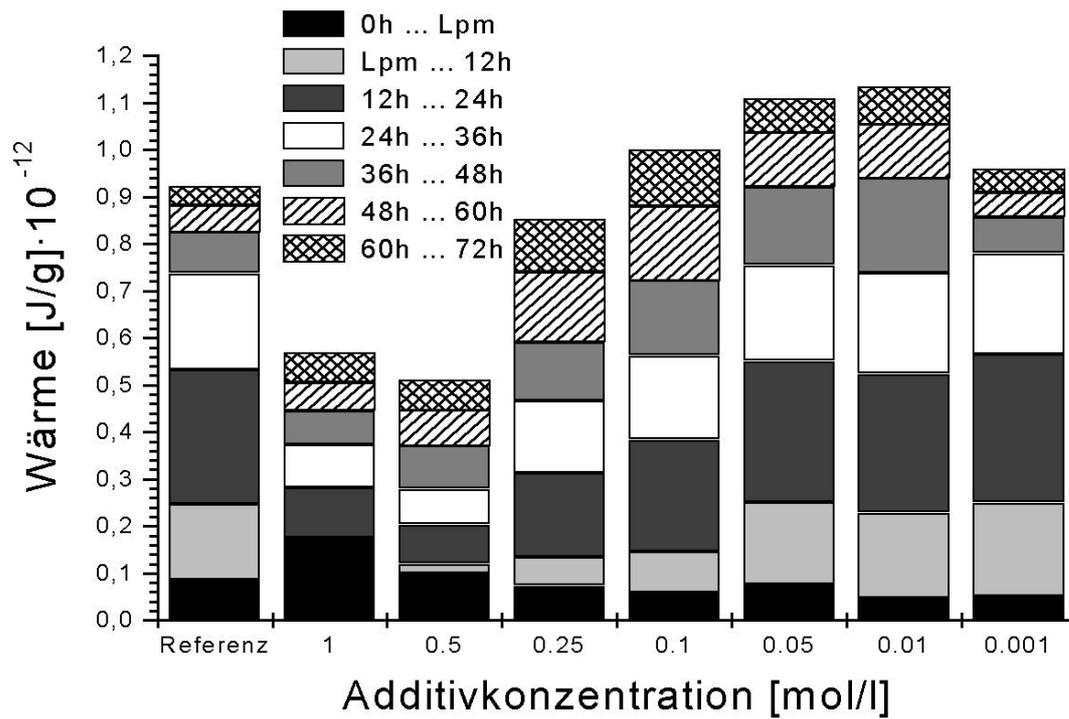


Abb.33: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + 1-Propansulfonsäure

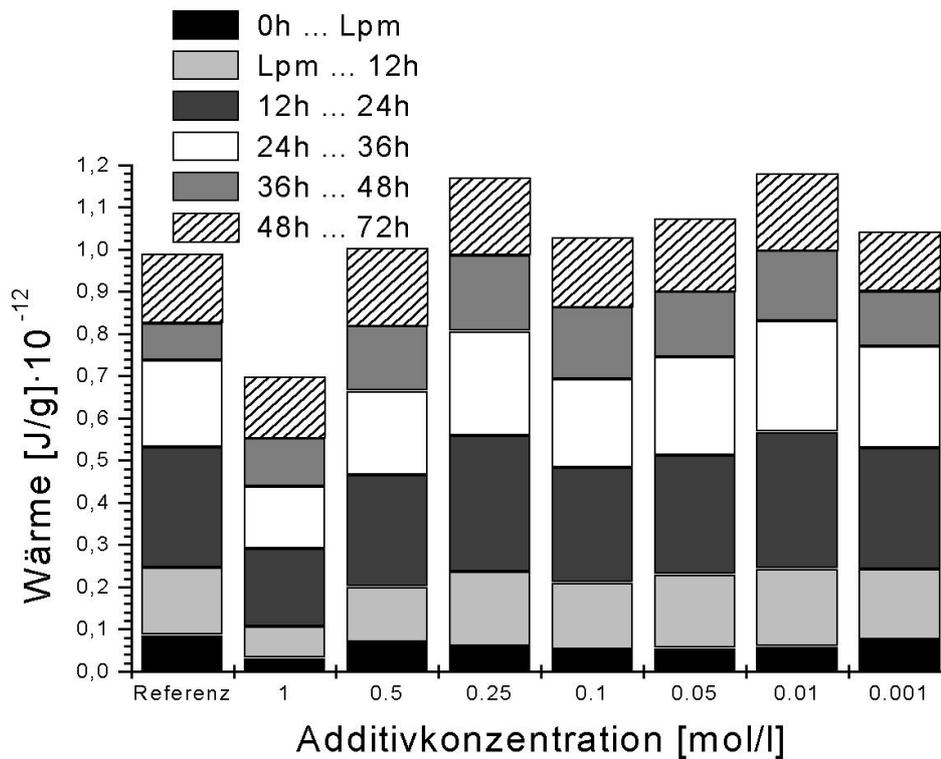


Abb.34: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Propansulfonat

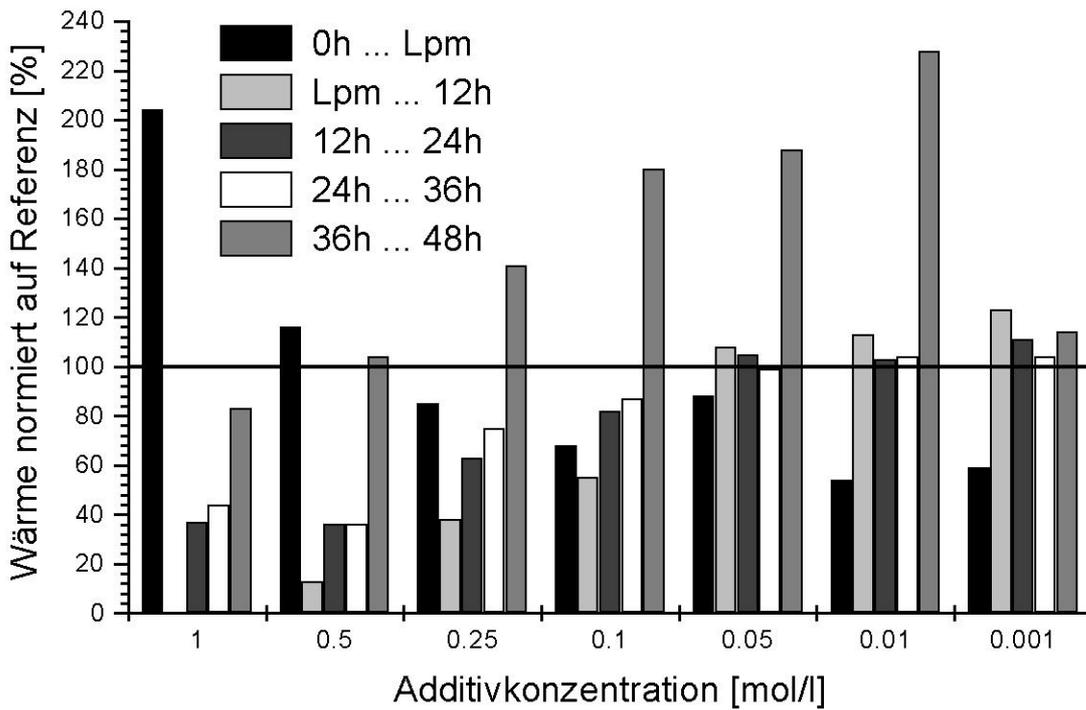


Abb.35: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + 1-Propansulfonsäure

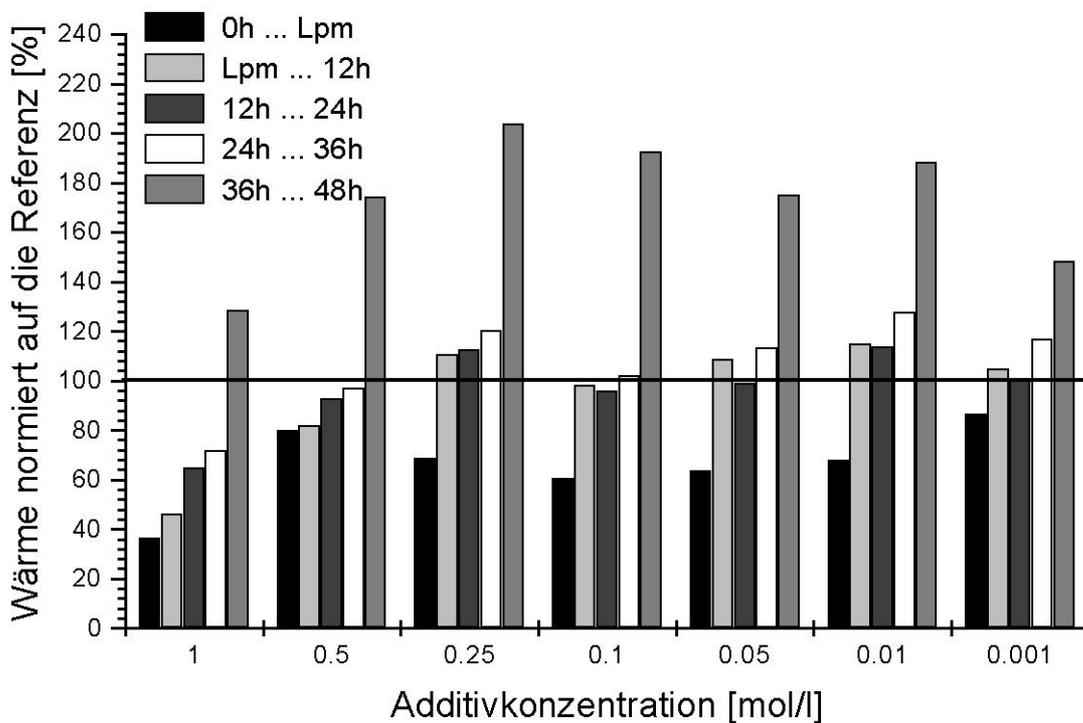


Abb.36: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Propansulfonat

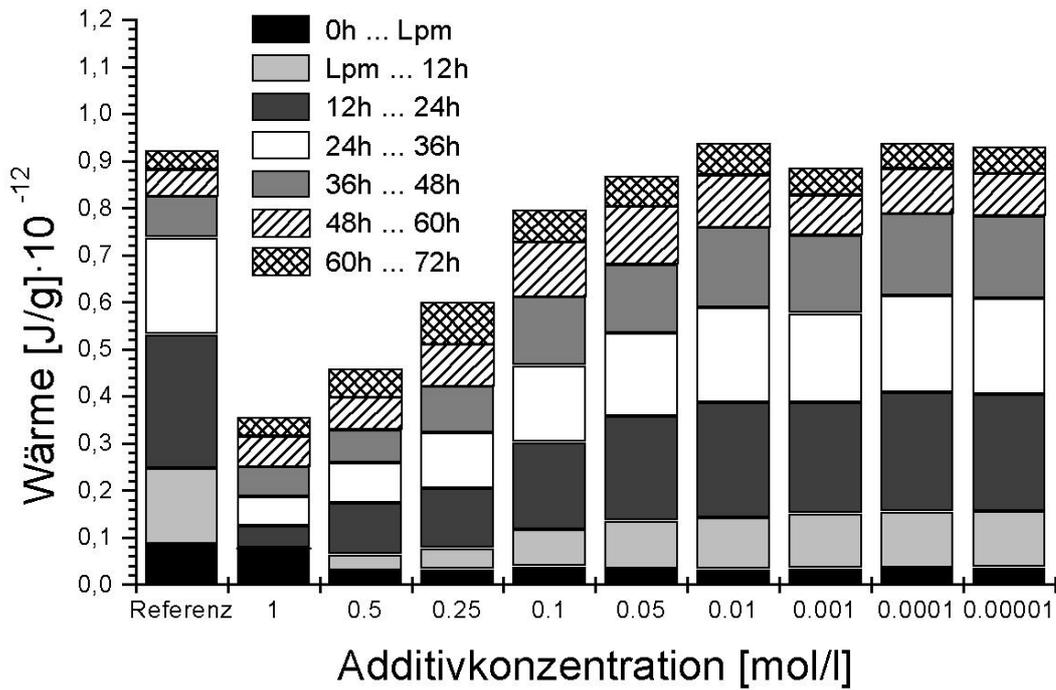


Abb.37: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + 1-Pentansulfonsäure

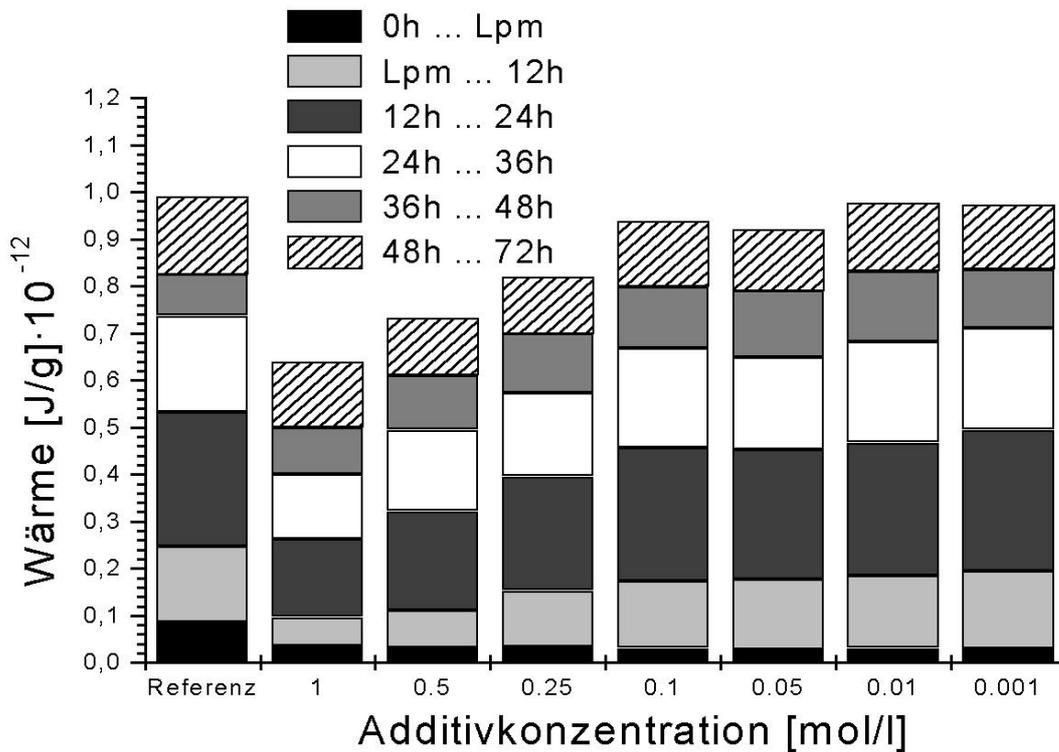


Abb.38: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Pentansulfonat

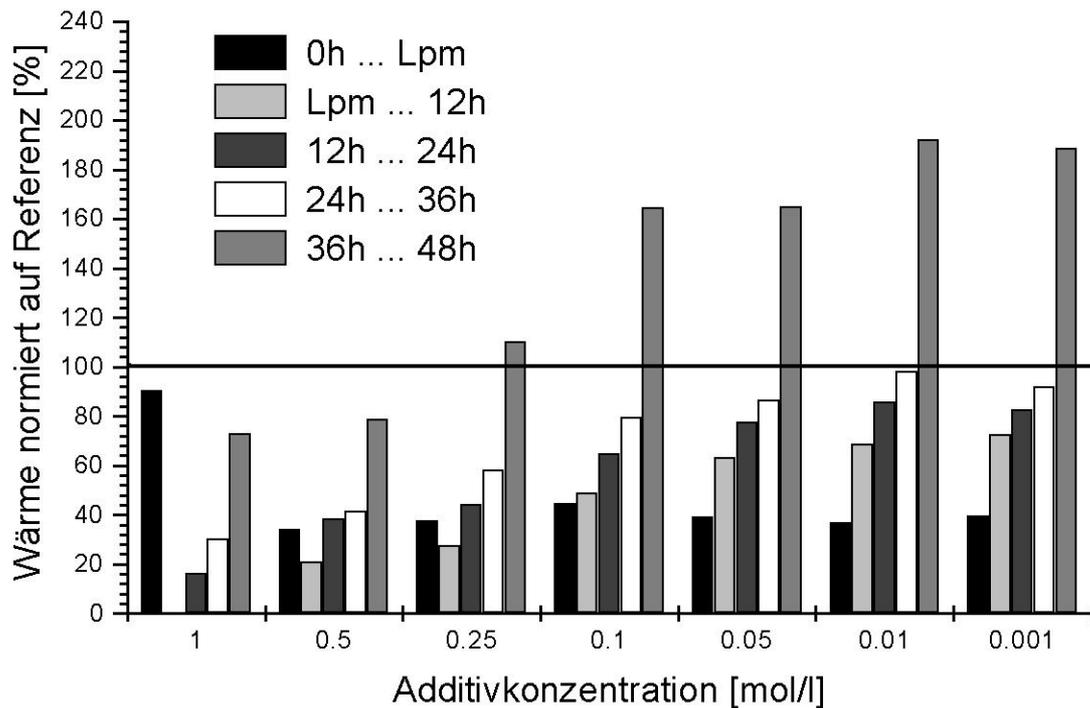


Abb.39: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + 1-Pentansulfonsäure

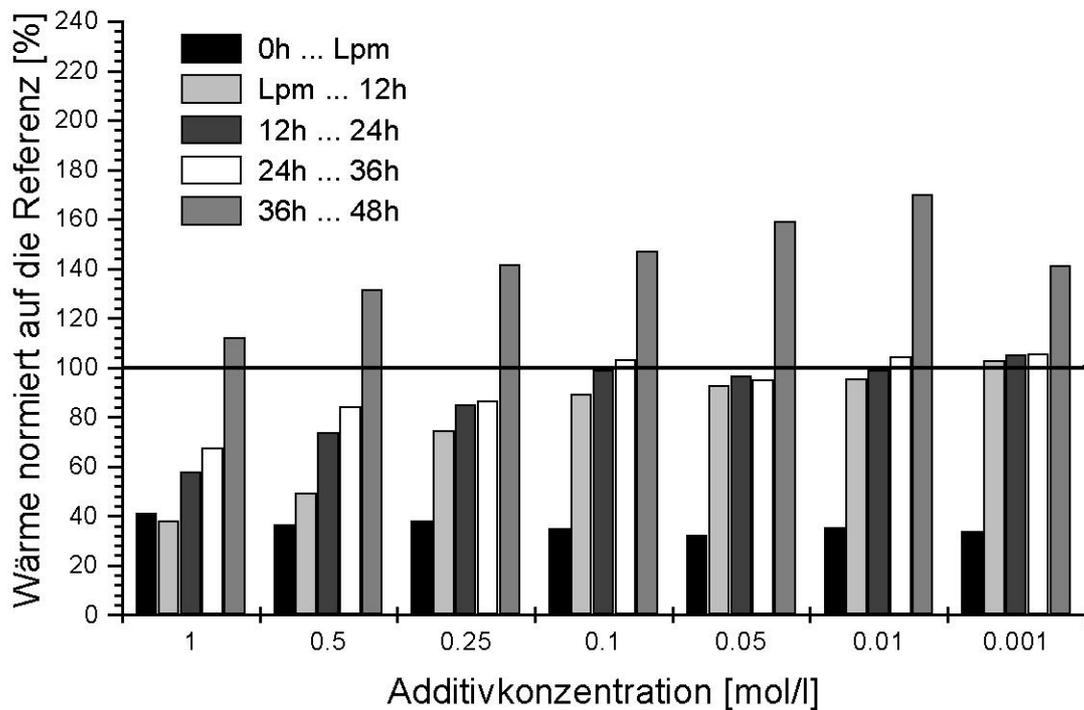


Abb.40: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Pentansulfonat

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.

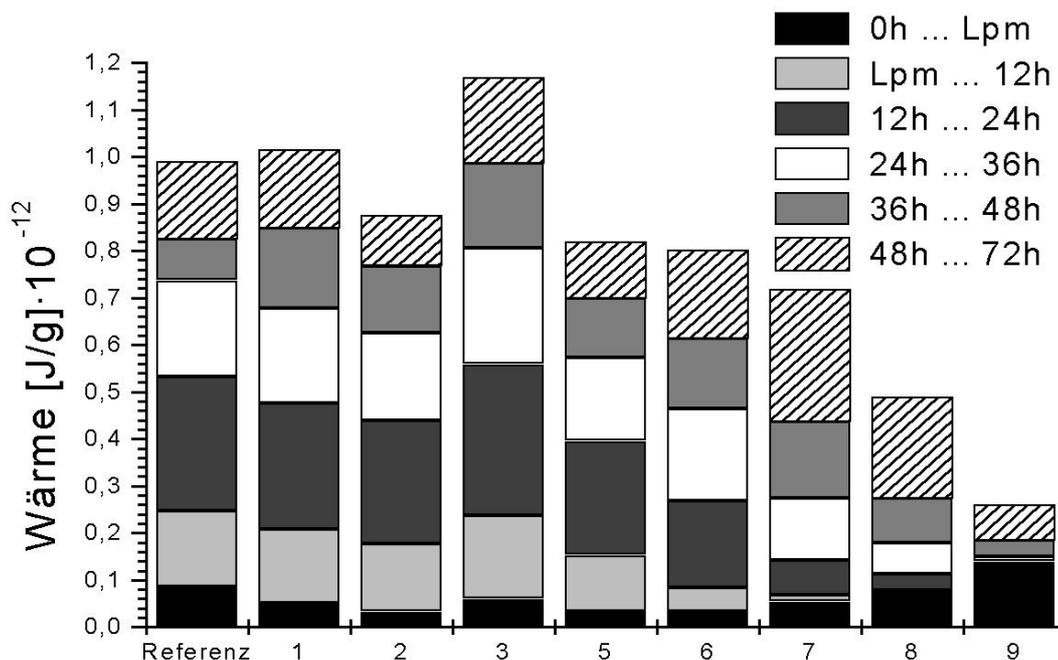


Abb.41: Wärmefreisetzung als Funktion der Kettenlänge 0.25 molarer Natriumalkylsulfonate

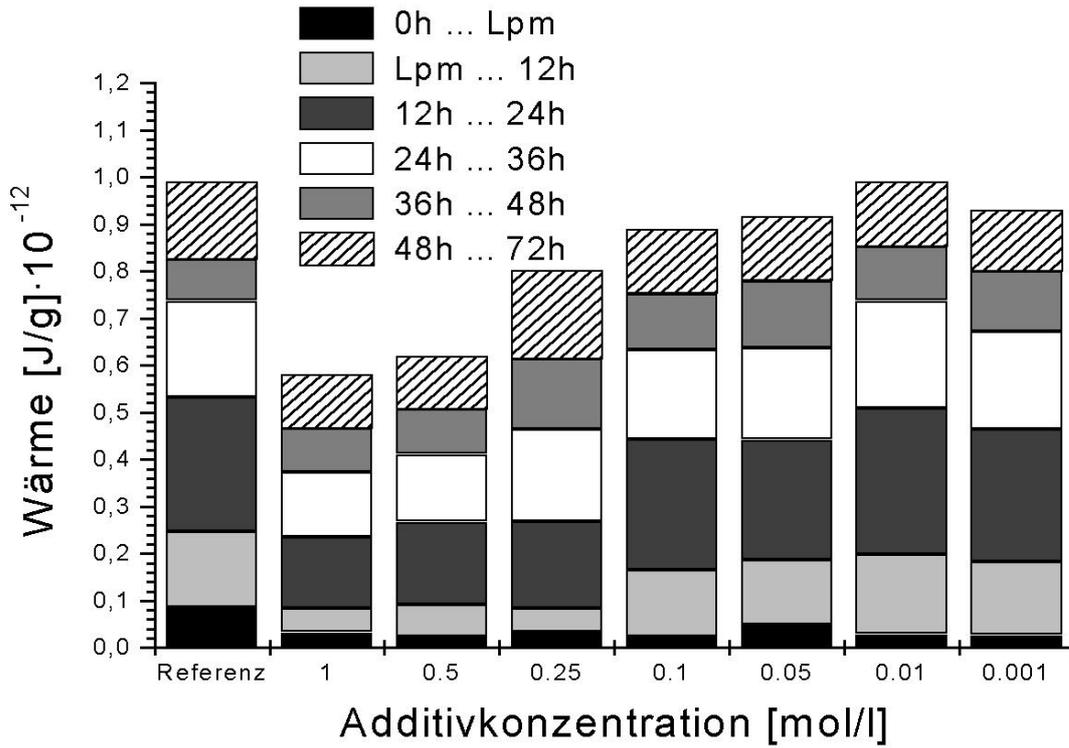


Abb.42: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1- Hexansulfonat

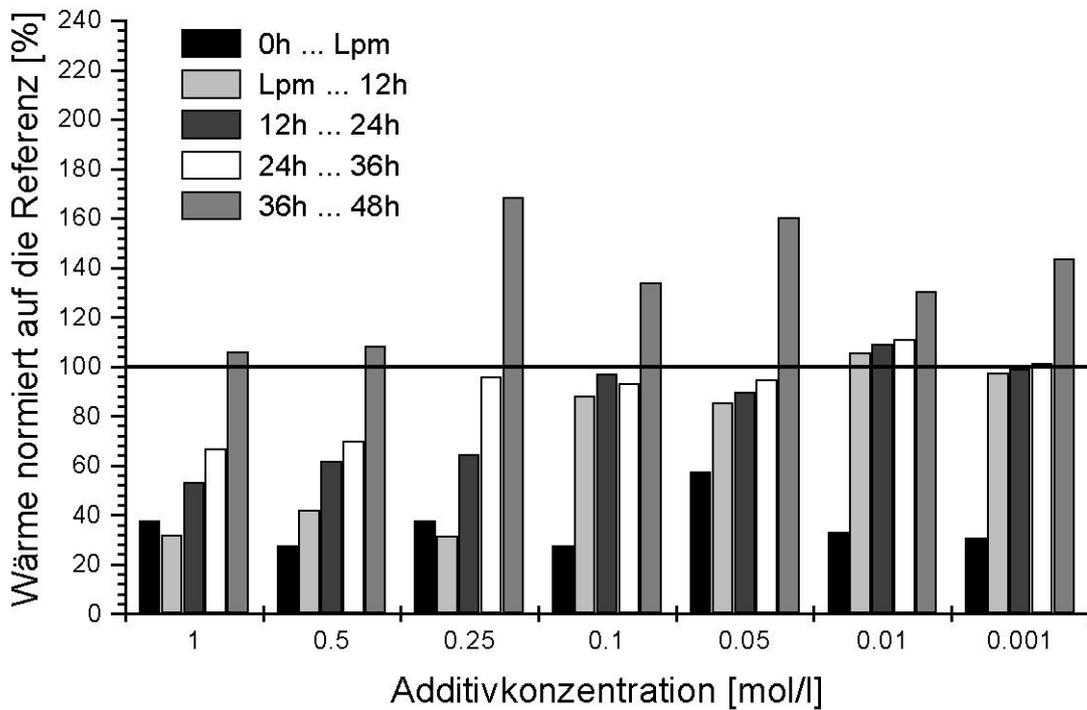


Abb.43: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Hexansulfonat

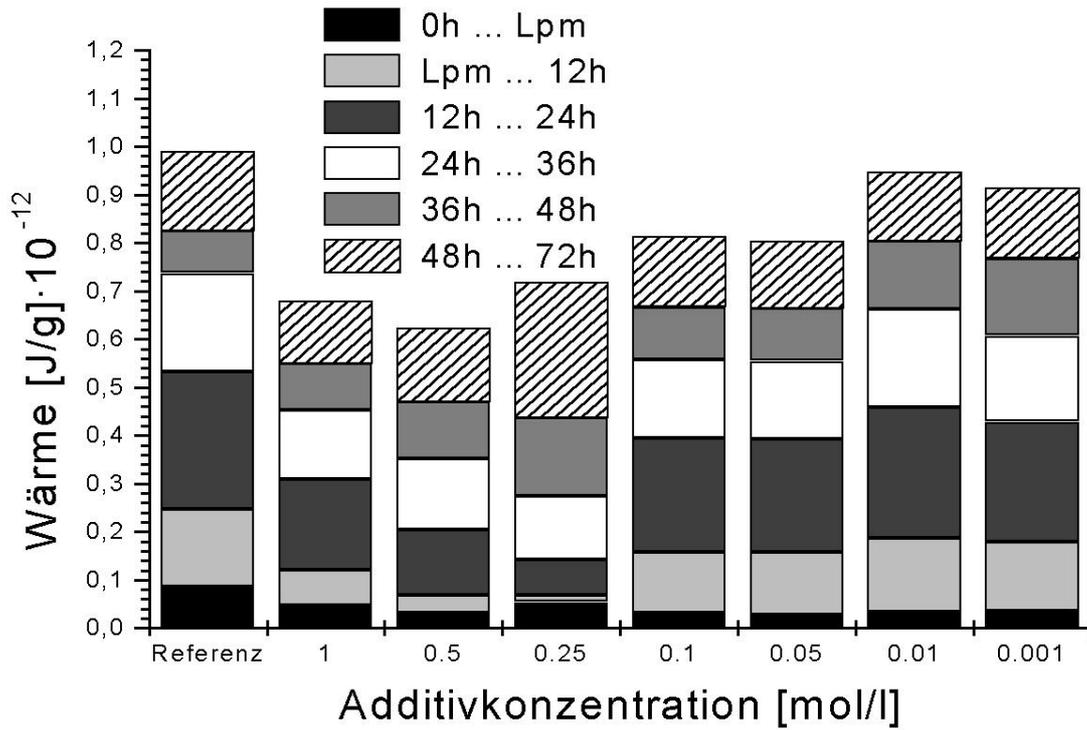


Abb.44: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Heptansulfonat

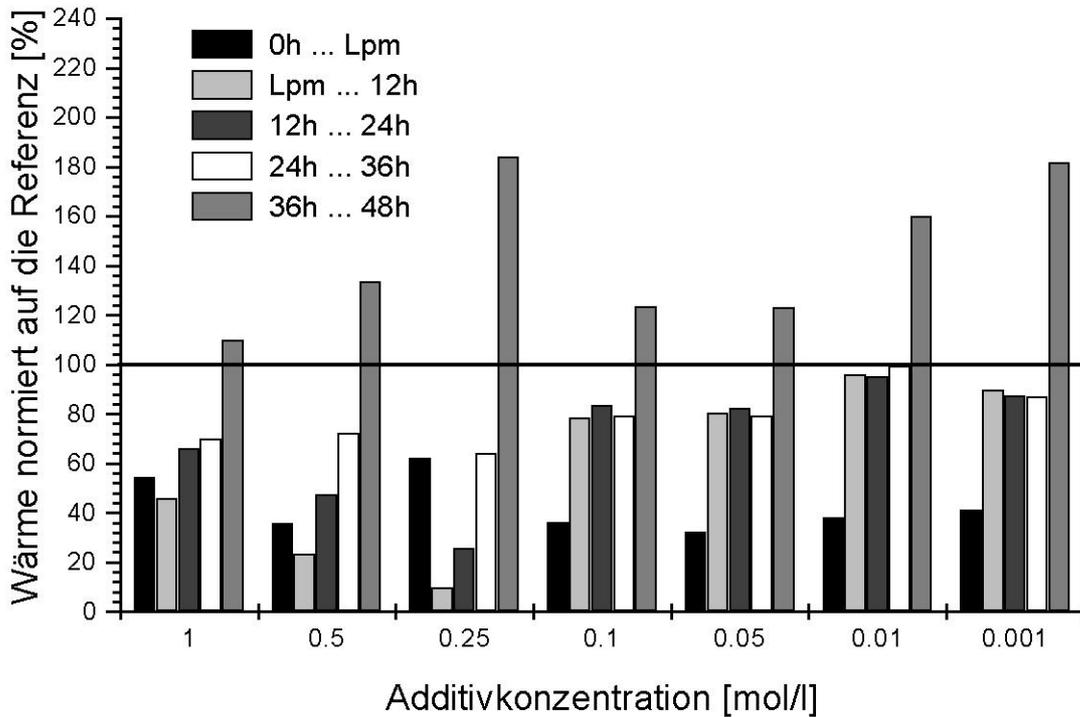


Abb.45: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Heptansulfonat

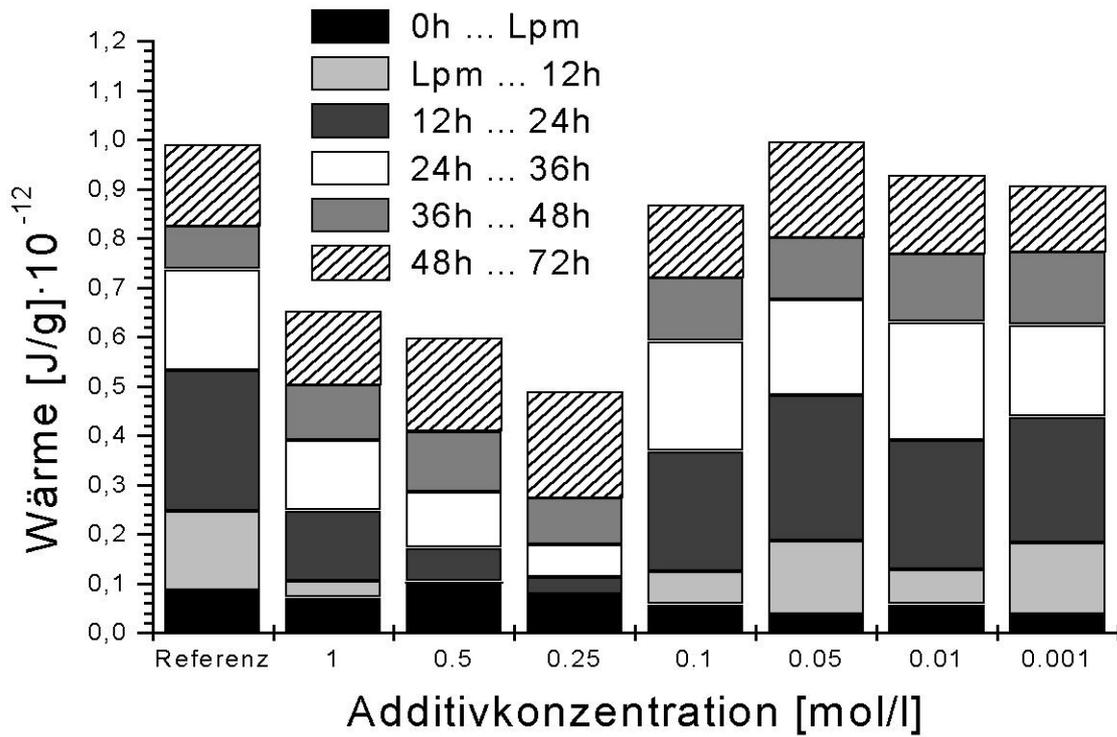


Abb.46: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Oktansulfonat

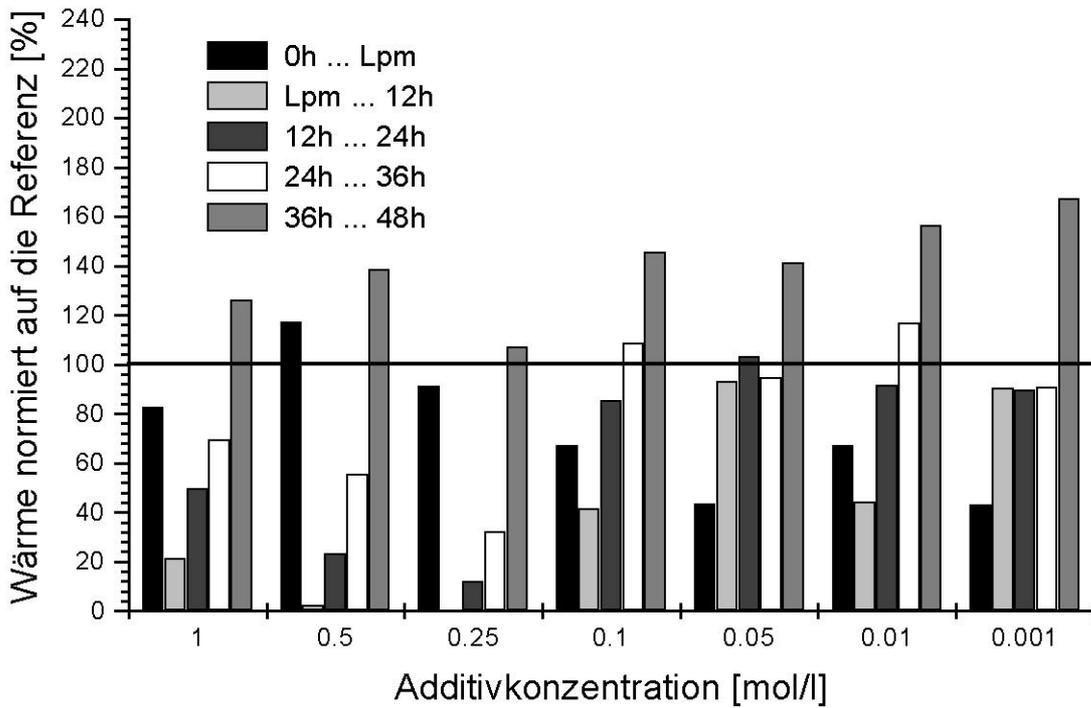


Abb.47: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Oktansulfonat

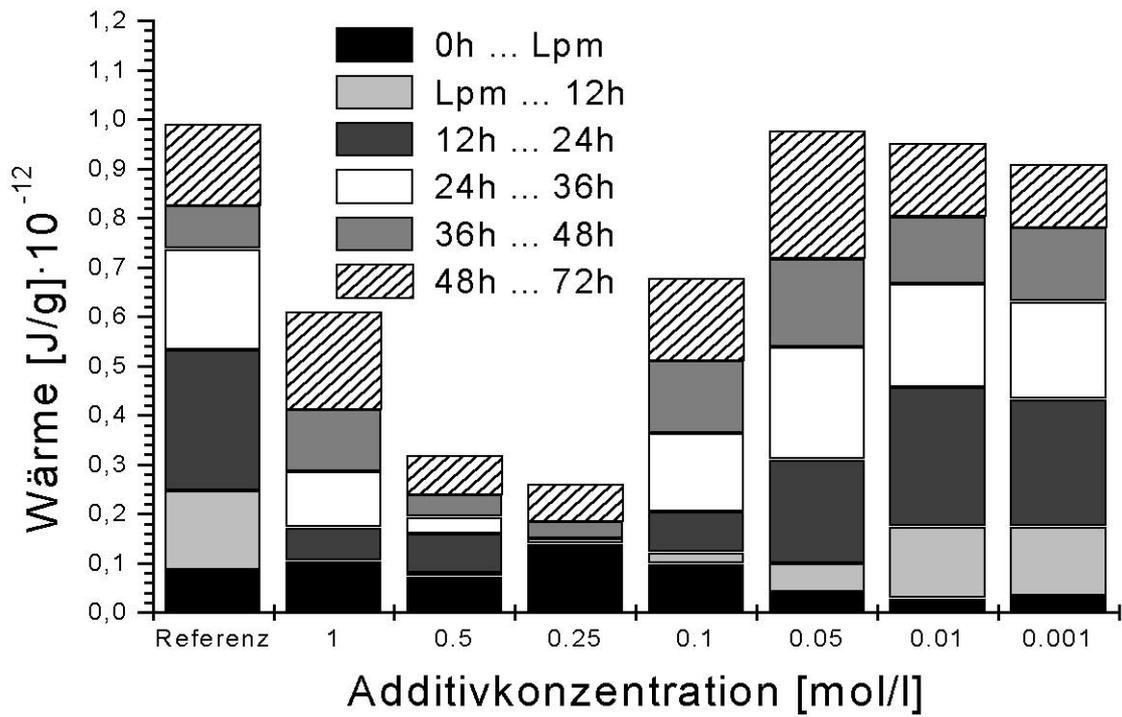


Abb.48: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Nonansulfonat

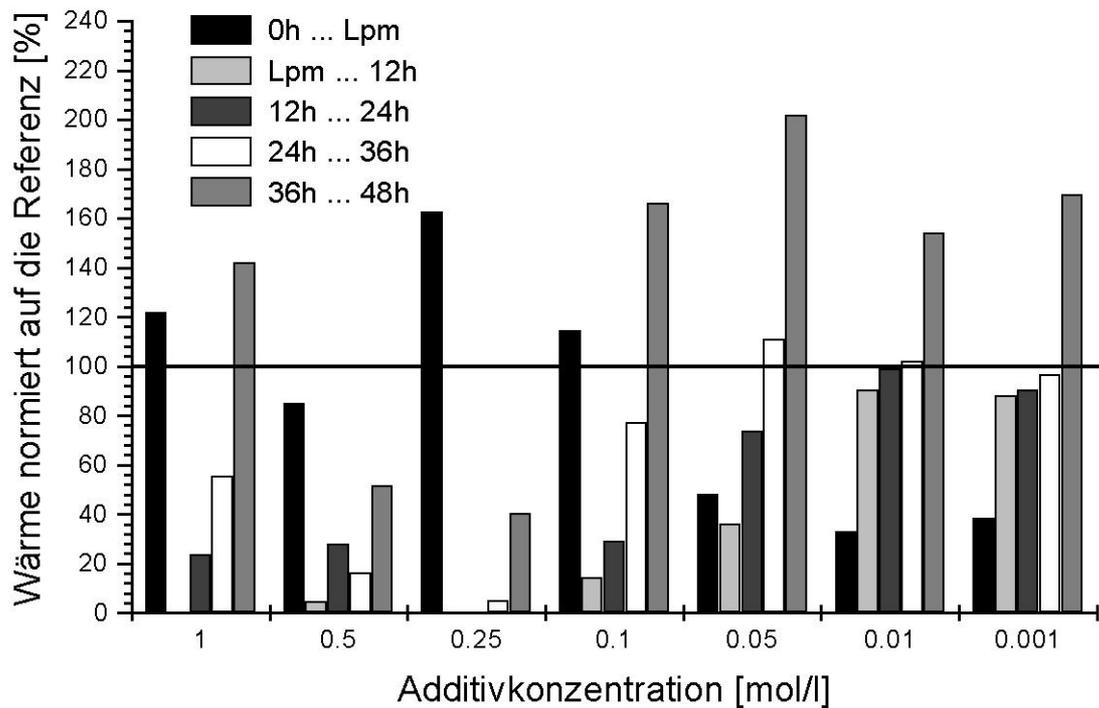


Abb.49: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Natrium-1-Nonansulfonat

### 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

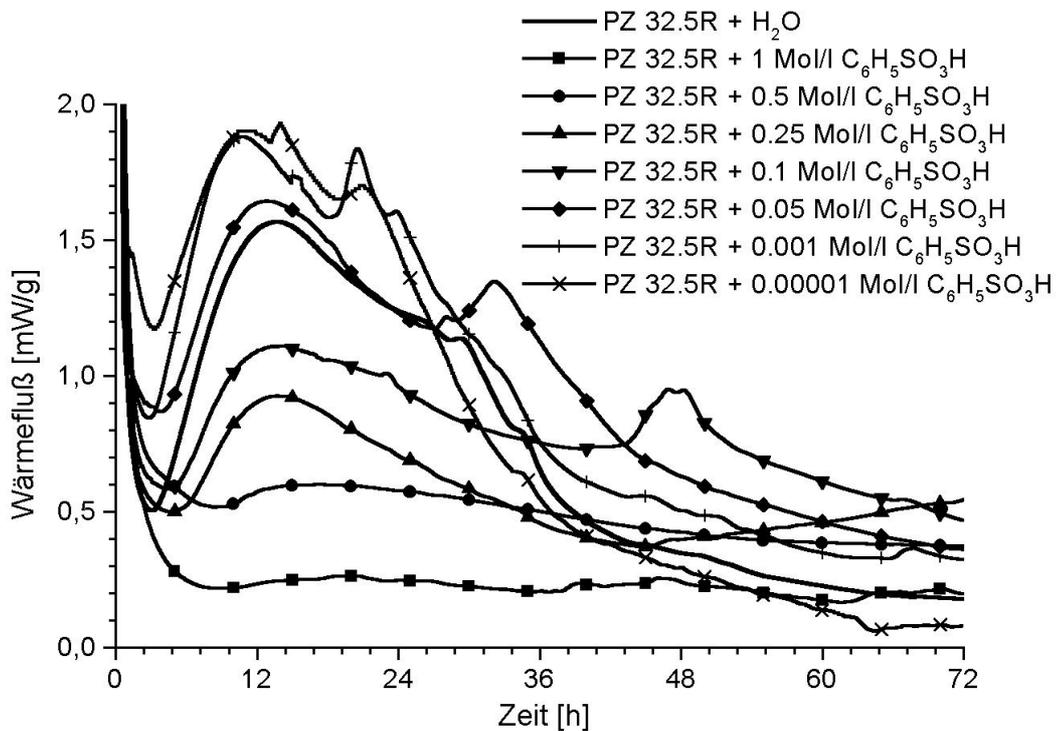


Abb.50: Kalorigramme CEM I 32,5R + Benzolsulfonsäure

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).

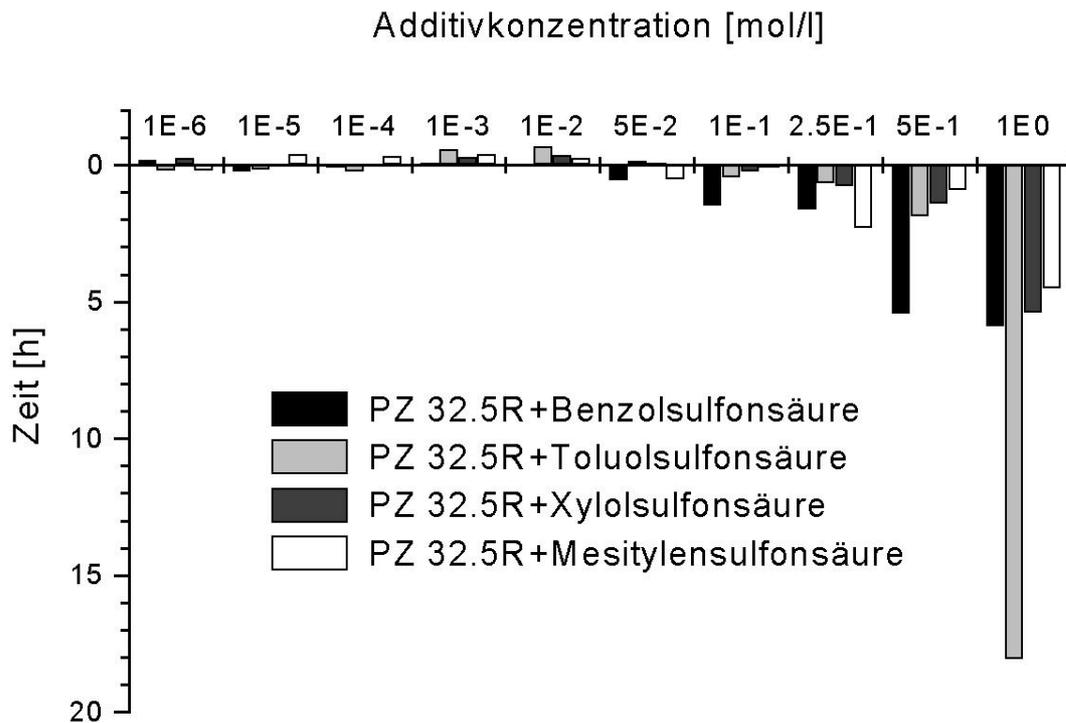


Abb.51: Verschiebung der Latenzperiodenminima durch Additivkonzentration

Der Einfluß der Arensulfonsäuren auf die Haupthydratationsmaxima ist in Abbildung 52 dargestellt. In Abhängigkeit der Konzentration werden die Hydratationsmaxima bei sämtlichen Additivkonzentrationen 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.

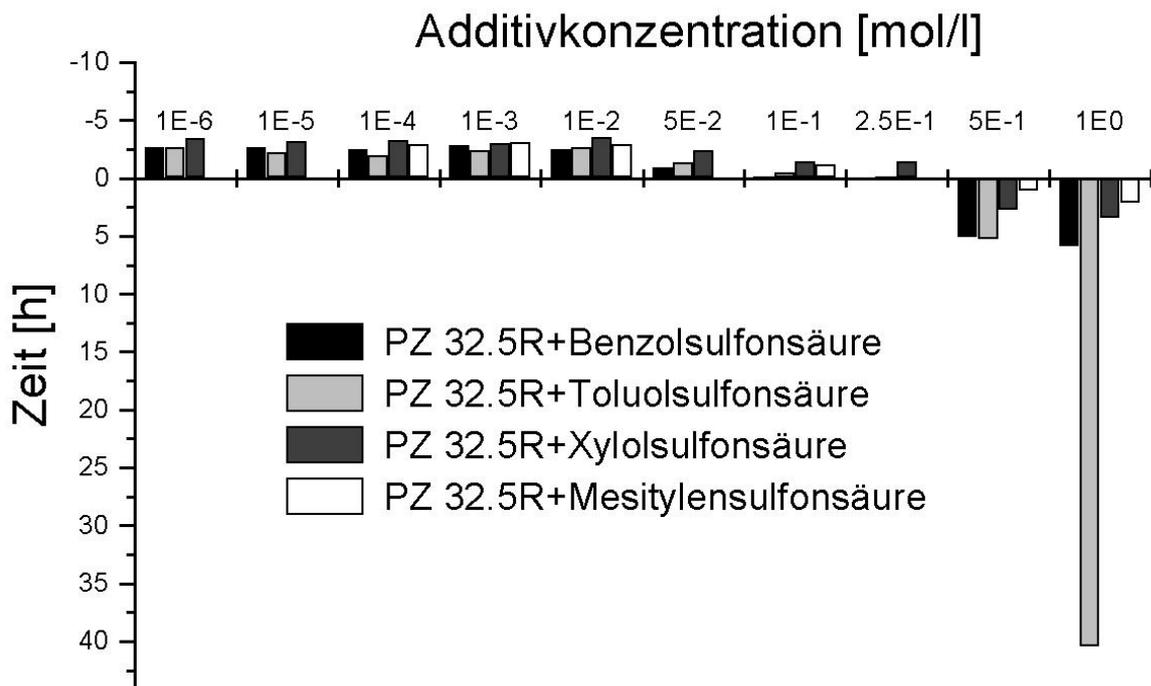


Abb.52: Lage der Haupthydratationsmaxima durch Additivzumischung normiert auf die additivfreie Paste

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.

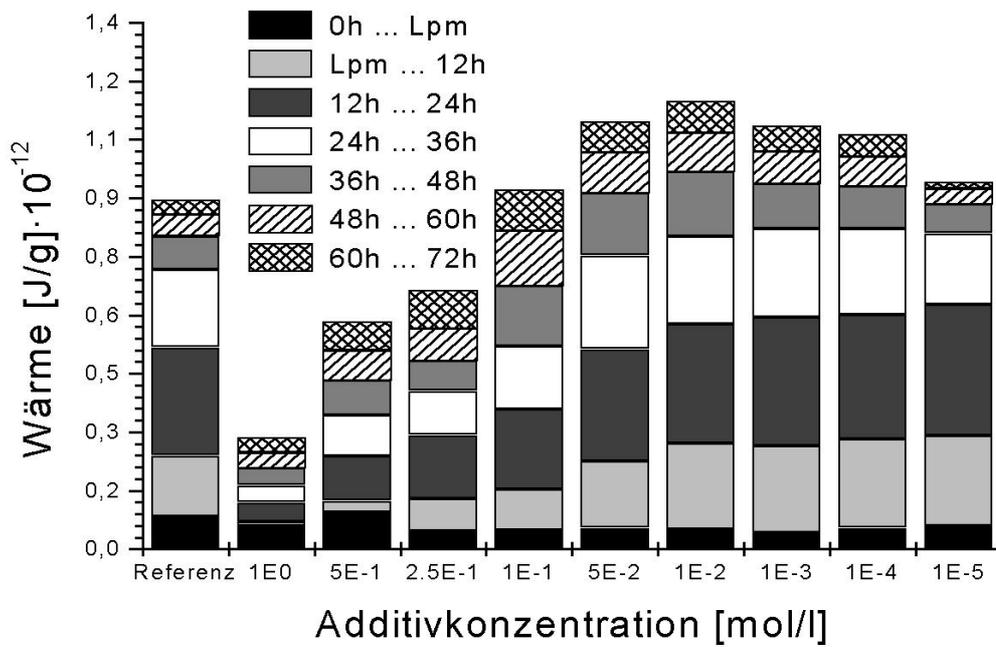


Abb.53: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Benzolsulfonsäure

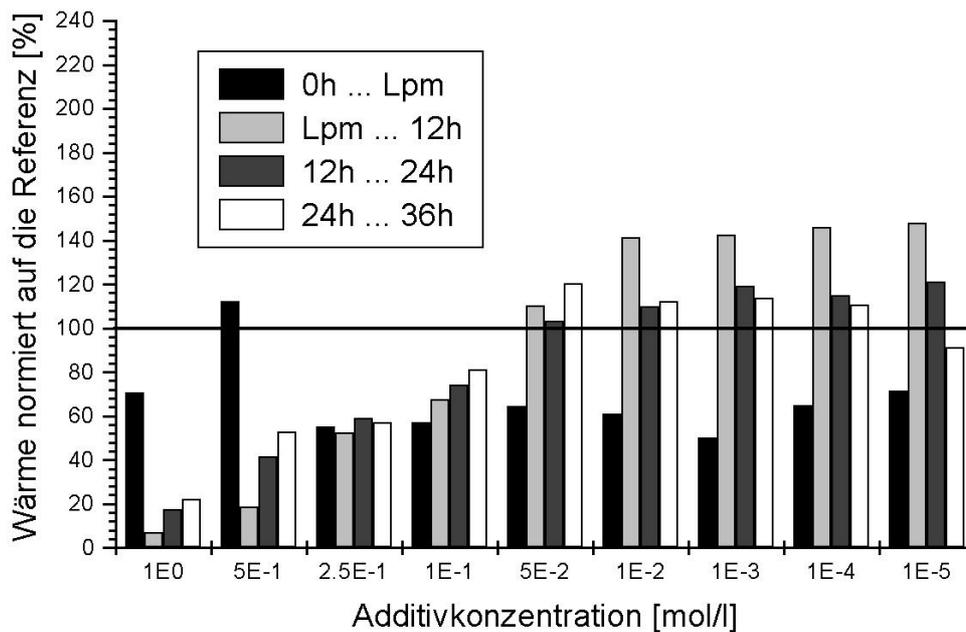


Abb.54: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Benzolsulfonsäure

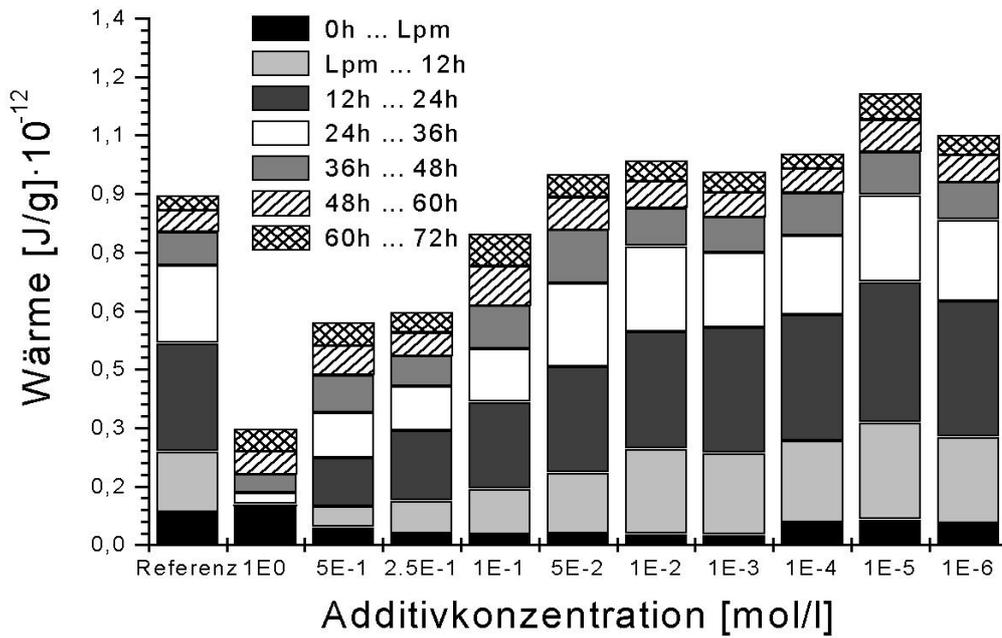


Abb.55: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Paratoluolsulfonsäure

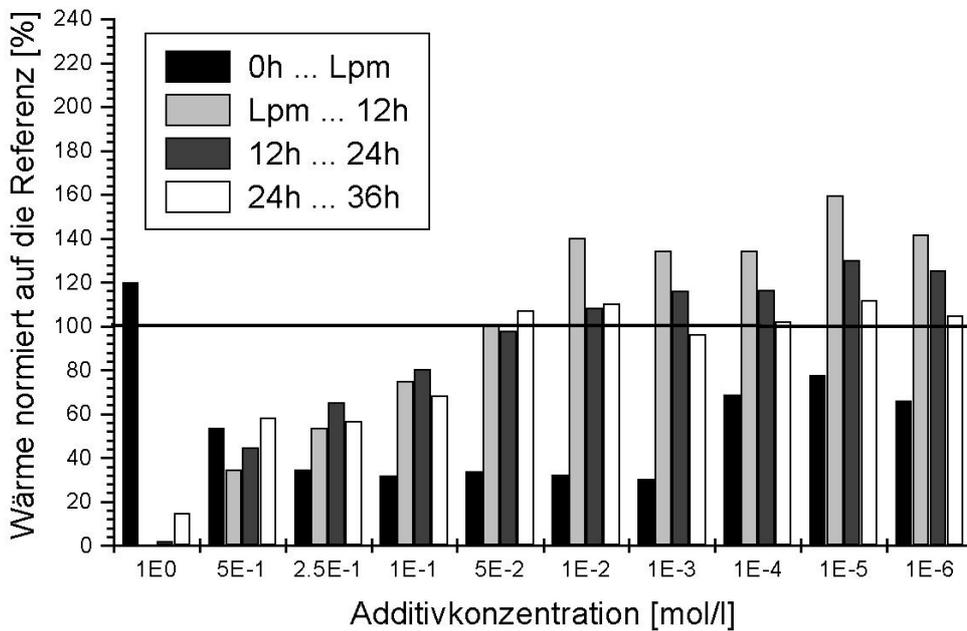


Abb.56: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Paratoluolsulfonsäure

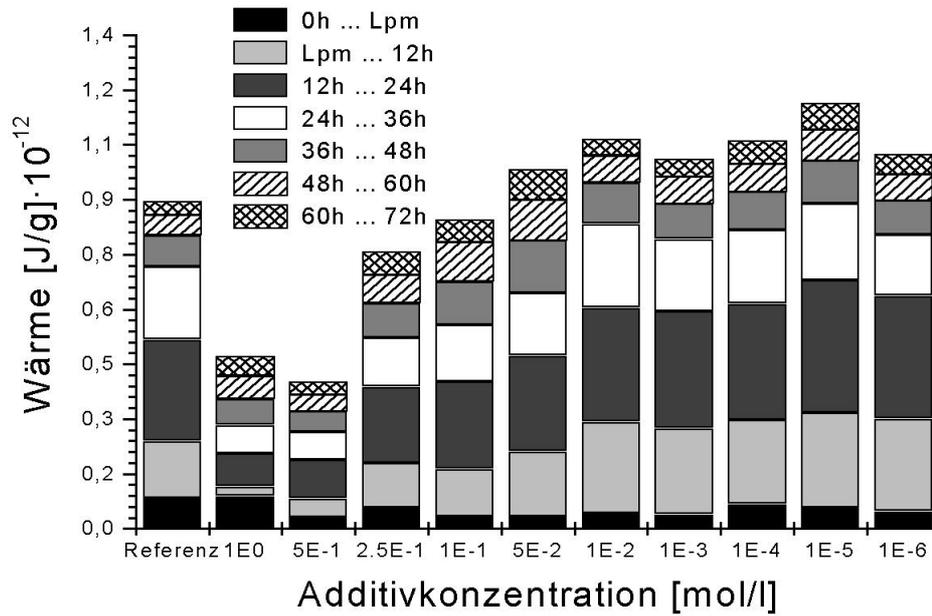


Abb.57: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Xylolsulfonsäure

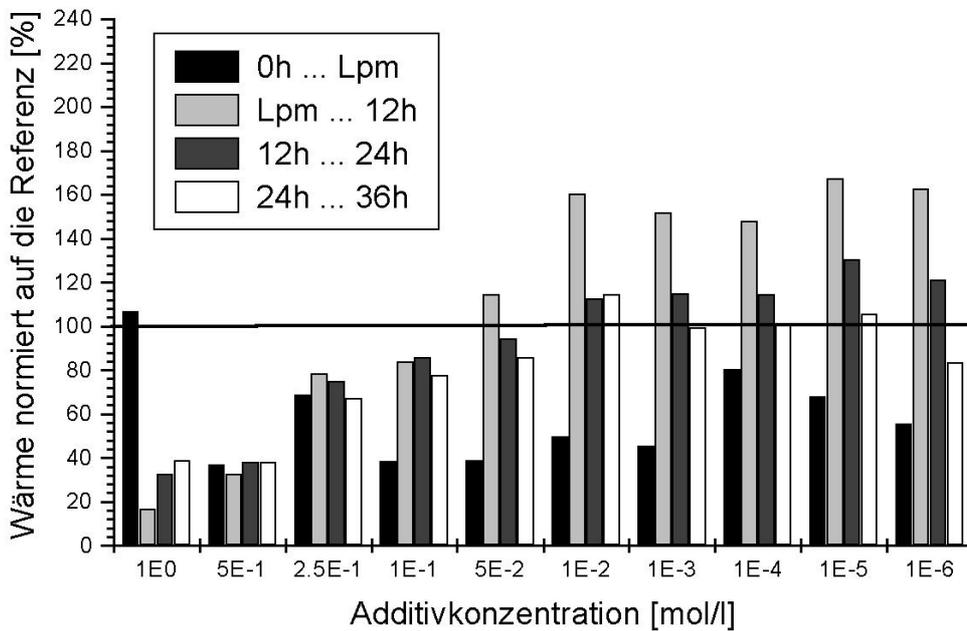


Abb.58: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Xylolsulfonsäure

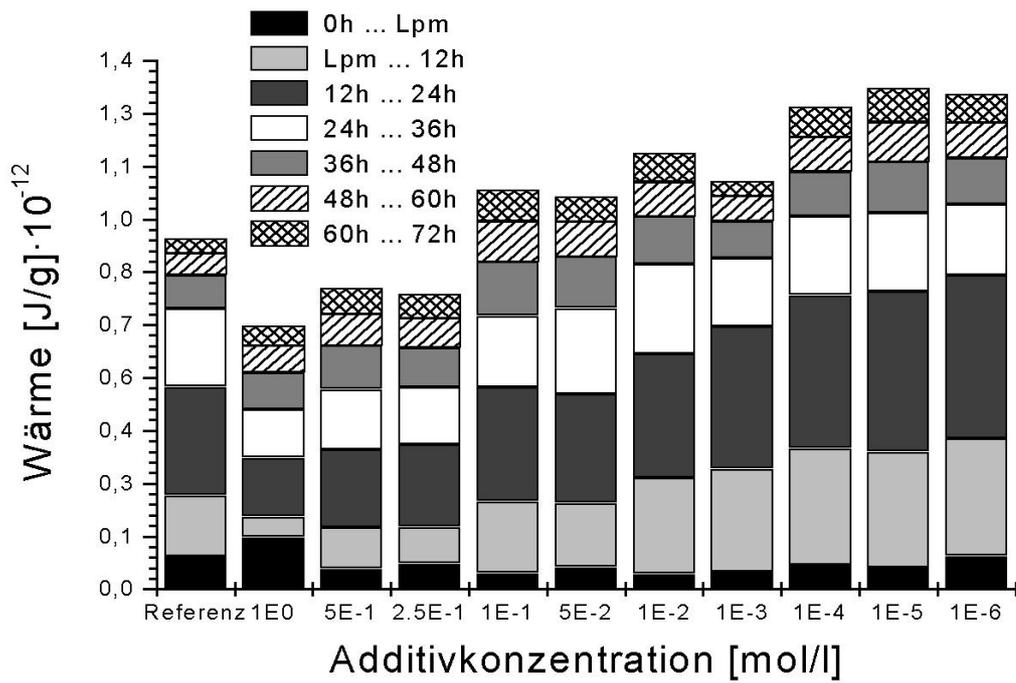


Abb.59: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + Mesitylensulfonsäure

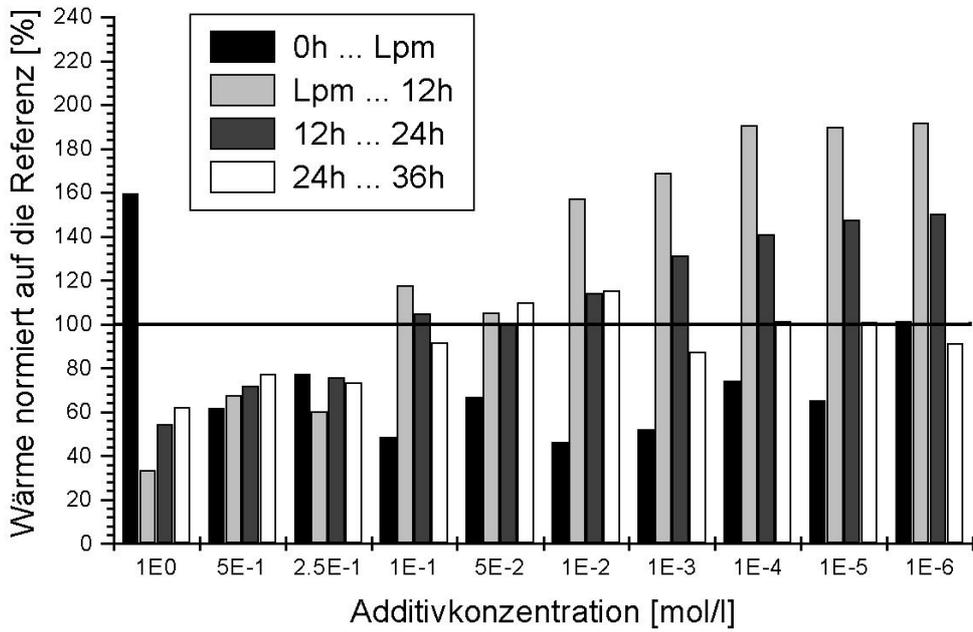


Abb.60: Auf die additivfreie Paste normierte Wärmemengen: CEM I 32,5 R + Mesitylensulfonsäure

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.

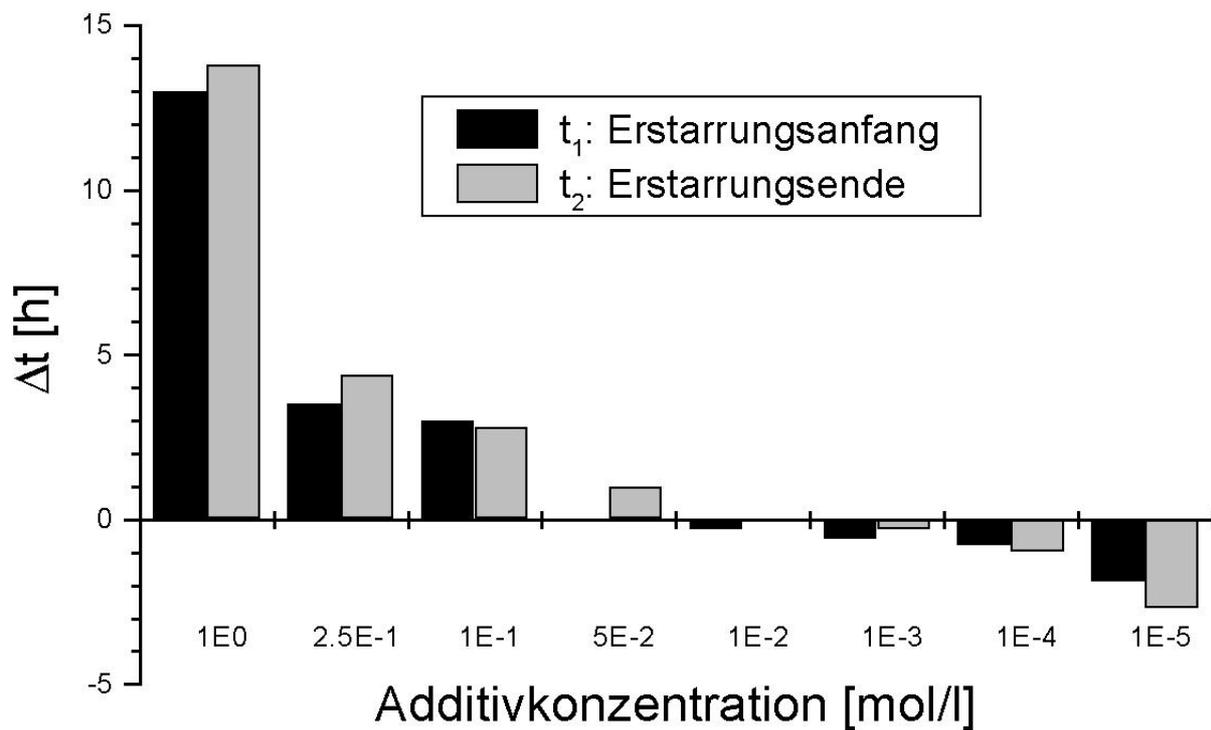


Abb.61: Vicatzeiten: CEM I 32,5R +  $10^{-5} \dots 1$  mol/l Paratoluolsulfonsäure

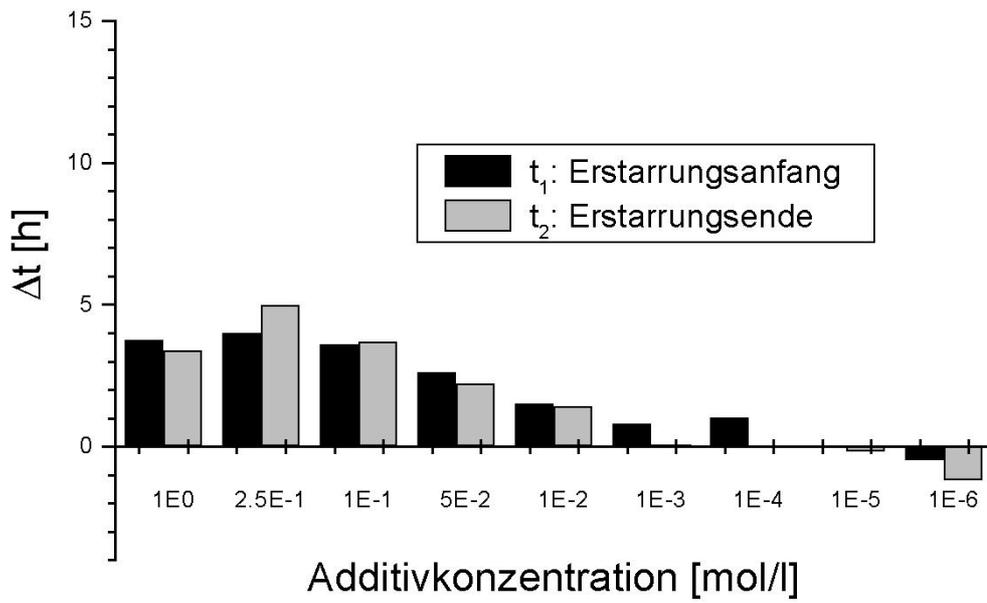


Abb.62: Vicatzeiten: CEM I 32,5R + 10<sup>-6</sup> ... 1 mol/l Mesitylensulfonsäure

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

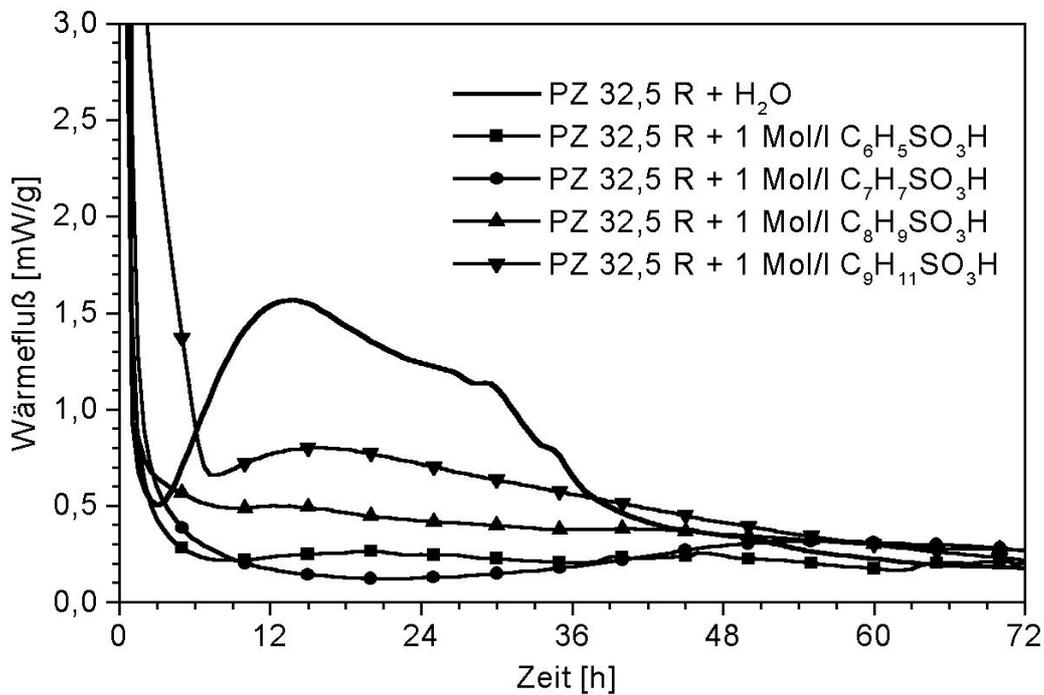


Abb.63: Kalorigramme einmolarer Arensulfonsäuren

0.5 und einmolare Benzol- und Paratoluolsulfonatkonzentrationen bewirken im Vergleich zu Xylol- und Mesitylsulfonation deutlich höhere Verschiebungen der Haupthydratationsmaxima (Tab.13). Durch Zumischung einmolarer Toluolsulfonsäure wird das Haupthydratationsmaximum um ca. das zwanzigfache als bei Zumischung einer einmolaren Mesitylsulfonsäure 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 Mesitylsulfonsäure (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 Mesitylsulfonsäure) dem Verzögerungseffekt entgegen.

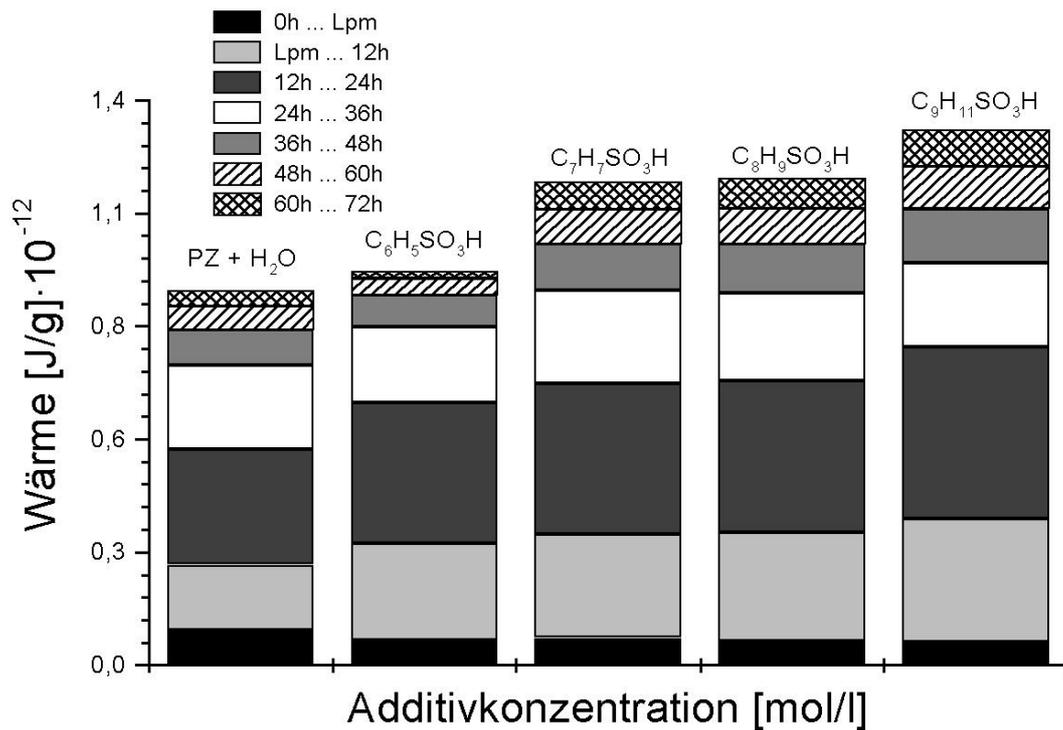


Abb.64: Wärmeentwicklung: CEM I 32,5 R + einmolare Arensulfonsäuren

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.

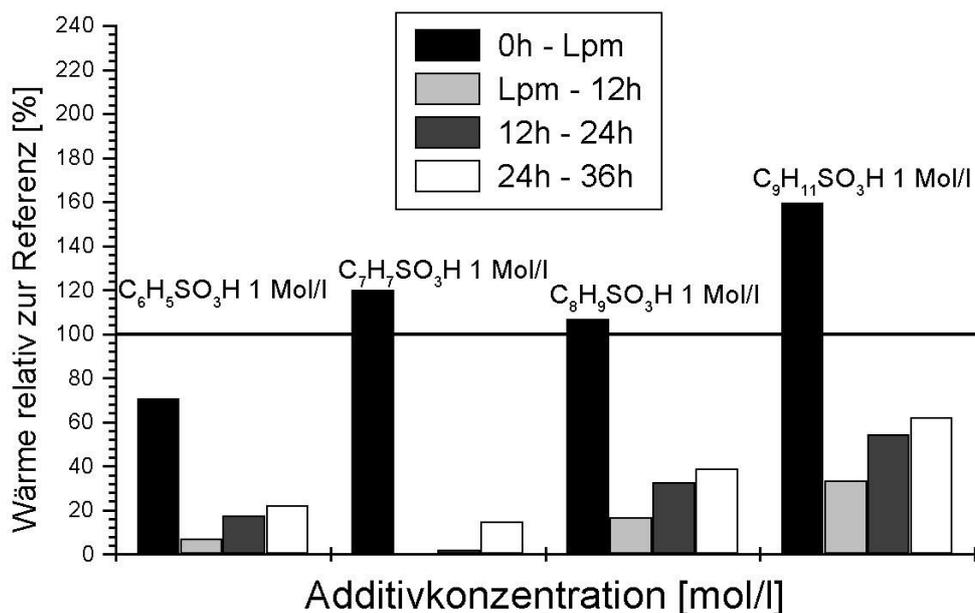


Abb.65: Korrigierte Wärmemengen 0h... 36h bezogen zur Referenz: CEM I 32,5 R + einmolare Arensulfonsäuren

Anhand der zeitlichen Verschiebung der Vicatzeiten von Zementpasten mit einmolaren Arensulfonatzumischungen bezüglich der additivfreien Paste wird der Einfluß der Substituentenanordnung 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.

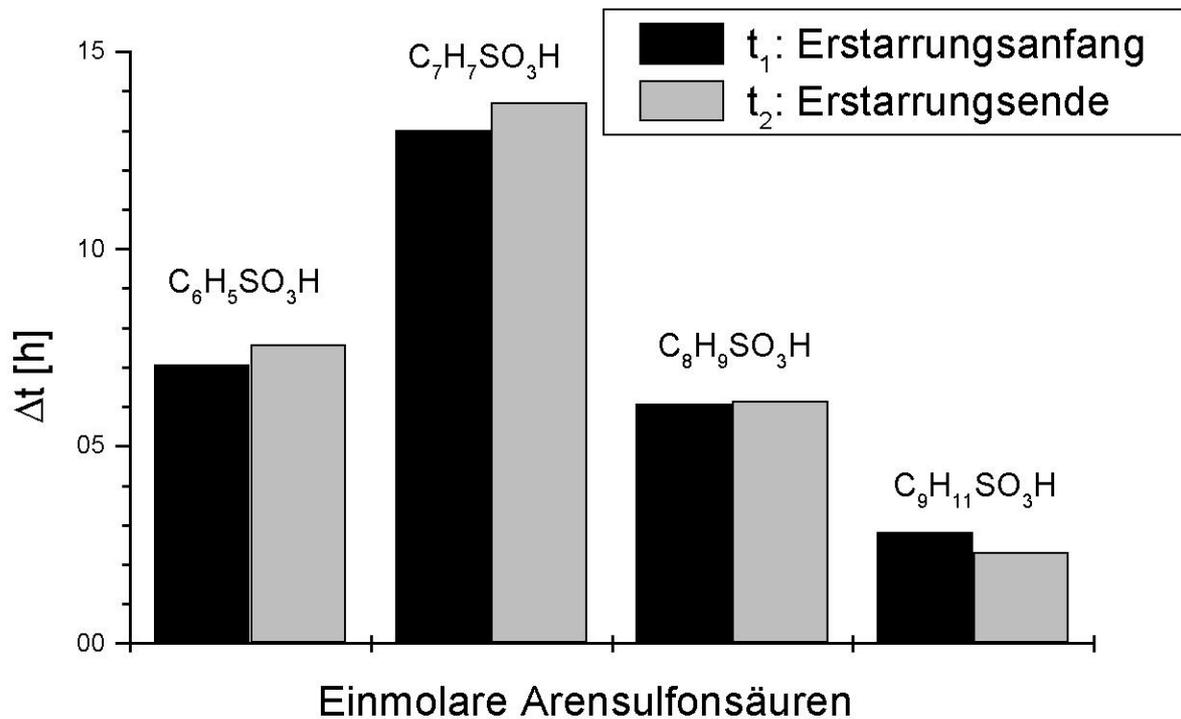


Abb.66: Vicatzeiten: CEM I 32,5R + einmolare Arensulfonsäuren

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.

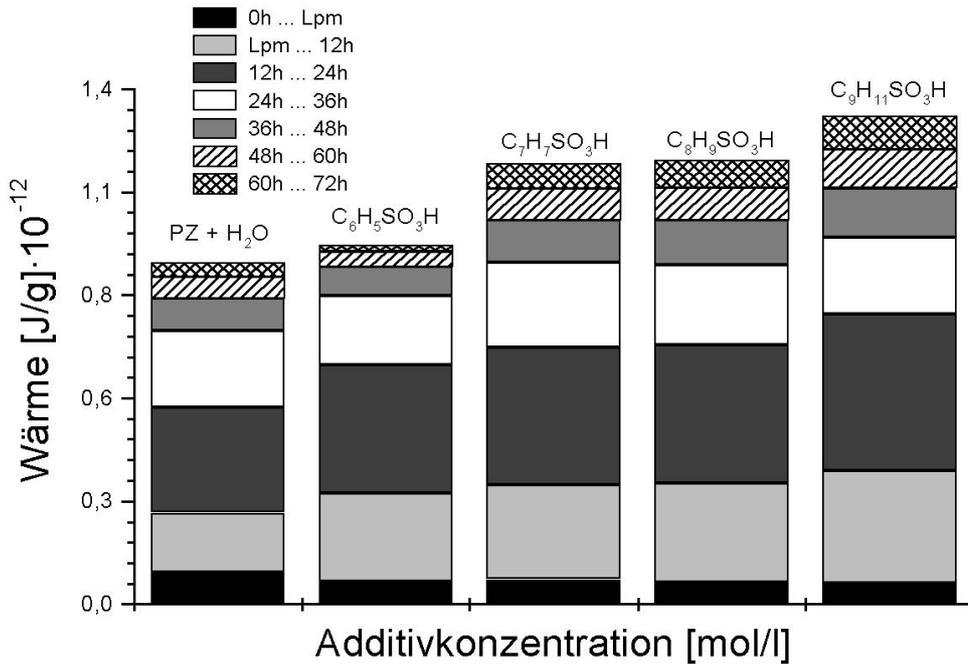


Abb.67: Wärmefreisetzung: CEM I 32,5 R + 10<sup>-5</sup> mol/l Arensulfonsäuren

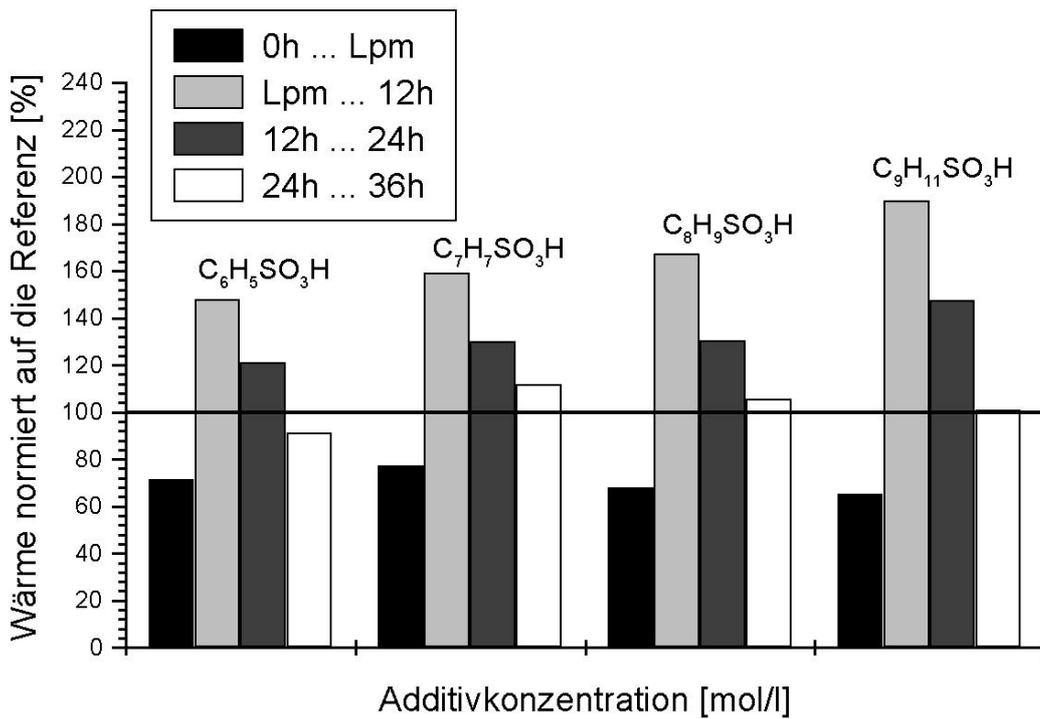


Abb.68: Relative Wärmefreisetzung bezogen zur Referenz: CEM I 32,5 R + 10<sup>-5</sup> mol/l Arensulfonsäuren

## 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  $CaCl_2$ -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 + H <sub>2</sub> 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

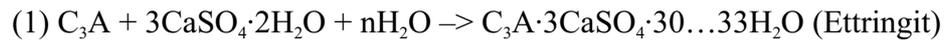
Reaktionsmischung	Additivkonzentration [mol/l]		
CEM I 32,5 R + H <sub>2</sub> O	-.-	-.-	-.-
CEM I 32,5 R + Toluolsulfonsäure	1	0.25	0.001
CEM I 32,5 R + Xylolsulfonsäure	1	0.25	0.001
CEM I 32,5 R + Mesitylsulfonsäure	1	0.25	0.001
CEM I 32,5 R + Methansulfonsäure	1	0.25	0.001
CEM I 32,5 R + Ethansulfonsäure	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 Referenzementpaste 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  $Al_2O_3/CaCO_3$ .

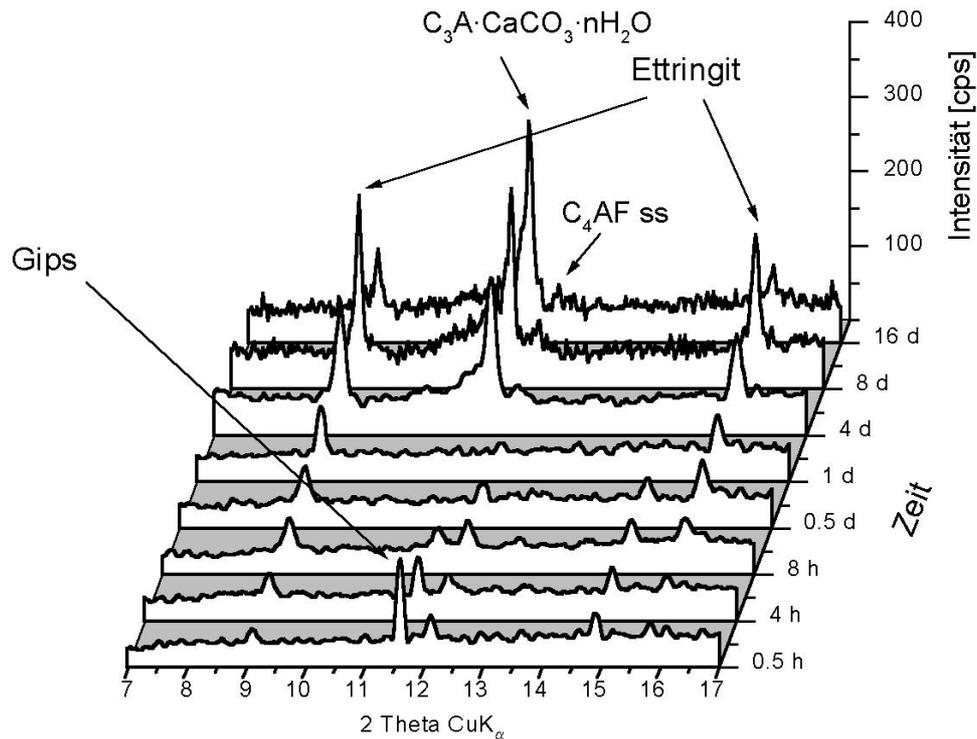


Abb.69: Phasenentwicklung: CEM I 32,5 R + H<sub>2</sub>O W/F = 0.5 , T = 25 °C

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.

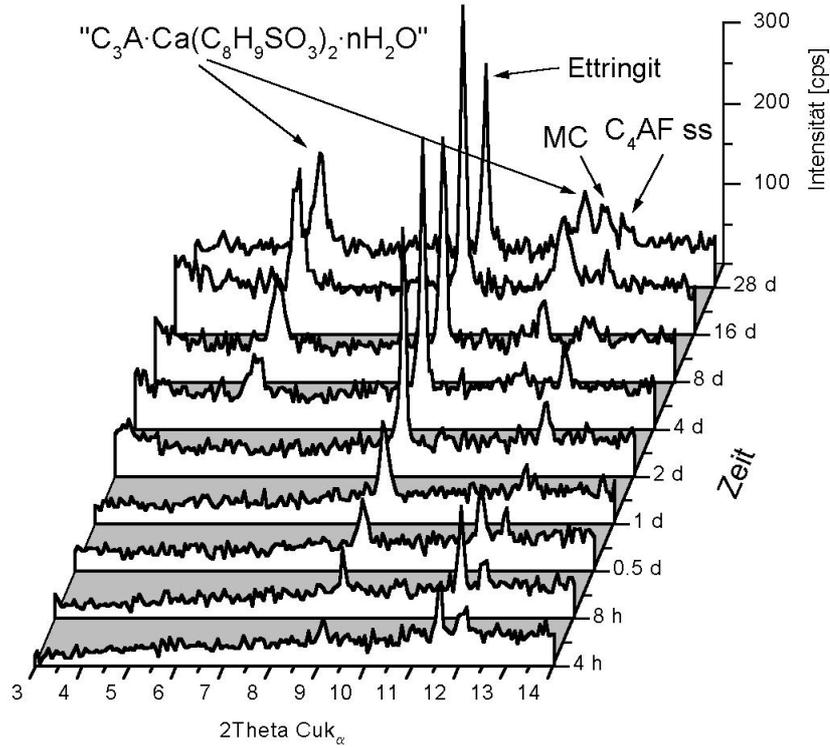


Abb.70: Phasenentwicklung: CEM I 32,5 R + 0.25 molare  $C_8H_9SO_3H$ , T = 25 °C

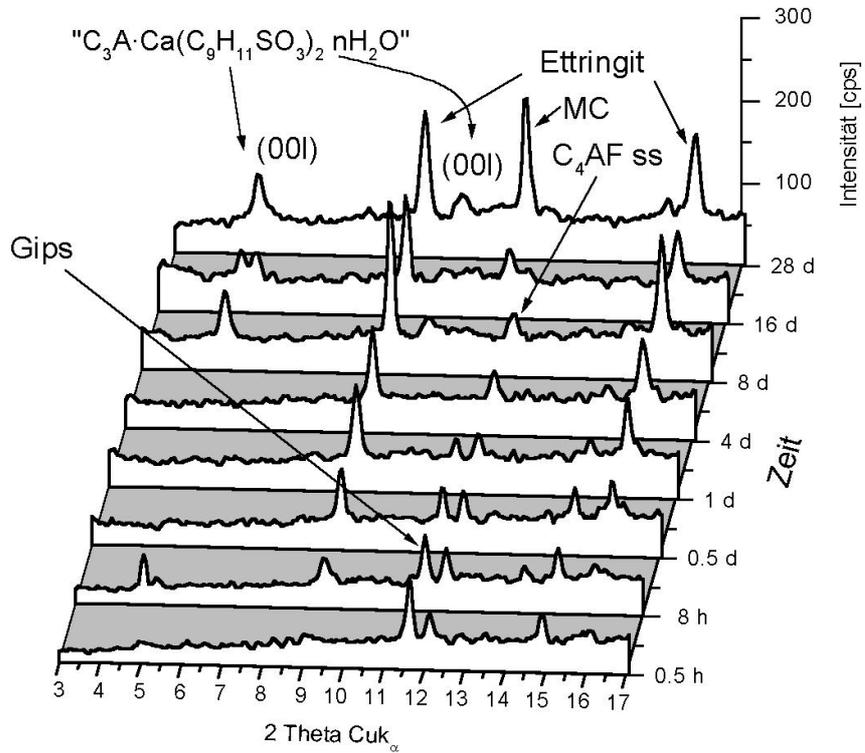
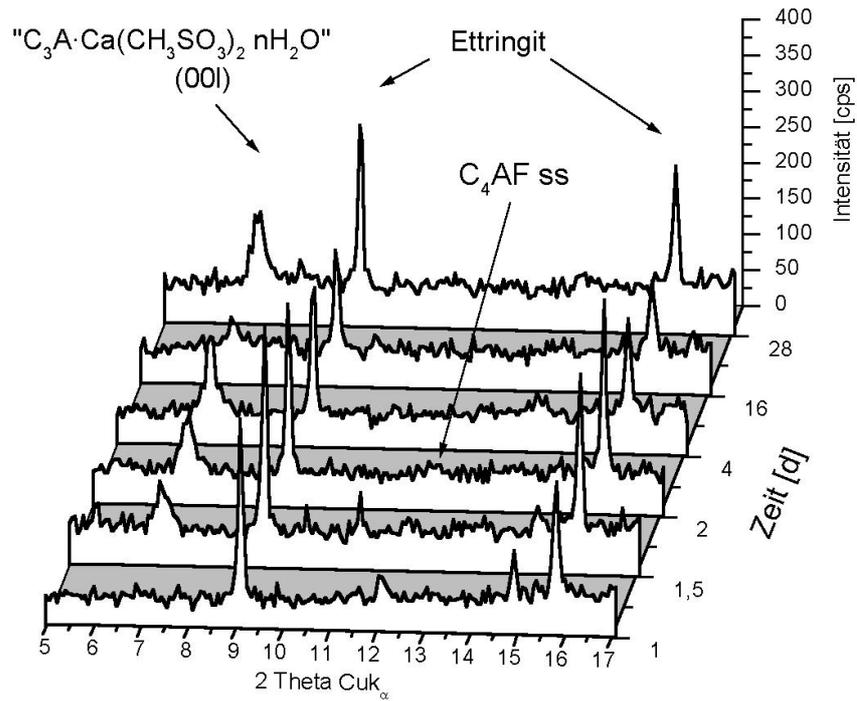
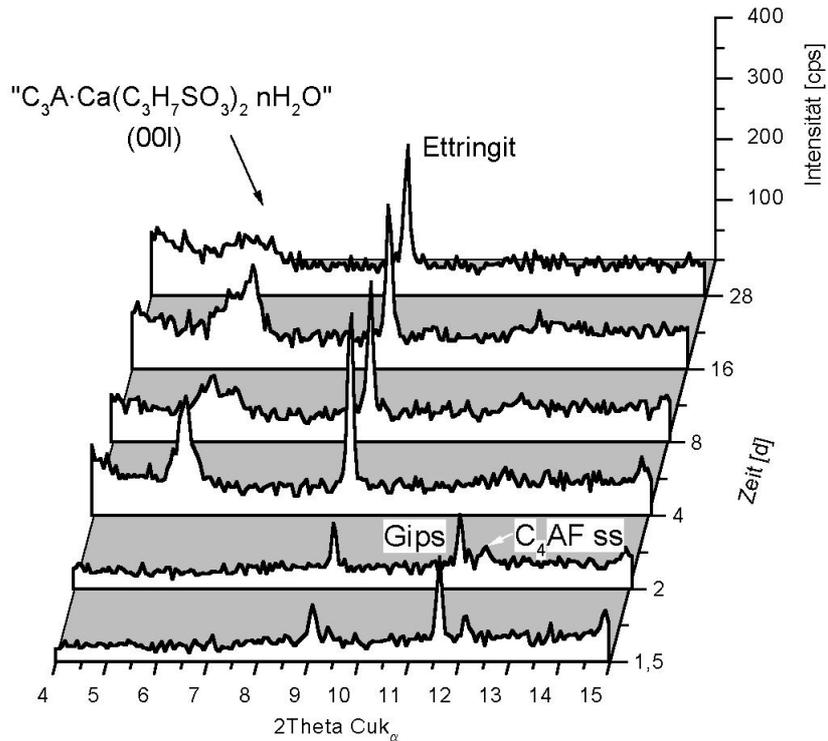


Abb.71: Phasenentwicklung: CEM I 32,5R + 0.25 molare  $C_9H_{11}SO_3H$ , T = 25 °C

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 MONOSSI (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).

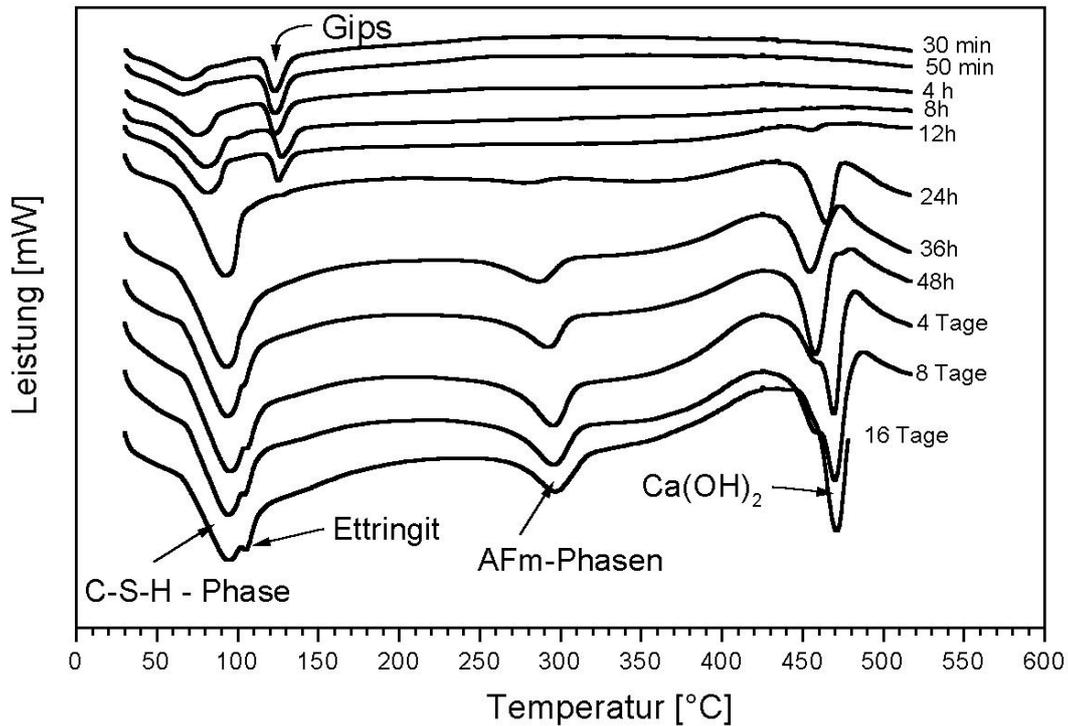


Abb.74: Phasenentwicklung CEM I 32,5R + einmolare Methansulfonsäure

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.

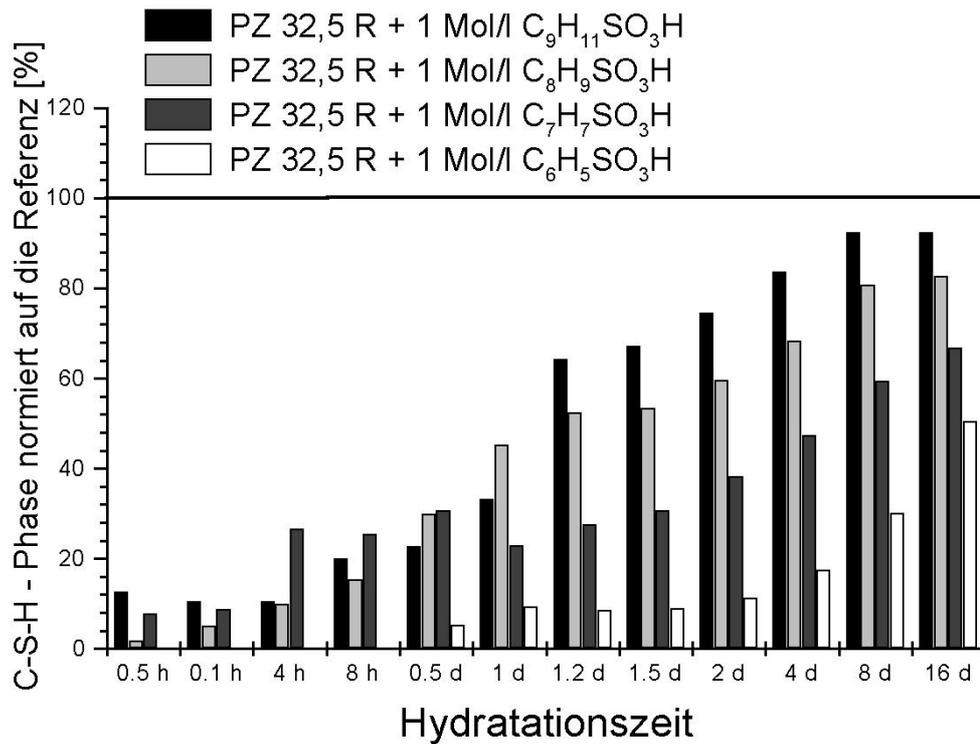


Abb.75: C-S-H-Phase: Semiquantitative Abschätzung als Funktion der Substituentenzahl und Lage der Arensulfonsäuren.

### 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  $\mu\text{m}$  (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

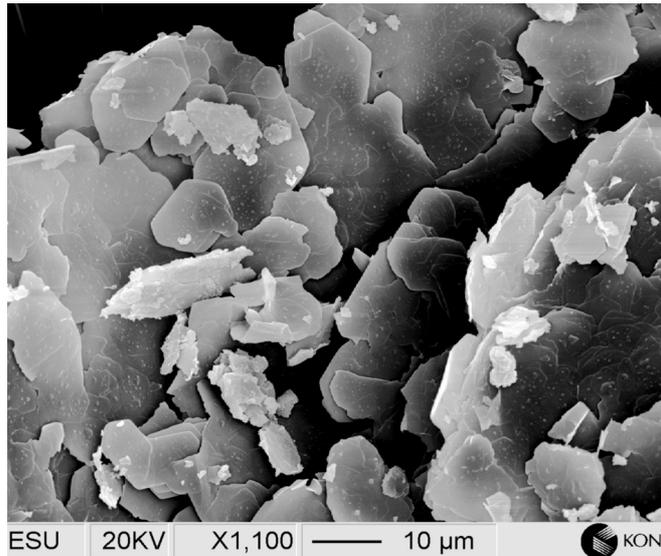


Abb.76: REM-Aufnahme von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

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

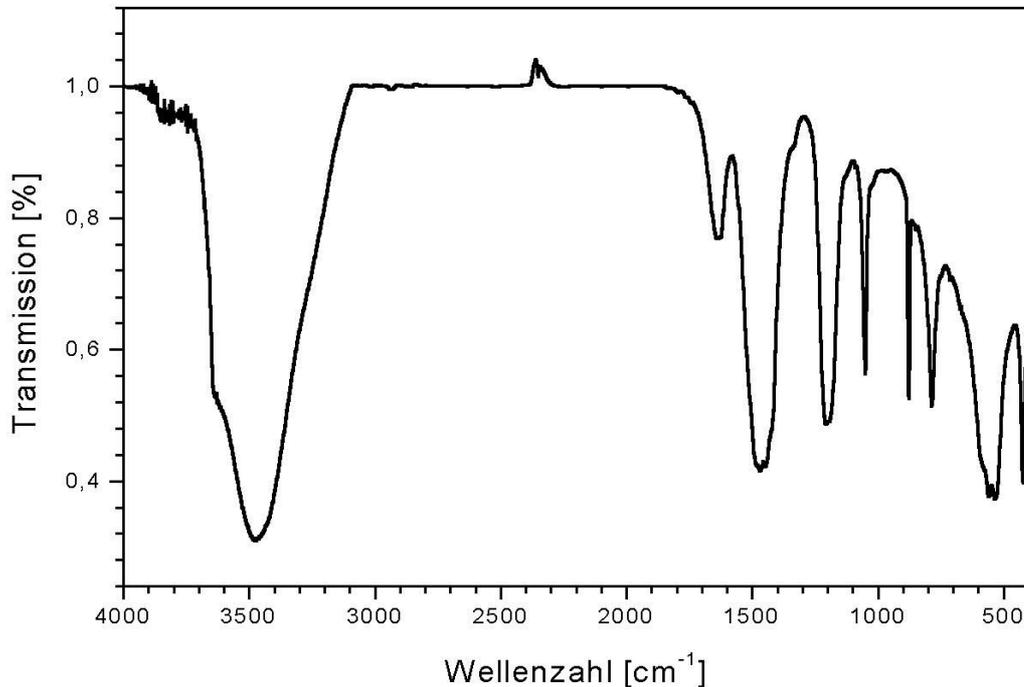


Abb.77: IR-Aufnahme von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

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 || (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.

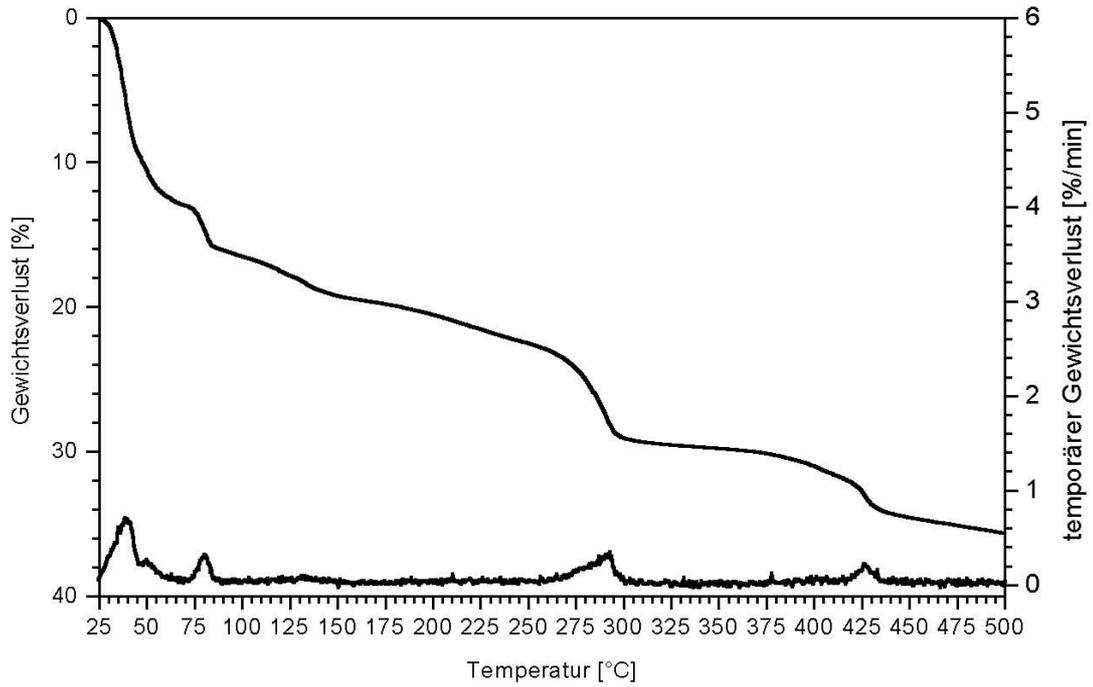


Abb.78: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

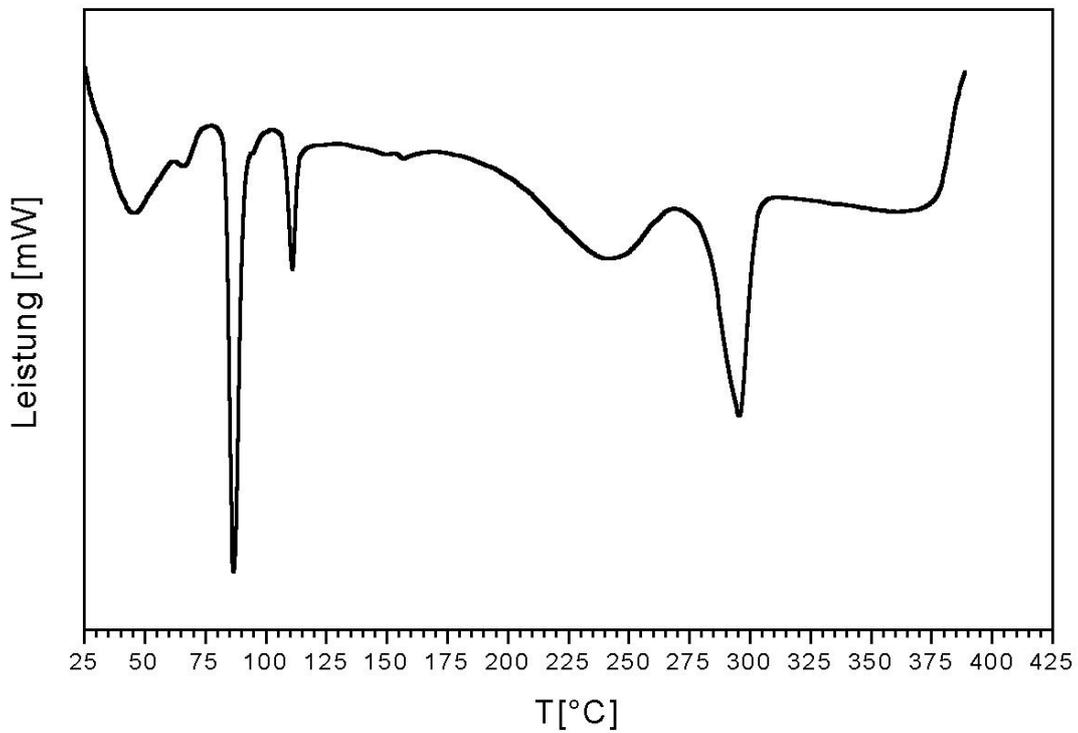
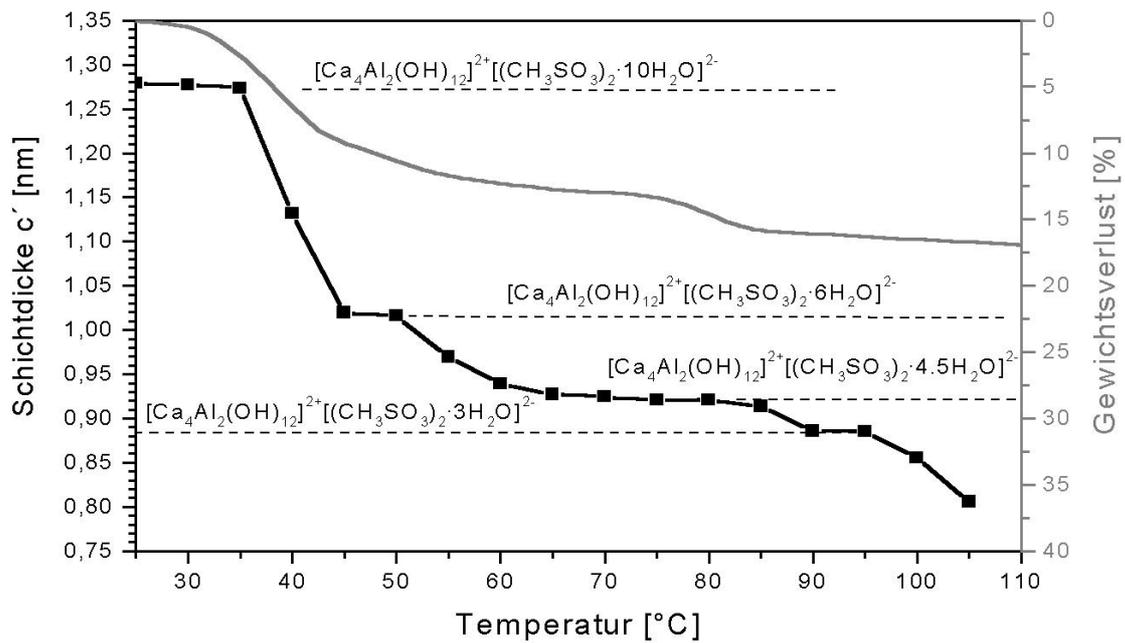


Abb.79: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

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  $N_2$  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  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$  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. [%]	$a_0$ [nm]	$b_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
$C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$	100	0.5752	0.5752	8.1916	1.3653
$C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$	35	0.5772	0.5772	8.1297	1.3549

Tab. 27: Gitterparameter von  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$  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)

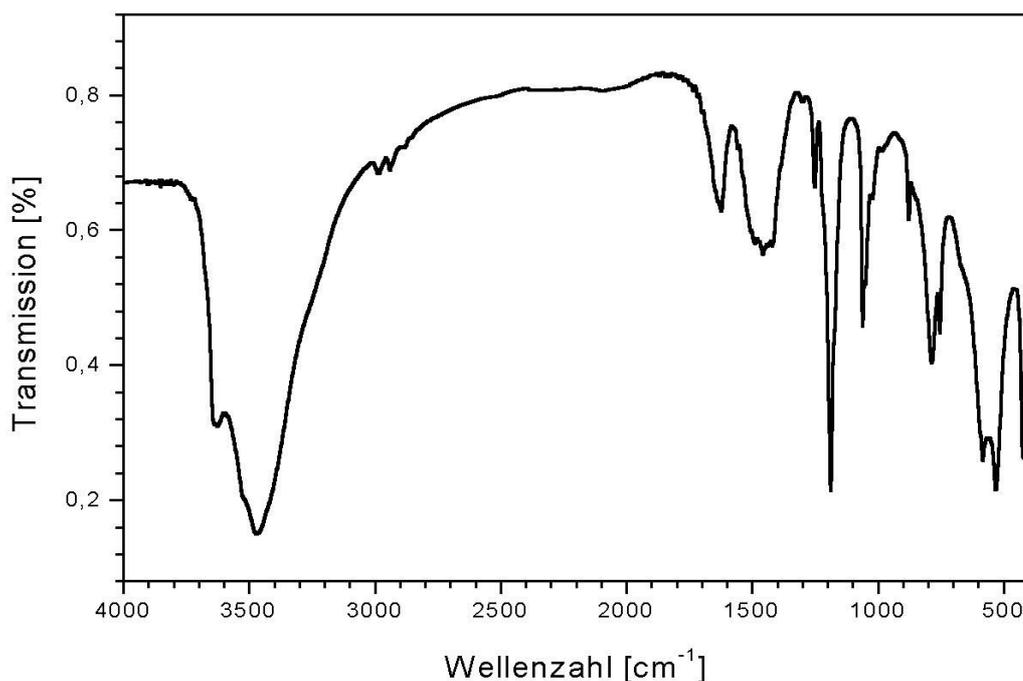


Abb.81: IR-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$

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.

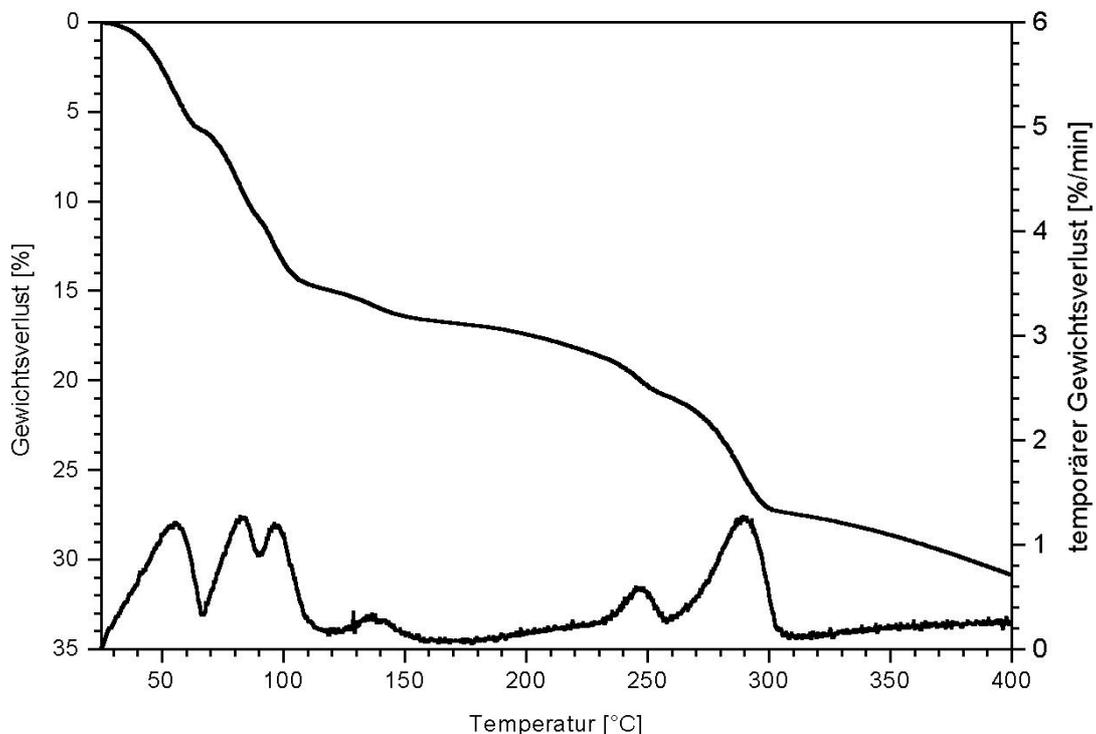
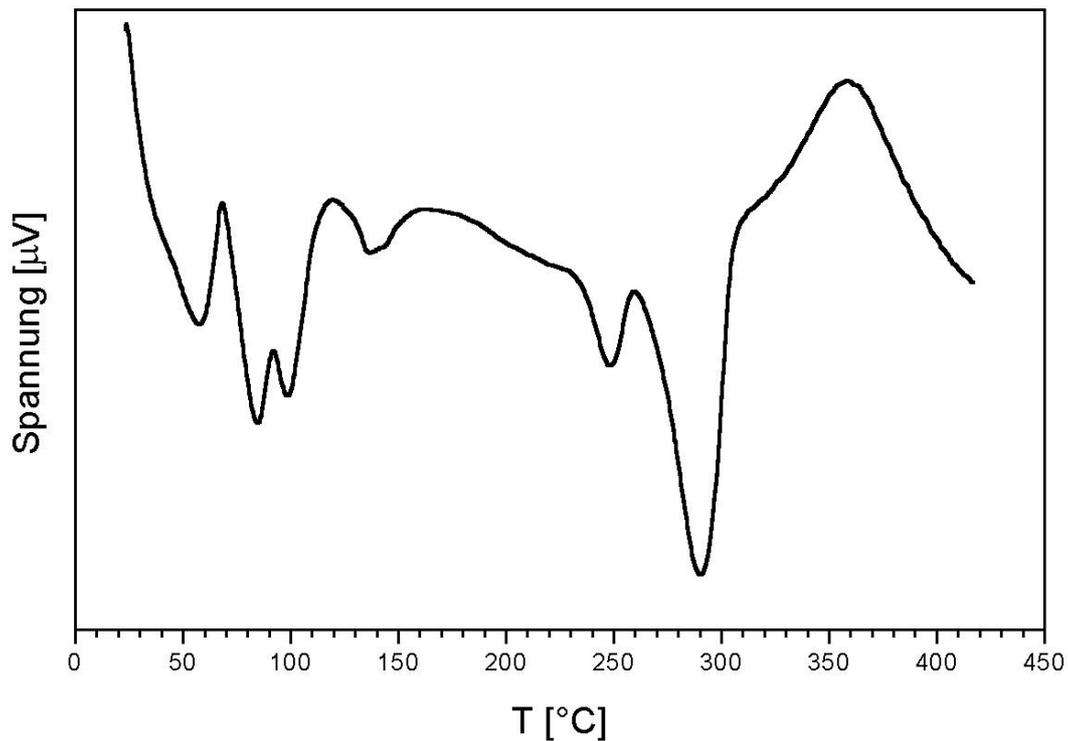


Abb.82: TG/DTG von  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$

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  $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$

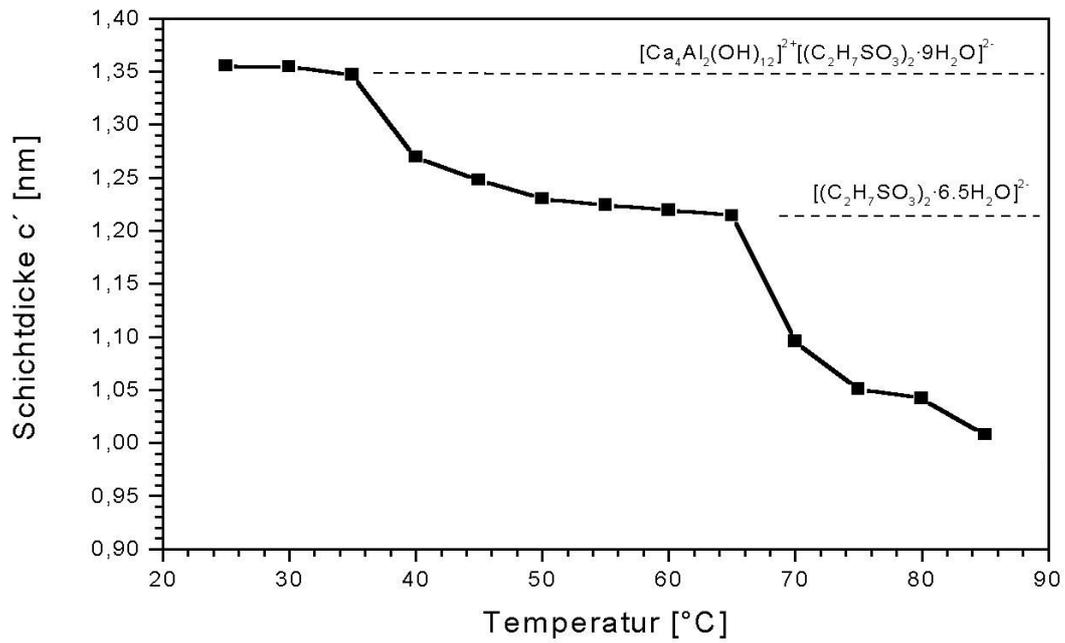


Abb.84: Schichtdickenänderung  $c'$  von  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  bei 35% r.F.

#### 4.3.4. Calciumaluminium-1-propansulfonathydrat

Aus der mit  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser versetzten Reaktionsmischung von 1 mol CA, 2 mol CaO und 1 mol  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2$  kristallisieren nach einer Reaktionszeit von 3 Monaten hexagonale, randlich gerundete Kristalle (Abb.85) mit einer durchschnittlichen Größe unter  $5\ \mu\text{m}$  Durchmesser. Die Zusammensetzung der Verbindung bei einer relativen Feuchte von 35% wurde durch chemische - und thermische Analyse zu  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  bestimmt (Tab.31 und Abb.86).

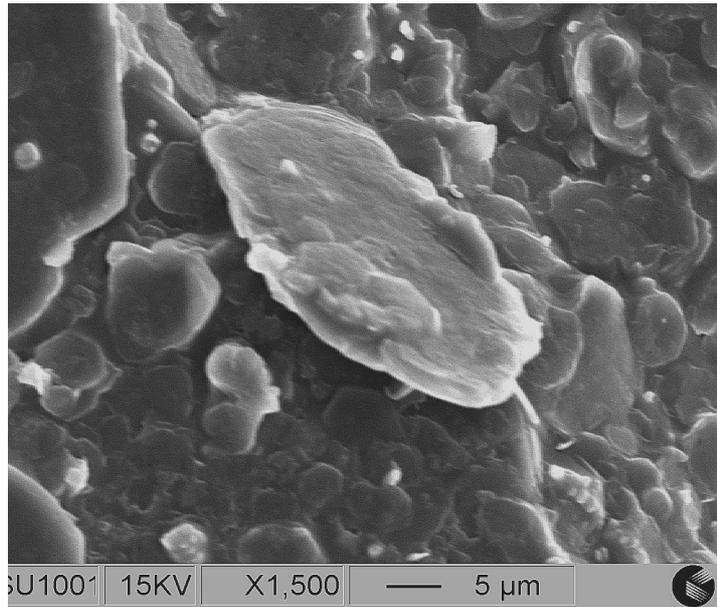


Abb.85: REM-Aufnahme von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Verbindung	CaO [Gew.-%]	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [Gew.-%]	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3$ [Gew.-%]	$\text{H}_2\text{O}$ [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  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  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

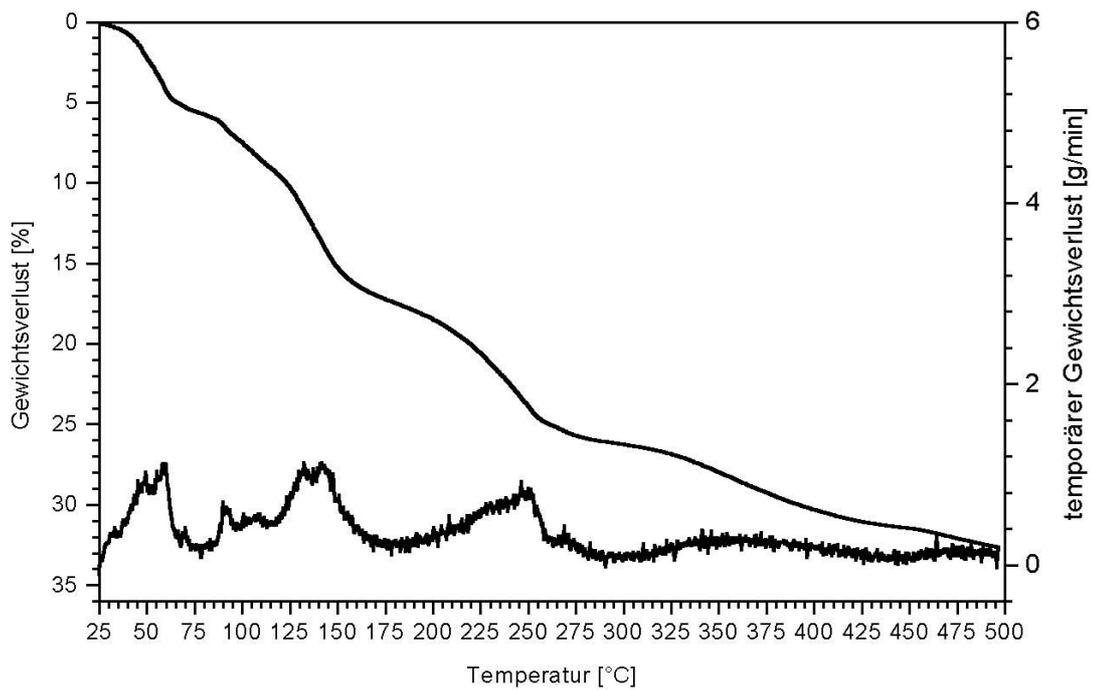
Die thermische Stabilität von  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  wurde mittels TG/DTG (Abb.86) und DSC (Abb.87) untersucht. Der Dehydrationsprozeß der Zwischenschicht  $[(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 10H_2O]^{2-}$  verläuft über insgesamt 4 Schritte (Tab.33). Bei 40°C wird der Wassergehalt der Zwischenschicht 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.

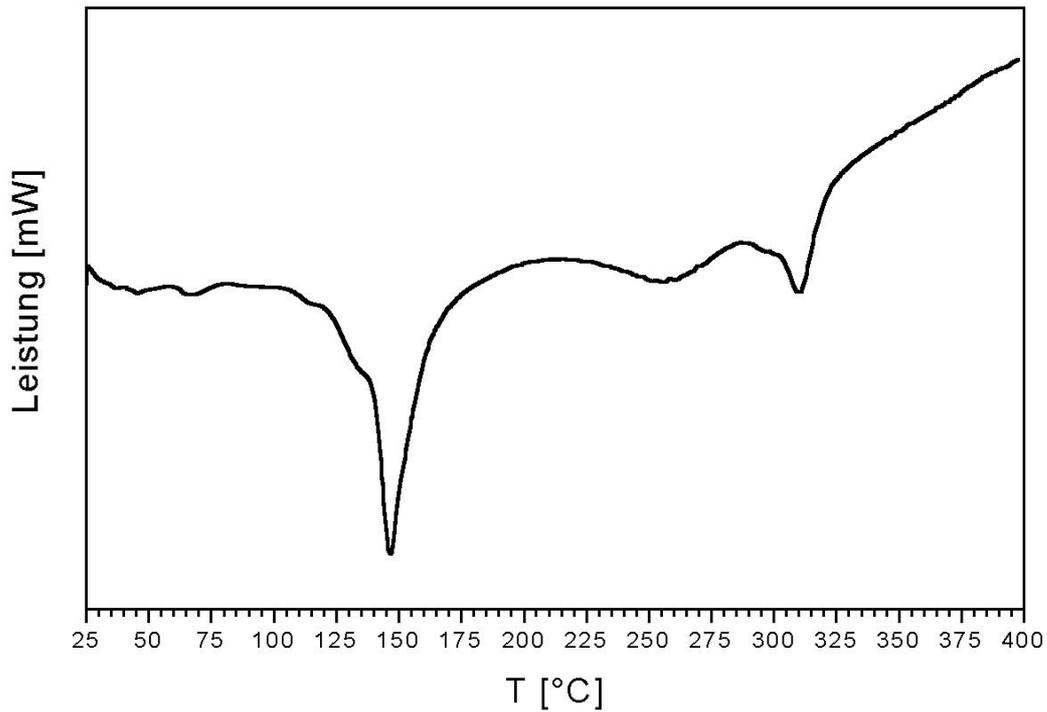
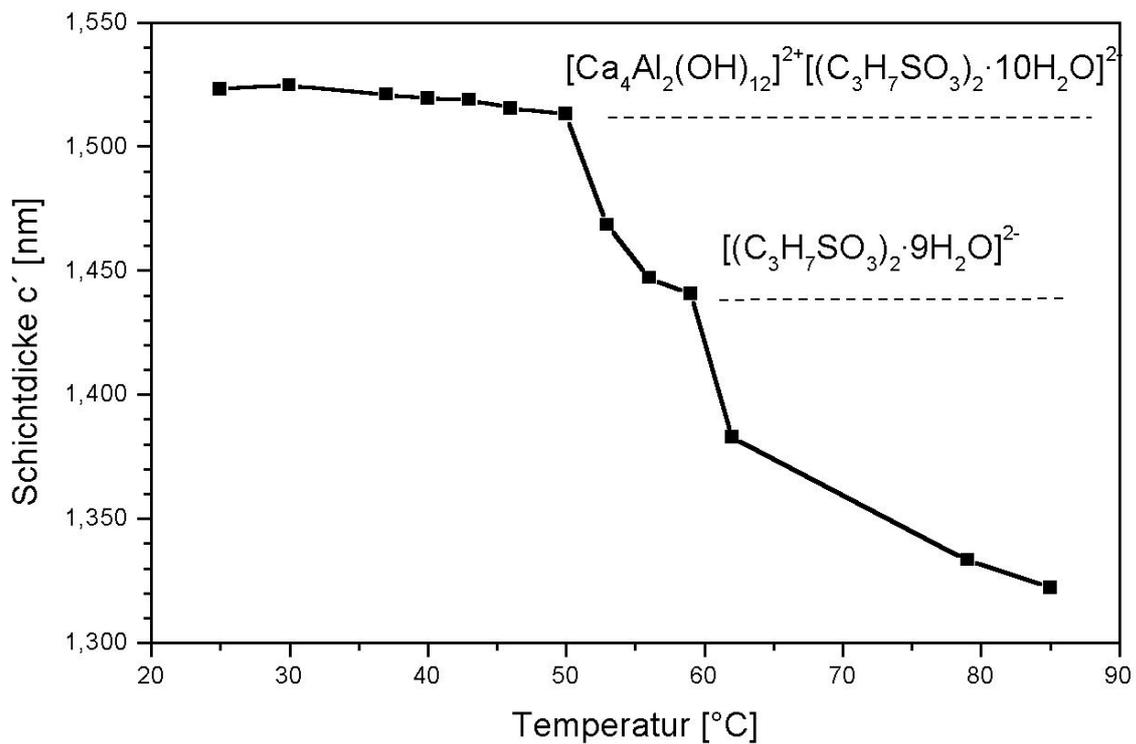
Die Entwässerung der Hauptschicht setzt bei ca. 250°C ein. Eine exakte Dehydratationstemperatur konnte nicht einwandfrei bestimmt werden, da diese von der Abgabe restlicher Wassermoleküle überlagert wird. Weitere Gewichtsverluste bei 323°C und 426°C stellen die Zerstörung der organischen Komponente dar.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

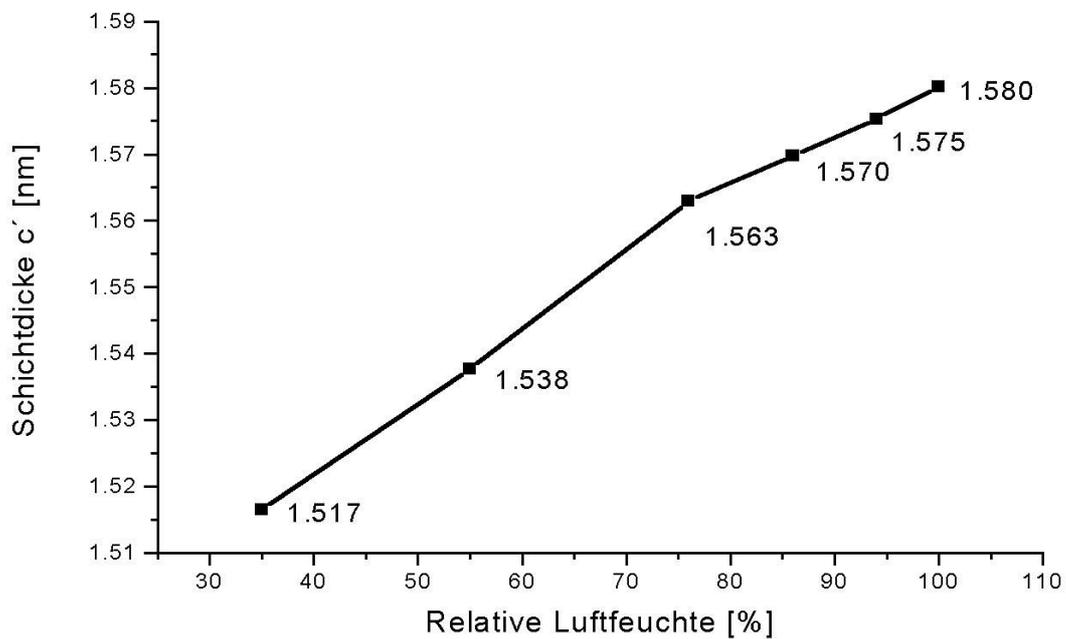


Abb.89: Schichtdicke  $c'$  von  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  als Funktion der relativen Luftfeuchte

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.

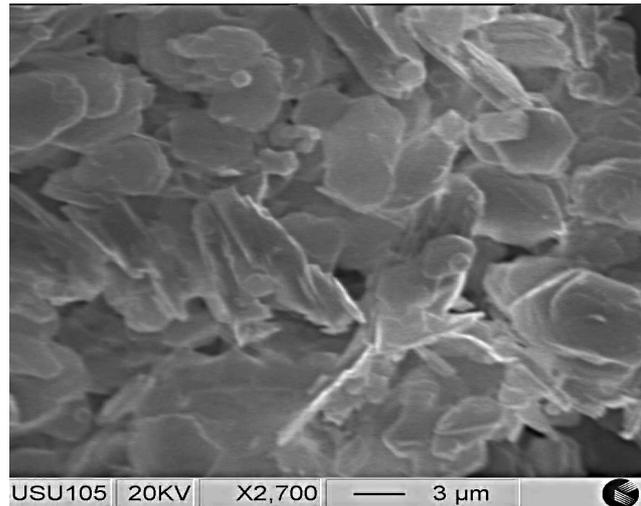


Abb.90: REM-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$

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.

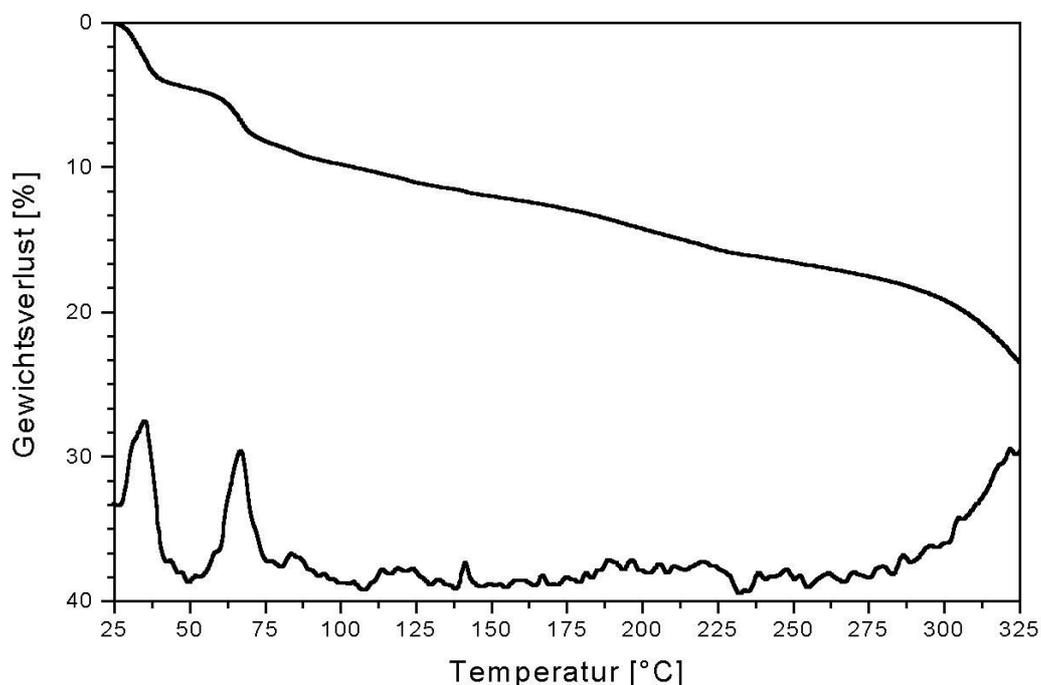
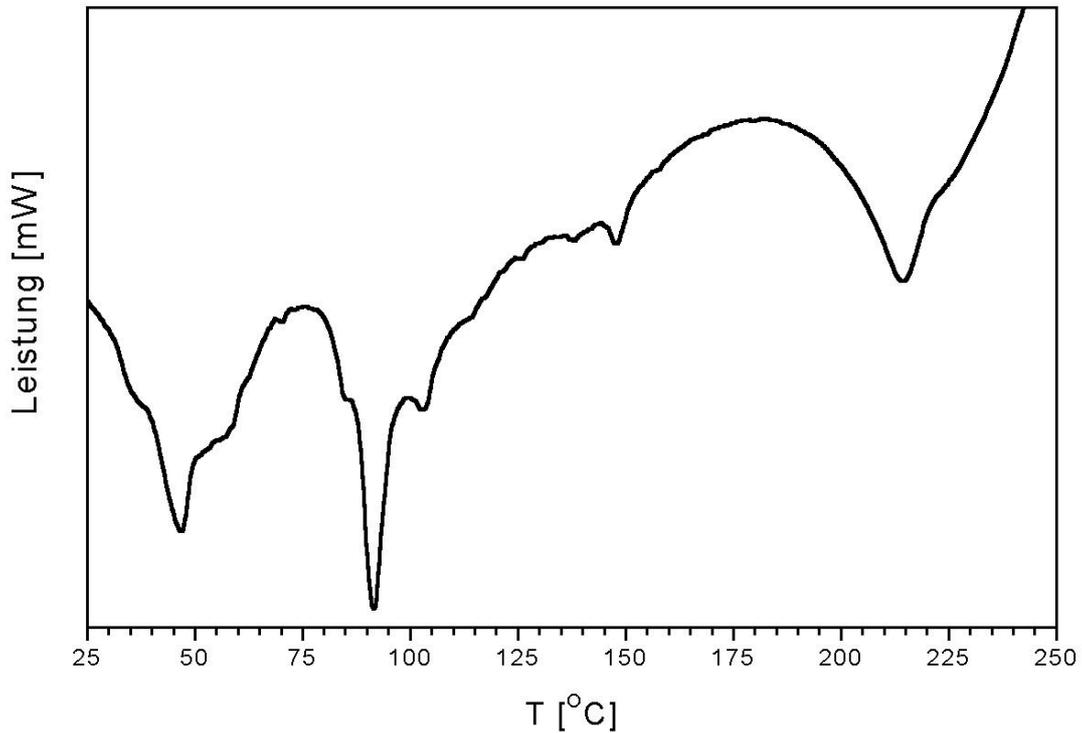
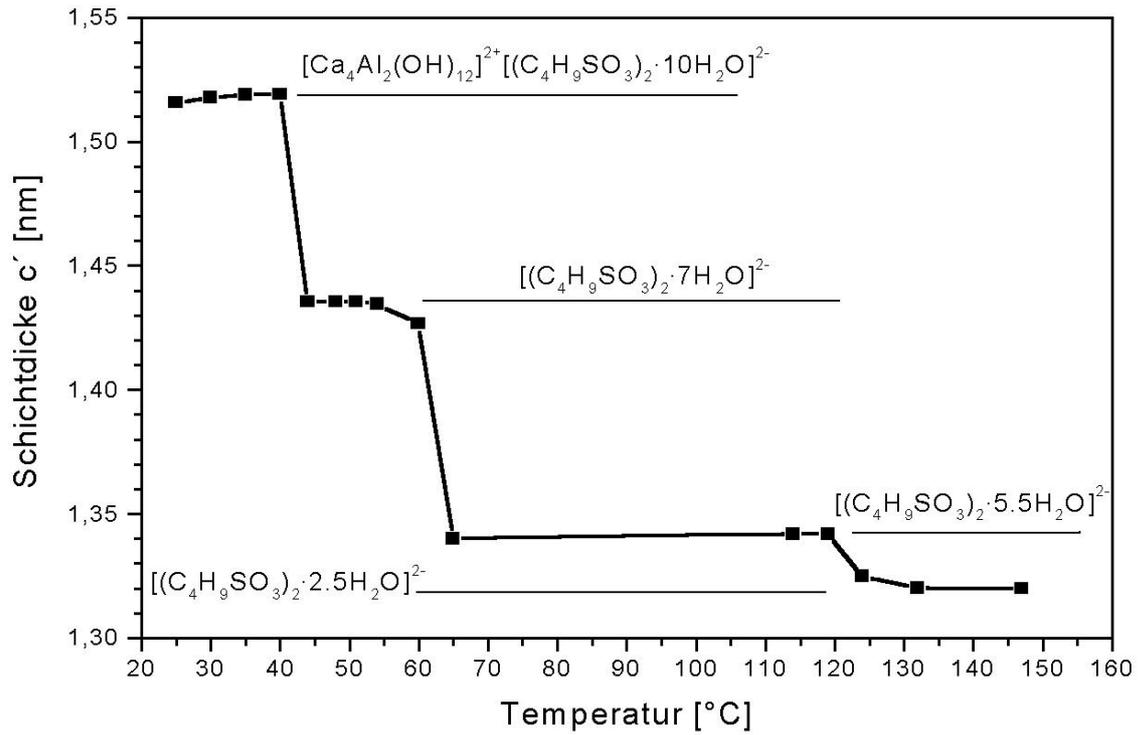


Abb.91: TG/DTG von  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}[(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 10H_2O]^{2-}$  (Schutzgas  $N_2$ )

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).

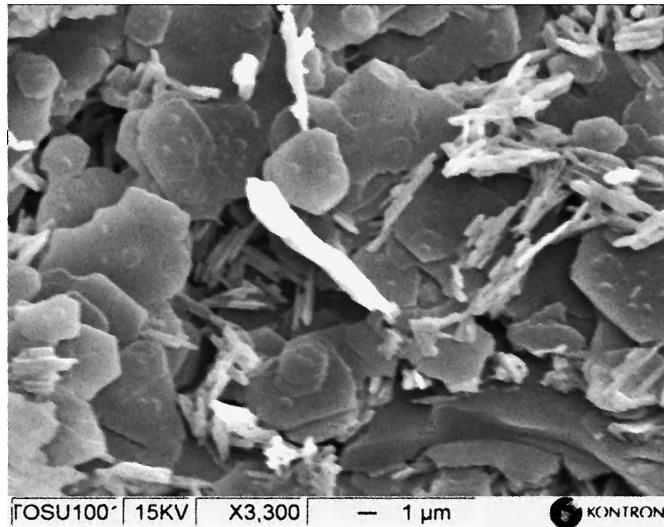


Abb.94: REM-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$

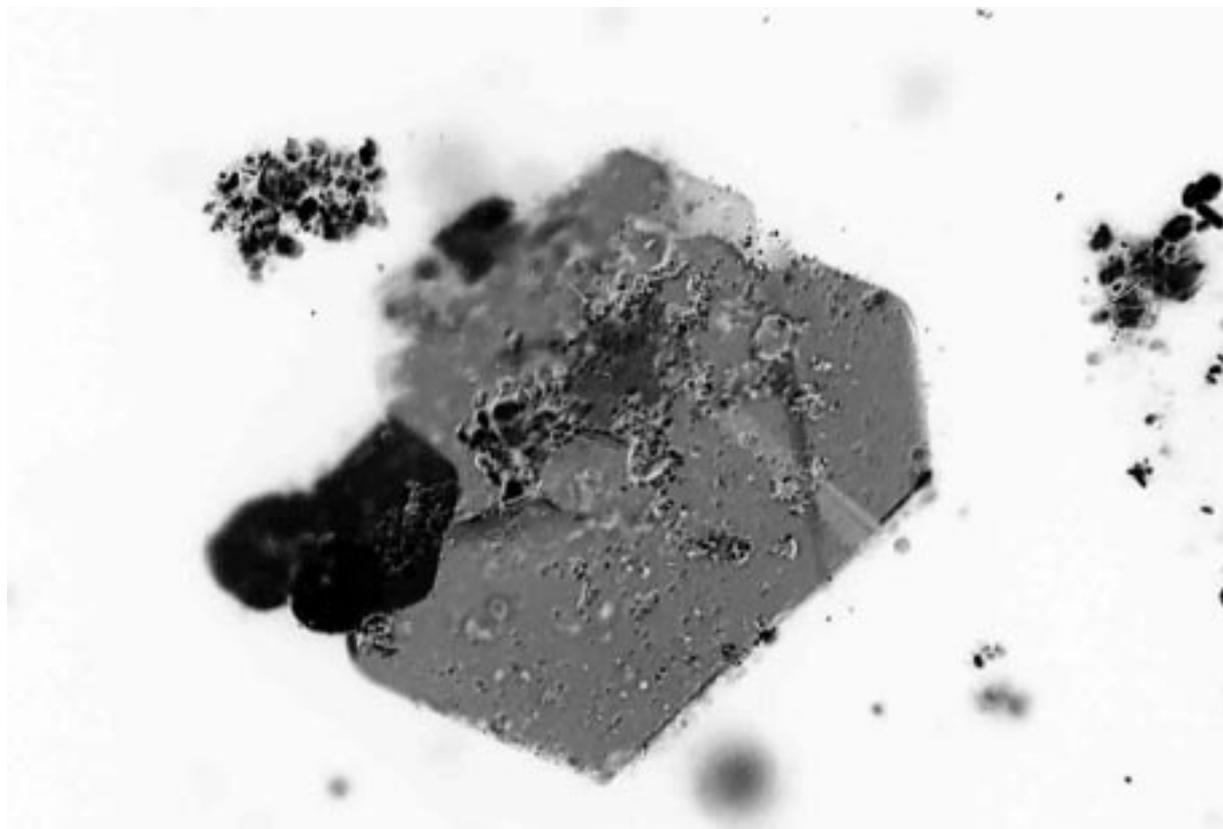


Abb.95: Polarisationsmikroskopische Aufnahme  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  Hydrothermalsynthese

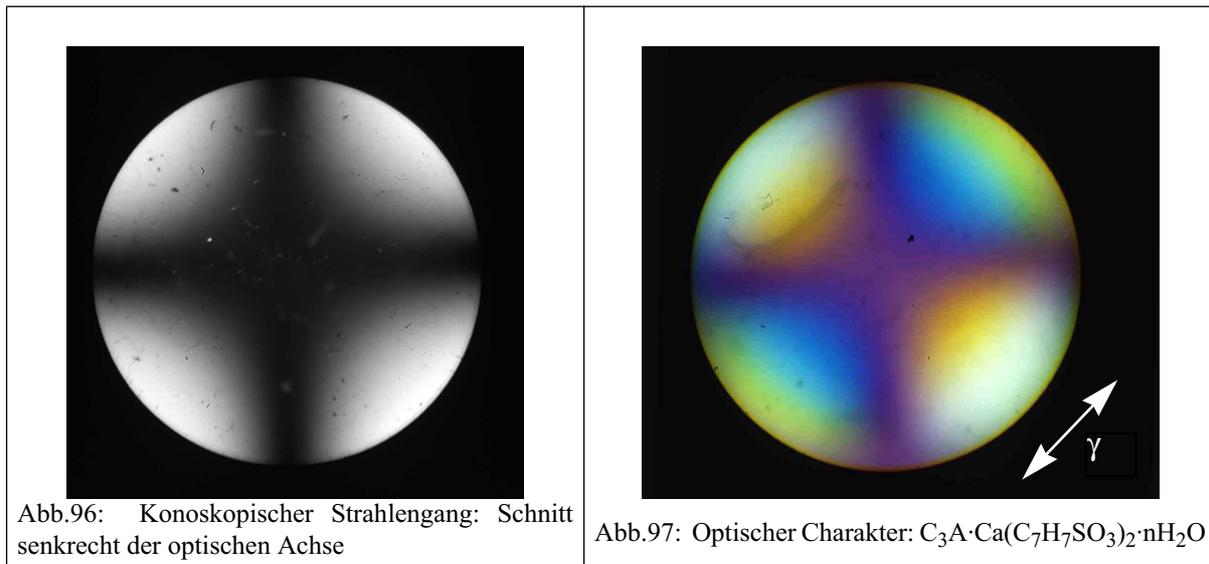


Abb.96: Konoskopischer Strahlengang: Schnitt senkrecht der optischen Achse

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 Wärmerfreisetzung der Pyrolyse des organischen Bestandteils überlappt. DSC - Messungen (Abb.99) bestätigen die endothermen Dehydratationsprozesse der thermogravimetrischen Untersuchungen.

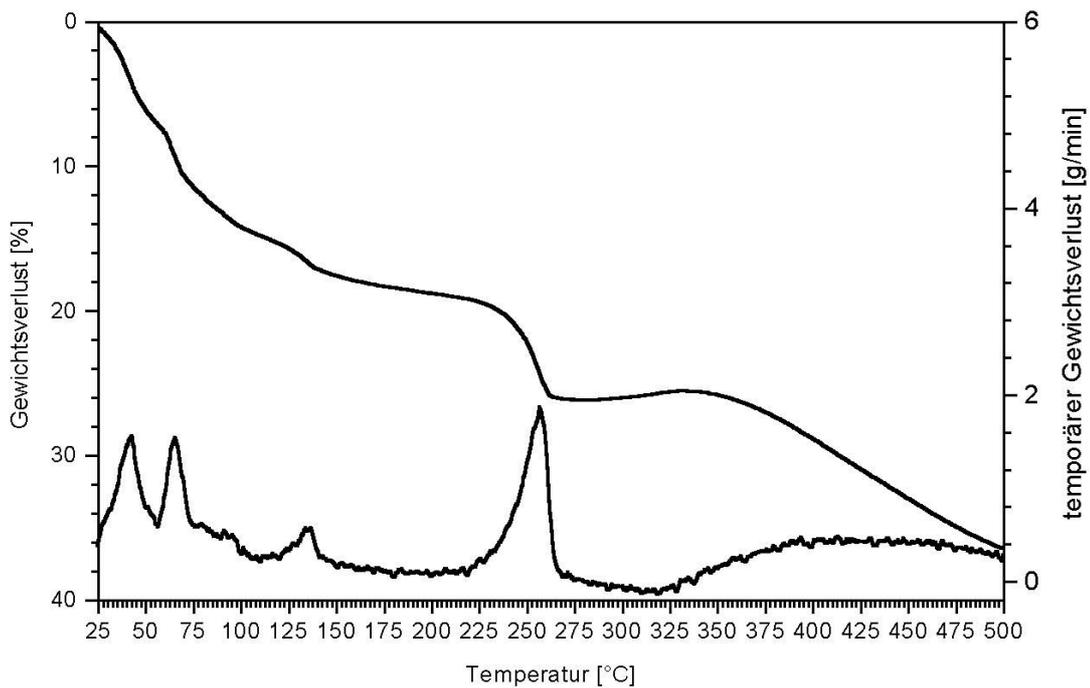
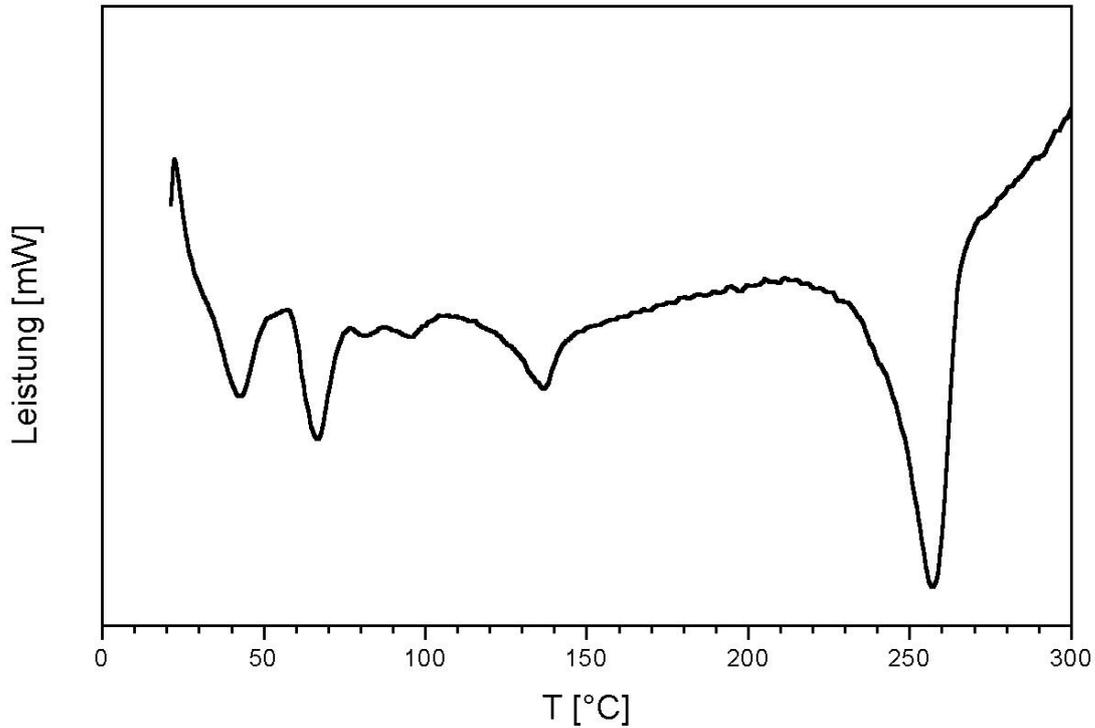
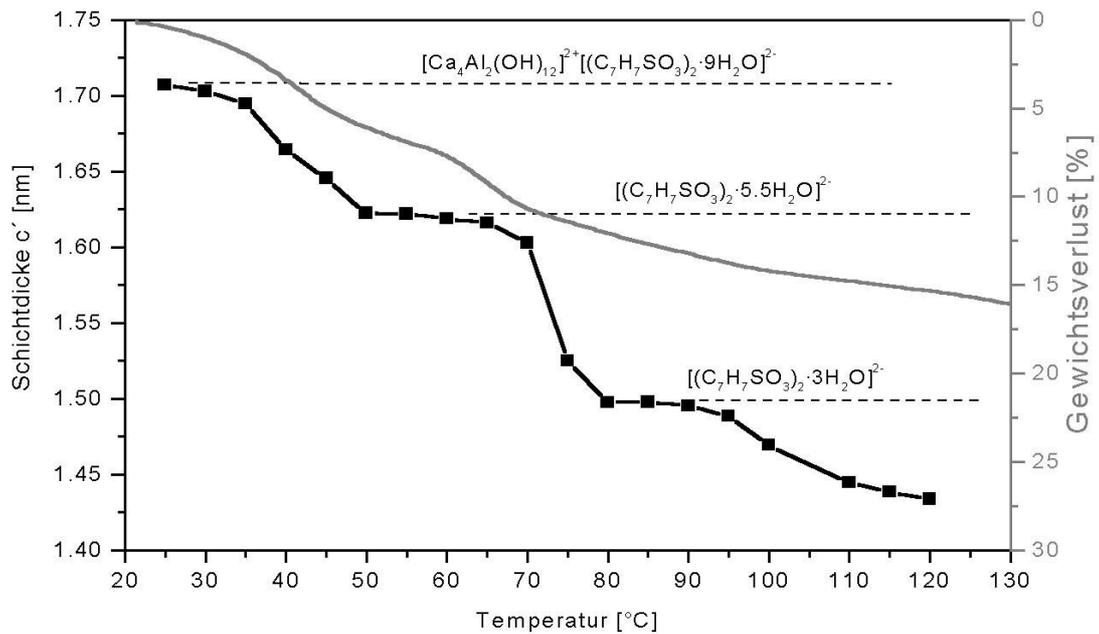


Abb.98: TG/DTG von  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$

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

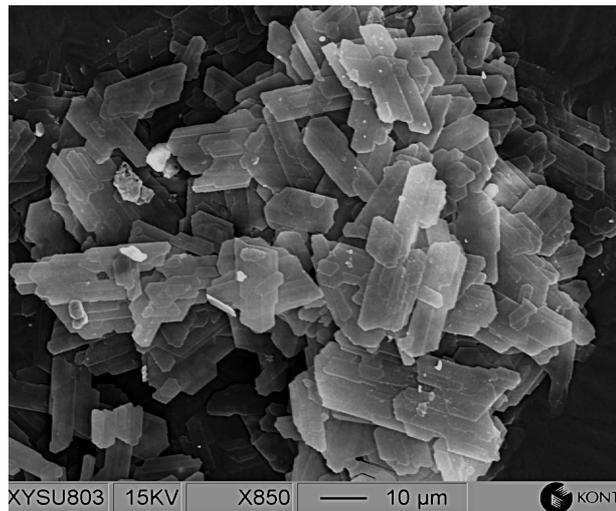


Abb.101: REM-Bild von  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  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).

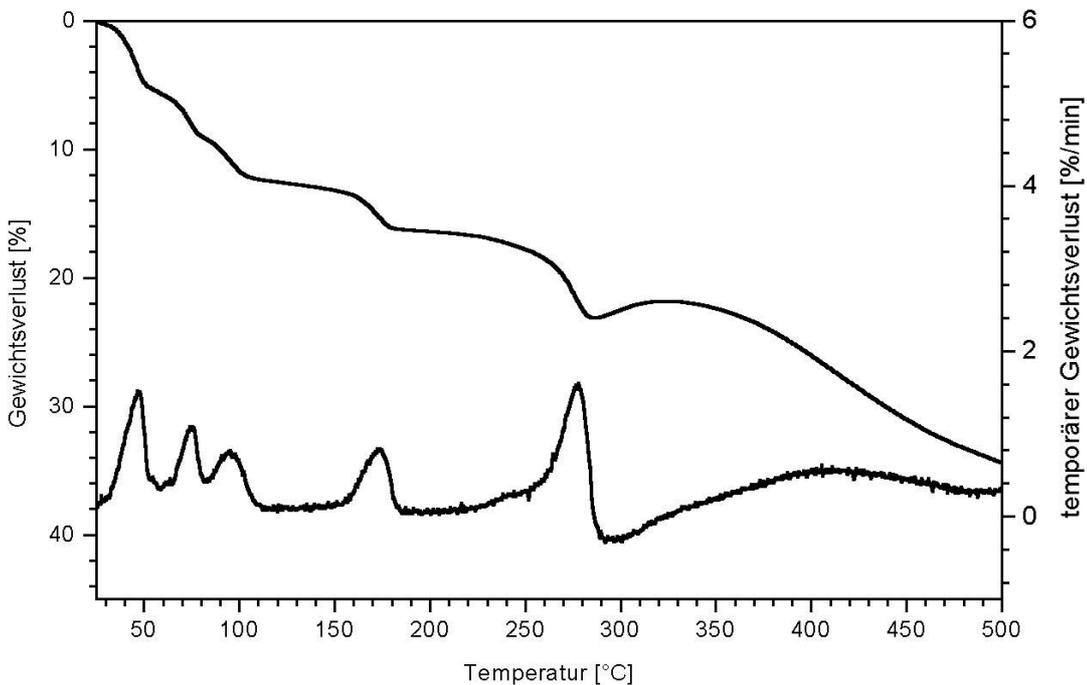
Substanz	r.F. [%]	Zwischenschichtwasser [mol]
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	94	8
$C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 14H_2O$	75	8

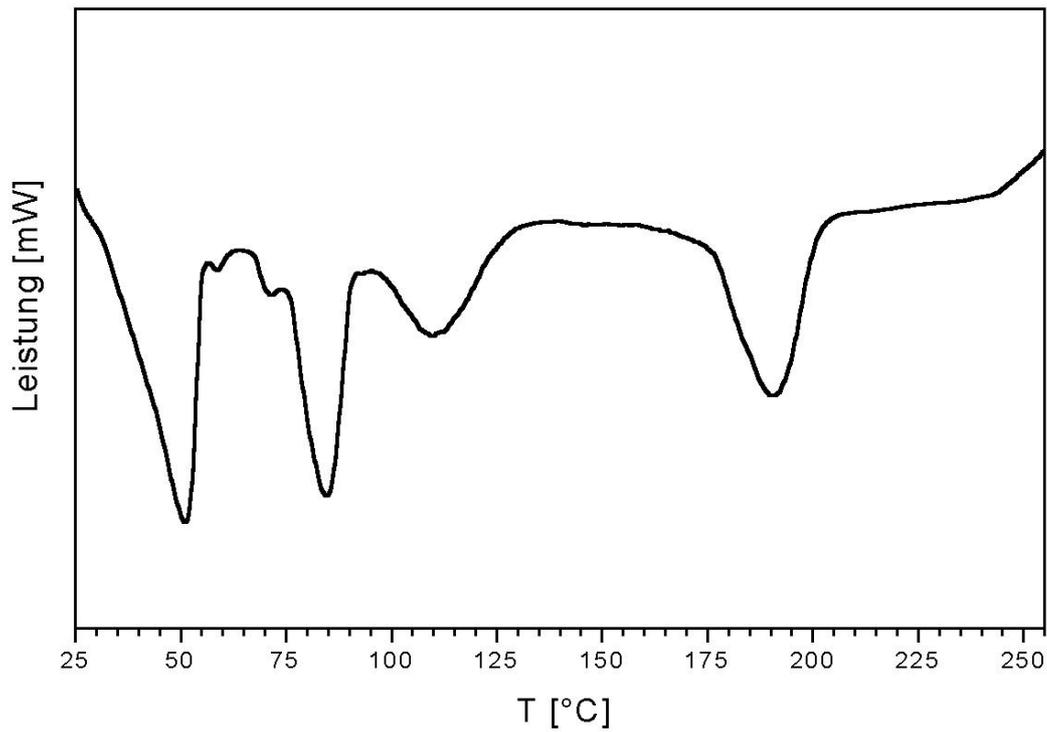
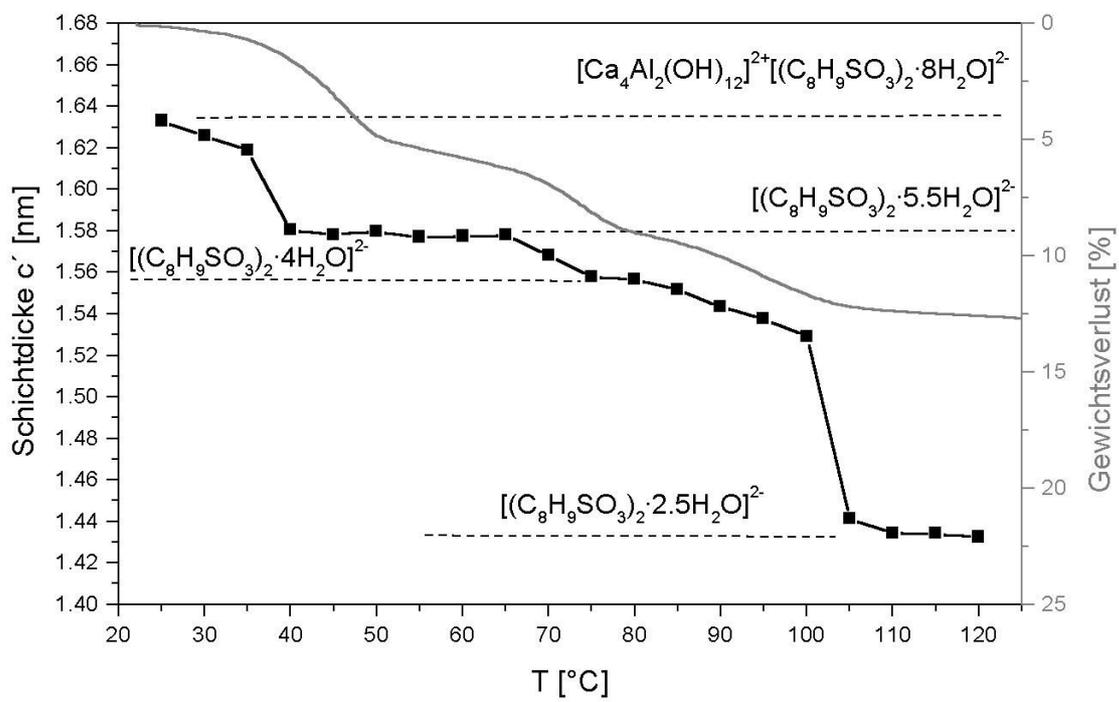
Tab. 42: Wasserkonzentration der Zwischenschicht als Funktion der relativen Luftfeuchte

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.

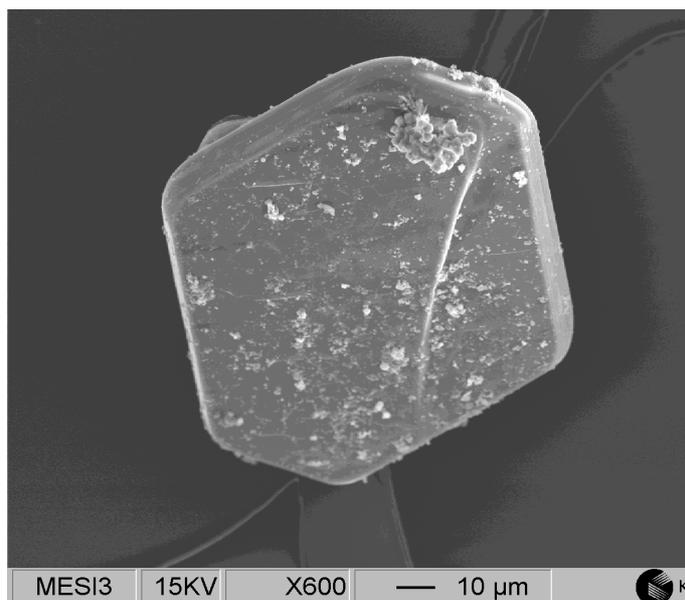


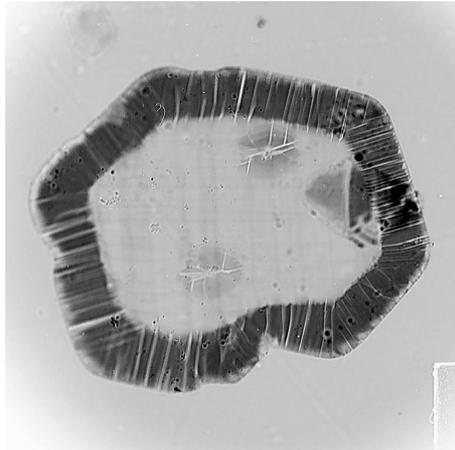
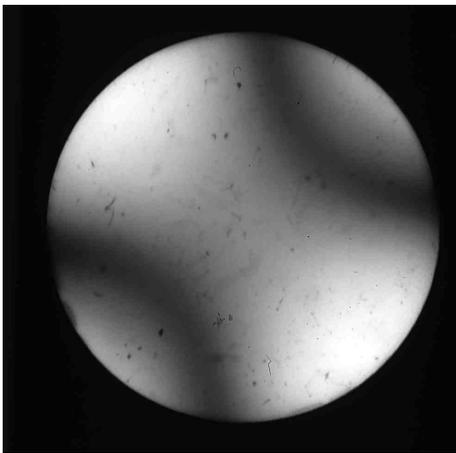
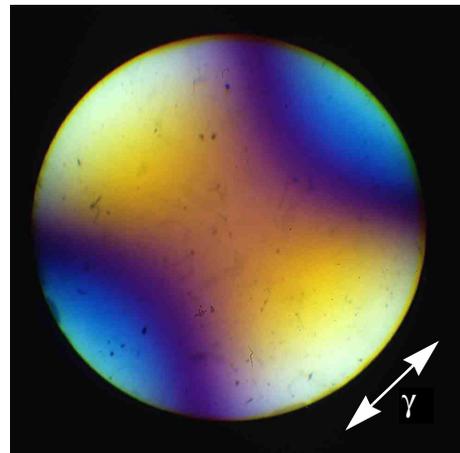
Abb.105: REM-Bild von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ; Hydrothermale Einkristallsynthese: 3 Monate

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.

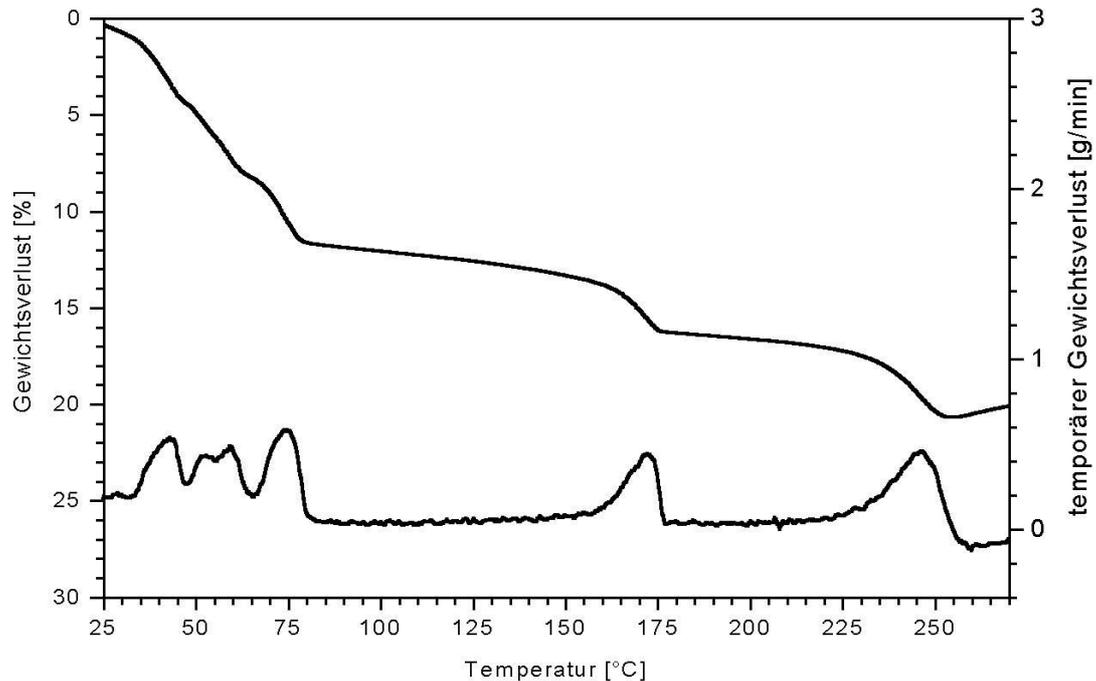
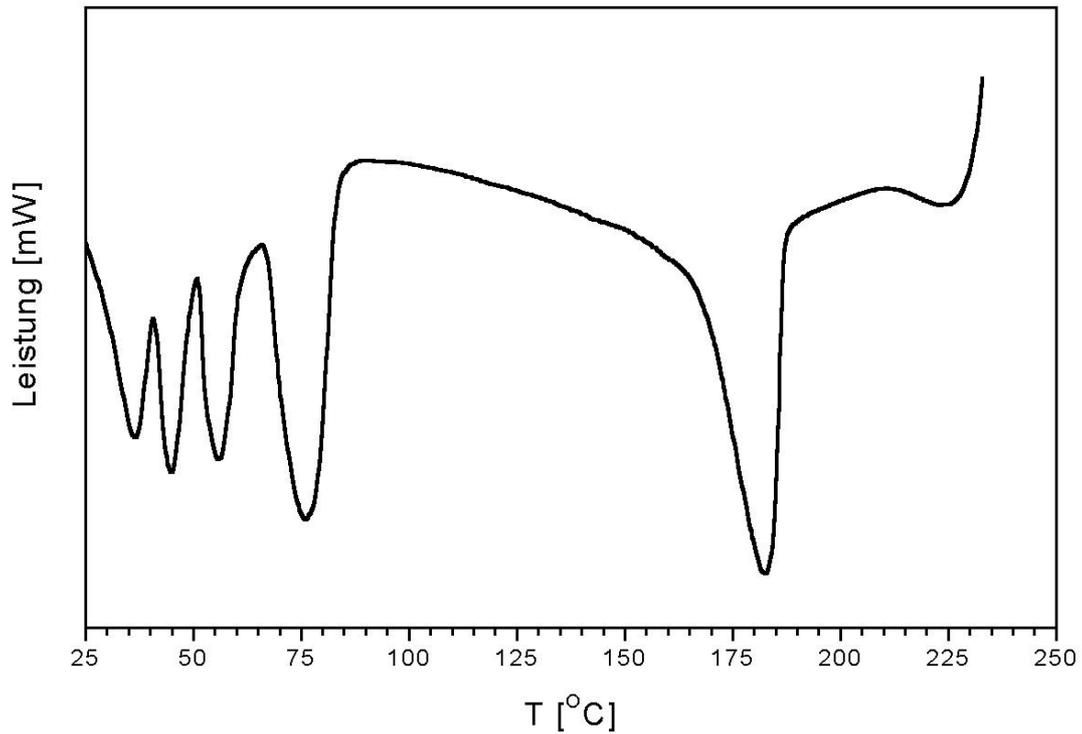
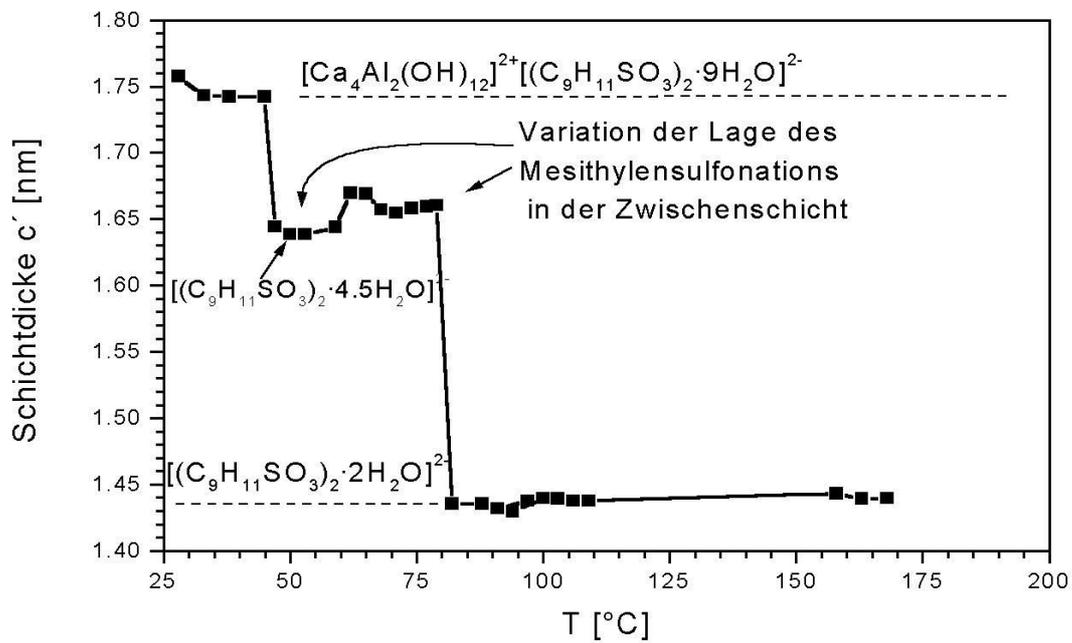


Abb.109: TG/DTG von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  Pastenreaktion

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

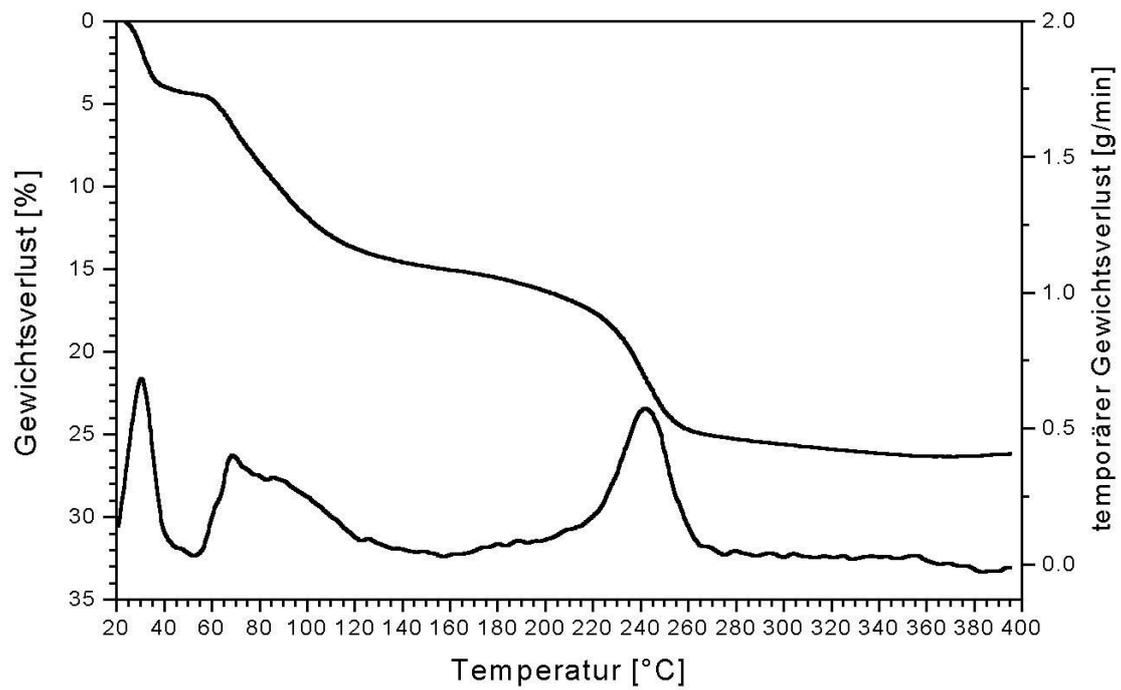
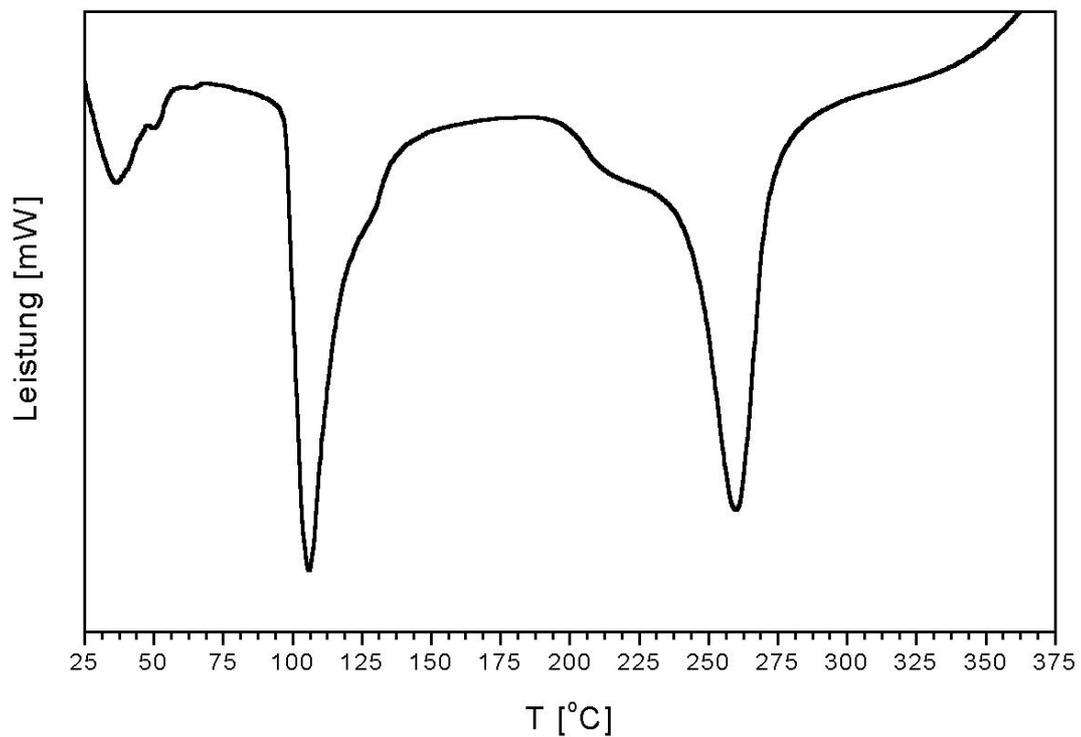
T [°C] Onset	Gewichtsverlust [%]	$[(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$	Schichtdicke $c'$ [nm]	H <sub>2</sub> O [mol]
Zwischenschichtentwässerung				
25	0	$[(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 9H_2O]^{2-}$	1.7544	15
35	4.4	$[(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 6.5H_2O]^{2-}$	.-	12.5
47/54	8.3	$[(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 4.5H_2O]^{2-}$	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-

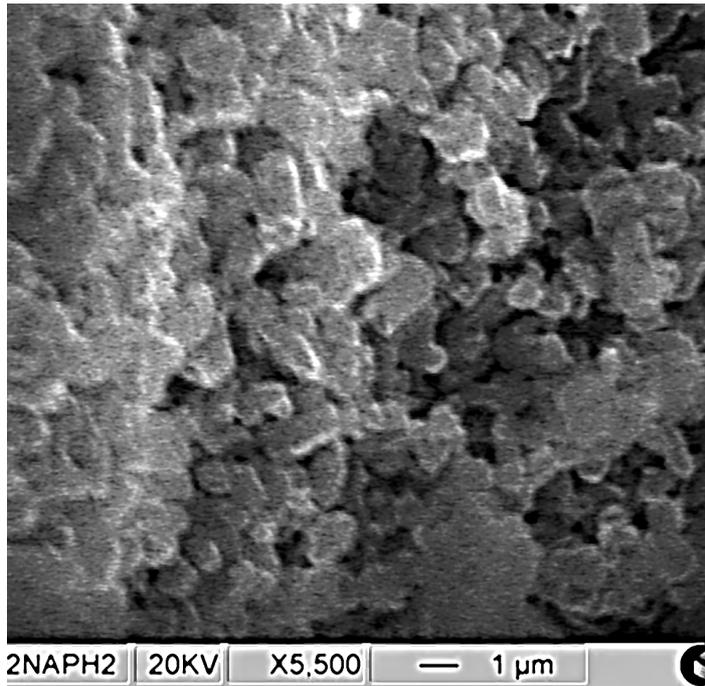
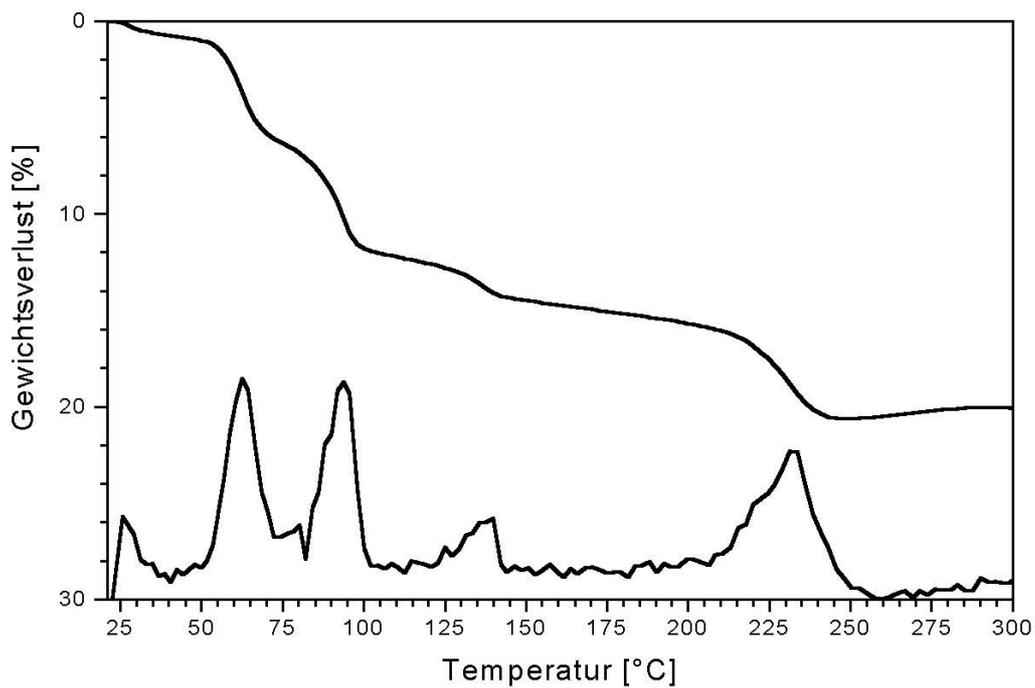
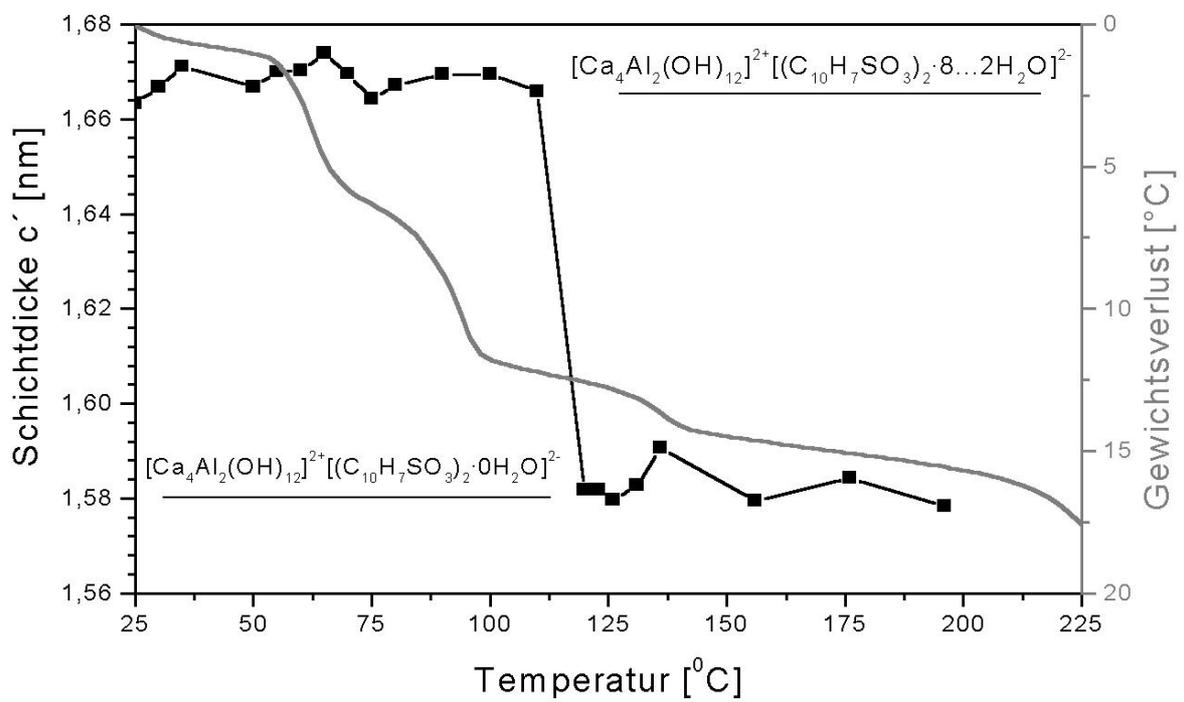
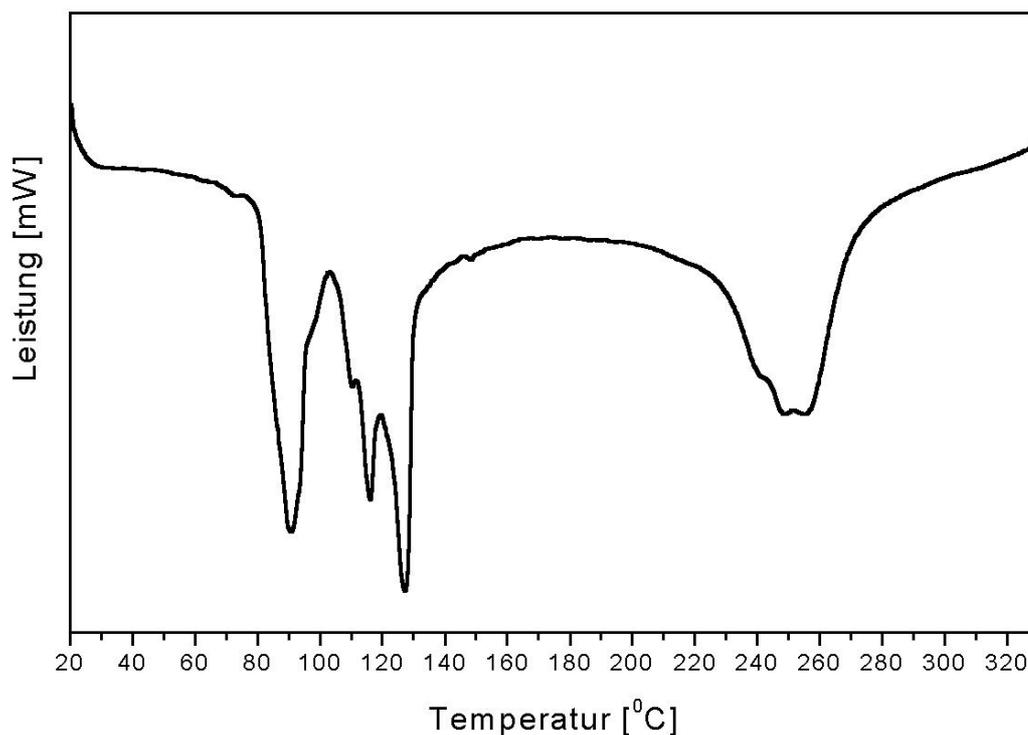


Abb.114: REM-Bild von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

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 Wasserefreisetzung, 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.

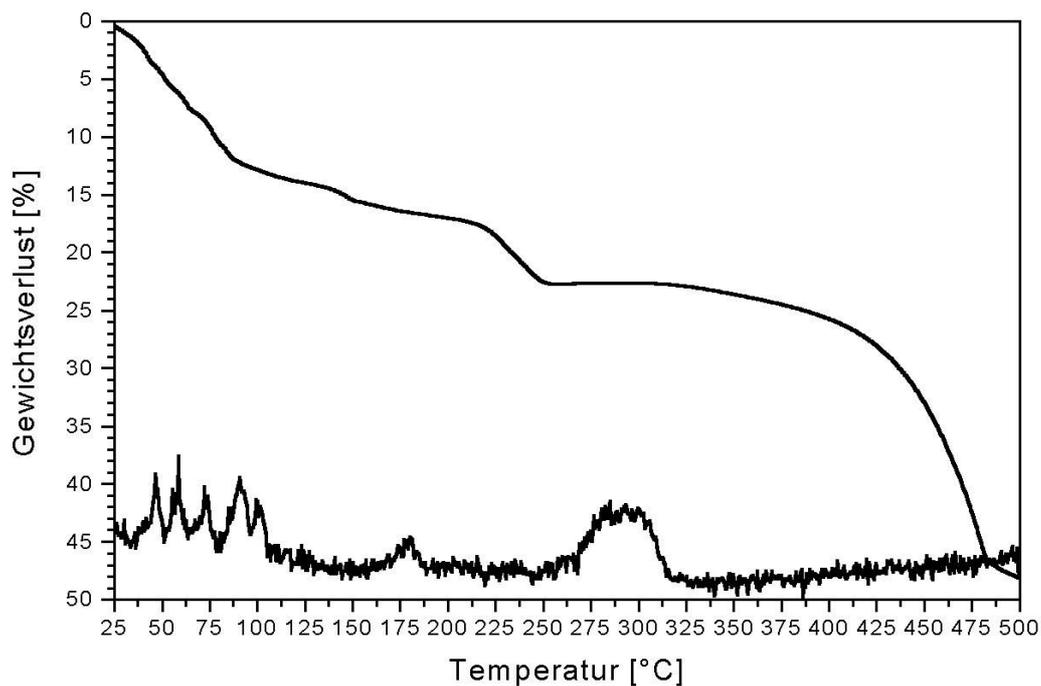
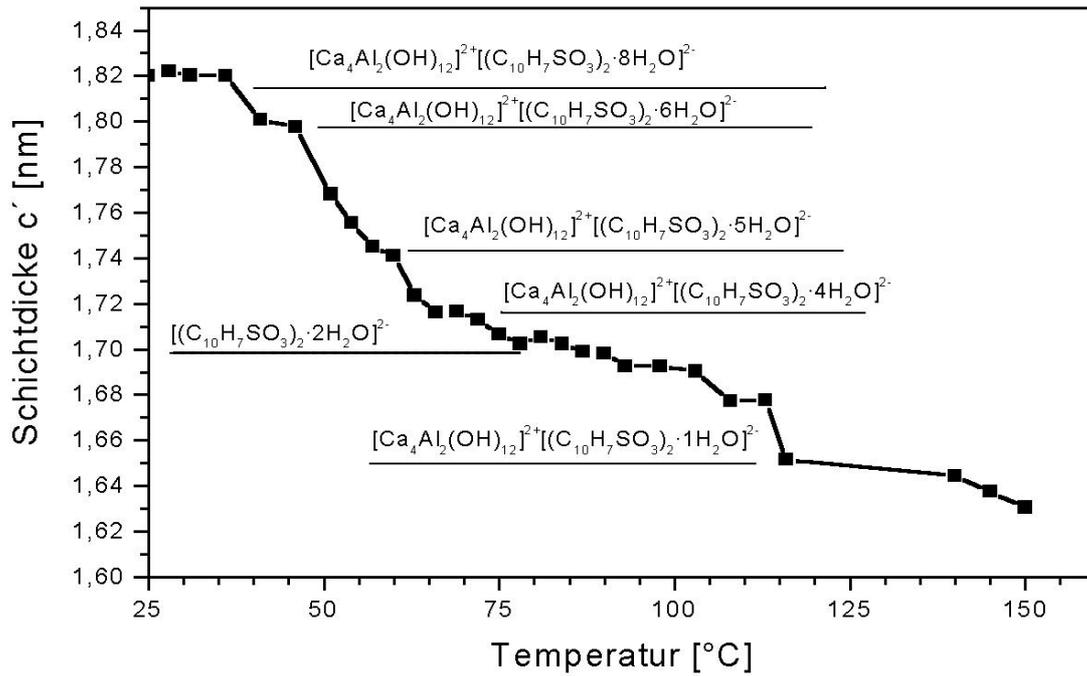


Abb.118: TG/DTG von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

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  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

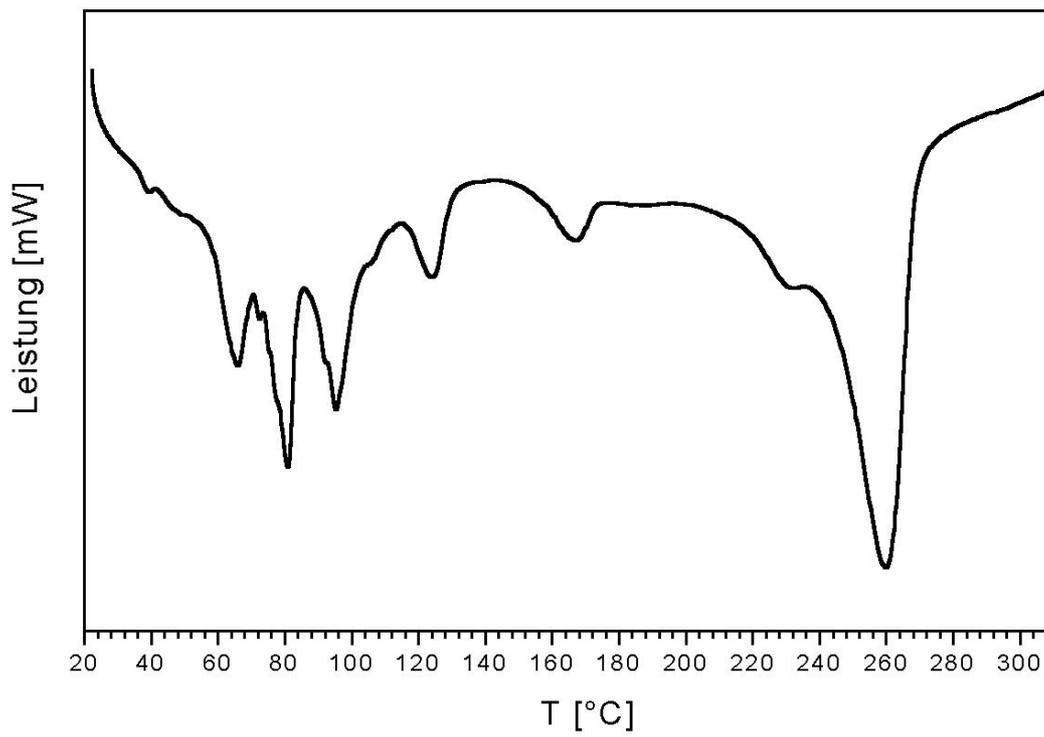


Abb.120: DSC-Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7-2-SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

#### 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°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°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°C und 35% r.F. 4 mol zusätzlich in der Zwischenschicht der AFm-Phasen der Bodenkörper 100 mol-% unter den gleichen Bedingungen gespeichert werden.

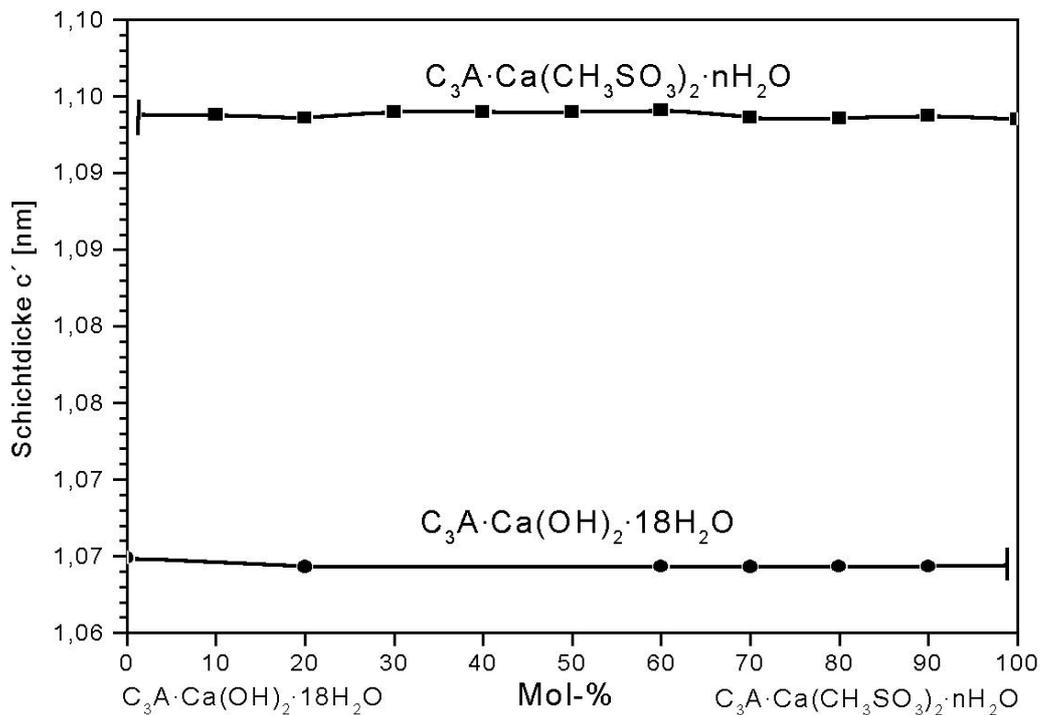


Abb.121: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.

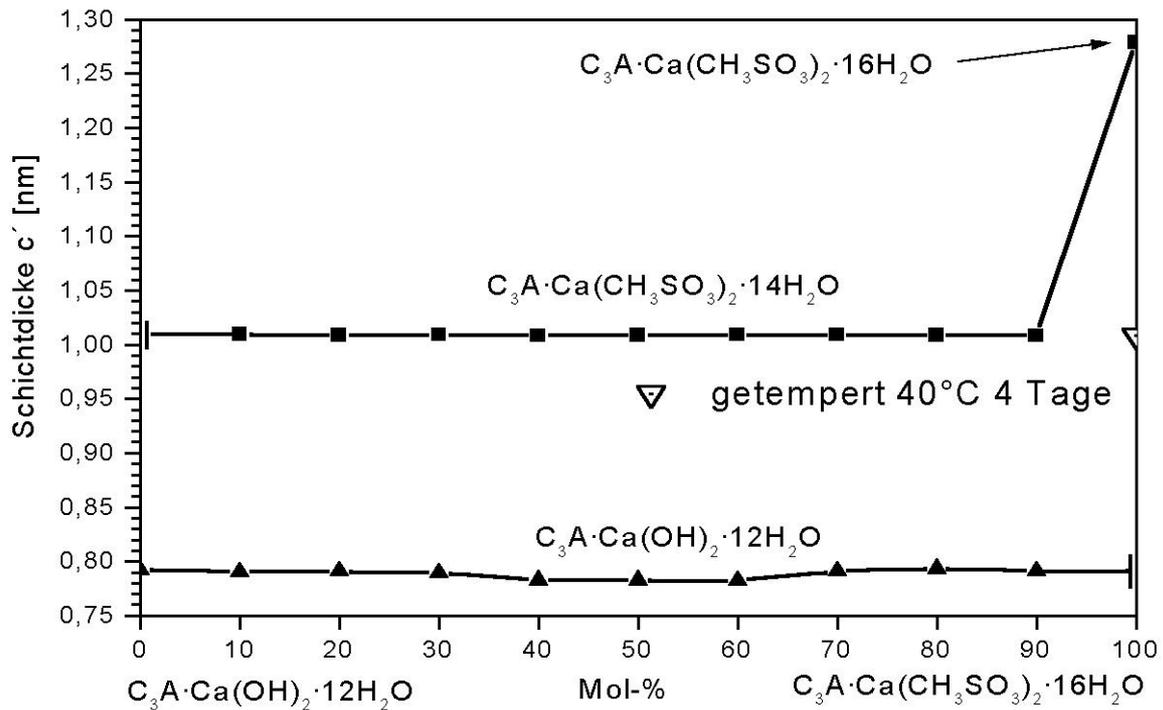


Abb.122: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot 16H_2O$  35% r.F.

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.

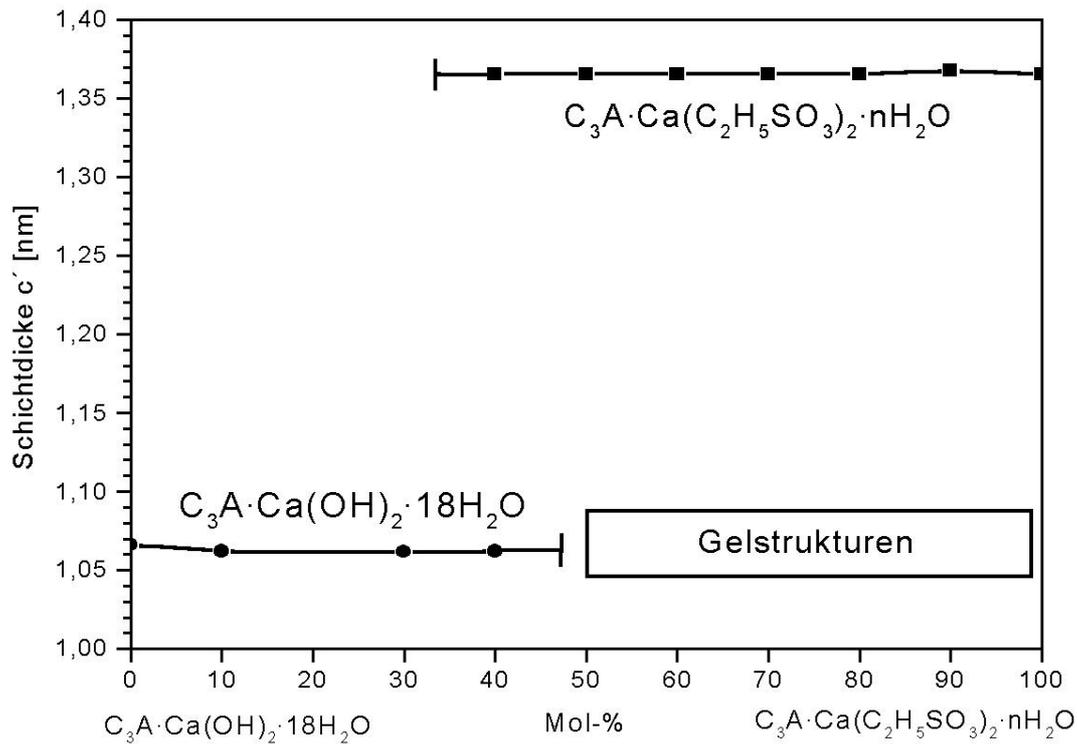


Abb.123: Schichtdicken  $c'$  lamellarer Salze im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.

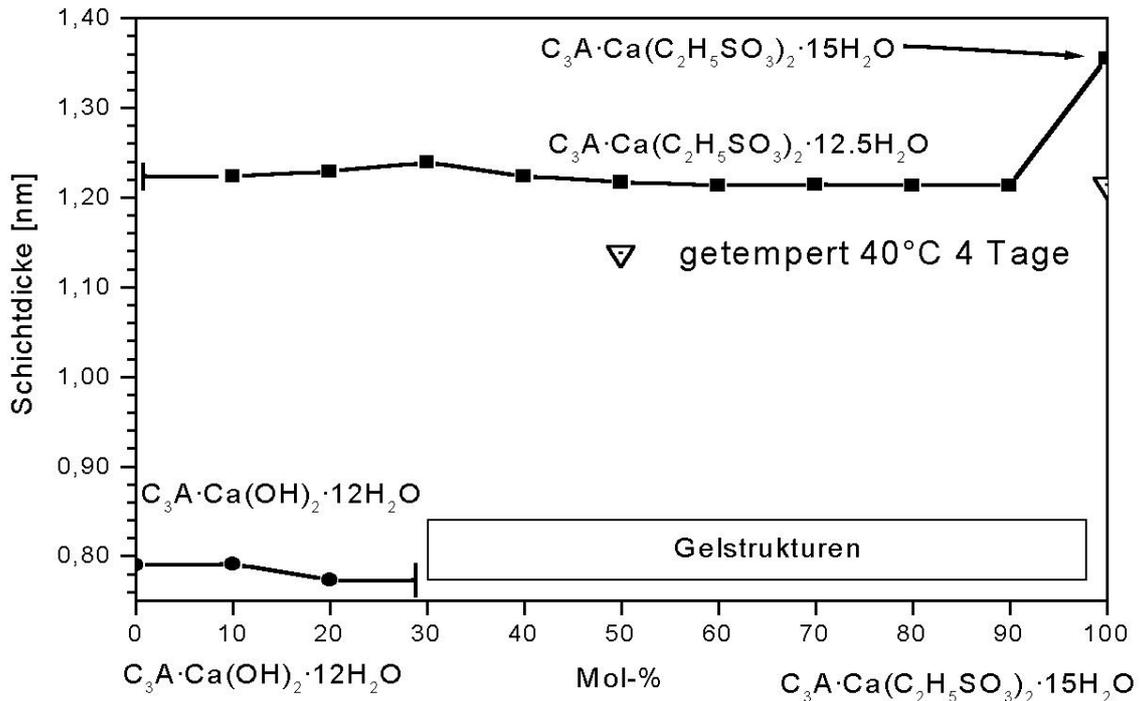
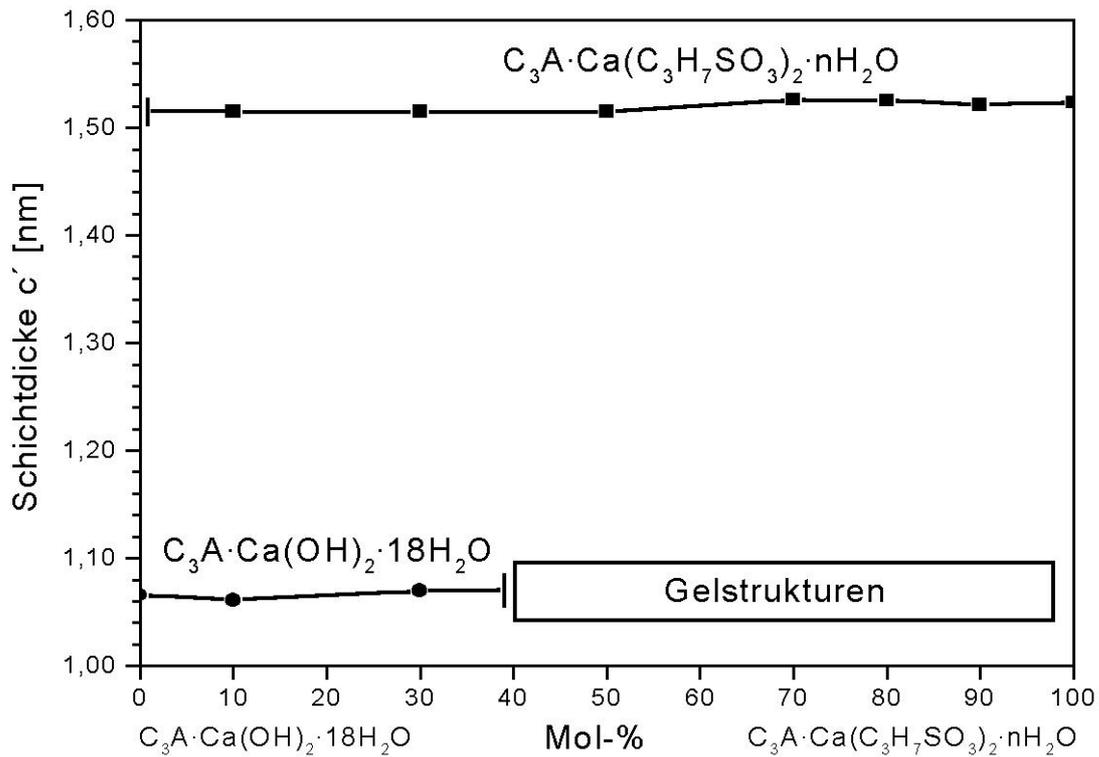
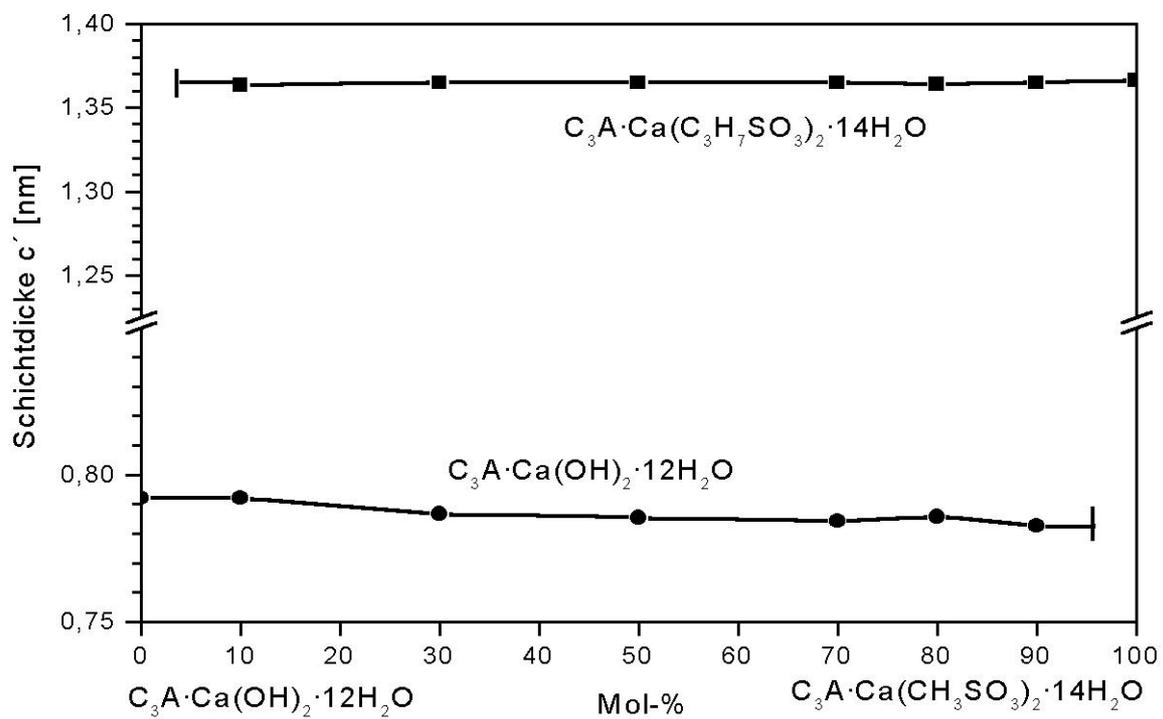


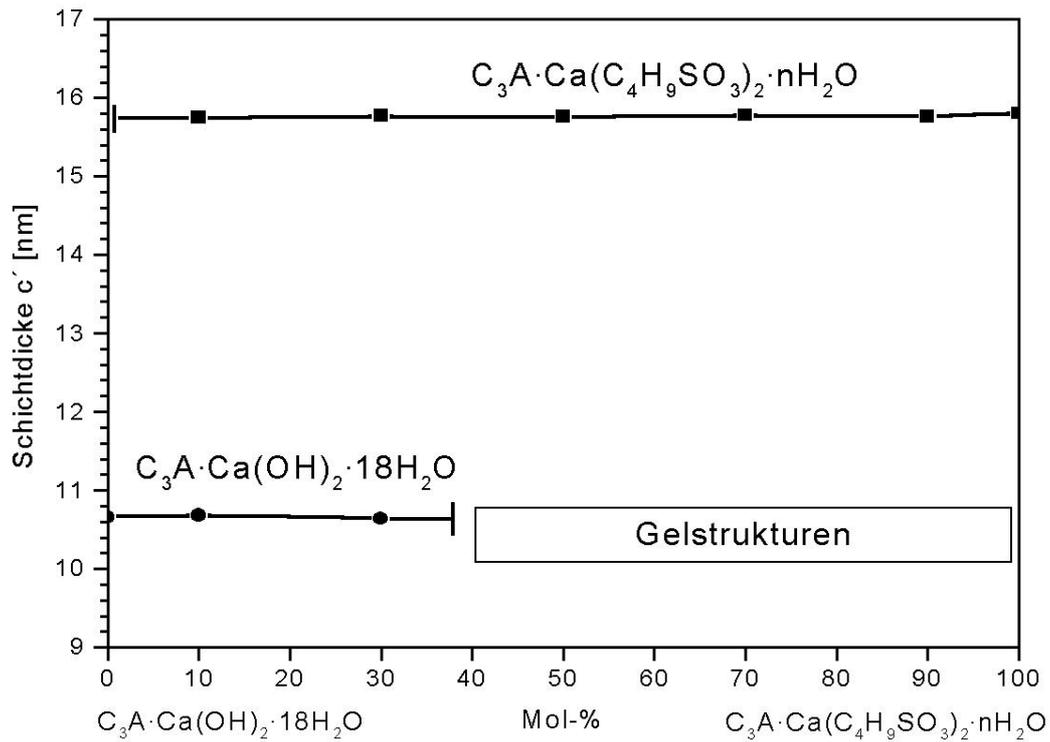
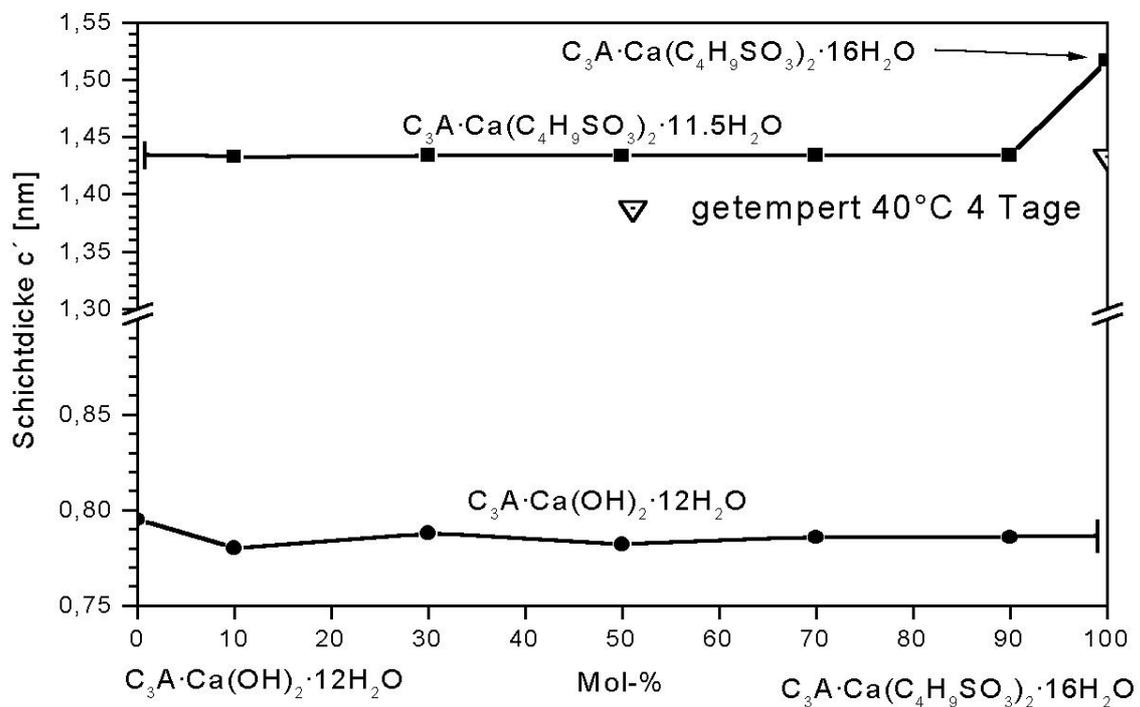
Abb.124: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  35% r.F.

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  $H_2O$ .

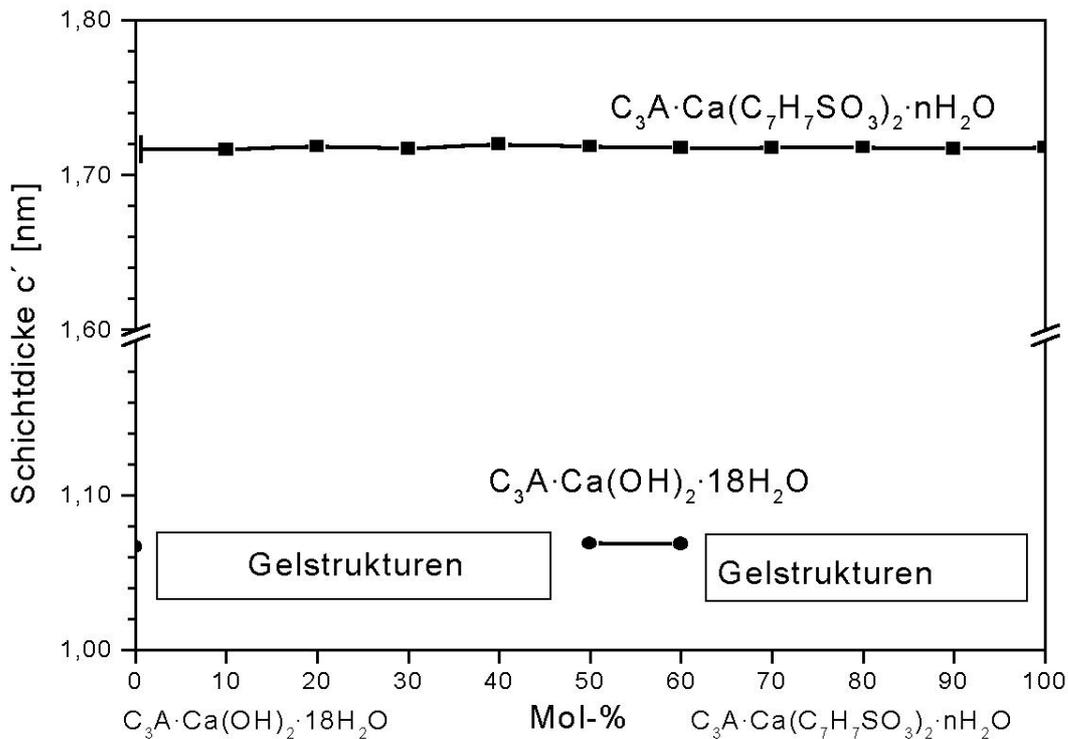


Abb.129: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.

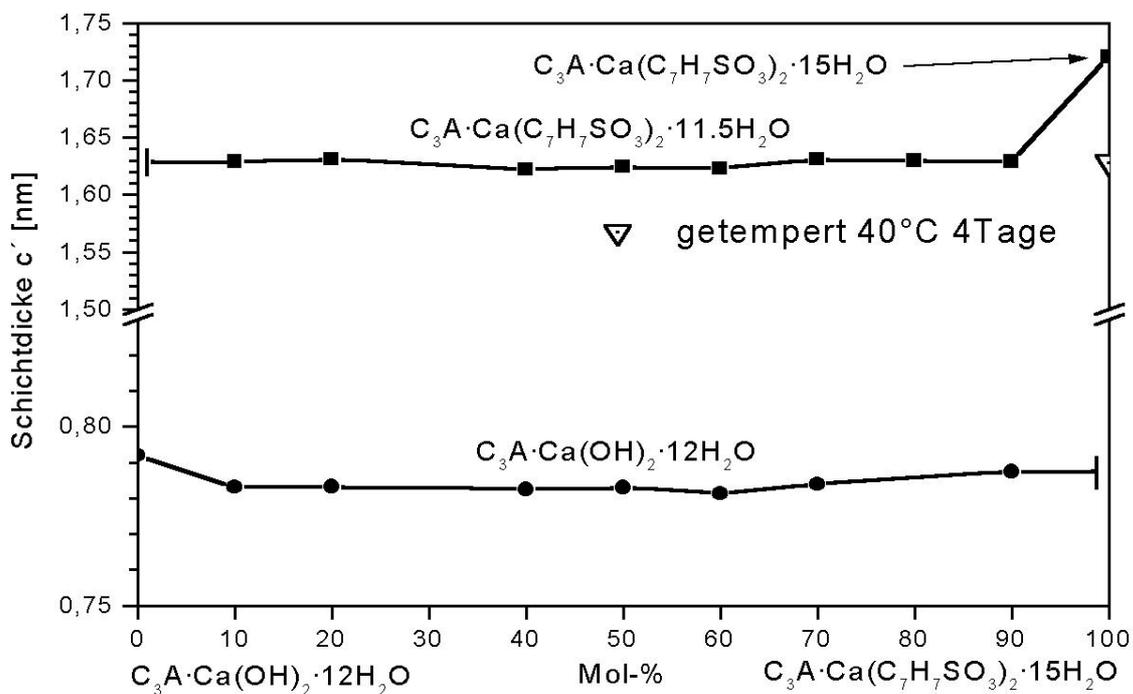
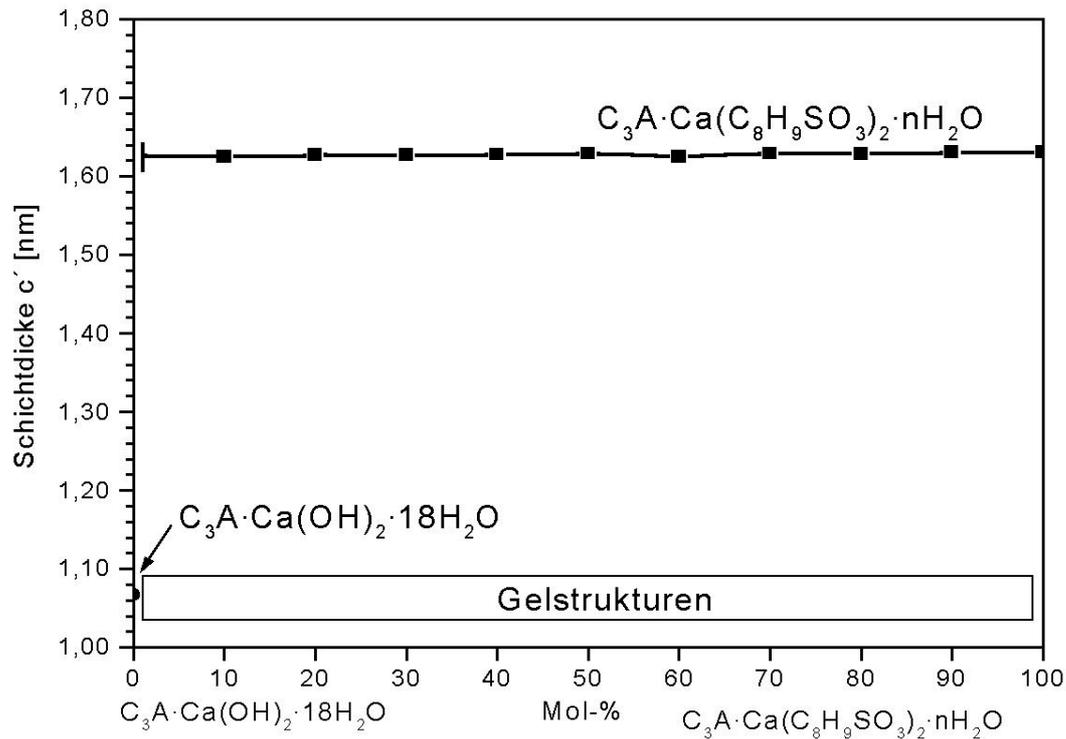
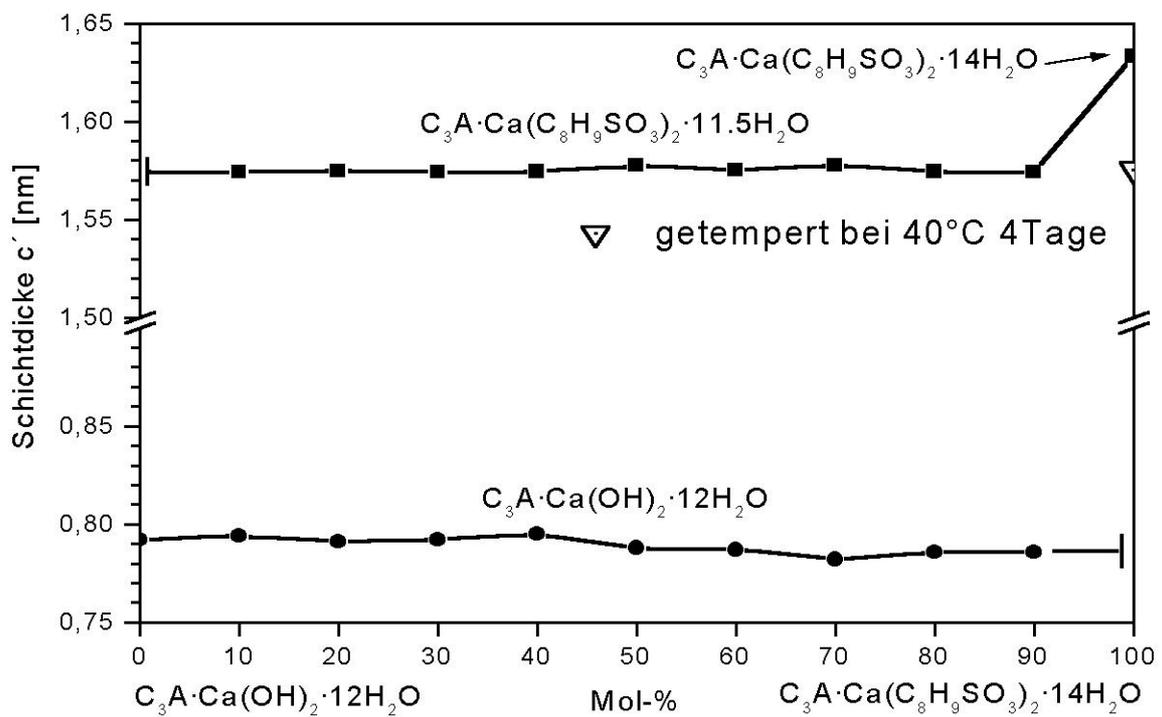
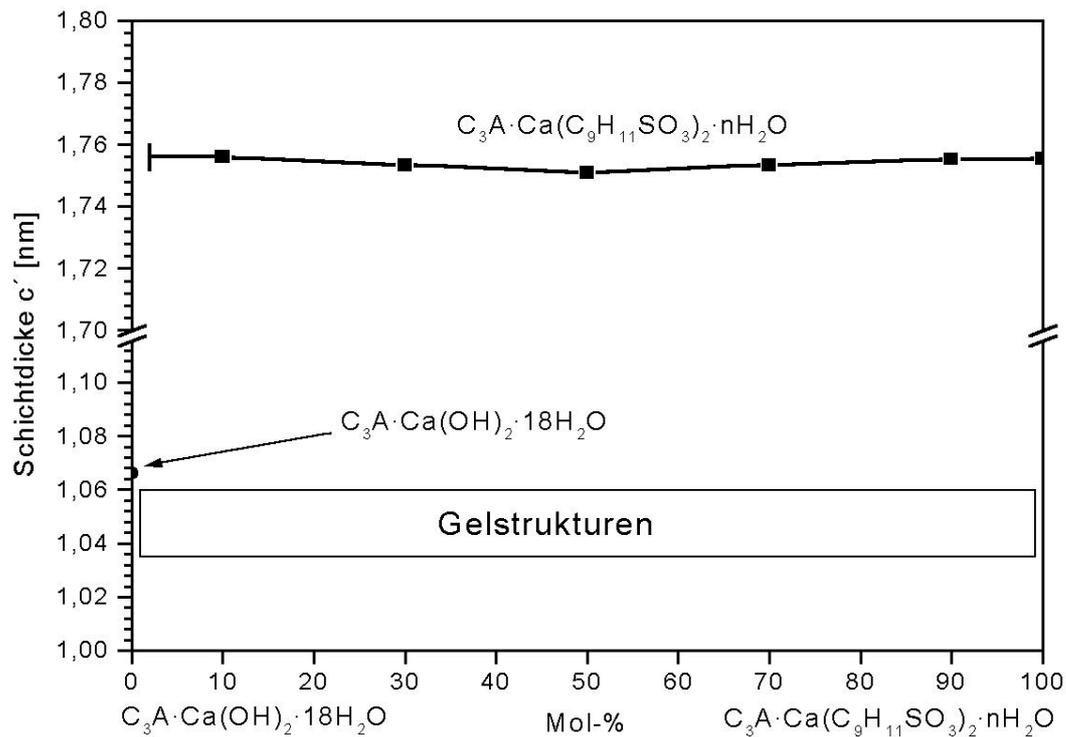
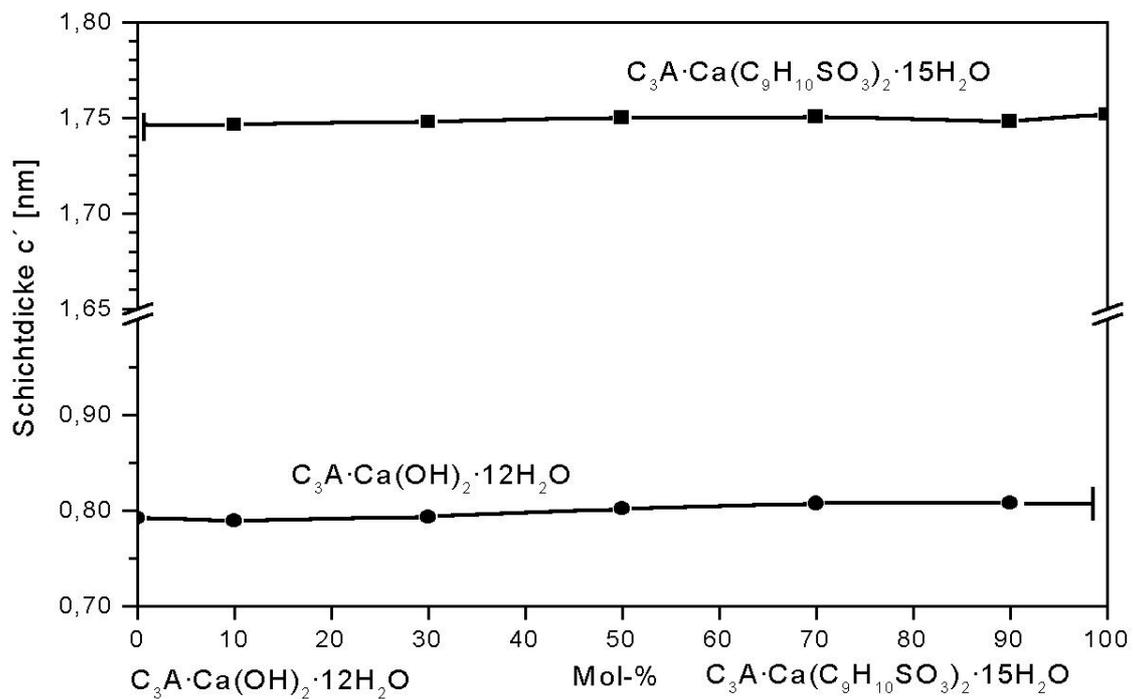


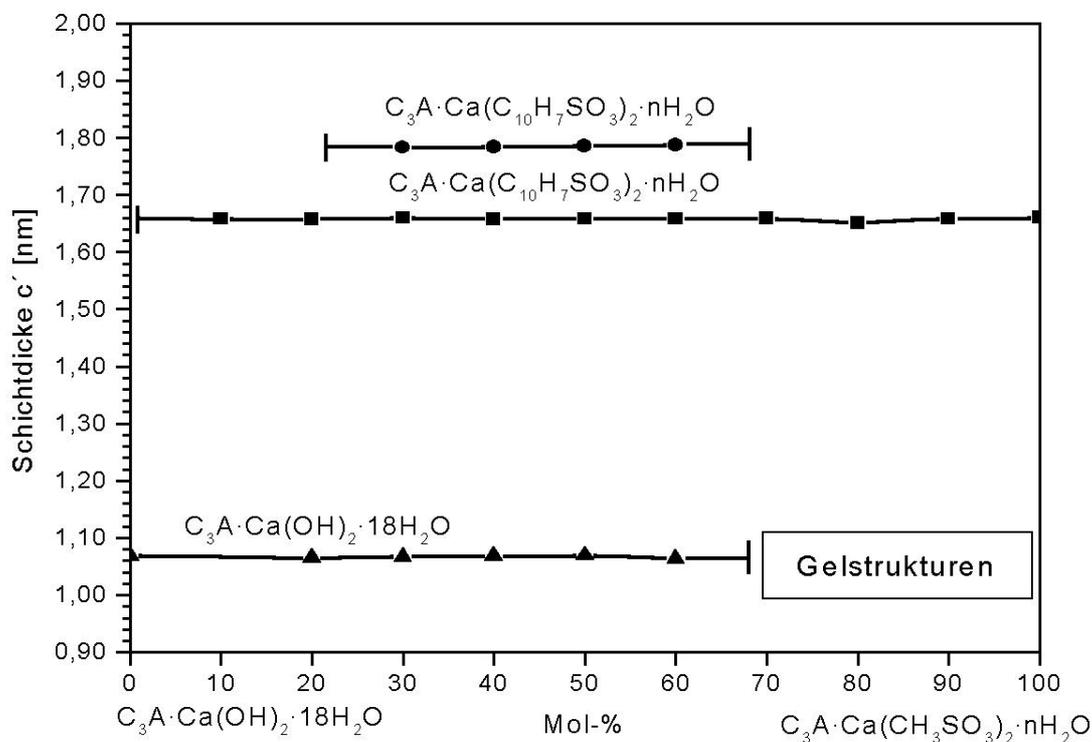
Abb.130: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  35% r.F.

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.

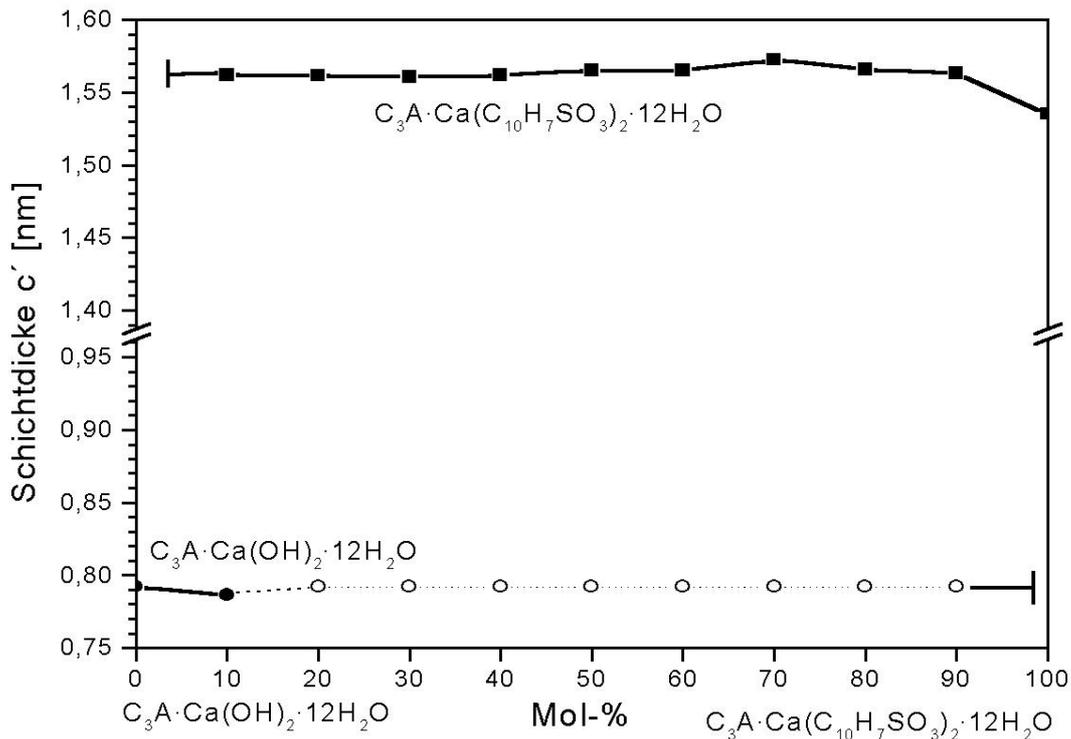


Abb.136: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  35% r.F.

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).

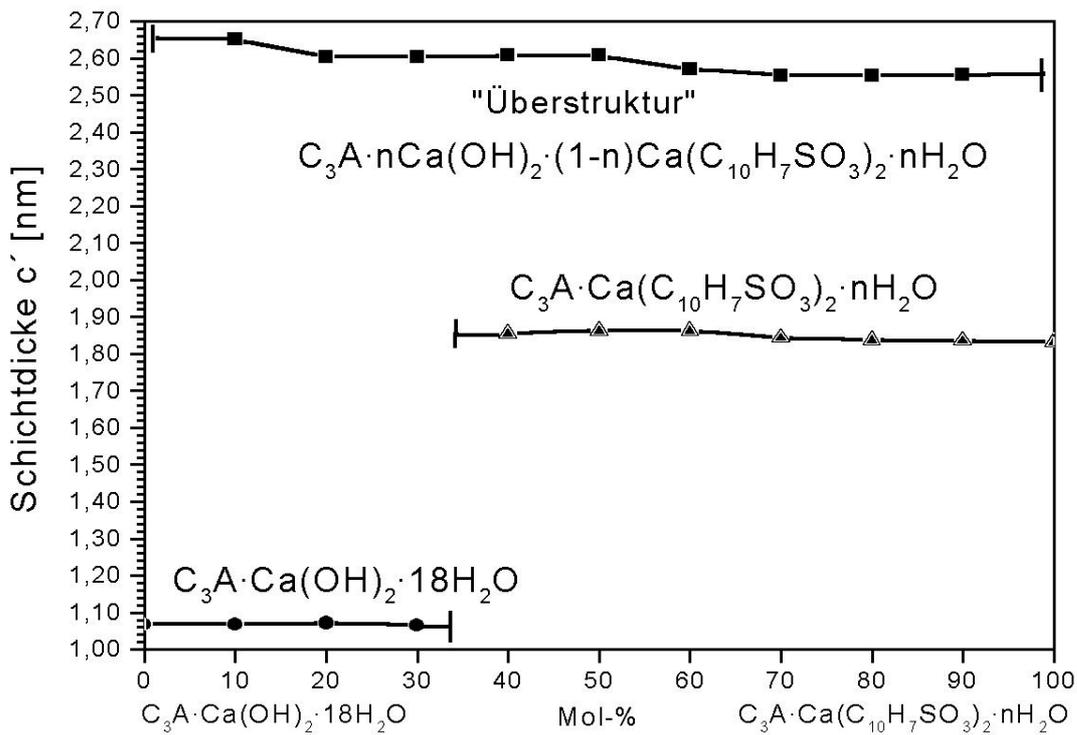


Abb.137: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  100% r.F.

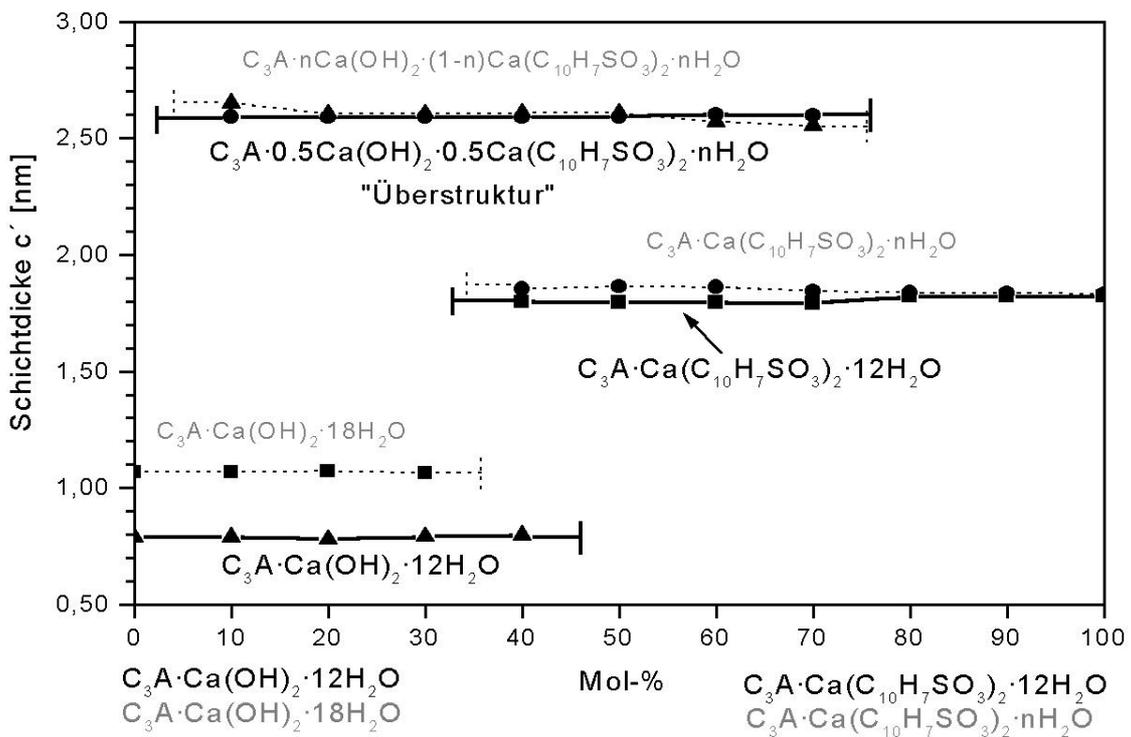


Abb.138: Schichtdicken  $c'$  im System  $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  35% r.F. und 100 % r.F. im Vergleich

## 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.

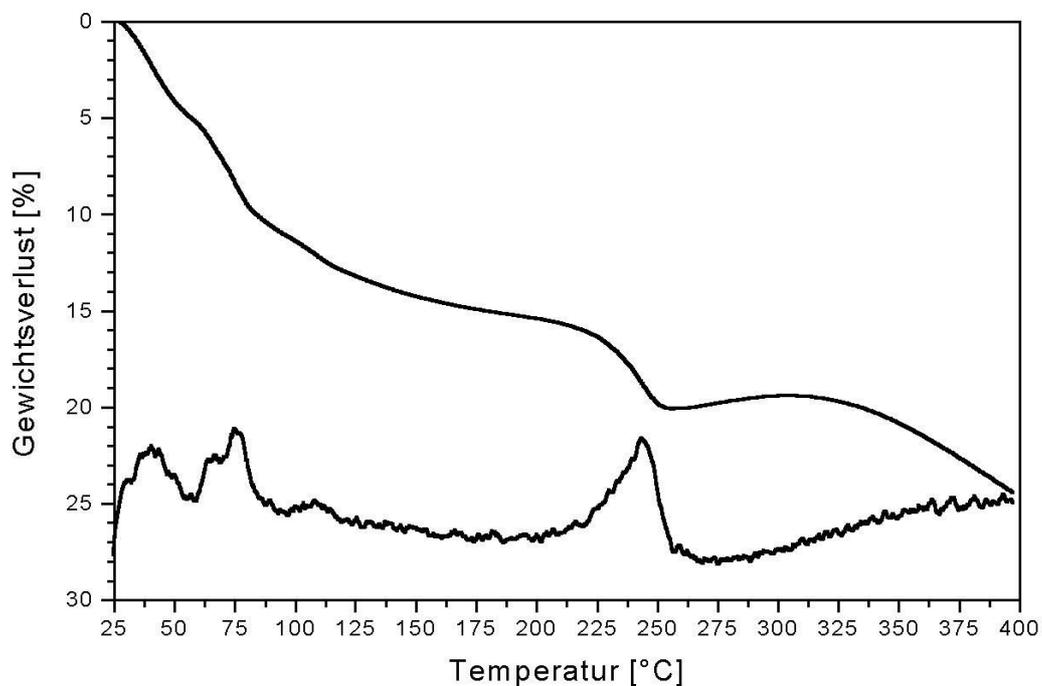


Abb.139: TG/DTG von  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} [C_6H_5SO_3 \cdot C_7H_7SO_3 \cdot 10H_2O]^{2-}$  (Schutzgas N<sub>2</sub>)

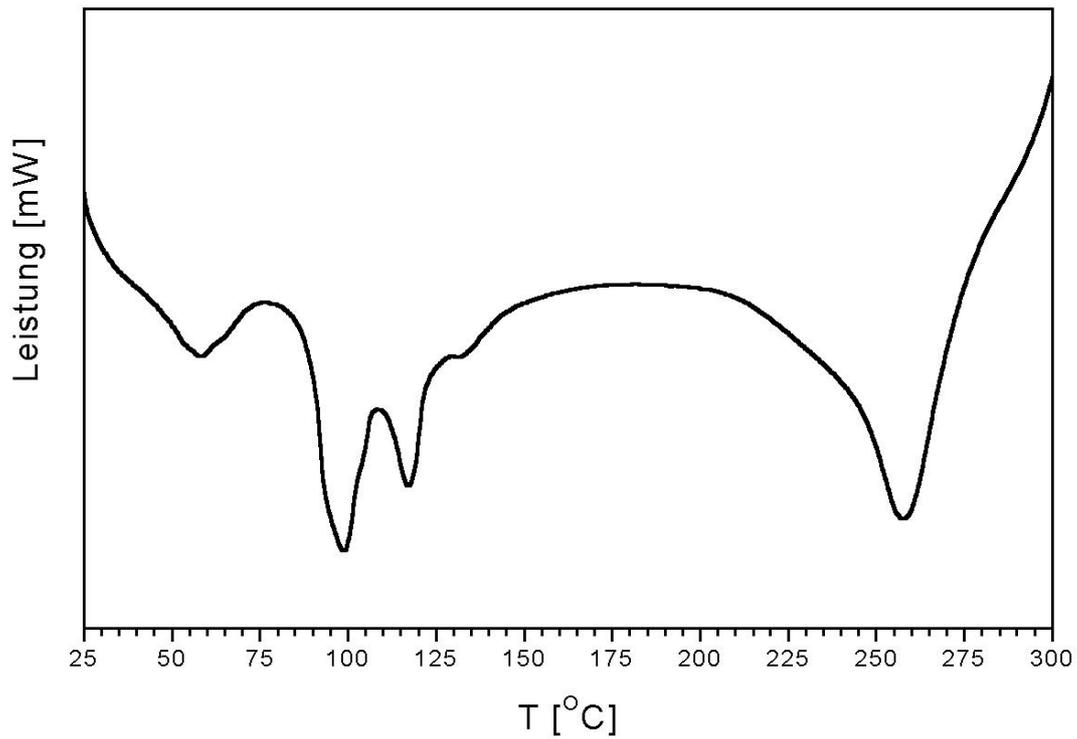


Abb.140: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

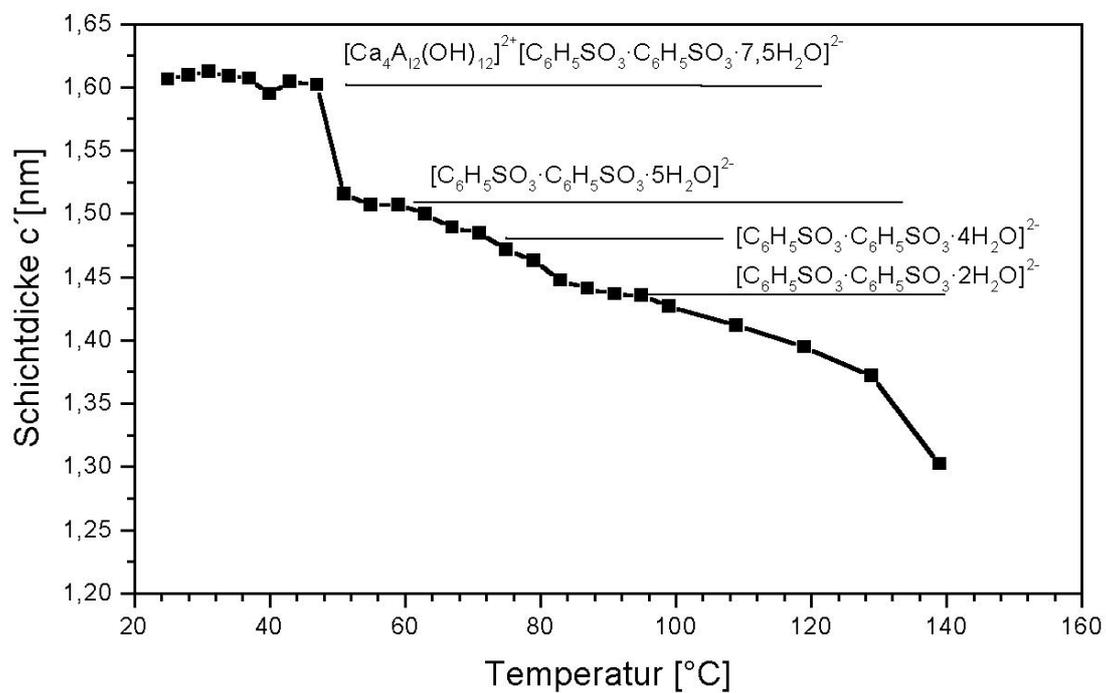


Abb.141: Schichtdickenänderung  $c'$  von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  als Funktion von T

#### 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.

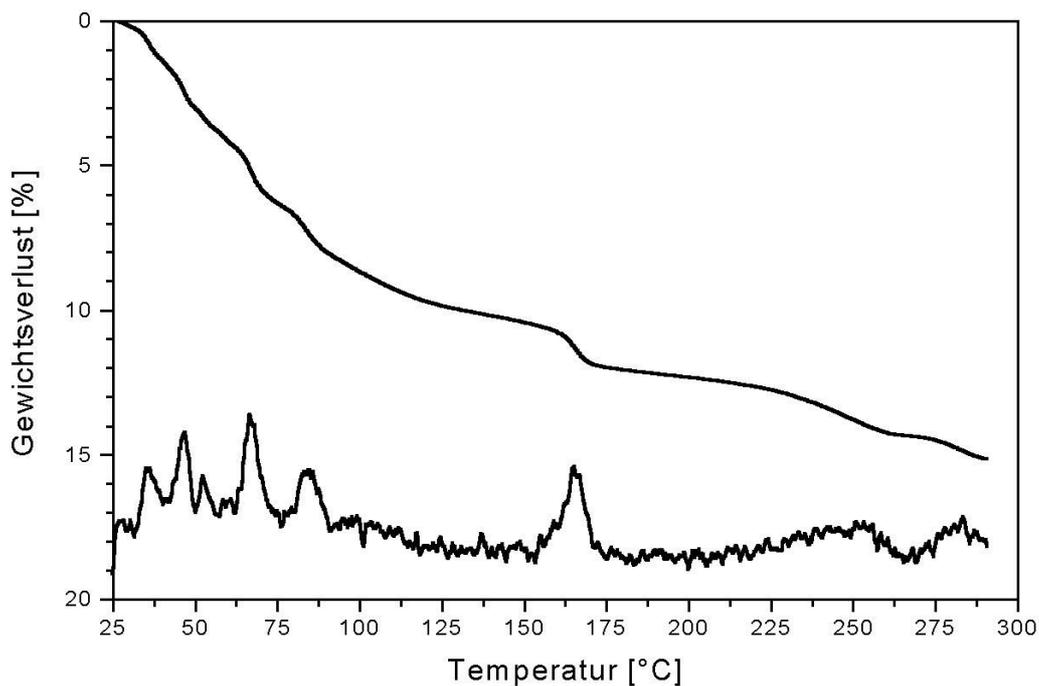
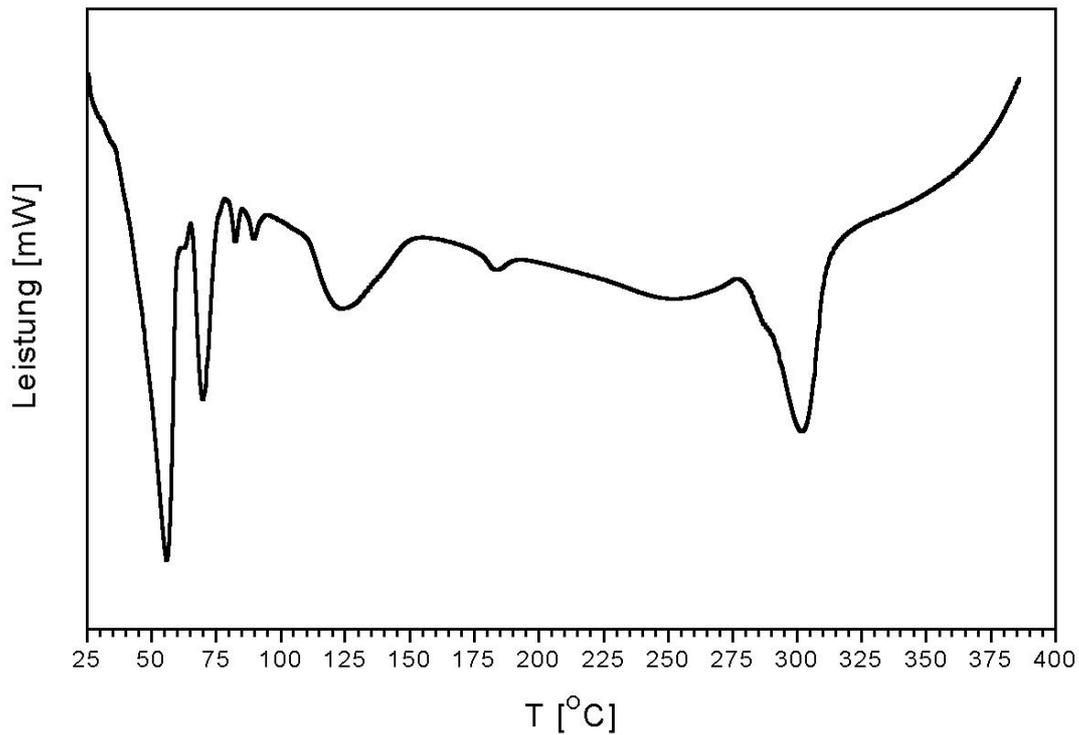


Abb.142: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  (Schutzgas  $\text{N}_2$ )

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]
Onset			
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

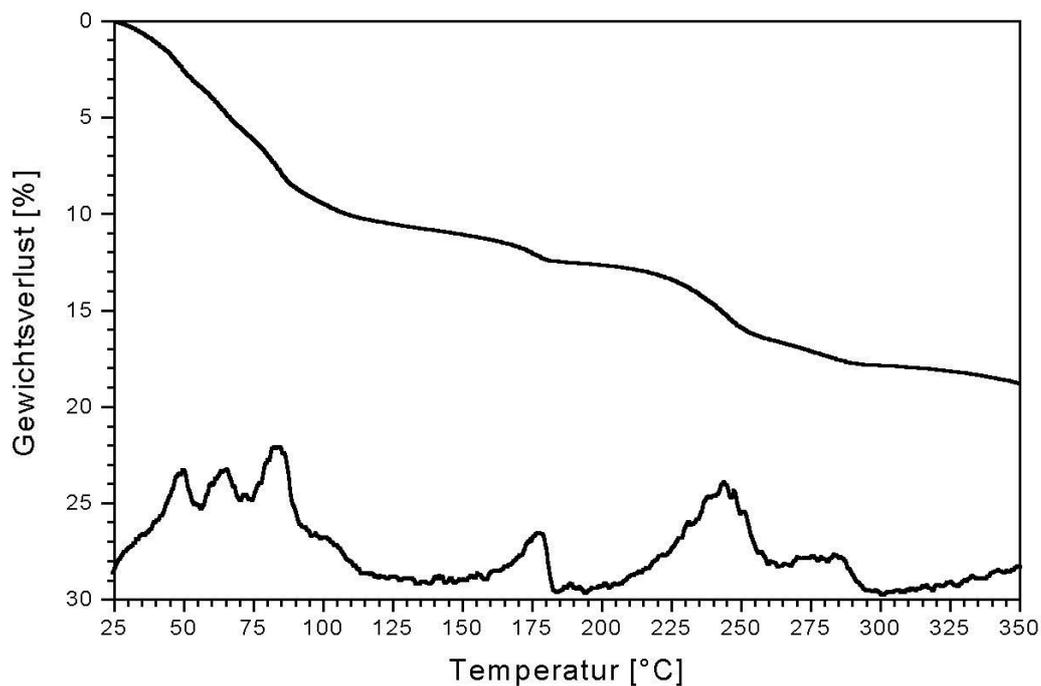
Tab. 65: Chemische Analyse von  $C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$  bei 35% r.F.

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°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 Mesitylensulfonationen 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.

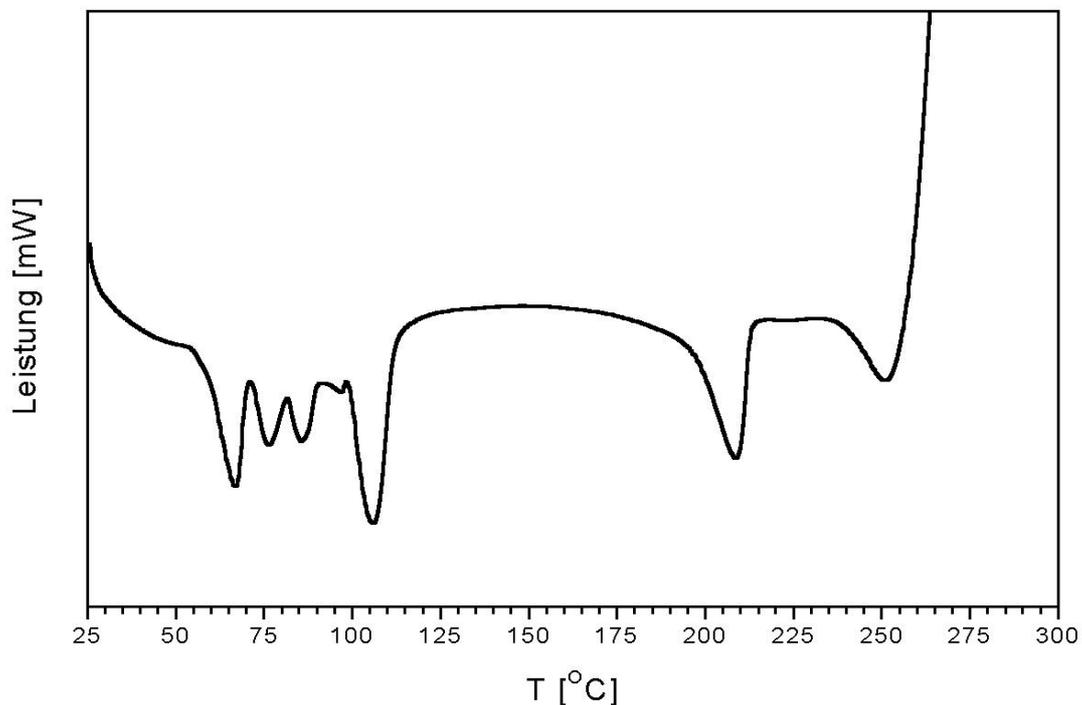


Abb.145: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

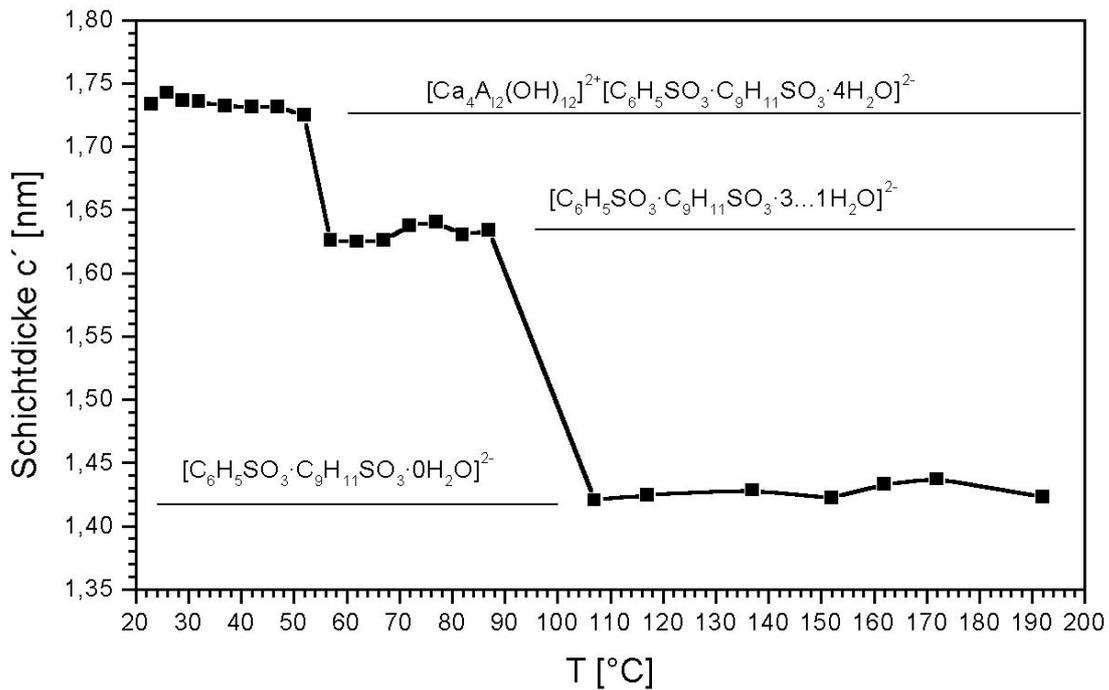


Abb.146: Schichtdickenveränderung von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  als Funktion von T

#### 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.

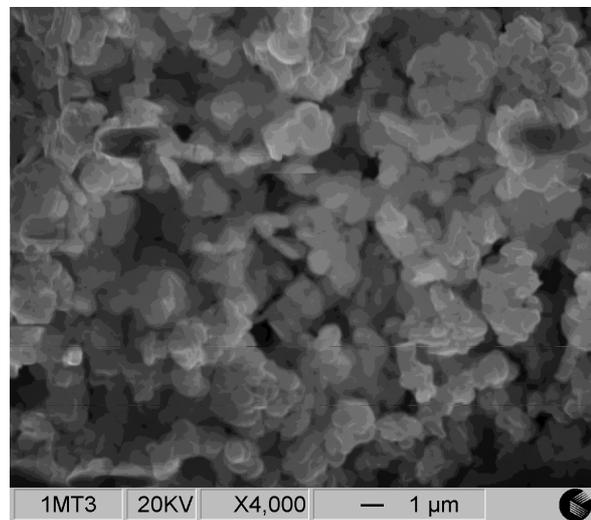


Abb.147: REM-Bild von  $\text{C}_3\text{A}\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

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.

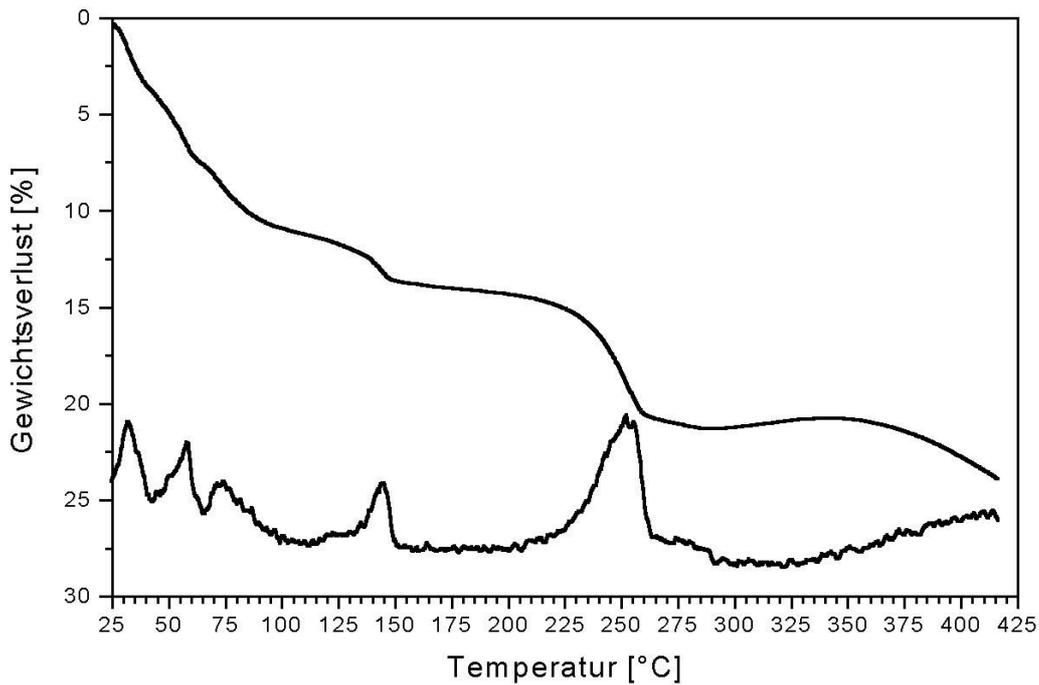


Abb.148: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  (Schutzgas:  $\text{N}_2$ )

T [°C]	Gewichtsverlust $\text{N}_2$ [%]	Schichtdicke $c'$ [nm]	$\text{H}_2\text{O}$ [mol]
Onsett			
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.

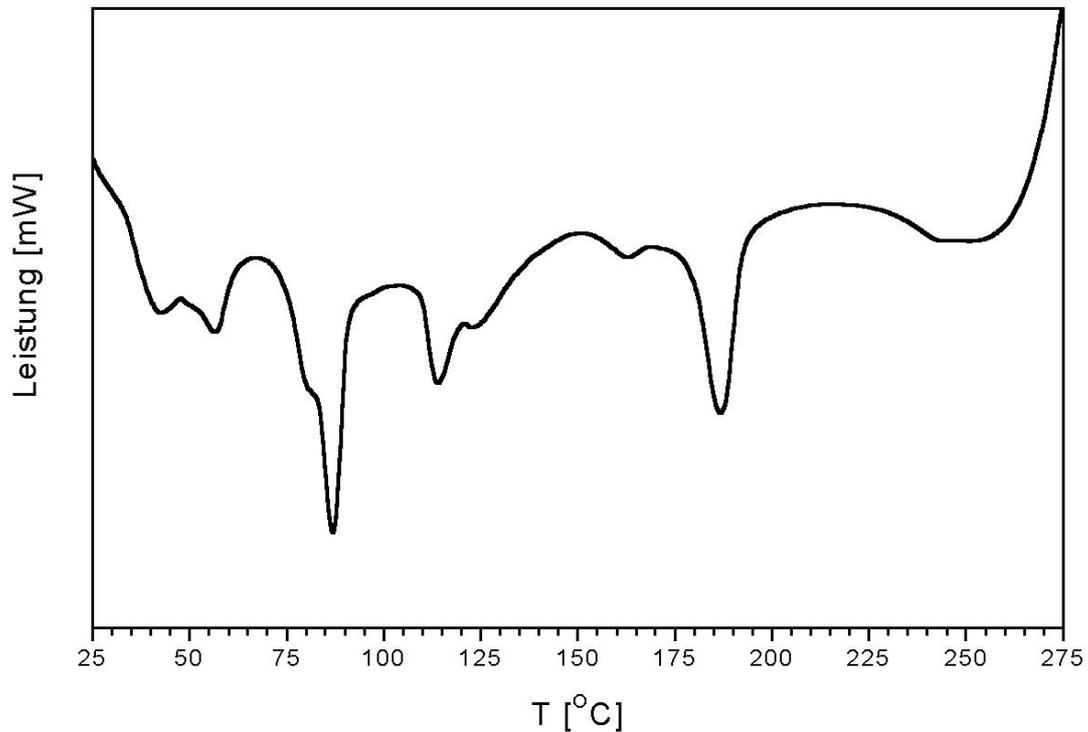


Abb.149: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

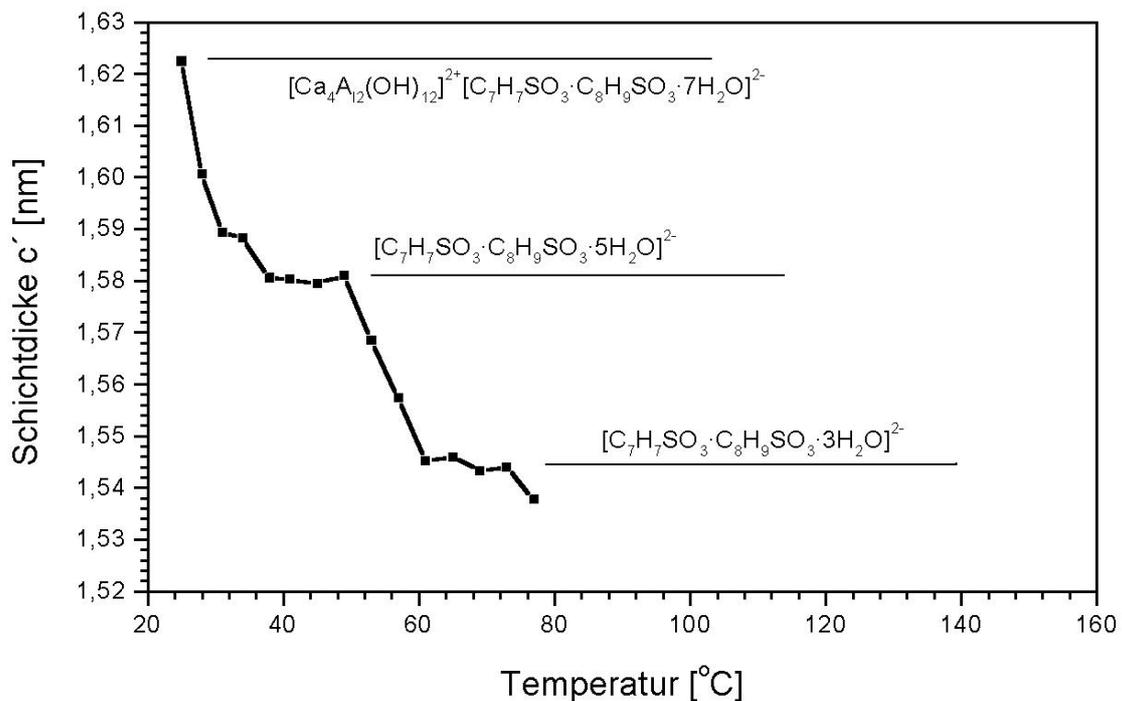


Abb.150: Schichtdickenvariation von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  als Funktion von T

#### 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).

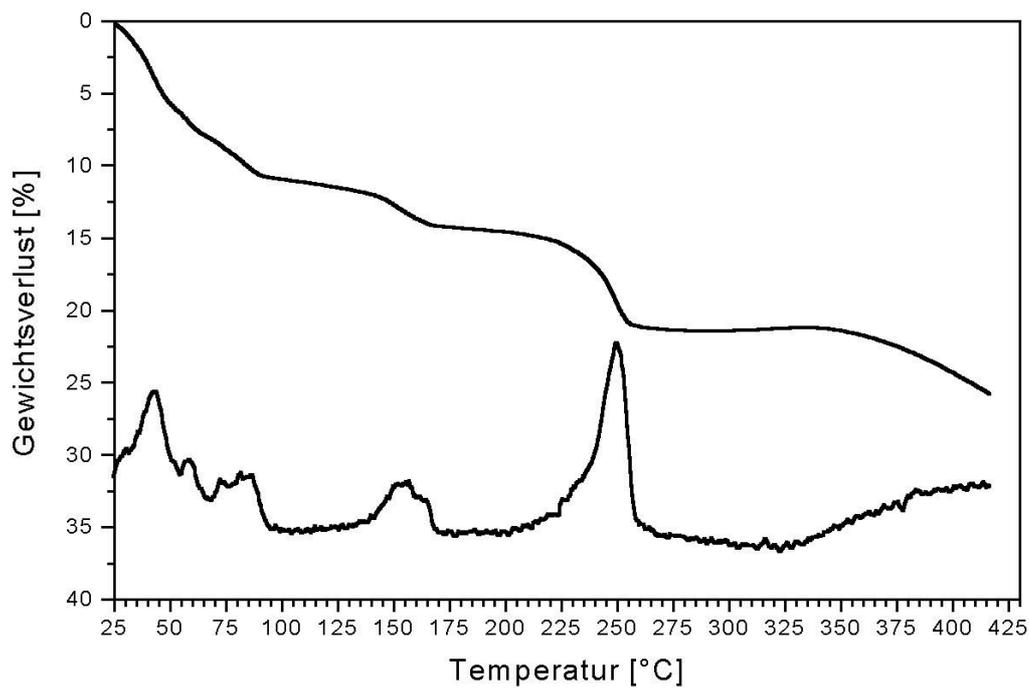


Abb.151: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  (Schutzgas  $\text{N}_2$ )

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

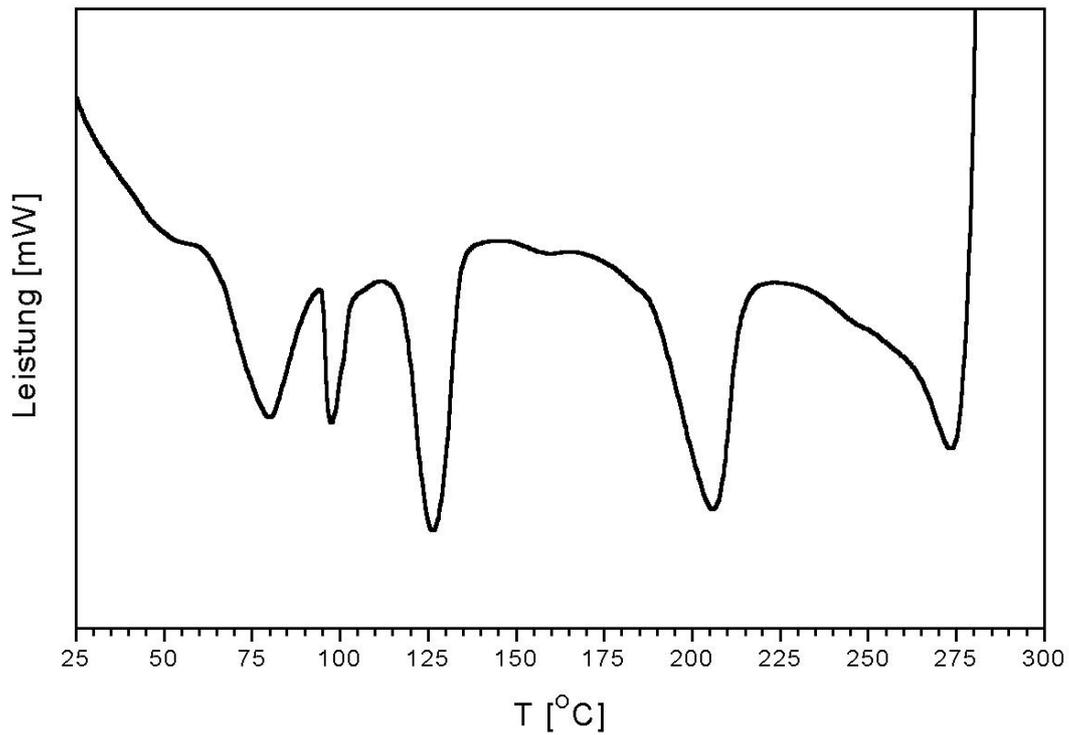


Abb.152: DSC von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

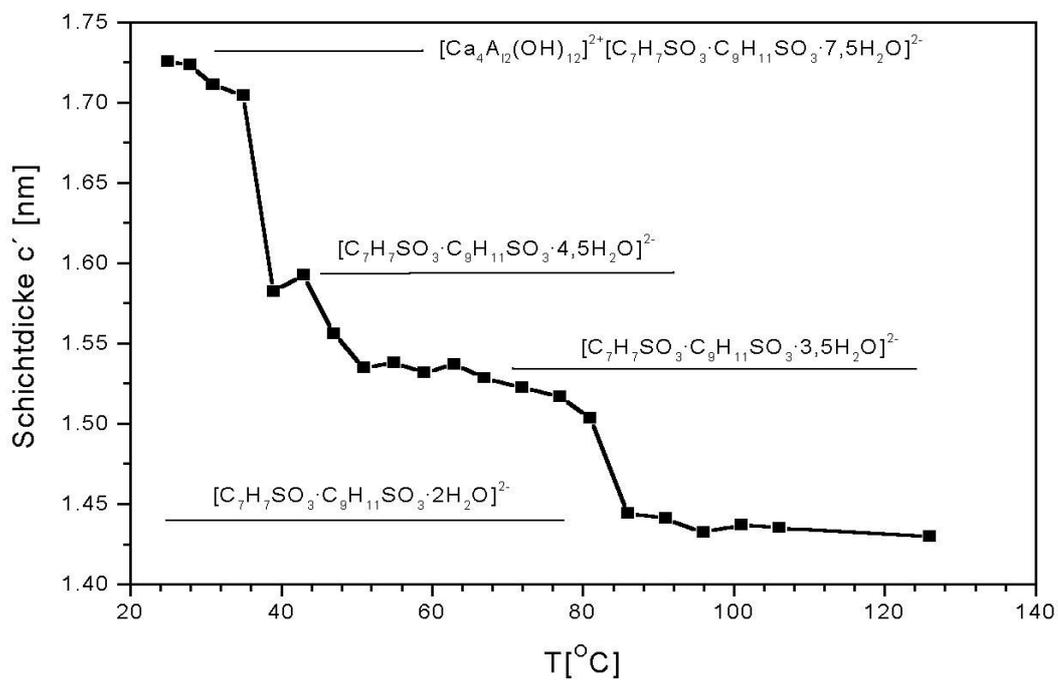
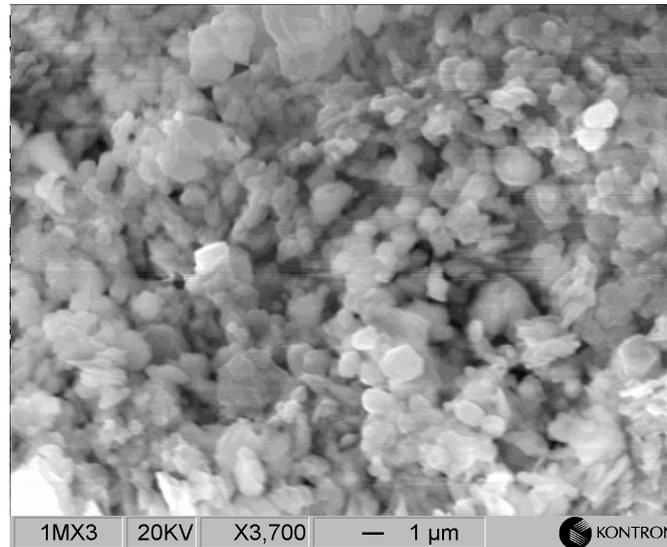


Abb.153: Schichtdickenvariation von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  als Funktion von T

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.

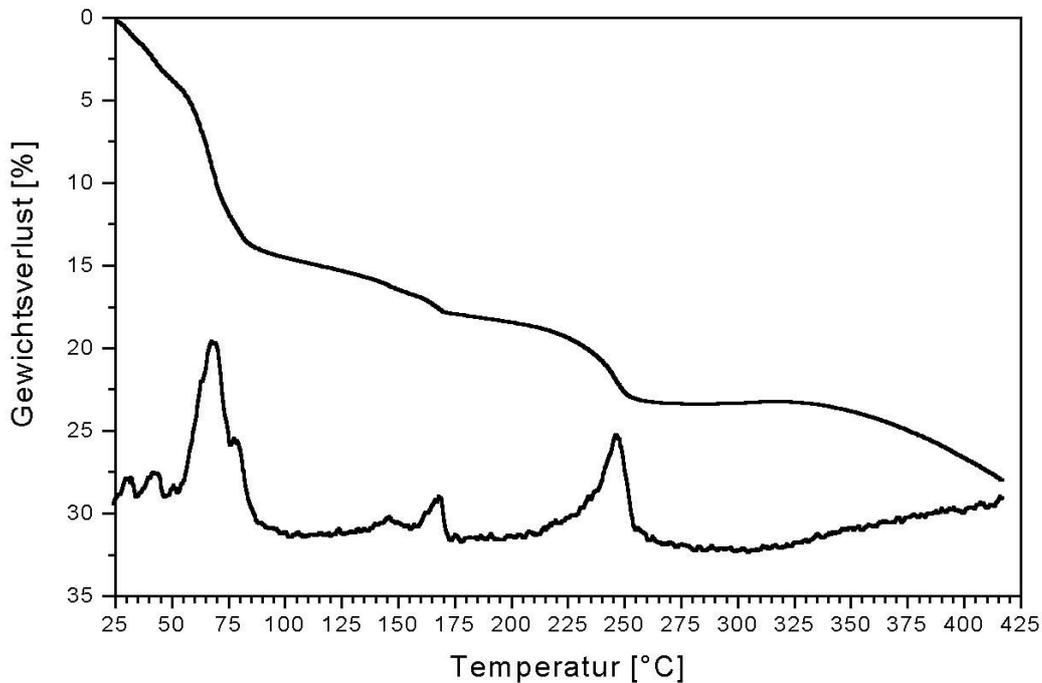


Abb.155: TG/DTG von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  bei 35% r.F. (Schutzgas  $\text{N}_2$ )

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.

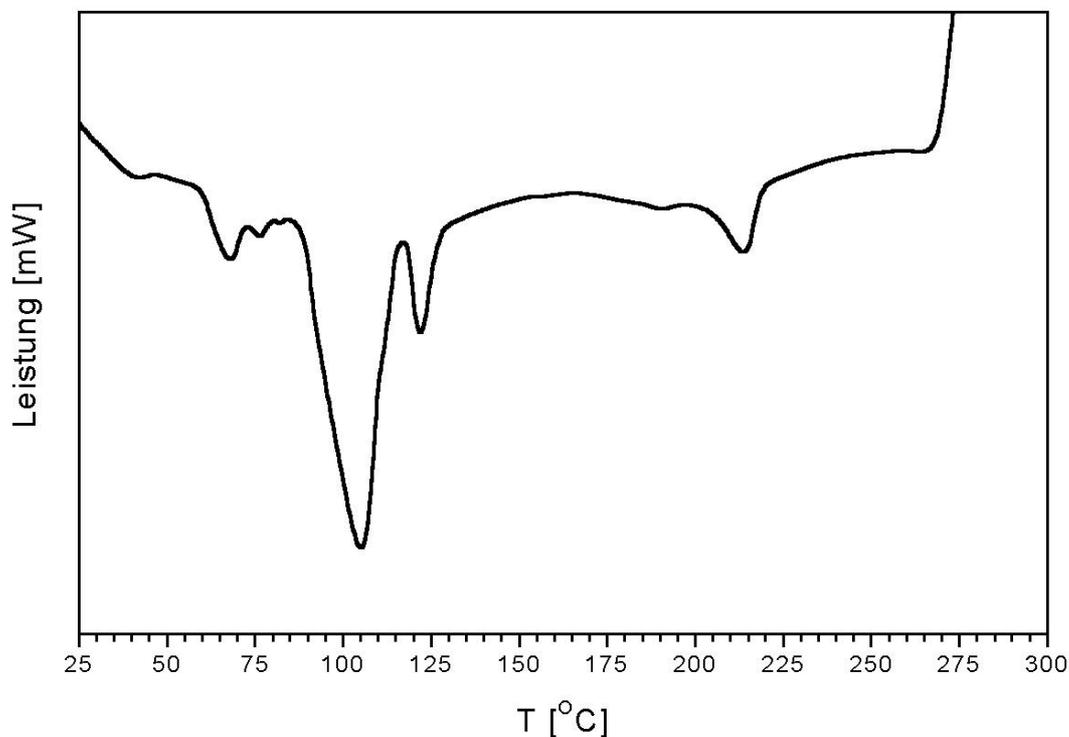


Abb.156: DSC von  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}[C_8H_9SO_3 \cdot C_9H_{11}SO_3 \cdot 10H_2O]^{2-}$  bei 35% r.F.

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.

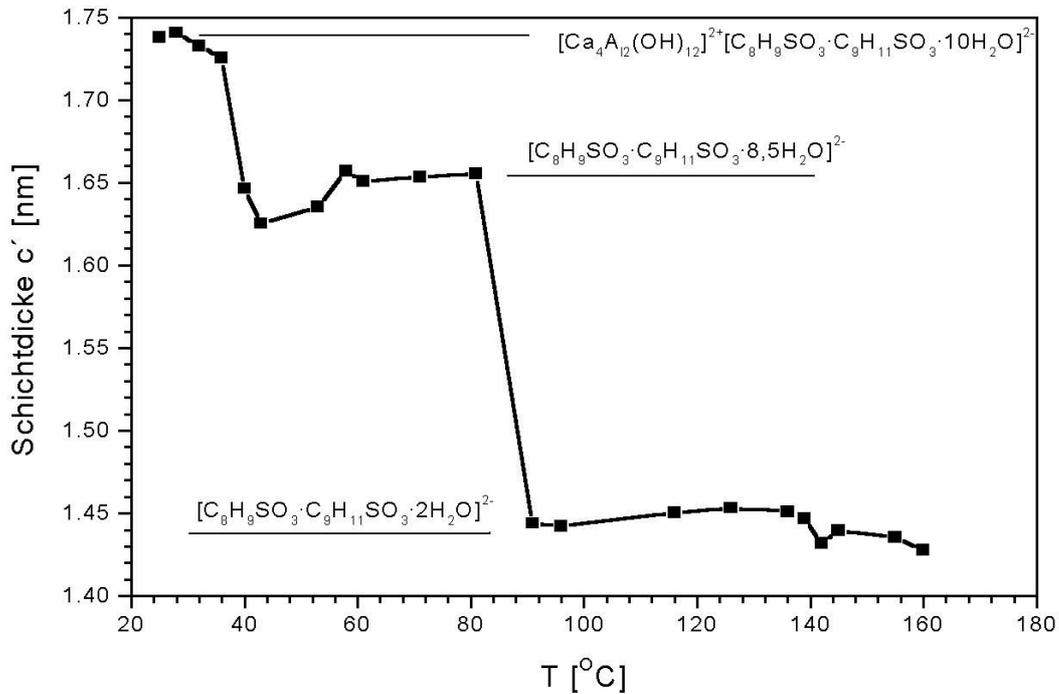


Abb.157: Heizröntgenaufnahme von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  bei 35% r.F.

#### 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).

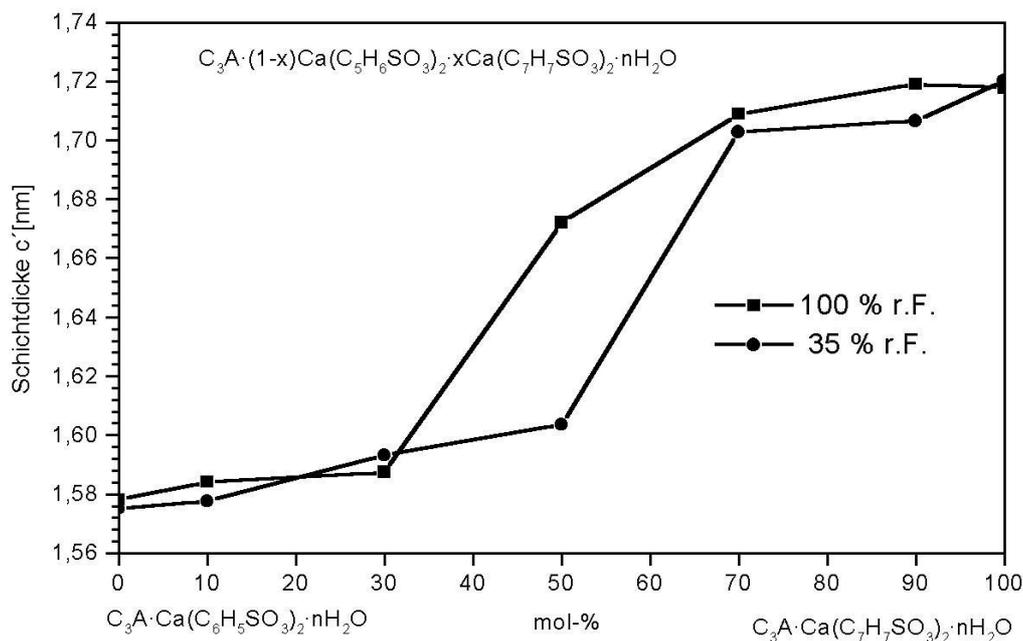


Abb.158: Schichtdicke  $c'$ : System  $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 35% und 100% r.F.

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.

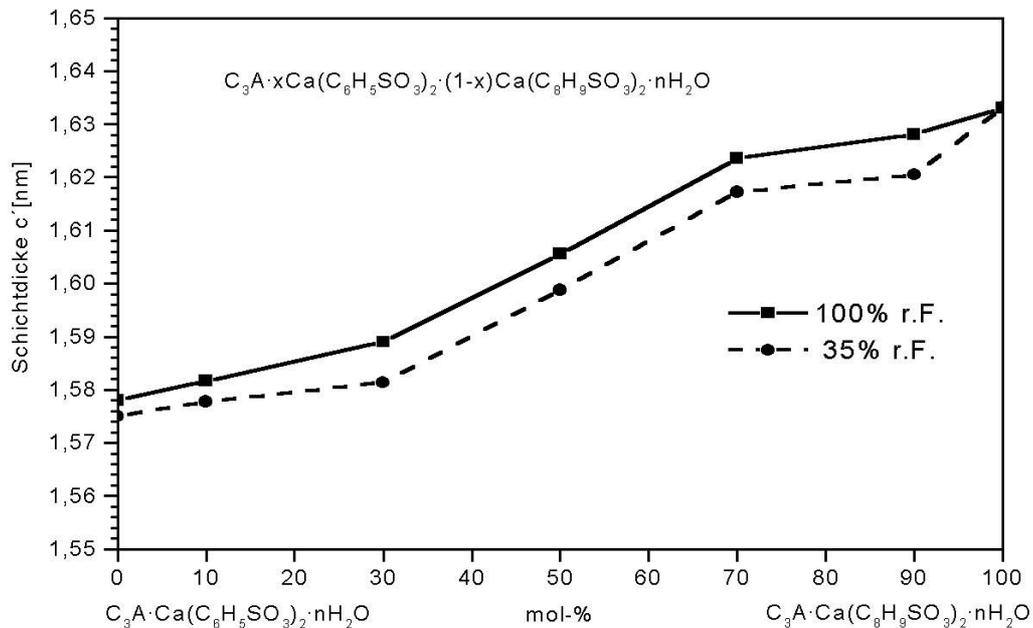


Abb.159: Schichtdicken der Mischkristalle im System  $C_3A \cdot Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% und 35% r.F.

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

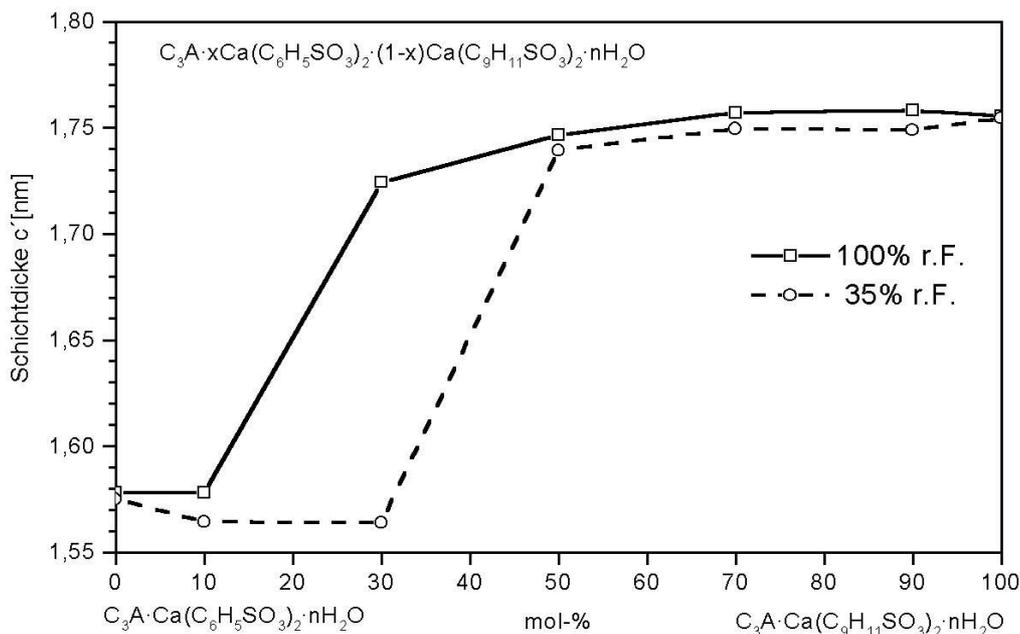
Im folgenden System konnten durch systematische Konzentrationsänderung von Benzol- und Mesitylensulfonationen die Mischkristallbildung untersucht werden (Abb. 160). Im Konzentrationsbereich von 0...100 mol-%  $C_9H_{11}SO_3^-$  existiert eine vollständige Mischkristallbildung mit der Zusammensetzung  $C_3A \cdot (1-x)Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot xCa(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$   $0 \leq x \leq 1$ . 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.

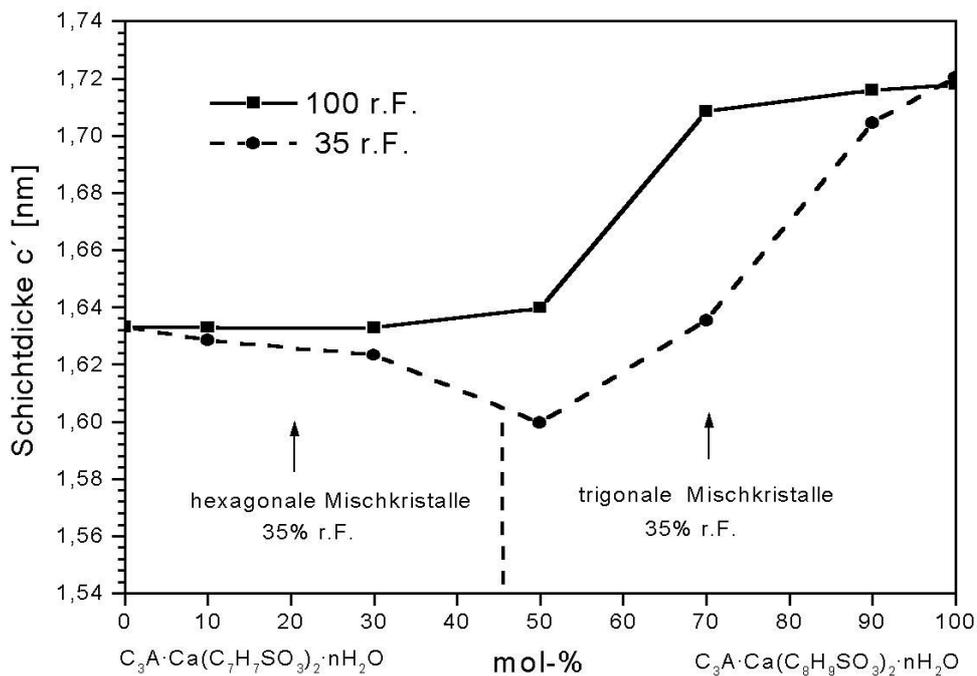


Abb.161: Schichtdicken  $c'$  der Mischkristalle im System  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% und 35% r.F.

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.

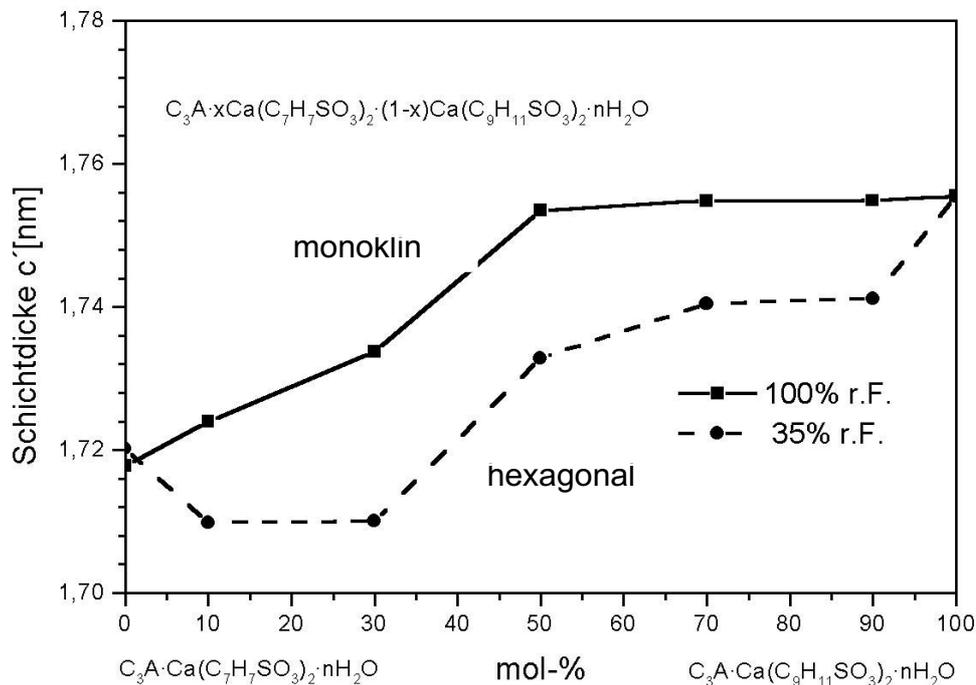


Abb.162: Schichtdicken  $c'$  der Mischkristalle im System  $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100 und 35% r.F.

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.

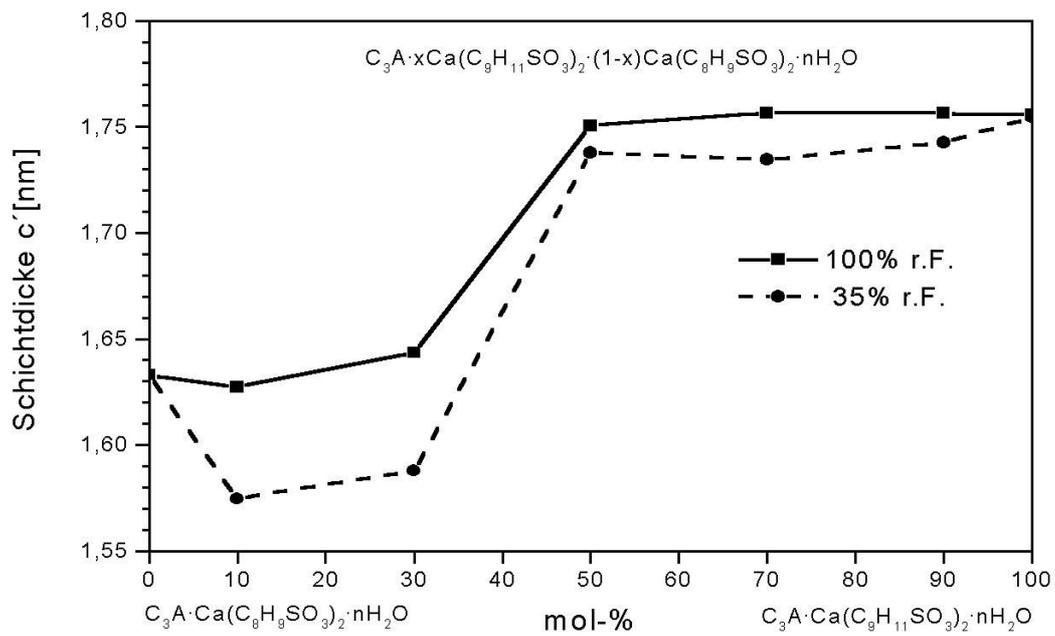


Abb.163: Schichtdicken  $c'$  der Mischkristalle im System  $C_3A \cdot Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$  bei 100% und 35% r.F.

## 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 verstärkten 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:

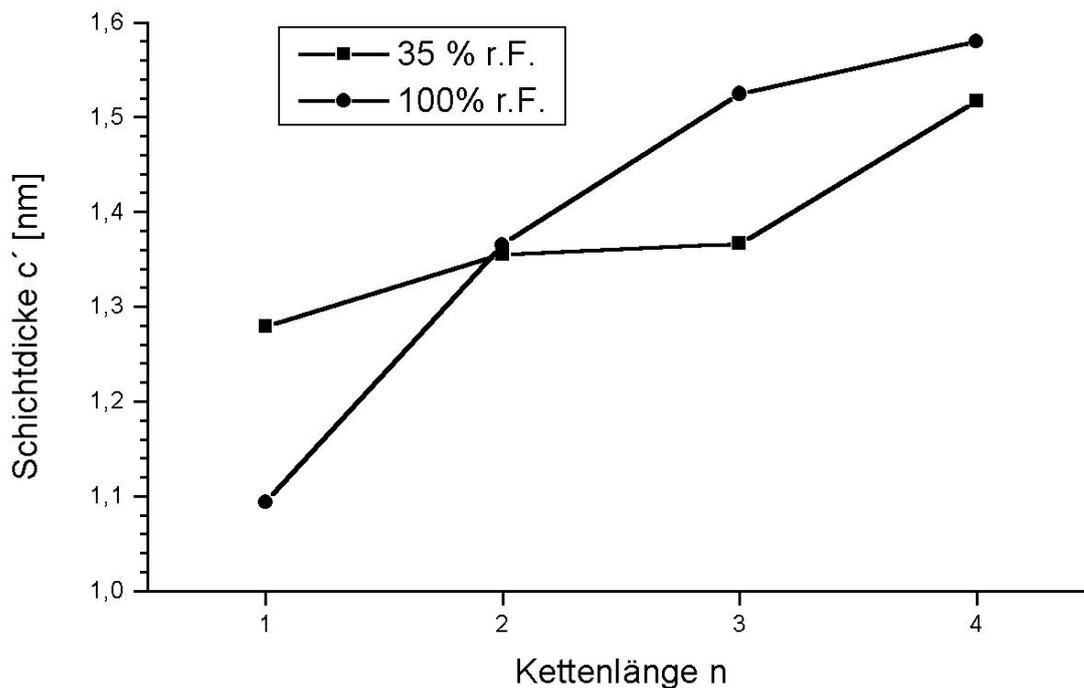
Monoalkylsulfonate
Monomethansulfonat: $C_3A \cdot Ca(CH_3SO_3)_2 \cdot 16H_2O$
Monoethansulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_2H_5SO_3)_2 \cdot 14H_2O$
Mono 1-Propansulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$
Mono 1-Butansulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$
Monoarensulfonate
Monotoluolsulfonat: $C_3A \cdot Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 15H_2O$
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 Sech-

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.

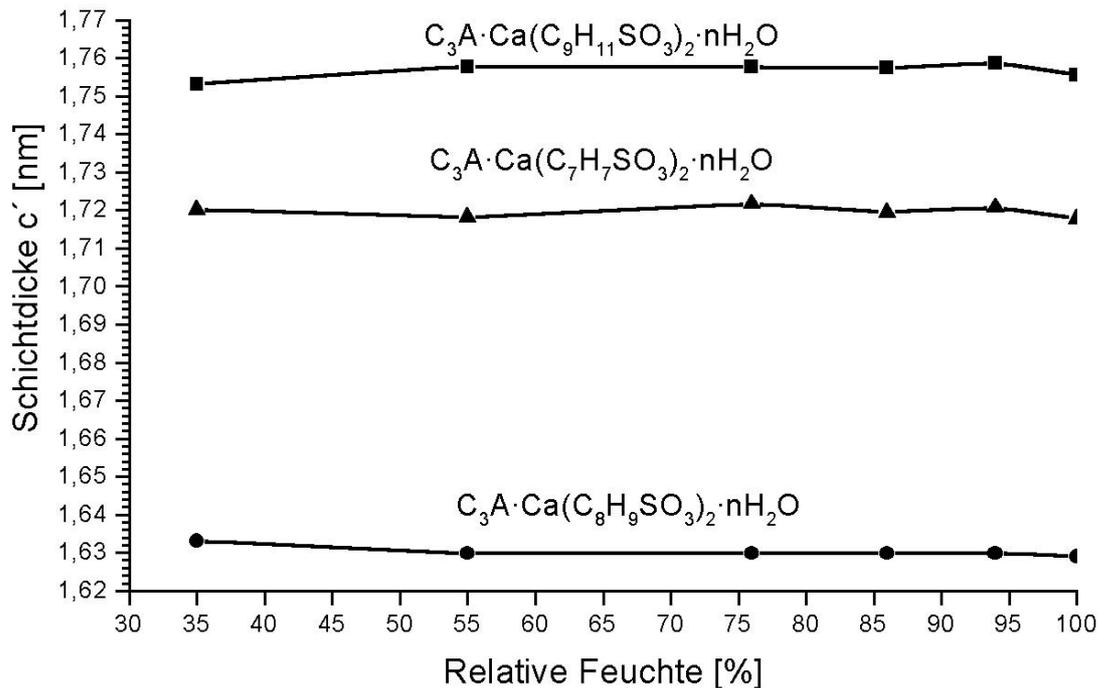


Abb.165: Stabilität der Monoarensulfonate bezüglich variabler relativer Feuchte

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 Symmetrienerhöhung 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]	$\beta$ [°]
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot nH_2O$	.-	.-	1.6720	1.6720	90.000
	0.5782	0.5782	1.6030	1.6030	90.000
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$	.-	.-	1.6055	1.6055	90.000
	0.5750	0.5750	1.5992	1.5992	90.000
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	.-	.-	1.7350	1.7350	90.000
	0.5745	0.5745	1.7394	1.7394	90.000
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot nH_2O$	0.5781	0.5781	1.6398	1.6398	90.000
	0.5749	0.5749	9.5967	1.5995	90.000
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_7H_7SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	0.9285	0.5650	1.7457	1.7534	92.277
	0.5729	0.5729	1.7253	1.7253	90.000
$C_3A \cdot 0.5Ca(C_8H_9SO_3)_2 \cdot 0.5$ $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	0.9707	0.5636	1.7510	1.7505	91.325
	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

## 6. Literaturverzeichnis

- AHMED, S.J. & TAYLOR, H.F.W (1967):** Crystal structures of the lamellar Calcium Aluminate Hydrates.-Nature 215 , 622 - 623.
- ALLMANN, R. (1968):** Die Doppelschichtstruktur der plättchenförmigen Calcium - Aluminium - Hydroxisalze am Beispiel des  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  N. Jb. -Min. Mh.,140 - 144.
- ALLMANN, R. (1970):** Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen  $[\text{Me(II)}_{1-x}\text{Me(III)}_x(\text{OH})_2]_x^+$ . - Chimia 24 (3), S. 99-108.
- ALLMANN, R. (1971):** Das Bindungsprinzip der Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen. - Fortschr. Miner., 48 (1), S. 24-30.
- ALLMANN, R. (1977):** Refinement of the hybrid layer structure  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [1/2\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  - N. Jb. Min. Mh.(3) ,136 - 144.
- ALLMANN, R. (1994):** Röntgenpulverdiffraktometrie Clausthaler Tektonische Hefte 29 - Verlag Sven von Loga
- ARUJA, E. (1961):** The unit cell and space group of  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$  polymorphs -Acta Cryst. 14, 1213 - 1216.
- AUER, S., PÖLLMANN, H. & KUZEL, H.-J. (1990):** Immobiler Fixierung von  $\text{CrO}_4^{2-}$  in Zementmineralen, Eur. J. Min. Beih. 1, Vol. 2, p. 7.
- AUER, S., PÖLLMANN, H. & KUZEL, H.-J. (1991):** Kristallographie  $\text{CrO}_4^{2-}$ -haltiger Schichtstrukturen vom Typus TCAH unter besonderer Berücksichtigung von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ . - Eur. J. Min. Beih. 1, Vol. 2, p. 8.
- AUER, S. (1992):** Bindung umweltrelevanter Ionen in Ettringit und in Schichtstrukturen vom Typus TCAH Dissertation - Mineralogisches Institut der Universität Erlangen - Nürnberg.
- AUER, S. & PÖLLMANN, H. (1994):** Synthesis and Characterization of Lamellar Cadmium Aluminium Hydroxide Salts with  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$ . - J. Solid State Chem. 108, pp. 1-10.
- BELLAMY, L. J. (1955):** Ultrarotspektrum und chemische Konstitution -Verlag von Dr. Dietrich Steinkopf Darmstadt
- BENSTEDT, J. (1972):** Effect of Accelerator Additives on the early hydration of Portland cement - Il Cemento No. 75 S. 13-20
- BENSTEDT, J. (1983):** Comments on the Chemical Nomenclature System - Il Cemento No. 4, S.193 - 200

- BISH, D.L. & REYNOLDS, R.C. JR. (1989):** Sample preparation for X-ray diffraction. - in Modern Powder Diffraction, D.L. Bish and J.E. Post, eds., Miner. Soc. of America, Washington, D.C., pp. 73-99.
- BRANDENBERGER, E. (1933):** Kristallstrukturelle Untersuchungen an Calcium - Aluminahydraten. - Schw. Min. Petr. Mitt. 13 569 - 570
- BROOMHEAD, JUNE, M. & NICOL, A.D.I. (1947):** The Crystal Structures of Zinc and Magnesium Benzene Sulphonates. - Acta Cryst. (1948) 1, 88
- BUTTLER, F.G., DENT GLASSER, L.S. & TAYLOR, H.F.W. (1959):** Studies on  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  and the related natural mineral Hydrocalumite. - J. Amer. Ceram. Soc. 42, 121 - 126
- BUTT, Y.M., KOLBASOV, V.M. & TOPILSKII, G.V. (1968):** The formation and properties of Calcium Hydroaluminate  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ . - Inorganic Materials 4, pp. 489-493.
- CABWELL, R.J.; RHEE, K.H. AND SESHADRI, K.S. (1967):** Vibrational Spectra of Na and Li methanesulfonates - Spectrochimica Acta Vol.24A, pp. 955-958
- CARLSON, E.T. & BERMAN, H.A. (1960):** Some observations on the Calcium Aluminate Carbonate Hydrates. - J. Res. NBS 64 A, pp. 333-341.
- CHATTERJI, S. (1967):** Electron Optical and X-Ray Diffraction Investigation of the Effect of Lignosulphonates on the hydration of  $\text{C}_3\text{A}$ . - Indian. Concr. J., 41, 151-160
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. UND LOISELEUR (1975):** Crystal Data for two dihydrated compounds of methanesulphonic acid with Mn(II) and Cd(II):  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{SO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - J. Appl. Cryst. 8, 400
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. UND LOISELEUR (1975):** Crystal Data for two tetrahydrated compounds of methanesulphonic acid with Cu(II) and Zn(II):  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - J. Appl. Cryst. 8, 493
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. UND LOISELEUR (1975):** Crystal Data for two anhydrous compounds of methanesulphonic acid :  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  und  $\text{AgCH}_3\text{SO}_3$  - J. Appl. Cryst. 8, 694
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. UND LOISELEUR (1977):** Structure Cristalline du Methanesulfonate de Calcium,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  - Acta Cryst. B33, 1478-1481
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. UND LOISELEUR (1977):** Affinement de la Structure du Tetraqua Bis(methanesulfonato) Cuivre(II) [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ ]; Mise en evidence de Symetrie dans le Coordinat Methanesulfonato - Acta Cryst. B33, 1845-1848

- CHARBONNIER, F., FAURE, R. UND LOISELEUR (1977):** Structure Cristalline du Methanesulfonate d'Argent:  $\text{AgCH}_3\text{SO}_3$  - Acta Cryst. B33, 2824 -2826
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. UND LOISELEUR (1978):** Structure Cristalline du Methanesulfonate d'Cadmium Dihydrate:  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - Acta Cryst. B34, 1504 - 1506
- CHARBONNIER, F. (1979):** Thermal Behaviour of some compounds of Methanesulfonic Acid with Transition Metals - Thermochim. Acta, 33 31-39
- CHIN HSUAN WEI AND HINGERTY, B.E. (1981):** Structure of Sodium Methanesulfonate - Acta Cryst. B37, 1992-1997
- COLTHUP (1950):** J. Opt. Soc. Am. 40, 397 zitiert bei Bellamy, L. J. (1955)
- DIN 1045 (1988):** Beton und Stahlbeton, Bemessung und Ausführung - Beuth Verlag, Berlin
- DOSCH, W. (1965):** Untersuchung von  $\text{C}_4\text{AH}_n$ . Die verschiedenen Hydratstufen unter dem Einfluß von  $\text{CO}_2$ . - ZKG 5, S. 233-237.
- DOSCH, W. (1967):** Die innerkristalline Sorption von Wasser und organischen Substanzen an Tetracalciumaluminathydrat. - N. Jb. Miner. Abh. 106 (2), S. 200-239.
- DOSCH, W. (1978):** Mineralogische Adsorber für Ultragifte - Fortschr. Miner. 56, Beih. 1, 15-16
- DOSCH, W. & ZUR STRASSEN, H. (1967):** Ein alkalihaltiges Calciumaluminatsulfathydrat (Natrium-Monosulfat). - ZKG 20, Nr. 9, S. 392-401.
- EBERT, H. (1930):** Dampfdrucke einiger wäßriger Lösungen und ihre Verwendung zur Herstellung bestimmter relativer Feuchtigkeiten. - Z. f. Instrumentenkunde 50, S. 43-57.
- ECKER, M. (1998):** Diadochiebeziehungen in Calciumaluminatferraten und deren Hydratationsprodukten - Hallesches Jahrbuch der Mineralogie Reihe B Beiheft 3 Dissertation Halle (Saale)
- ECKER, M. & PÖLLMANN, H. (1994):** Investigations on Lamellar Calciumaluminat-Ferratehydrates at different atmospheres and temperatures by in situ X-ray powder diffraction. - Mat. Sc. For., Vols. 166-169, pp. 565-570.
- EICK, H. (1964):** Über die Calciumaluminatsulfathydrate. - ZKG 5, S. 169-171.
- ENDRES, H. (1992):** Kationische Schichtverbindungen. - GIT Fachz. Lab., 5/92, S. 517-521.
- EN 196 TEIL 6 (1989):** Prüfverfahren für Zement: Bestimmung der Mahlfeinheit - Beuth Verlag, Berlin
- EN 196 TEIL 21 (1989):** Prüfverfahren für Zement: Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteiles von Zement - Beuth Verlag, Berlin

- EN 197 TEIL 1 (1989):** Zusammensetzung, Anforderung und Konformitätskriterien Definition und Zusammensetzung - Beuth Verlag, Berlin
- ENV 197 TEIL 1 (1992):** Zusammensetzung, Anforderung und Konformitätskriterien Teil 1: Allgemein gebräuchlicher Zement - Beuth Verlag, Berlin
- FEITKNECHT, W. (1942):** Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze II. - Helv. Chimica Acta 25, S. 106-131.
- FEITKNECHT, W. (1942):** Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. - Helv. Chimica Acta 25, S. 131-137.
- FEITKNECHT, W. (1942):** Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen. - Helv. Chimica Acta 25, S. 555-569.
- FEITKNECHT, W. & BUSER, H.W. (1949):** Zur Kenntnis der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxysalze. - Helv. Chimica Acta 32, S. 2298-2305.
- FEITKNECHT, W. & BUSER, H.W. (1951):** Über den Bau der plättchenförmigen Calcium-Aluminium-Hydroxysalze. - Helv. Chimica Acta 34, S. 128-142.
- FISCHER, K. (1935):** Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. - Angew. Chem. 48, 394
- FISCHER, R. (1977):** Über den Einbau von  $\text{CO}_3^{2-}$  in laminare Erdalkalialuminathydrate - Dissertation Erlangen, Mineralogisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg.
- FISCHER, R., KUZEL, H.-J. & SCHELLHORN, H. (1980):** Hydrocalumit: Mischkristalle von „Friedelschem Salz“  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und Tetracalciumaluminathydrat  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ? - N. Jb. Miner. Mh, Heft 7, S. 322-334.
- FISCHER, R. & KUZEL, H.-J. (1982):** Reinvestigation of the system  $\text{C}_4\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{A}\cdot\text{CO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . - Cem. Concr. Res., Vol. 12 (6), pp. 517-526.
- FRICKE, R. & SCHMÄH, H. (1946):** Einfache Darstellung von gut ausgebildetem Bayerit - Ztschr. Nat. forsch. 1, 323
- GARAUD, Y. ; CHARBONNIER, F. AND FAURE, R. (1980):** Crystal Data for barium methanesulphonate  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  - J. Appl. Cryst. 13, 190
- GÖSKE, J. (1999):** Die mineralogisch -chemische Barriere - Dissertation, Halle (Saale)
- GÖTZ-NEUNHOEFFER, F. (1996):** Synthese und mineralogische Charakterisierung von Calciumferrathydraten - Speicherminerale für die Anwendung in Reststoffdeponien. - Dissertation, Mineralogisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg.
- GÜNZLER, H. BÖCK, H. (1983):** IR-Spektroskopie: eine Einführung - Weinheim VCH, 1990 (Taschentext)

- HEARGRAVES, A. (1949):** The crystal structure of Zinc p-Toluenesulphonate - Nature Vol. 158, 620-621
- HOUTEPEN, C.J.M. & STEIN, H.N. (1976):** An I.R. investigation on some calcium aluminate hydrates  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot X\text{-yH}_2\text{O}$ . - Spectrochim. Acta, Vol. 32a, pp. 1409-1414.
- HOUTEPEN, C.J.M. & STEIN, H.N. (1976):** The enthalpies of formation and of dehydration of some AFm-phases with singly charged anions. - Cem. Concr. Res., Vol. 6, pp. 651-658.
- KOSNIC, J.E; MC CLYMONT E.L; HODER, R.A. SQUATTRITO P.J. (1992):** Synthesis and structures of layered metal sulfonate salts - Inorg. Chim. Acta. 201 143.151
- KUZEL, H.-J. (1965):** Synthese und Röntgenuntersuchung des  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . - N. Jb. Miner. Mh., S. 193-197
- KUZEL, H.-J. (1966):** Röntgenuntersuchung im System  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  -  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  .- N. Jb. Miner. Mh.13, S. 193-200.
- KUZEL, H.-J. (1968):** X-ray investigation of some Calcium Aluminate Hydrates and related Compounds, - Proc.V. Int. Symp. Chem. Cem. Tokyo, II-19, 92 - 97
- KUZEL, H.-J. (1969):** Beitrag zur Kristallchemie der Calciumaluminathydrate-Habilitationschrift, Frankfurt am Main
- KUZEL, H.-J. & KIEHNE, H. (1969):** Ein einfacher Heizaufsatz für Pulverdiffraktometer bis  $800^\circ\text{C}$ . - N. Jb. Miner. Mh., 5, S. 235-239.
- KUZEL, H.-J. (1970):** Über die Hydratstufen der Hydroxisalze  $3\text{CaO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . - N.Jb. Min. Mh. (8), 363 - 374.
- KUZEL, H.-J. (1971):** Zur Frage der Mischkristallbildung von Calciumaluminiumhydroxisalzen. - N. Jb. Min. Mh. (11), 477 - 491.
- KUZEL, H.-J. (1982):** Ein einfaches Wärmeleitungs kalorimeter mit hoher Empfindlichkeit. - Fortschr. Miner., Beihefte 60 (1), 128 - 129.
- KUZEL, H.-J. (1984):** Ein leistungsfähiges Wärmeleitungs kalorimeter. - TIZ - Fachberichte Vol. 108 No.1, 46 - 51.
- LEA, F.M. (1998):** The Chemistry of cement and concrete (edited by peter C. Hewlett) Edward Arnold Publishers Ltd., 4. Aufl. London
- LINDBERG, B.J. (1967):** Studies on Sulfinic Acids. VI. The IR-Spectra of Aromatic Sulfinites and Sulfonates Acta Chem. Scand. 21 No. 8

- LÖNS, J.F., PÖLLMANN, H., AUER, S. & FRÖHLICH, R. (1998):** Über den Einbau von Cl- und CrO<sub>4</sub>- Ionen in lamellare Ca-Aluminathydrate [Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>] [1/2(CrO<sub>4</sub>)Cl·nH<sub>2</sub>O] . - 6. Jahrestagung der DGK, Karlsruhe, S. 44.
- MEHTA, S., JONES, R., CAVENY, B., CHATTERJI, J. & MCPHERSON, G. (1993):** Cement hydration during the first 24 hours examined by Cryo-Scanning Electron Microscopy. - Proc. 15th Int. Conf. Cem. Micr., Dallas/Texas, pp. 323-338.
- MEYER, H. W., PÖLLMANN, H. UND KUZEL, H. - J. (1992):** Die Wirkung der Zitronensäure als Additiv hydraulischer Bindemittel - Europ. J. Min., Beihefte, 193.
- MEYER, H. W. (1992):** Die Hydratation der Calciumaluminat im Portlandzement in Gegenwart von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Dissertation - Mineralogisches Institut der Universität Erlangen.
- MEYN, M., BENEKE, K. & LAGALY G. (1990):** Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides. - In. Chem. Vol. 29 No.26 5201 - 5207
- MILESTONE, N.B. (1976):** The Effect of Lignosulphonate Fractions on the Hydration of Tricalcium Aluminate - Cem. Concr. Res. , 6, 89-102
- MONOSI, S., MORICONI, G. & COLLEPARDI, M. (1981):** Combined Effect of Lignosulphonate and Carbonate on Pure Portland Clinker Compounds Hydration. III. Hydration of Tricalcium Silicate Alone and in the Presence of Tricalcium Aluminate. - Cem. Concr. Res. 12, 425 - 435
- ODLER, I. & ABDUL-MAULA, S. (1984):** Possibilities of quantitative determination of the AFt-(Ettringite) and AFm-(Monosulphate) phases in hydrated cement pastes - Cem. Concr. Res., Vol. 14, pp. 133-141.
- PAURI, M., BALDINI, G. & COLLEPARDI, M. (1982):** Combined Effect of Lignosulphonate and Carbonate on Pure Portland Clinker Compounds Hydration. II. Tricalcium Aluminate Hydration. Cem. Concr. Res. 12, 271 - 277
- PHRESENIUS, PH. (1983):** Organisch Chemische Nomenklatur, 2: Auflage - Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart
- PÖLLMANN, H. (1980):** Mischkristallbildung in den Systemen 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O - 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>·11H<sub>2</sub>O und 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O - 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Ca(OH)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. - Diplomarbeit, Mineralogisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg.
- PÖLLMANN, H. (1984):** Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel. - Dissertation, 331 S., Erlangen.

- PÖLLMANN, H. (1986):** Solid solution of complex calcium aluminate hydrates containing  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  - anions. - 8.° Con. Int. Química do Cimento, Rio / Brasil, Comm. theme 2.1, Vol. III, pp. 1-7.
- PÖLLMANN, H. (1987):** Über den Einbau von Carbonsäureanionen in laminare Schichtstrukturen vom Typus des Tetracalciumaluminathydrates - Fortschr. Miner. Beihefte 65, 155.
- PÖLLMANN, H. & KUZEL, H.-J. (1988):** Synthesis and polymorphic transformations of solid solutions in the system  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  . - N. Jb. Miner. Mh., Heft 5, S. 193-202.
- PÖLLMANN, H. (1988):** Calciumaluminathydroxisalze mit anorganischen und organischen Anionen - ein Vergleich - Z. Krist. 182, 209 - 210.
- PÖLLMANN, H. (1988):** Einfluß von organischen Additiva auf das Hydratationsverhalten von eisenfreiem Tonerdeschmelzzement - Fortschr. Miner., Beihefte 66, 125.
- PÖLLMANN, H. (1988):** Effect of organic additives on the hydration behaviour of the aluminate phase of cement Proc. 10th. Conf. on Cem. Micr., San Antonio, Texas, 324 - 343.
- PÖLLMANN, H. (1989):** Solid solution in the system  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot\text{aq}$  -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{aq}$  at 25°C, 45°C, 60°C, 80°C. - N. Jb. Miner. Abh. 161 (1), S. 27-40.
- PÖLLMANN, H. (1989):** Mineralogisch-Kristallographische Untersuchungen an Hydratationsprodukten der Aluminatphase hydraulischer Bindemittel. - Habilitationsschrift, Mineralogisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg.
- PÖLLMANN, H. (1989):** Study of the Hydration Mechanisms and Formation of new Hydrates applying organic Additives to the Aluminate Phase of Cement. - Proc. 11th. Conf. on Cem. Micr., New Orleans, Louisiana, 324 - 343.
- PÖLLMANN, H. (1989):** Organische Derivate des TCAH mit Schichtstrukturen vom Typus  $\text{Ca}_2[\text{Al}(\text{OH})_6]^+[\text{RCOO}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$  - Z. Krist. 186, 236 - 237.
- PÖLLMANN, H., MICHAUX, M. UND NELSON, E.B. (1990) :** Study on the Influence of citric acid on the retardation and formation of new hydrates in cement Proc. 12th. Conf. on Cem. Micr., Vancouver, 303 - 322.
- PÖLLMANN, H., KUZEL, H.-J. UND MEYER, H.W. (1993):** Heat-Flow Calorimetry in Cement Chemistry - Construction and Application of a low cost, high sensitive Calorimeter. - Proc. 13th Int. Conf. Cem. Micr., pp. 254-272, Tampa 1991

- PÖLLMANN, H. (1992):** Carboxylic acids and their reaction products and mechanisms with the aluminate phase of cement - Proc. Int. Conf. Chem. Cem., New Dehli 6, 198 - 204.
- PÖLLMANN, H. UND KUZEL, H.-J. (1993):** Heat Flow Calorimetric Measurements With A New Semiconductor Based Calorimeter - ICAM'93 Proceedings
- PÖLLMANN, H., WITZKE, T. & KOHLER, H. (1997):** Kuzelite,  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , a new mineral from Maroldsweisach/Bavaria, Germany. - N. Jb. Miner. Mh. 9, S. 423-432.
- PÖLLMANN, H. & STÖBER, S. (1997):** Hydration Characteristics and New Hydrates Using Organic Additives (Carboxylates and Sulfonates). - Proc. of the 10th. Int. Congr. on Chem. Cem. Göteborg 3iii032
- RAMACHANDRAN, V.S. (1978):** Effect of Sugar-Free Lignosulfonates on Cement Hydration, -ZKG 31:206-210
- RAMACHANDRAN, V.S. (1996):** Concrete Admixtures Handbook Second Edition New Jersey
- REUL, H. (1991):** Handbuch der Bauchemie-Verlag für chem. Industrie, H. Ziolkowsky KG, Augsburg
- RENAUDIN, G., FRANCOIS, M. & EVRAD, O. (1999):** Order and disorder in the lamellar hydrated teracalcium monocarboaluminate compound, Cem. Concr. Res. 29 63-69
- SATISH, C. (1987):** Interaction of Polymers and Organic Admixtures on Portland Cement Hydration - Cem. Concr. Res. 17, 875-890
- SCHWIETE, H.E. & NIEL, E.M.G. (1965):** Formation of Ettringite immediately after gaging of a Portland Cement - Journ. Am. Ceram. Soc., Vol.48 1 pp 12-14
- SCHOLZ, E. (1984):** Karl - Fischer Titration - Methoden zur Wasserbestimmung Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo Springer Verlag
- SCHRIEBER, K. C. (1949):** Infrared Spectra of Sulfones and Related Compounds - Anal. Chem. 21 , 1168 - 1172
- SCRIVENER, K. L. AND PRATT, P.L.(1984):** Brit. Ceram. Proc. 35 351 ff.
- SCRIVENER, K.L. (1989):** The Microstructure of Concrete in Materials Science of Concrete 1 (ed j. P. Skalny) Seite 127 ff - American Ceramic Society, Westerville, OH USA
- SMITH, D. M., BRYANT, W. M. D., MITCHELL JR., J. (1939):** Analytical Procedures Employing Karl Fischer Reagent.I. Nature of the Reagent. - Am. Chem. Soc. 61, 2407 - 2412

- STEIN, H.N. (1963):** Mechanism of the Hydration of  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  - J. Appl. Chem. 13 p. 228 - 232 ff
- STERN, E., STÖBER, S. & PÖLLMANN, H. (1996):** Einbau von Alkylsulfonaten in Calciumaluminathydrat vom Typ TCAH - Europ. J. Min., Beihefte Vol.8, 277
- STÖBER, S. (1995):** Kristallchemische - und Kristallographische Untersuchungen an Alkali - und Erdalkalisalzen der Benzolsulphonsäure hinsichtlich der Verwendung als Zementzusatzstoffe Diplomarbeit Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- TAYLOR, H. F. W. (1997):** Cement Chemistry Second Edition - Thomas Telford Services Ltd., London
- TAYLOR, H. F. W. (1973):** Crystal structures of some double hydroxide minerals - Min. Mag. 304 39 378 - 389
- TERZIS, A., FILLIPAKIS, S., KUZEL, H.-J. & BURZLAFF, H. (1987):** The Crystal structure of  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Z. Krist 189, 29 - 34
- THOMPSON, W.K. (1972):** The vibrational spectra of caesium and sodium methanesulphonates Spectrochim. - Acta Vol. 28A, pp 1479-1484
- TILLEY, C. E., MEGAW, H. D. AND HEY, M. H. (1934):** Hydrocalumite ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), a new mineral from Scawt Hill, Co. Antrim Min. Mag. 23, 677 - 615
- WENDA, R. (1984):** Untersuchungen zur Kristallchemie der Hydratationsprodukte borathaltiger Zemente Dissertation - Mineralogisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg.
- WILDING, C. R., WALTER, A. & DOUBLE, D. D. (1984):** "A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry" Cem. Concr. Res. 14, 185-194
- YOUNG, J. F. (1971):** Effect on organic admixtures on the interconversion of calcium aluminate hydrates Cem. Concr. Res. 1, 113-122

## 7. Anhang

### 7.1. IR-Spektren und IR-aktive Schwingungen

#### 7.1.1. Lamellare Calciumaluminathydrate

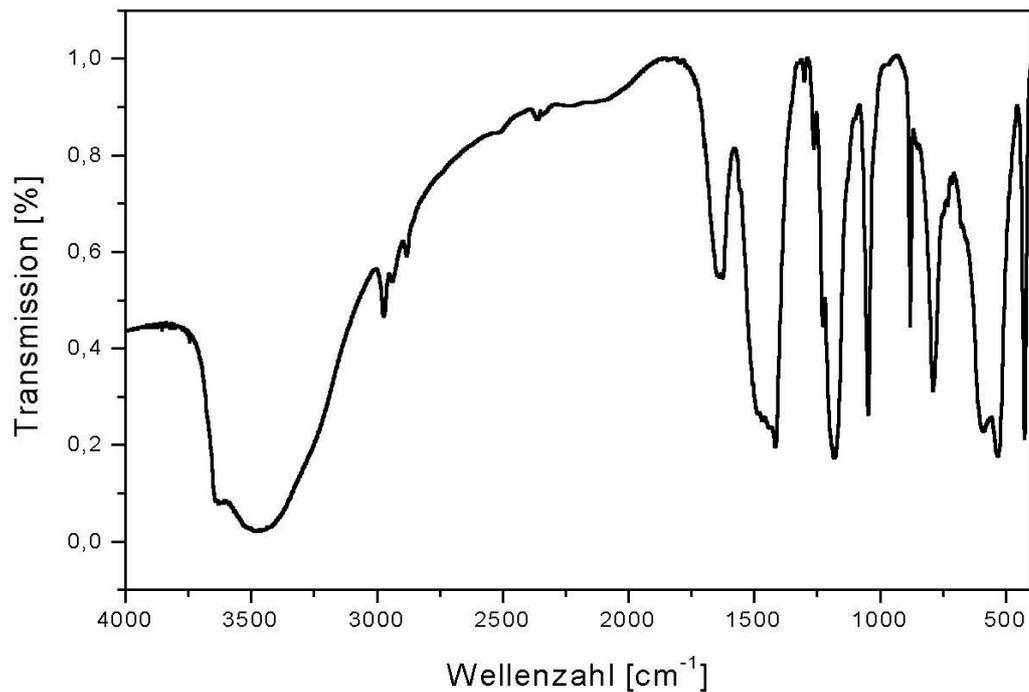
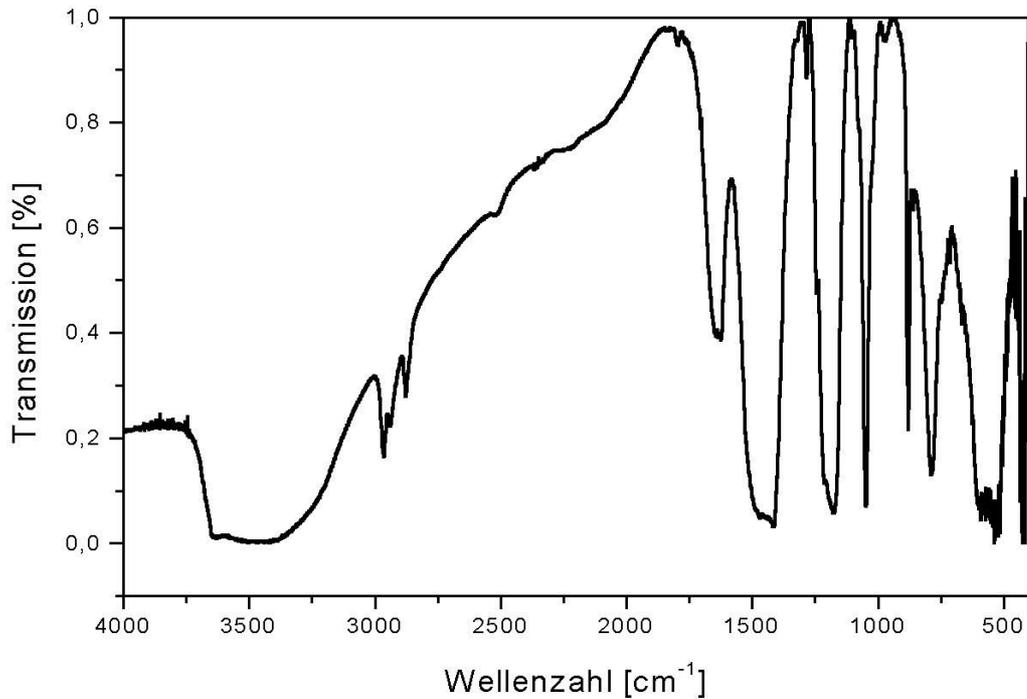


Abb.A1: IR - Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 14H_2O$

Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ]	Bezeichnung
3632	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3478	$\nu_1/\nu_3-H_2O$ (Zwischenschicht)
2972	$\nu CH_3$ -asym
2939	$\nu CH_2$ -asym
2879	$\nu CH_2$ -sym
1465	$\nu CH_3$ -asym
1416	$\nu CO_3$
1302	$\nu CH$ -asym
1260	$\nu SO_2$ -asym
1183	$\nu SO_2$ -asym
1047	$\nu SO_2$ -asym
789	Metall-OH Schwingungen

Tab. 95: IR-aktive Schwingungen von  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$

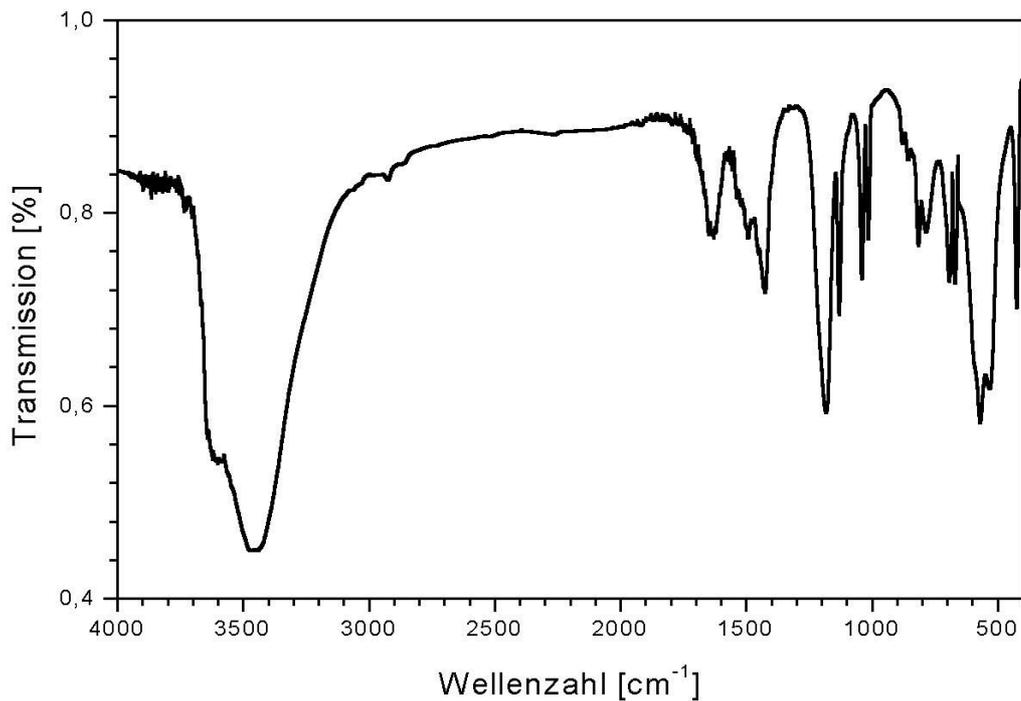
589	Al-O Schwingungen
532	Al-O Schwingungen
424	Ca-O-Schwingungen

Tab. 95: IR-aktive Schwingungen von  $C_3A \cdot Ca(C_3H_7SO_3)_2 \cdot 16H_2O$ Abb.A2: IR - Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$ 

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Bezeichnung
3627	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3458	$\nu_1/\nu_3$ -H <sub>2</sub> O (Zwischenschicht)
2963	$\nu$ CH <sub>3</sub> -asym
2939	$\nu$ CH <sub>2</sub> -asym
2877	$\nu$ CH <sub>2</sub> -sym
1627	$\nu_2$ -H <sub>2</sub> O-Deformationsschwingung
1451	$\delta$ CH <sub>3</sub> -asym
1418	$\nu$ CO <sub>3</sub>
1172	$\nu$ SO <sub>2</sub> -asym
1282	$\nu$ SO <sub>2</sub> -asym
1176	$\nu$ SO <sub>2</sub> -asym
1058	$\nu$ SO <sub>2</sub> -sym
1047	$\nu$ SO <sub>2</sub> -asym

Tab. 96: IR-aktive Schwingungen von  $C_3A \cdot Ca(C_4H_9SO_3)_2 \cdot 16H_2O$

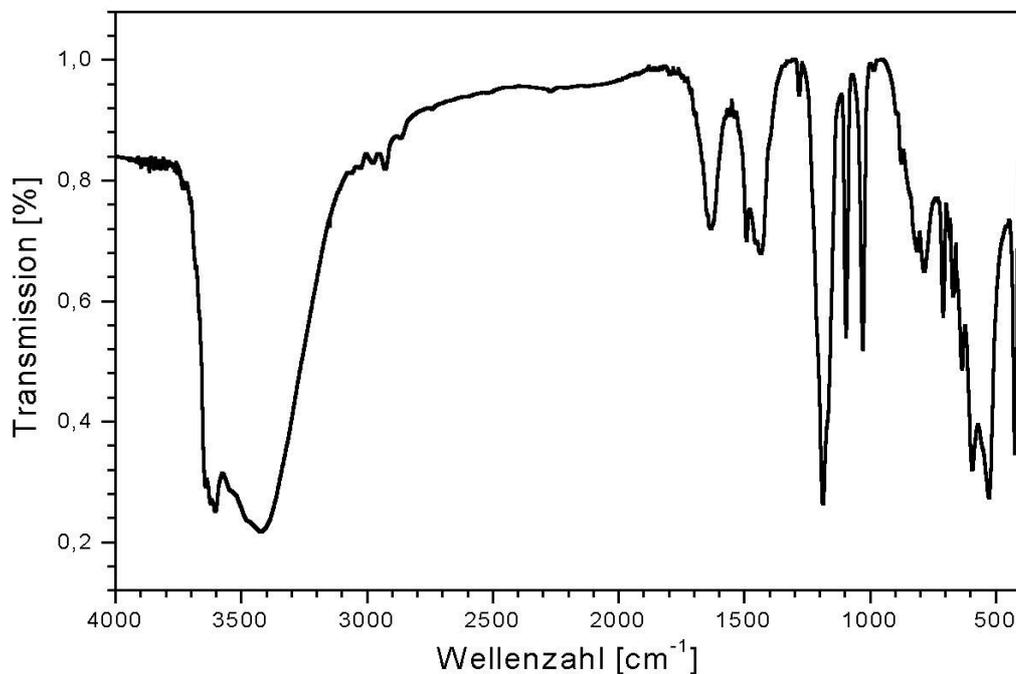
Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Bezeichnung
970	vCH <sub>3</sub> -rocking
789	Metall-OH Schwingungen
591	Al-O Schwingungen
536	Al-O Schwingungen
424	Ca-O Schwingungen

Tab. 96: IR-aktive Schwingungen von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>OAbb.A3: IR - Aufnahme von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·15H<sub>2</sub>O

Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ]	Charakterisierung
3596	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3451	v <sub>1</sub> /v <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O (Zwischenschicht)
3060	v(C-H)
2923	vCH <sub>2</sub> -asym
1623	v(C-C) und v <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Deformationsschwingung
1491	v(C-C)
1182	vSO <sub>2</sub> -asym
1129	vSO <sub>2</sub> -asym
1037	vSO <sub>2</sub> -asym
1012	vSO <sub>2</sub> -asym

Tab. 97: IR-aktive Schwingungen von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·15H<sub>2</sub>O

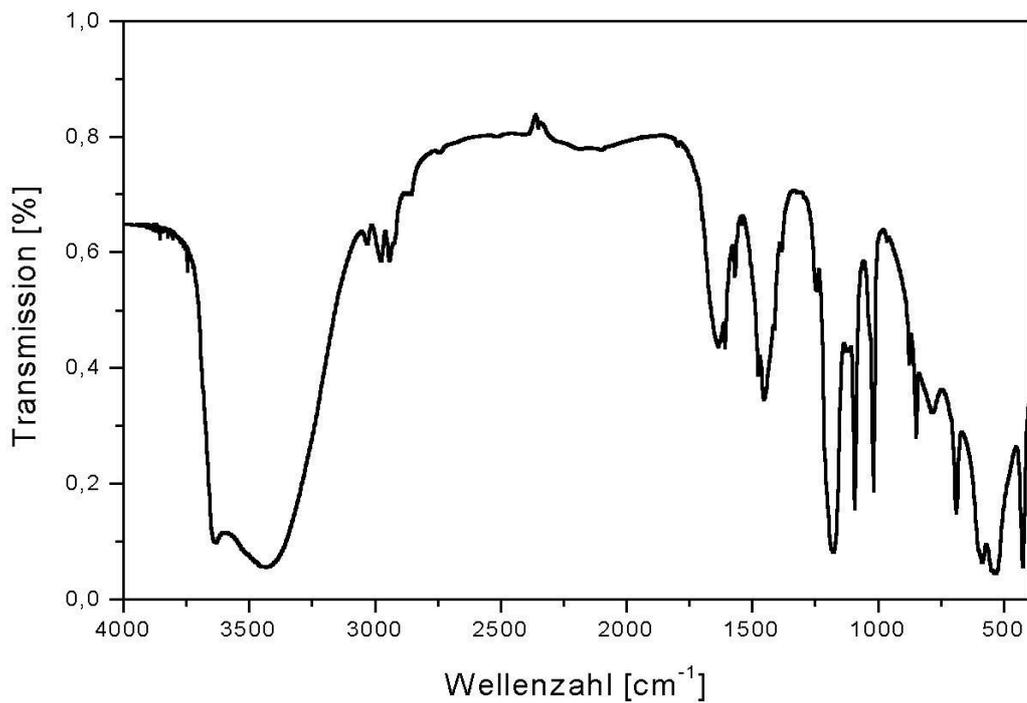
Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
878	$\delta(\text{C-H})_{\text{o.o.p}}$
874	$\delta(\text{C-H})_{\text{o.o.p}}$
814	$\delta(\text{C-H})_{\text{o.o.p}}$
783	Metall-OH Schwingungen
691	$\text{Al}(\text{OH})_6$
668	$\text{Al}(\text{OH})_6$
530	Ca-O Schwingungen
423	Al-O Schwingungen

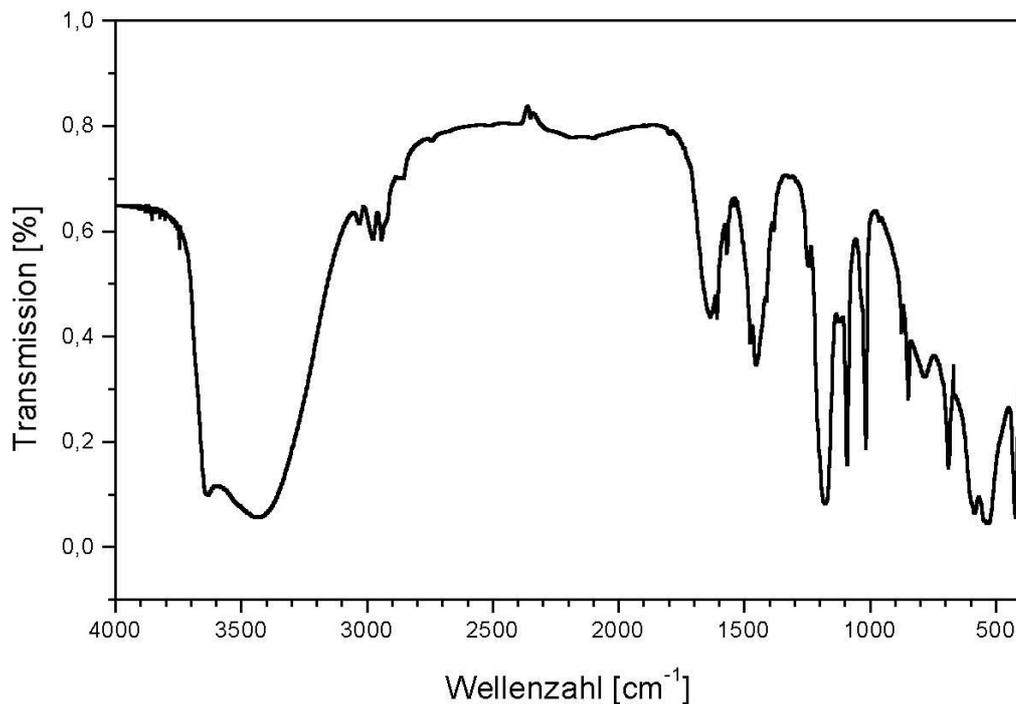
Tab. 97: IR-aktive Schwingungen von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ Abb.A4: IR - Aufnahme von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
3602	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3542	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
3473	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
3413	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
3056	$\nu(\text{C-H})$
3022	$\nu(\text{C-H})$
2925	$\nu\text{CH}_2\text{-asym}$

Tab. 98: IR-aktive Schwingungen von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
1634	$\nu(\text{C-C})$ und $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ Deformationsschwingung
1431	$\nu(\text{C-C})$
1279	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1185	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1093	$\nu\text{SO}_2\text{-sym}$
1028	$\nu\text{SO}_2\text{-sym}$
891	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p}$
876	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p}$
812	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p}$
786	Metall-OH Schwingungen
709	$\delta(\text{C-C})\text{o.o.p}$
592	Metallschwingungen
524	Al-O Schwingungen
423	Ca-O Schwingungen

Tab. 98: IR-aktive Schwingungen von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ Abb.A5: IR - Aufnahme von  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  Pastenreaktion

Abb.A6: IR - Aufnahme von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  Hydrothermalsynthese

$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$ Hydrothermalsynthese		$C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$ Pastenreaktion	
Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Bezeichnung	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Bezeichnung
3630	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht	3630	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3434	$\nu_1/\nu_3$ -H <sub>2</sub> O (Zwischenschicht)	3434	$\nu_1/\nu_3$ -H <sub>2</sub> O (Zwischenschicht)
3051	$\nu$ (C-H)	3029	$\nu$ (C-H)
2976	$\nu$ CH <sub>3</sub> -asym	2974	$\nu$ CH <sub>3</sub> -asym
2943	$\nu$ CH <sub>2</sub> -asym	2941	$\nu$ CH <sub>2</sub> -asym
2857	$\nu$ CH <sub>2</sub> -sym	2857	$\nu$ CH <sub>2</sub> -sym
1638	$\nu$ (C-C) und $\nu_2$ -H <sub>2</sub> O-Deforma- tionsschwingung	1634	$\nu$ (C-C) und $\nu_2$ -H <sub>2</sub> O-Deforma- tionsschwingung
1476	$\nu$ (C-C)	1476	$\nu$ (C-C)
1454	$\nu$ (C-C)	1451	$\nu$ (C-C)
1176	$\nu$ SO <sub>2</sub> -asym	1176	$\nu$ SO <sub>2</sub> -asym

Tab. 99: IR-aktive Schwingungen von  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 14H_2O$  hydrothermal synthetisierte Einkristalle und  $C_3A \cdot Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 \cdot 15H_2O$  Pastenreaktion

1018	vSO <sub>2</sub> -asym	1121	vSO <sub>2</sub> -asym
875	δ(C-H)o.o.p	1016	vSO <sub>2</sub> -asym
782	Metall-OH Schwingungen	875	δ(C-H)o.o.p
688	Al(OH) <sub>6</sub>	780	Metall-OH Schwingungen
584	Al-O Schwingungen	688	Al(OH) <sub>6</sub>
529	Al-O Schwingungen	582	Al-O Schwingungen
422	Ca-O Schwingungen	534	Al-O Schwingungen
		422	Ca-O Schwingungen

Tab. 99: IR-aktive Schwingungen von C<sub>3</sub>A · Ca(C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 14H<sub>2</sub>O hydrothermal synthetisierte Einkristalle und C<sub>3</sub>A · Ca(C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 15H<sub>2</sub>O Pastenreaktion

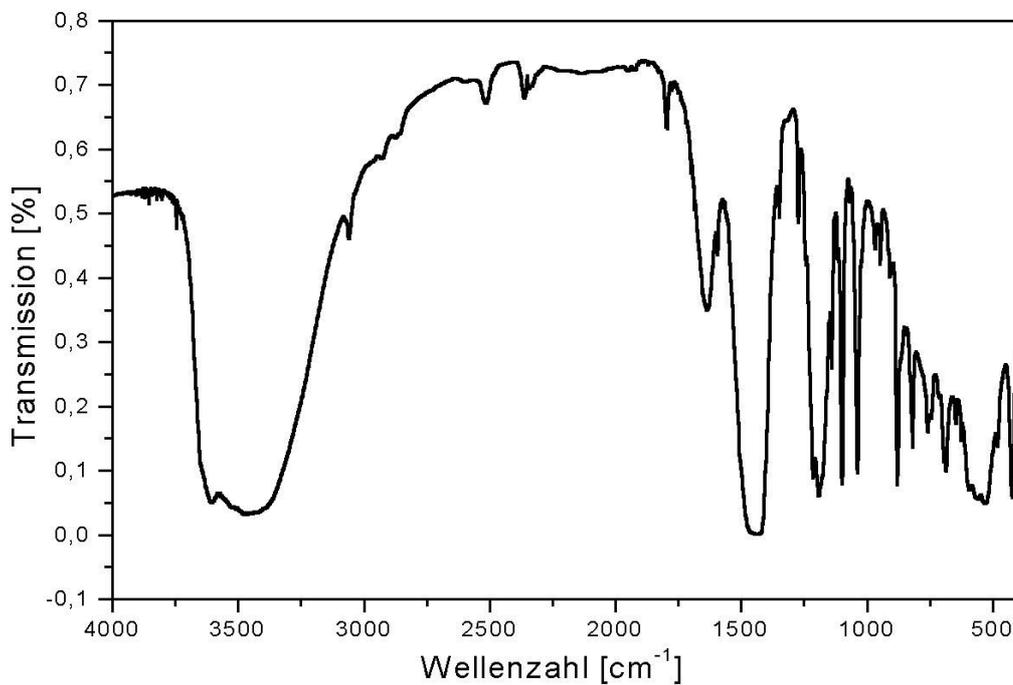


Abb.A7: IR - Aufnahme von C<sub>3</sub>A·Ca(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Bezeichnung
3608	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3460	v <sub>1</sub> /v <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O (Zwischenschicht)
3060	vCH <sub>3</sub> -asym
2928	vCH <sub>2</sub> -asym
2873	vCH <sub>2</sub> -sym
1636	v <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Deformationsschwingung
1271	vSO <sub>2</sub> -asym

Tab. 100: IR -Aktive Schwingungen 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

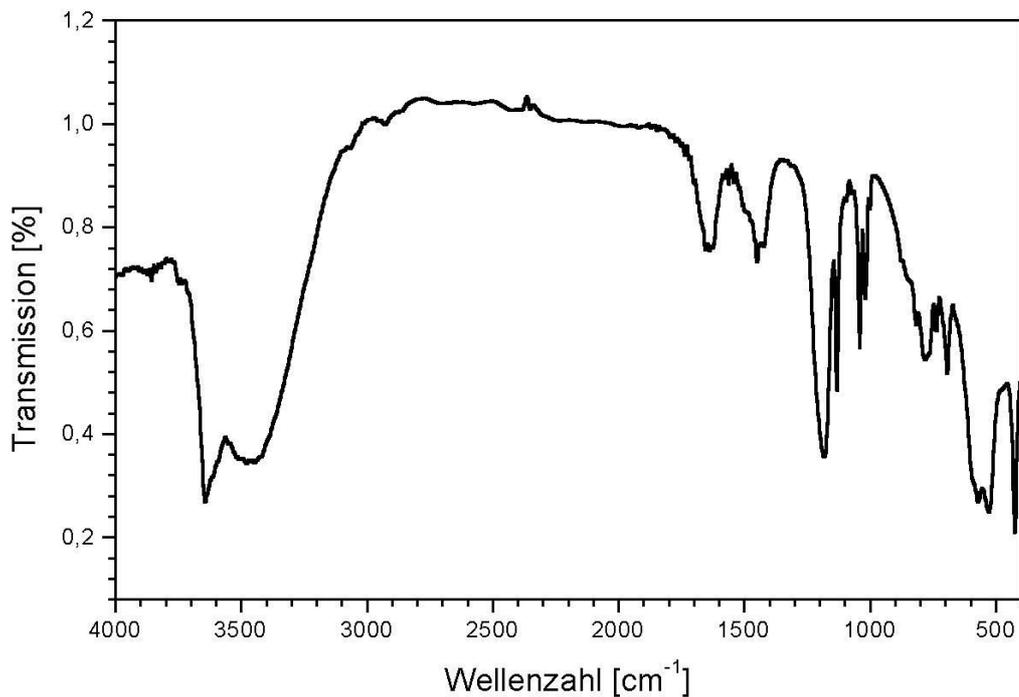
1190	vSO <sub>2</sub> -asym
1097	vSO <sub>2</sub> -asym
1038	vSO <sub>2</sub> -asym
877	δ(C-H)o.o.p
683	Al(OH) <sub>6</sub>
591	Al-O Schwingungen
562	Al-O Schwingungen
481	Ca-O Schwingungen
424	Al-O Schwingungen

Tab. 100: IR -Aktive Schwingungen 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

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Bezeichnung
3632	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3478	v <sub>1</sub> /v <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O (Zwischenschicht)
2972	vCH <sub>3</sub> -asym
2939	vCH <sub>2</sub> -asym
2879	vCH <sub>2</sub> -sym
1465	vCH <sub>3</sub> -asym
1416	vCO <sub>3</sub>
1302	vCH-asym
1260	vSO <sub>2</sub> -asym
1183	vSO <sub>2</sub> -asym
1047	vSO <sub>2</sub> -asym
789	Metall-OH Schwingungen
589	Al-O Schwingungen
532	Al-O Schwingungen
424	Ca-O-Schwingungen

Tab. 101: IR-aktive Schwingungen 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

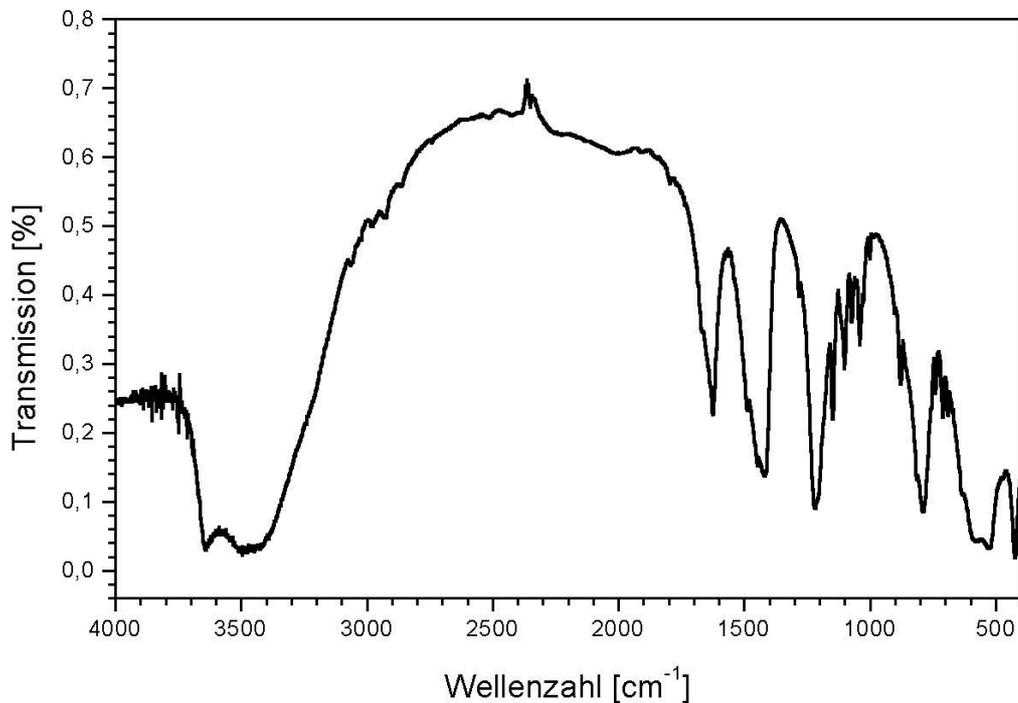
## 7.1.2. Hemiphasen lamellarer Calciumaluminathydrate

Abb.A8: IR - Aufnahme von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
3643	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3461	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
3063	$\nu(\text{C-H})$
2972	$\nu\text{CH}_3\text{-asym}$
1633	$\nu(\text{C-C})$ und $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
1494	$\nu(\text{C-C})$
1449	$\nu(\text{C-C})$
1181	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1130	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1093	$\nu\text{SO}_2\text{-sym}$
1014	$\nu\text{SO}_2\text{-sym}$
876 (Schulter)	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p.}$
780	Metall-OH Schwingungen
691	$\text{Al}(\text{OH})_6$
586	Al-O Schwingungen
527	Al-O Schwingungen

Tab. 102: IR-aktive Schwingungen von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

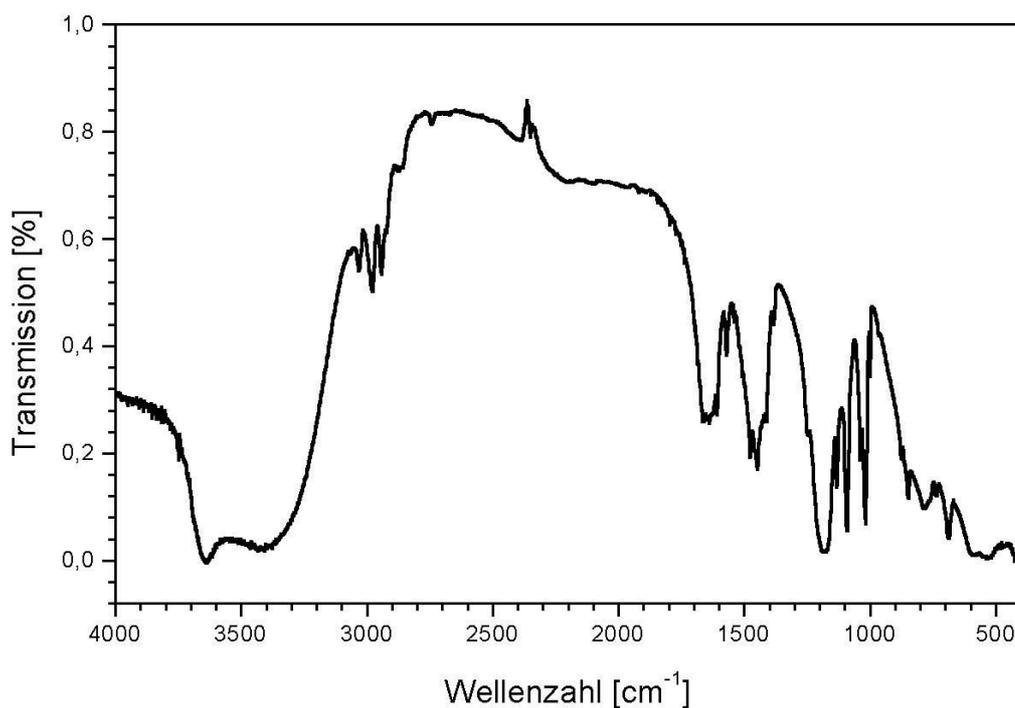
423	Ca-O Schwingungen
-----	-------------------

Tab. 102: IR-aktive Schwingungen 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.A9: IR - Aufnahme von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
3643	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3459	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
3063	$\nu(\text{C-H})$
2927	$\nu\text{CH}_2\text{-asym}$
1663 (Schulter)	$\nu_2\text{H}_2\text{O}$
1624	$\nu(\text{C-C})$ und $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
1483 (Schulter)	$\nu(\text{C=C})$
1420	$\nu(\text{C=C})$
1218	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1148	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1100	$\nu\text{SO}_2\text{-sym}$
1070	$\nu_1 \text{CO}_3$ (Carbonatisierung)
1037	$\nu\text{SO}_2\text{-sym}$
876	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p}$

Tab. 103: IR-aktive Schwingungen  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

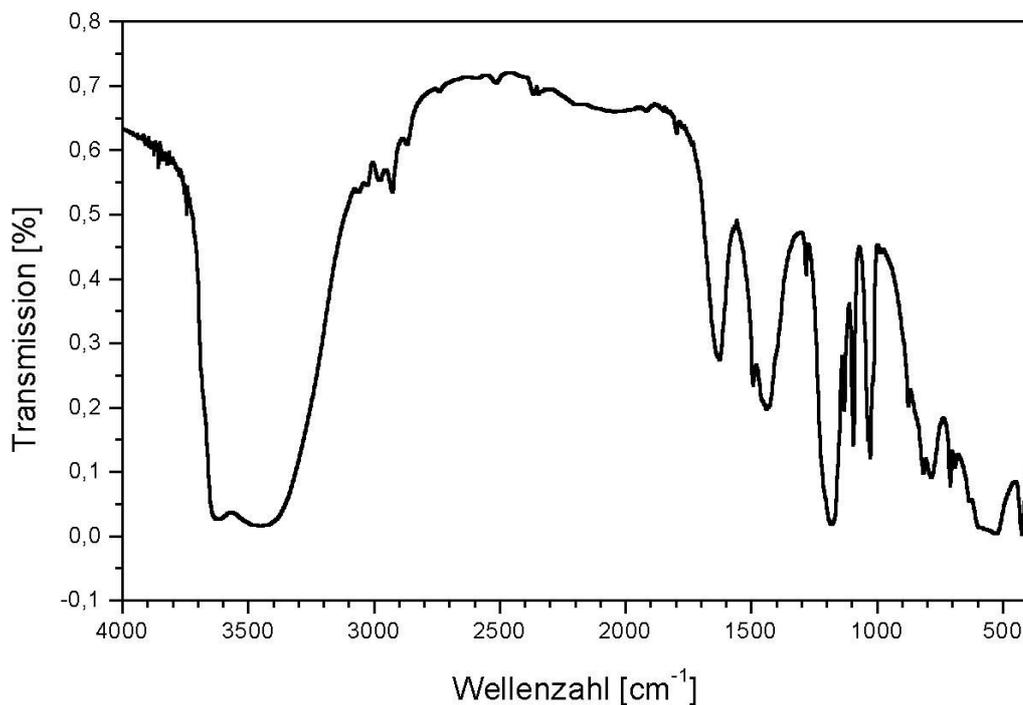
789	Metall-OH Schwingungen
709	$\delta(\text{C-C})_{\text{o.o.p.}}$
688	$\text{Al}(\text{OH})_6$
631 (Schulter)	$\text{Al}(\text{OH})_6$
582	Metallschwingungen
524	Al-O Schwingungen
425	Ca-O Schwingungen

Tab. 103: IR-aktive Schwingungen  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ Abb.A10: IR - Aufnahme von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
3641	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3403	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
3029	$\nu(\text{C-H})$
2976	$\nu\text{CH}_3\text{-asym}$
2943	$\nu\text{CH}_2\text{-asym}$
1634	$\nu(\text{C-C})$ und $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
1476	$\nu(\text{C-C})$
1449	$\nu(\text{C-C})$
1181	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$

Tab. 104: IR-aktive Schwingungen von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

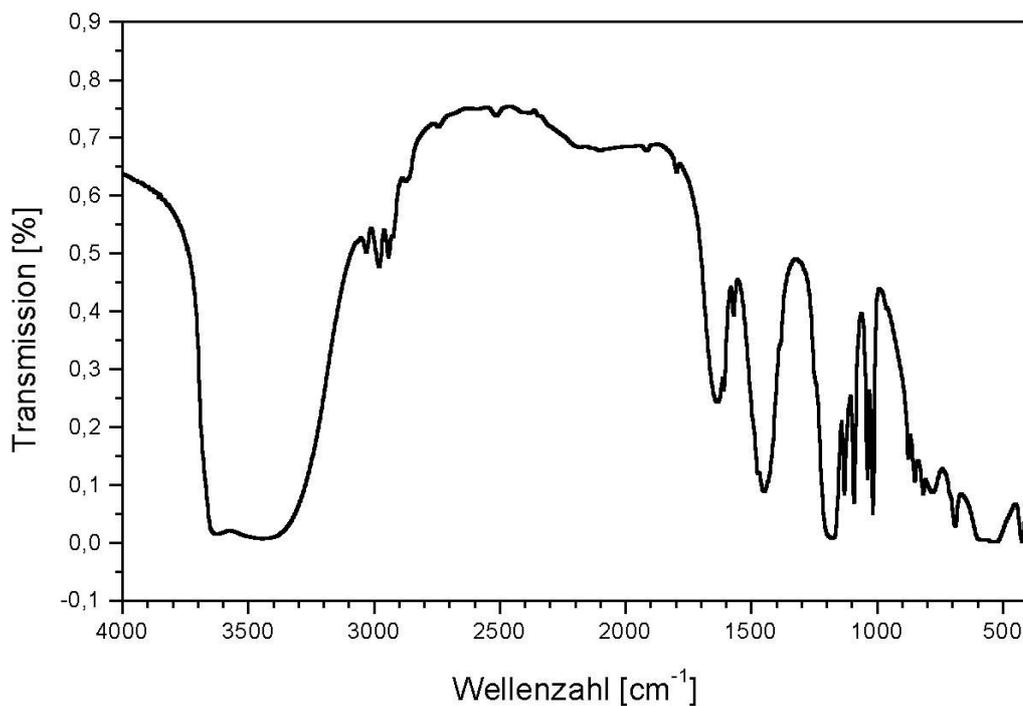
1017	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
874	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p}$
781	Metall-OH Schwingungen
688	$\text{Al}(\text{OH})_6$
591	Al-O Schwingungen
527	Al-O Schwingungen
422	Ca-O Schwingungen

Tab. 104: IR-aktive Schwingungen 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.A11: IR - Aufnahme von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\cdot\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
3618	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3445	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
3061	$\nu(\text{C-H})$
3029	$\nu(\text{C-H})$
2978	$\nu\text{CH}_3\text{-asym}$
2941	$\nu\text{CH}_2\text{-asym}$
2865	$\nu\text{CH}_2\text{-sym}$
1626	$\nu(\text{C-C})$ und $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
1492	$\nu(\text{C-C})$

Tab. 105: IR-aktive Schwingungen von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\cdot\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

1437	$\nu(\text{C-C})$
1282	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1178	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1093	$\nu\text{SO}_2\text{-sym}$
1028	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
876	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p.}$
813	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p.}$
783	Metall-OH Schwingungen
688	$\text{Al}(\text{OH})_6$
587	Al-O Schwingungen
529	Al-O Schwingungen
423	Ca-O Schwingungen

Tab. 105: IR-aktive Schwingungen 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.A12: IR - Aufnahme von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
3620	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3438	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
3029	$\nu(\text{C-H})$
2975	$\nu\text{CH}_3\text{-asym}$

Tab. 106: IR-aktive Schwingungen von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

2941	$\nu\text{CH}_2\text{-asym}$
2864	$\nu\text{CH}_2\text{-sym}$
1633	$\nu(\text{C-C})$ und $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
1472	$\nu(\text{C-C})$
1451	$\nu(\text{C-C})$
1182	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1129	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1090	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1037	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1014	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
876	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p.}$
816	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p.}$
780	Metall-OH Schwingungen
686	$\text{Al}(\text{OH})_6$
582	Al-O Schwingungen
531	Al-O Schwingungen
422	Ca-O Schwingungen

Tab. 106: IR-aktive Schwingungen von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

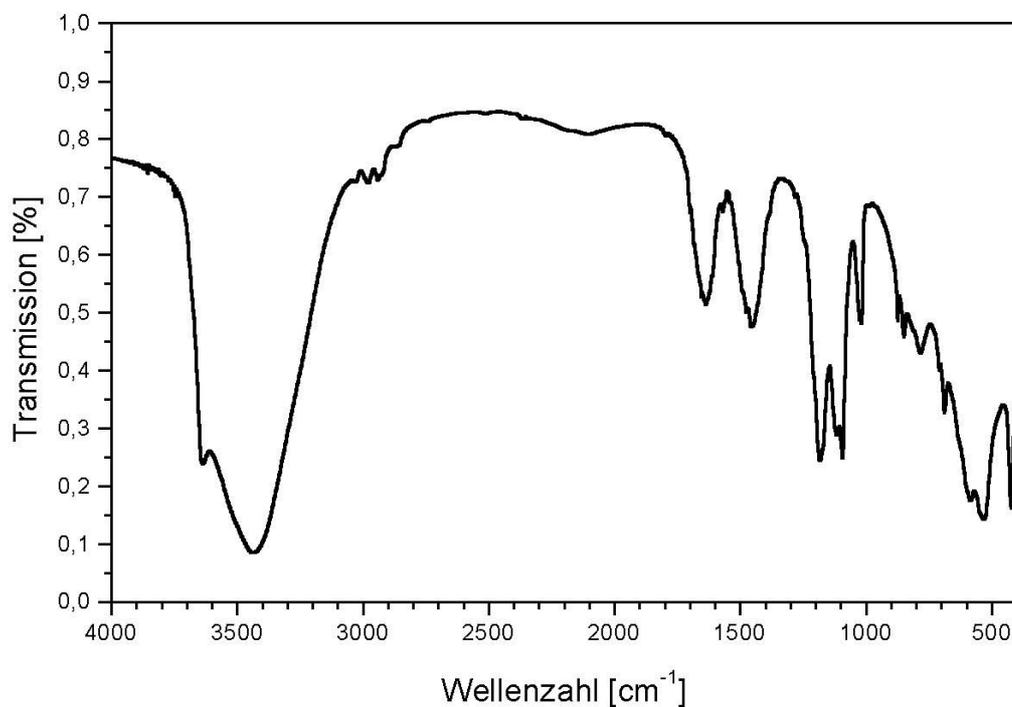


Abb.A13: IR - Aufnahme von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

Bandenlage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakterisierung
3638	(OH)-Valenzschwingungen der Hauptschicht
3434	$\nu_1/\nu_3\text{-H}_2\text{O}$ (Zwischenschicht)
3027	$\nu(\text{C-H})$
2978	$\nu\text{CH}_3\text{-asym}$
2939	$\nu\text{CH}_2\text{-asym}$
2862	$\nu\text{CH}_2\text{-sym}$
1636	$\nu(\text{C-C})$ und $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung
1473	$\nu(\text{C-C})$
1456	$\nu(\text{C-C})$
1179	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1115	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1093	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
1020	$\nu\text{SO}_2\text{-asym}$
873	$\delta(\text{C-H})\text{o.o.p.}$
780	Metall-OH Schwingungen
686	$\text{Al}(\text{OH})_6$
582	Al-O Schwingungen
534	Al-O Schwingungen
422	Ca-O Schwingungen

Tab. 107: IR-aktive Schwingungen von  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3\cdot\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

## 7.2. Metrische Parameter lamellarer Calciumaluminathydrate

### 7.2.1. Reinphasen

- 1).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
- 2).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- 3).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
- 4).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
- 5).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- 6).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
- 7).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- 8).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·16H <sub>2</sub> O (35% r.F./ 25°C)						
a = 0.5776 nm c = 7.6723 nm V = 2.2171 [nm <sup>3</sup> ]						
RG: R3, R3, R3m, R3m						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.2787	100	0	0	6	6.91	.000
0.3579	10	1	0	15	24.86	-.019
0.3042	24	1	0	20	29.33	.020
0.2887	8	1	1	1	30.95	-.007
0.2740	14	0	0	28	32.66	.006
0.2542	12	1	0	26	35.28	.000
0.2063	13	2	0	21	43.85	.022
0.1917	5	0	0	40	47.38	.021
0.1879	10	1	1	31	48.41	.014
0.1826	14	2	1	11	49.92	-.018
0.1654	5	3	0	6	55.53	.001

3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O (35% r.F./ 25°C)						
a = 0.57721nm c = 8.1297nm V = 2.3457 [nm <sup>3</sup> ]						
RG: R3, R3, R3m, R3m						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.3549	100	0	0	6	6.52	.000
0.6777	38	0	0	12	13.05	-.004
0.4517	55	0	0	18	19.64	-.003

0.3387	21	0	0	24	26.29	.006
0.2885	30	1	1	1	30.98	-.003
0.2719	25	1	1	10	32.91	.005
0.2495	21	2	0	2	35.97	-.003
0.2458	20	2	0	6	36.52	-.003
0.1665	21	3	0	2	55.12	.004

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (35% r.F./ 25°C)						
$a = 0.5764 \text{ nm}$ $c = 8.1972 \text{ nm}$ $V = 2.3588 [\text{nm}^3]$						
RG: R3, R3, R3m, R3m						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.3669	100	0	0	6	6.46	-.004
0.6834	12	0	0	12	12.94	-.009
0.4951	2	1	0	2	17.90	.015
0.4551	19	0	0	18	19.49	.014
0.3796	3	1	0	14	23.42	.022
0.3686	5	1	0	15	24.12	-.006
0.3566	2	0	0	23	24.95	-.013
0.3417	7	0	0	24	26.06	-.007
0.2879	3	1	1	1	31.03	.008
0.2819	3	1	0	24	31.72	.003
0.2730	5	0	0	30	32.77	.022
0.2656	3	1	1	12	33.72	-.005
0.2478	4	2	0	4	36.22	-.005
0.2434	4	1	1	18	36.89	.013
0.2276	5	0	0	36	39.55	.005
0.2203	3	1	1	24	40.93	-.008
0.2172	5	1	0	34	41.55	-.013

0.1980	5	1	0	38	45.78	-.004
0.1783	4	2	1	15	51.18	.005
0.1745	2	0	0	47	52.40	-.019
0.1708	3	0	0	48	53.63	.008
0.1663	2	3	0	2	55.20	.001
0.1652	2	3	0	6	55.58	-.012
0.1558	2	1	0	50	59.28	.002

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (35% r.F./ 25°C)						
$a = 0.5760 \text{ nm } c = 9.0989 \text{ nm}$ $V = 2.6142 \text{ [nm}^3\text{]}$						
RG: R3, R3, R3m, R3m						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2θ [Grad]	Δ2θ [Grad]
1.52015		0	0	6	5.81	-.014
0.75800		0	0	12	11.66	.004
0.50529		0	0	18	17.54	.007
0.43277		0	0	21	20.50	.024
0.37930		0	0	24	23.43	-.011
0.28793		1	1	0	31.03	.007
0.25277		0	0	36	35.48	-.004
0.25025		1	1	18	35.85	-.003
0.24852		2	0	3	36.11	.008
0.24207		2	0	9	37.11	.013
0.23290		2	0	14	38.63	-.008
0.21869		2	0	20	41.25	.002
0.21216		1	1	29	42.58	.001
0.18491		2	0	33	49.24	.015
0.16607		3	0	3	55.27	-.017

3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·15H <sub>2</sub> O						
(35% r.F./ 25°C)						
a = 0.5779 nm c = 1.7202 nm						
V = 0.4976 [nm <sup>3</sup> ]						
RG: P3, P3, P3m, P3m						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.7276	100	0	0	1	5.11	-.023
0.8602	22	0	0	2	10.27	-.006
0.5730	12	0	0	3	15.45	.010
0.5008	6	1	0	0	17.70	-.006
0.4807	10	1	0	1	18.44	-.006
0.4303	35	0	0	4	20.62	-.016
0.3770	18	1	0	3	23.58	.005
0.3440	10	0	0	5	25.88	.005
0.2891	28	1	1	0	30.90	-.019
0.2850	21	1	1	1	31.36	-.004
0.2738	8	1	1	2	32.67	.006
0.2580	17	1	1	3	34.74	.005
0.2504	19	2	0	0	35.84	-.013
0.2477	28	2	0	1	36.24	-.004
0.2404	25	2	0	2	37.37	-.024
0.2294	8	2	0	3	39.24	-.007
0.2207	15	1	0	7	40.86	-.015
0.2162	6	2	0	4	41.74	.016
0.2024	12	2	0	5	44.74	-.003
0.1976	6	1	0	8	45.89	-.004
0.1881	20	2	1	1	48.35	-.014
0.1847	8	2	1	2	49.29	.011
0.1797	6	2	1	3	50.76	-.018

0.1668	16	3	0	0	55.01	.017
0.1660	19	3	0	1	55.29	.017
0.1638	9	3	0	2	56.10	-.008
0.1602	9	3	0	3	57.48	-.001
0.1579	6	2	1	6	58.41	.014
0.1555	6	3	0	4	59.38	.011

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (35% r.F./ 25°C)						
$a = 0.5797\text{nm}$ $c = 9.7986\text{ nm}$ $V = 2.8514 [\text{nm}^3]$						
RG: R3, R3, R3m, R3m						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.6330	100	0	0	6	5.41	.003
0.8155	28	0	0	12	10.84	.014
0.5446	16	0	0	18	16.26	-.009
0.4992	4	1	0	2	17.75	.005
0.4084	47	0	0	24	21.74	-.009
0.3788	7	1	0	17	23.47	-.010
0.3266	5	0	0	30	27.28	.001
0.2887	10	1	1	3	30.95	-.003
0.2722	8	0	0	36	32.88	.002
0.2615	6	1	0	32	34.26	-.013
0.2507	10	2	0	2	35.78	-.009
0.2416	10	2	0	11	37.18	-.002
0.2294	6	1	0	38	39.24	-.004
0.1880	7	2	1	7	48.38	.014
0.16645	9	3	0	6	55.12	-.004

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (35% r.F./ 25°C) F 8= 56.1( .006, 22)						
$a = 0.5781 \text{ nm } c = 1.8213 \text{ nm}$ $V = 0.5272 \text{ [nm}^3\text{]}$						
RG: $\overline{\text{P3}}, \overline{\text{P3}}, \overline{\text{P3m}}, \overline{\text{P3m}}$						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.8213	100	0	0	1	4.84	-.005
0.9107	25	0	0	2	9.72	.011
0.5007	14	1	0	0	17.69	-.005
0.4553	23	0	0	4	19.47	-.012
0.3643	13	0	0	5	24.42	.007
0.2891	24	1	1	0	30.91	-.003
0.2503	19	2	0	0	35.85	.007
0.2414	15	2	0	2	37.22	-.002

### 7.2.2. Hemiphasen

9).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$

10).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

11).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

12).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

13).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$

14).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ (35% r.F./ 25°C) F 6= 14.7( .010, 41)						
a = 0.5758 nm c= 1.6030 nm V = 0.4603 [nm <sup>3</sup> ]						
RG: P3, P3, P3m, P3m						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.6055		0	0	1	5.50	-.009
0.8027		0	0	2	11.01	-.017
0.5340		0	0	3	16.59	.009
0.4006		0	0	4	22.17	.007
0.2878		1	1	0	31.05	.012
0.1662		3	0	0	55.21	.006

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (35% r.F./ 25°C) F 5= 33.8( .008, 18)						
a = 0.5745 nm c= 1.7394nm V = 0.4971 [nm <sup>3</sup> ]						
RG: P3, P3, P3m, P3m						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.7381	100	0	0	1	5.08	.004
0.8690	64	0	0	2	10.17	.009
0.5800	64	0	0	3	15.26	-.006
0.2871	48	1	1	0	31.12	.013
0.2488	55	2	0	0	36.06	-.010
0.1660	36	3	0	0	55.30	0.00

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (35% r.F./ 25°C) F 6= 26.0( .006, 41)						
a = 0.5750 nm c= 1.5992 nm V = 0.4579 [nm <sup>3</sup> ]						
RG: P3, P3, P3m, P3m						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.60112	100	0	0	1	5.51	-.007
0.79932	42	0	0	2	11.06	.004
0.53353	20	0	0	3	16.60	-.015
0.39966	50	0	0	4	22.23	.008
0.8750	50	1	1	0	31.08	.000
0.16598	36	3	0	0	55.30	.000

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (35% r.F. / 25°C) F 5= 3.4( .012, 118)						
a = 0.5752 nm c= 9.5441 nm V = 2.7348 [nm <sup>3</sup> ]						
RG: R3, R3, R3m, R3m						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.59707	68	0	0	6	5.53	-.022
0.79445	67	0	0	12	11.13	.013
0.39769	36	0	0	24	22.34	-.001
0.28741	100	1	1	0	31.09	.021
0.16606	64	3	0	0	55.27	-.004

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ (35% r.F./ 25°C) F 7= 14.5( .011, 43)						
a = 0.5745 nm c= 1.7328 nm V = 0.4953 [nm <sup>3</sup> ]						
RG: P3, P $\bar{3}$ , P3m, P $\bar{3}m$						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.62288	100	0	0	1	5.44	.001
0.81131	21	0	0	2	10.90	.004
0.54130	25	0	0	3	16.36	-.006
0.40562	23	0	0	4	21.89	.011
0.32484	26	0	0	5	27.43	-.016
0.28729	36	1	1	0	31.10	.003
0.27048	20	0	0	6	33.09	.009
0.24877	25	2	0	0	36.07	.008
0.16590	28	3	0	0	55.33	-.006

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 0.5\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (35% r.F./ 25°C) F 7= 18.9( .009, 43)						
a = 0.5745 nm c= 1.7378 nm V = 0.4967 [nm <sup>3</sup> ]						
RG: P3, P $\bar{3}$ , P3m, P $\bar{3}m$						
d [nm]	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2Θ [Grad]	Δ2Θ [Grad]
1.73301	100	0	0	1	5.09	.014
0.86762	20	0	0	2	10.19	.015
0.57923	13	0	0	3	15.28	.001
0.43481	20	0	0	4	20.41	-.017

0.28730	41	1	1	0	31.10	-.006
0.24877	20	2	0	0	36.07	-.002
0.16583	22	3	0	0	55.36	.004

### 7.2.3. Binäre Systeme mit Anionenersatz: Hydroxidion $\rightleftharpoons$ Sulfonation

- 15).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 16).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
- 17).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 18).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- 19).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 20).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
- 21).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 22).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
- 23).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 24).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
- 25).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 26).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- 27).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 28).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
- 29).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7-1-\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 30).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7-1-\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- 31).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7-2-\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 32).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7-2-\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Gitterparameter im System		
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
bei 100% r.F. Pastenreaktion		
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O		
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		A                      B
0		a= -.- c= 6.3899
10		a= -.- c= -.-
20		a= -.- c= 6.3858
30		a= -.- c= -.-
40		a= -.- c=
50		a= -.- c= 6.3859
60		a= -.- c= 6.3859
70		a= -.- c= 6.3859
80		a= -.- c= 6.3859
90		a= -.- c= 6.3859
100		a= -.- c= -.-

Gitterparameter im System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ bei 35% r.F. Pastenreaktion A: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ B: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$		A                      B
0		a= -.- c= 9.5040                      a= -.- c= -.-
10		a= -.- c= 9.4788                      a= 0.5726 c= 6.0555
20		a= -.- c= 9.4920                      a= 0.5760 c= 6.0496
30		a= -.- c= 9.4728                      a= 0.5755 c= 0.6053
40		a= -.- c= 9.3900                      a= 0.5776 c= 6.0487
50		a= -.- c= 9.3901                      a= 0.5764 c= 6.0514
60		a= -.- c= 9.3840                      a= 0.5762 c= 6.0535
70		a= -.- c= 9.4908                      a= 0.5760 c= 6.0536
80		a= -.- c= 9.5160                      a= -.- c= 6.0498
90		a= -.- c= 9.4920                      a= -.- c= 6.0494
100		a= -.- c=                                      a= 0.5776 c= 7.6723

Gitterparameter im System		
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
bei 100% r.F. Pastenreaktion		
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O		
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		A                      B
0		a= -.- c= 6.3960
10		a= c= 6.3720
20		a= -.- c= 6.3696
30		a= -.- c= 6.3672
40		a= -.- c= -.-
50		a= -.- c= -.-
60		a= -.- c= -.-
70		a= -.- c= -.-
80		a= -.- c= -.-
90		a= -.- c= -.-
100		a= -.- c= -.-

Gitterparameter im System		
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O		
bei 35% r.F. Pastenreaktion		
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O		
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		A                      B
0		a= -.- c= 9.4800                      a= -.- c= -.-
10		a= -.- c= 9.4951                      a= 0.5738 c= 7.3401
20		a= -.- c= 9.2818                      a= 0.5745 c= 7.3706
30		a= -.- c= -.-                              a= 0.5742 c= 7.3872
40		a= -.- c= -.-                              a= 0.5750 c= 7.3401
50		a= -.- c= -.-                              a= 0.5737 c= 7.2998
60		a= -.- c= -.-                              a= 0.5734 c= 7.2780
70		a= -.- c= -.-                              a= 0.5737 c= 7.2851
80		a= -.- c= -.-                              a= 0.5738 c= 7.2797
90		a= -.- c= -.-                              a= 0.5735 c= 7.2790
100		a= -.- c= -.-                              a= 0.5775 c= 8.1297

Gitterparameter im System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 100% r.F. Pastenreaktion A: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ B: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3^-$		A                      B
0		a= -.- c= 6.3960                      a= -.- c= -.-
10		a= -.- c= 6.3660                      a= -.- c= 9.0872
30		a= -.- c= 6.4200                      a= -.- c= 9.0918
50		a= -.- c= -.-                              a= -.- c= 9.2718
70		a= -.- c= -.-                              a= -.- c= 9.1566
80		a= -.- c= -.-                              a= -.- c= 9.1512
90		a= -.- c= -.-                              a= -.- c= 9.1280
100		a= -.- c= -.-                              a= -.- c= 9.1470

Gitterparameter im System		
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·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. Pastenreaktion		
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O		
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		A                      B
0		a= -.- c= 9.5040                      a= -.- c= -.-
10		a= -.- c= 9.5040                      a= 0.5754 c= 8.1796
30		a= -.- c= 9.4399                      a= 0.5758 c= 8.1890
50		a= -.- c= 9.4237                      a= 0.5755 c= 8.1890
70		a= -.- c= 9.4102                      a= 0.5758 c= 8.1818
80		a= -.- c= 9.4285                      a= 0.5753 c= 8.1890
90		a= -.- c= 9.3912                      a= 0.5749 c= 8.9502
100		a= -.- c= -.-                              a= 0.5764 c= 8.1972

Gitterparameter im System		
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$		
bei 100% r.F. Pastenreaktion		
A: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$		
B: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3^-$		A                      B
0		a= -.-                      a= -.- c= 6.3960                      c= -.-
10		a= -.-                      a= -.- c= 6.4080                      c= 9.4475
30		a= -.-                      a= -.- c= 6.3840                      c= 9.4594
50		a= -.-                      a= -.- c= -.-                      c= 9.4528
70		a= -.-                      a= -.- c= -.-                      c= 9.4668
90		a= -.-                      a= -.- c= -.-                      c= 9.4559
100		a= -.-                      a= -.- c= -.-                      c= 9.4806

Gitterparameter im System		
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·16H <sub>2</sub> O		
bei 35% r.F. Pastenreaktion		
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O		
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·16H <sub>2</sub> O		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		A                      B
0		a= -.-                      a= -.- c= 9.5400                      c= -.-
10		a= -.-                      a= -.- c= 9.4488                      c= 8.5942
30		a= -.-                      a= 0.5831 c= 9.4530                      c= 8.6022
50		a= -.-                      a= 0.5818 c= 9.3828                      c= 8.5998
70		a= -.-                      a= 0.5817 c= 9.4284                      c= 8.6022
90		a= -.-                      a= 0.5749 c= 9.4284                      c= 8.6022
100		a= -.-                      a= 0.5760 c= -.-                      c= 9.0989

Gitterparameter im System		
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
bei 100% r.F. Pastenreaktion		
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O		
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		A                      B
0		a= -.- c= 6.4002                      a= -.- c= -.-
10		a= -.- c= -.-                      a= -.- c= 1.7161
20		a= -.- c= -.-                      a= -.- c= 1.7185
30		a= -.- c= -.-                      a= -.- c= 1.7167
40		a= -.- c= -.-                      a= -.- c=1.7197
50		a= -.- c= 6.4134                      a= -.- c= 1.7184
60		a= -.- c= 6.4098                      a= -.- c= 1.7173
70		a= -.- c= -.-                      a= -.- c= 1.7174
80		a= -.- c= -.-                      a= -.- c= 1.7177
90		a= -.- c= -.-                      a= -.- c= 1.7169
100		a= -.- c= -.-                      a= -.- c= 1.7177

Gitterparameter im System		
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
bei 35% r.F. Pastenreaktion		
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O		
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·15H <sub>2</sub> O		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		A                      B
0		a= -.- c= 9.5040                      a= -.- c= -.-
10		a= -.- c= 9.3971                      a= -.- c= 1.6283
20		a= -.- c= 9.3984                      a= -.- c= 1.6309
40		a= -.- c= 9.3896                      a= 0.5756 c= 1.6219
50		a= -.- c= 9.3963                      a= 0.5776 c= 1.6244
60		a= -.- c= 9.3758                      a= 0.5763 c= 1.6226
70		a= -.- c= 9.4068                      a= 0.5767 c= 1.6309
80		a= -.- c= -.-                              a= 0.5780 c= 1.6295
90		a= -.- c= 9.4500                      a= 0.5769 c= 1.6287
100		a= -.- c= -.-                              a= 0.5779 c= 1.7202

Gitterparameter im System		
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
bei 100% r.F. Pastenreaktion		
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O		
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		A                      B
0		a= -.- c= 6.4002
10		a= -.- c= -.-
20		a= -.- c= -.-
30		a= -.- c= -.-
40		a= -.- c= -.-
50		a= -.- c= -.-
60		a= -.- c= -.-
70		a= -.- c= -.-
80		a= -.- c= -.-
90		a= -.- c= -.-
100		a= -.- c= -.-

Gitterparameter im System		
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O		
bei 35% r.F. Pastenreaktion		
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O		
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		A                      B
0		a= -.- c= 9.5040                      a= -.- c= -.-
10		a= -.- c= 9.5280                      a= 0.5773 c= 9.4453
20		a= -.- c= 9.4920                      a= 0.5776 c= 9.4480
30		a= -.- c= 9.5040                      a= 0.5761 c= 9.4442
40		a= -.- c= 9.5040                      a= 0.5776 c= 9.4459
50		a= -.- c= 9.4560                      a= 0.5773 c= 9.4639
60		a= -.- c= 9.4440                      a= 0.5786 c= 9.4499
70		a= -.- c= 9.3444                      a= 0.5770 c= 9.4649
80		a= -.- c= 9.4284                      a= 0.5762 c= 9.4458
90		a= -.- c= 9.4284                      a= 0.5778 c= 9.4440
100		a= -.- c= -.-                              a= 0.5797 c= 9.7986

Gitterparameter im System		
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
bei 100% r.F. Pastenreaktion		
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·18H <sub>2</sub> O		
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		A                      B
0		a= -.- c= -.-  a= -.- b= -.- c= -.- β= -.-
10		a= -.- c= -.-  a= 0.8308 b= 0.6129 c= 1.7482 β= 94.905
30		a= -.- c= -.-  a= 0.8315 b= 0.6053 c= 1.7658 β= 96.115
50		a= -.- c= -.-  a= 0.8327 b= 0.6053 c= 1.7237 β= 96.680
70		a= -.- c= -.-  a= 0.8267 b= 0.6172 c= 1.7655 β= 95.855
90		a= -.- c= -.-  a= 0.9225 b= 1.1362 c= 1.7554 β= 92.453

100	a= -.- c= -.-	a= 0.9355 b= 1.1453 c= 1.7555 $\beta$ = 90.548
-----	------------------	---

<p>Gitterparameter im System  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}</math>  bei 35% r.F. Pastenreaktion  A: <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}</math>  B: <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}</math></p>		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-$		A                      B
0		a = -.- c = 9.504  a = -.- b = -.- c = -.- $\beta$ = -.-
10		a = -.- c = 9.468  a = 0.8219 b = 0.6199 c = 1.7605 $\beta$ = 95.946
30		a = -.- c = 9.5172  a = 0.8119 b = 0.6199 c = 1.7557 $\beta$ = 98.181
50		a = -.- c = 9.5191  a = 0.8119 b = 0.6199 c = 1.7578 $\beta$ = 96.149
70		a = -.- c = 9.5870  a = 0.8130 b = 0.6199 c = 17.601 $\beta$ = 95.946

90	a = -.- c = 9.5904	a = 0.8136 b = 0.6182 c = 1.7569 $\beta$ = 95.953
100	a = -.- c = -.-	a = 0.9783 b = 1.1369 c = 1.8038 $\beta$ = 103.445

Gitterparameter im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 100% r.F. Pastenreaktion A: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ B: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-$		A                      B
0		a= -.-                      a= -.- c= 6.4080                      c= -.-
10		a= -.-                      a= -.- c= -.-                      c= 1.6582
20		a= -.-                      a= -.- c= 6.3876                      c= 1.6567
30		a= -.-                      a= -.- c= 6.4011                      c= 1.6598
40		a= -.-                      a= -.- c= 6.4068                      c= 1.6575
50		a= -.-                      a= -.- c= 6.4122                      c= 1.6582 <sup>^</sup>
60		a= -.-                      a= -.- c= 6.3803                      c= 1.6582
70		a= -.-                      a= -.- c= -.-                      c= 1.6587

80	a= -.- c= -.-	a= -.- c= 1.6513
90	a= -.- c= -.-	a= -.- c= 1.6582
100	a= -.- c= -.-	a= -.- c= 1.6611

<p>Gitterparameter im System  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}</math>  bei 35% r.F. Pastenreaktion  A: <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}</math>  B: <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}</math></p>		
Zusammensetzung	Mol-%	Gitterparameter [nm]
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-$		A                      B
0		a= -.-                      a= 0.5761 c= 9.5040                      c= 1.5621
10		a= -.-                      a= 0.5762 c= 9.4356                      c= 1.5614
20		a= -.-                      a= 0.5767 c= -.-                              c= 1.5608
30		a= -.-                      a= 0.5762 c= -.-                              c= 1.5616
40		a= -.-                      a= 0.5765 c= -.-                              c= 1.5648
50		a= -.-                      a= 0.5764 c= -.-                              c= 1.5648
60		a= -.-                      a= 0.5751 c= -.-                              c= 1.5753
70		a= -.-                      a= -.- c= -.-                              c= 1.5296

80	a= -.- c= -.-	a= -.- c= 1.5632
90	a= -.- c= -.-	a= -.- c= 1.5632
100	a= -.- c= -.-	a= -.- c= 1.5350

<p>Gitterparameter im System  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}</math>  bei 100% r.F. Pastenreaktion  A: <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}</math>  B: <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}</math>  C: <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}</math></p>			
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]		
	A	B	C
0	a= -.- c= 6.4080	a= -.- b= -.-	a= -.- b= -.-
10	a= -.- b= 6.4080	a= -.- b= -.-	a= -.- b= 2.5029
20	a= -.- b= 6.4080	a= -.- b= -.-	a= -.- b= 2.6035
30	a= -.- b= 6.4303	a= -.- b= -.-	a= -.- b= 2.6035
40	a= -.- b= 6.3859	a= -.- b= 1.8531	a= -.- b= 2.6074
50	a= -.- b= -.-	a= -.- b= 1.8629	a= -.- b= 2.6080
60	a= -.- b= -.-	a= -.- b= 1.8615	a= -.- b= 2.5693
70	a= -.- b= -.-	a= -.- b= 1.8433	a= -.- b= 2.5331

80	a= -.- b= -.-	a= -.- b= 1.8370	a= -.- b= -.-
90	a= -.- b= -.-	a= -.- b= 1.8355	a= -.- b= -.-
100	a= -.- b= -.-	a= -.- b= 1.8324	a= -.- b= -.-

Gitterparameter im System			
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O - 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O			
bei 35% r.F. Pastenreaktion			
A: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(OH) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O			
B: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Ca(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O			
C: 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·(1-n)Ca(OH) <sub>2</sub> ·nCa(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·14H <sub>2</sub> O			
Zusammensetzung	Gitterparameter [nm]		
Mol-% C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	A	B	C
0	a= -.- c= 9.4650	a= -.- c= -.-	a= -.- c= -.-
10	a= -.- c= 9.4650	a= -.- c= -.-	a= 0.5773 c= 2.5920
20	a= -.- c= 9.3298	a= -.- c= -.-	a= 0.5771 c= 2.5888
30	a= -.- c= 9.4951	a= -.- c= -.-	a= 0.5760 c= 2.5911
40	a= -.- c= 9.5513	a= 0.5770 c= 1.7974	a= 0.5723 c= 2.5897
50	a= -.- c= -.-	a= 0.5774 c= 1.7954	a= 0.5745 c= 2.5911
60	a= -.- c= -.-	a= -.- c= 1.7961	a= 0.5662 c= 2.6004
70	a= -.- c= -.-	a= 0.5713 c= 1.7913	a= 0.5467 c= 2.5975

80	a= -.- c= -.-	a= 0.5777 c= 1.8206	a= -.- c= -.-
90	a= -.- c= -.-	a= 0.5766 c= 1.8205	a= -.- c= -.-
100	a= -.- c= -.-	a= 0.5781 c= 1.8213	a= -.- c= -.-

#### 7.2.4. Binäre Systeme mit Anionenersatz: Arensulfonationen

- 33).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 34).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$   
 35).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 36).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$   
 37).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 38).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$   
 39).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 40).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$   
 41).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 42).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$   
 43).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 44).  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Gitterparameter im System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 100% r.F. Pastenreaktion $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	a= -.- c= 1.5780
10	a= -.- c= 1.5840
30	a= -.- c= 1.5874

50	a= -.- c= 1.6720
70	a= -.- c= 1.7088
90	a= -.- c= 1.7189
100	a= -.- c= 1.7177

<p>Gitterparameter im System  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}</math>  bei 35% r.F. Pastenreaktion  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}</math></p>	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	a= -.- b= 1.5750
10	a= -.- b= 1.5775
30	a= -.- b= 1.5932
50	a= -.- b= 1.6036
70	a= -.- b= 1.7028
90	a= -.- b= 1.7065
100	a= -.- b= 1.7177

Gitterparameter im System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 100% r.F. Pastenreaktion $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	a= -.- c= 1.5780
10	a= -.- c= 1.5816
30	a= -.- c= 1.5890
50	a= -.- c= 1.6055
70	a= -.- c= 1.6235
90	a= -.- c= 1.6281
100	a= -.- c= 9.7734

Gitterparameter im System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ bei 35% r.F. Pastenreaktion $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	a= -.- c= 1.5750
10	a= -.- c= 1.5777

30	a= -.- c= 1.5813
50	a= -.- c= 1.5988
70	a= -.- c= 1.6172
90	a= -.- c= 1.6205
100	a= -.- c= 9.7986

<p>Gitterparameter im System  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}</math>  bei 100% r.F. Pastenreaktion  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}</math></p>	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	a= -.- c= 1.5780
10	a= -.- c= 1.5780
30	a= -.- c= 1.7243
50	a= -.- c= 1.7350
70	a= -.- c= 1.7506
90	a= -.- c= 1.7581

100	$a = 0.9782$ $b = 1.1369$ $c = 1.8038$ $\beta = 103.445$
-----	---

Gitterparameter im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ bei 35% r.F. Pastenreaktion $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-n)\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	$a = -.-$ $c = 1.5750$
10	$a = -.-$ $c = 1.5643$
30	$a = -.-$ $c = 1.5639$
50	$a = -.-$ $c = 1.7264$
70	$a = -.-$ $c = 1.7494$
90	$a = -.-$ $c = 1.7488$
100	$a = -.-$ $c = 1.7544$

Gitterparameter im System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 100% r.F. Pastenreaktion $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	a= -.- c= 9.7734
10	a= 0.5783 c= 1.6329
30	a= 0.5750 c= 1.6326
50	a= 0.5781 c= 1.6398
70	a= 0.5750 c= 1.7083
90	a= -.- c= 1.7157
100	a= -.- c= 1.7177

Gitterparameter im System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ bei 35% r.F. Pastenreaktion $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	a= -.- c= 9.7986
10	a= -.- c= 9.7707

30	a= -.- c= 9.7397
50	a= -.- c= 9.5967
70	a= -.- c= 1.6353
90	a= -.- c= 1.7043
100	a= -.- c= 1.7202

<p>Gitterparameter im System  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}</math>  bei 100% r.F. Pastenreaktion  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}</math></p>	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	a= -.- c= 1,7177
10	a= 0.9363 b= 0.5603 c= 1.7270 $\beta$ = 93.413
30	a= 0.9378 b= 0.5650 c= 1.7370 $\beta$ = 93.523
50	a= 0.9285 b= 0.5650 c= 1.7457 $\beta$ = 92.277

70	a= 0.9354 b= 0.5624 c= 1.7573 β= 93.002
90	a= 0.9279 b= 0.5633 c= 1.7575 β= 93.141
100	a= 0.9355 b= 1.1453 c= 1.7555 β= 90.548

<p>Gitterparameter im System  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}</math>  bei 35% r.F. Pastenreaktion  <math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}</math></p>	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	a= -.- c= 1.7202
10	a= 0.5757 c= 1.7098
30	a= 0.5747 c= 1.7100
50	a= 0.5744 c= 1.7284
70	a= 0.5760 c= 1.7404
90	a= 0.5816 c= 1.7412

100	$a = 0.9782$ $b = 1.1369$ $c = 1.8038$ $\beta = 103.445$
-----	---

Gitterparameter im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 100% r.F. Pastenreaktion $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-n)\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	$a = -.-$ $c = 1.6330$
10	$a = -.-$ $c = 1.6271$
30	$a = -.-$ $c = 1.6433$
50	$a = -.-$ $c = 1.7505$
70	$a = -.-$ $c = 1.7564$
90	$a = -.-$ $c = 1.7564$
100	$a = -.-$ $c = 1.7555$

Gitterparameter im System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot 14\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ bei 35% r.F. Pastenreaktion $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-n)\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3)_2\cdot n\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Zusammensetzung Mol-% $\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3^-$	Gitterparameter [nm]
0	a= -.- c= 1.6333
10	a= -.- c= 1.5746
30	a= -.- c= 1.5878
50	a= -.- c= 1.7378
70	a= -.- c= 1.7344
90	a= -.- c= 1.7425
100	a= 0.9782 b= 1.1369 c= 1.8038 $\beta$ = 103.445

## 8. Danksagung

Hiermit möchte ich mich für das sehr interessante und anwendungsspezifische Thema und für anregende Diskussionen bei Herrn Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann ganz herzlich bedanken. Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Jürgen Göske für die informativen und anregenden Gespräche in kollegialer Atmosphäre und ganz besonders für die sehr kritische Durchsicht meiner Arbeit danken: „Mille Gracie“. Vielen Dank an Frau Henne für die sofortige Erledigung von Verwaltungsaufgaben. Außerdem muss ich mich bei ihr für den Mittagskaffee und die mutige saisonale Dekoration der Mineralogie bedanken. Darüber hinaus sei Frau Steller für die hervorragende Unterstützung im Labor und bei der Fehlersuche und -lösung am Röntgendiffraktometer + Peripherie und IR - Gerät gedankt. PD. Dr. Wolfgang Klöck: Danke schön für die Unterstützung hinsichtlich REM und natürlich für die sehr angenehme und kollegiale Zusammenarbeit der letzten 3 Jahre. Ein Lob an Herrn Prof. Dr. P. Wycisk für den komfortablen Arbeitsplatz mit Ausstattung während der ersten Monate am Institut für Geologische Wissenschaften. Den Herren Prof. Dr. K. Merzweiler und Prof. Dr. R. Wenda sei besonders für die Begutachtung der Arbeit gedankt. Darüberhinaus möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Wenda für die kritische Durchsicht und fachliche Diskussion danken.

Ich möchte mich besonders bei meinen ehemaligen Studienkolleginnen und Studienkollegen am Institut für Mineralogie der FAU Erlangen-Nürnberg bedanken: Frau Edda Stern, Herrn Rainer Schmidt, Herrn Alex Risch und Herrn Dr. Michael Ecker.

Außerdem möchte ich mich ganz besonders bei der interdisziplinären Diskussionsgruppe „Mineralogie-Geologie-Geographie“ am Institut für Geologische Wissenschaften und Institut für Geographie Halle (Saale) für Motivation, Diskussion und „Postkolloquien“ bedanken und dort insbesondere bei Annegret, Ralf, Heike, Lenz und Barbara.

Besonderes Lob gebührt meinen Eltern und meiner Katze Max, welche in den entscheidenden Situationen immer für mich da waren und ohne deren moralische Unterstützung diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

