

Untersuchungen an Tetracalciumaluminathydrat und der Einbau von Alkylsulfonaten

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 Frau Edda Stern

geb. am 03.09.1966 in Hilten

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann
2. Prof. Dr. Richard Wenda
3. Prof. Dr. Heinz Jürgen Tobschall

Halle (Saale), 02.06.2003

urn:nbn:de:gbv:3-000005337

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000005337>]

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Nomenklatur und Abkürzungen	III
Kurzzusammenfassung	IV
1 Einleitung	1
1.1 Einführung	1
1.2 Tetracalciumaluminathydrat	1
1.2.1 Hydratation und Dehydratation der Tetracalciumaluminathydrate	1
1.2.2 Strukturbeschreibung	4
1.2.3 Diadochie und Austausch	8
1.3 Alkylsulfonate	10
1.4 Aufgabenstellung	11
2 Experimentelle Methoden	12
2.1 Synthesen	12
2.2 Röntgendiffraktometrie	12
2.3 ICP-OES	13
2.4 Thermoanalytik	13
2.5 IR-Spektroskopie	13
2.6 Kohlenstoff-Analytik	14
2.6.1 Kohlenstoff-Analytik an Feststoffen	14
2.6.2 Kohlenstoff-Analytik an Flüssigkeiten	14
2.7 Rasterelektronenmikroskopie	14
3 Ergebnisse	15
3.1 Reinphasen	15
3.1.1 Calciumaluminatpentansulfonathydrate	15
3.1.2 Calciumaluminathexansulfonathydrate	20
3.1.3 Calciumaluminatheptansulfonathydrate	24
3.1.4 Calciumaluminatoctansulfonathydrate	27
3.1.5 Calciumaluminatnonansulfonathydrate	30
3.1.6 Calciumaluminatdecansulfonathydrate	34
3.1.7 Calciumaluminatundecansulfonathydrate	37
3.1.8 Calciumaluminatdodecansulfonathydrate	40
3.1.9 Calciumaluminattetradecansulfonathydrat	44
3.1.10 Calciumaluminathexadecansulfonathydrat	45
3.1.11 Orientierung der Alkylsulfonate	46

3.2 Systeme mit TCAH und einem Calciumaluminatalkylsulfonathydrat	51
3.2.1 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	51
3.2.2 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	53
3.2.3 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	54
3.2.4 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	56
3.2.5 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	57
3.2.6 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	59
3.2.7 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	60
3.2.8 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	61
3.3 Systeme mit zwei Calciumaluminatalkylsulfonathydraten	63
3.3.1 Das System $C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	63
3.3.2 Das System $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	64
3.3.3 Das System $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	65
3.3.4 Das System $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	67
3.3.5 Das System $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	68
3.3.6 Das System $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	69
3.3.7 Das System $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot nH_2O$	70
3.4 Untersuchungen zur Fixierung aus wässrigen Lösungen	72
3.4.1 Pentansulfonat-Lösungen	72
3.4.2 Hexansulfonat-Lösungen	74
3.4.3 Heptansulfonat-Lösungen	78
3.4.4 Octansulfonat-Lösungen	80
3.4.5 Nonansulfonat-Lösungen	82
3.4.6 Decansulfonat-Lösungen	83
3.4.7 Undecansulfonat-Lösungen	86
3.4.8 Dodecansulfonat-Lösungen	87
3.5 TCAH in Suspensionen	89
3.5.1 C_3A als Ausgangsmaterial	89
3.5.2 CA als Ausgangsmaterial	96
4 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Diskussion	104
5 Literaturverzeichnis	112
6 Anhang	116

Nomenklatur und Abkürzungen

Abkürzungen unter Verwendung des Cement Chemical Nomenclatur System:

A	Aluminiumoxid	Al_2O_3
AH_3	Aluminiumhydroxid	$\text{Al}(\text{OH})_3$
C	Calciumoxid	CaO
C_3A	Tricalciumaluminat	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
C_{12}A_7	Mayenit	$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
CA	Monocalciumaluminat	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
CA_2	Calciumdialuminat	$\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
CH	Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
CAH_{10}	Calciumaluminatdecahydrat	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
C_2AH_8	Dicalciumaluminathydrat	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
C_3AH_6	Hydrogrossular, Hydrogranat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$
C_4AH_{19}	Tetracalciumaluminathydrat	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
C_4AH_{13}	Tetracalciumaluminathydrat	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarbonat	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
F	Eisenoxid	Fe_2O_3
H	Wasser	H_2O

weitere Abkürzungen

AFm	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{mono}$	$3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$
AFt	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{tri}$	$3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 3\text{CaX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.	
DSC	Differential Scanning Calorimetry	
DTA	Differenzthermoanalyse	
DTG	Differentialthermogravimetrie	
EA	Elementaranalyse	
EN	Europäische Norm	
ICDD	International Centre for Diffraction Data	
ICP	Inductive Coupled Plasma	
IR	Infrarot	
OES	Optical Emission Spektroskopie	
REM	Rasterelektronenmikroskopie	
r.F.	relative Luftfeuchte	
RT	Raumtemperatur	
TCAH	Tetracalciumaluminathydrat	
TG	Thermogravimetrie	
TOC	Total Organic Carbon	
W/F	Wasser-Feststoff-Verhältnis	

Kurzzusammenfassung

Tetracalciumaluminathydrat (TCAH) ist sowohl zementtechnisch aufgrund seiner Bildung durch Hydratation von Calciumaluminaten bei Abbindeprozessen als auch für den Einsatz zur Speichermineralbildung durch seiner Fähigkeit, Zwischenschichtanionen gegen andere anorganische sowie organische Ionen auszutauschen, von Bedeutung.

In dieser Arbeit wurden der Einbau der Alkylsulfonate in TCAH, die Eigenschaften der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate und die Reaktionen von TCAH in Suspensionen unter Variation des Ausgangsmaterials untersucht.

Die synthetisierten Calciumaluminatalkylsulfonathydrate kristallisierten als hexagonale Plättchen in für AFm-Phasen typischen Schichtstrukturen. Aus den Zwischenschichten, in denen die Alkylsulfonationen und H₂O-Moleküle enthalten sind, werden bei Temperaturerhöhung die H₂O-Moleküle stufenweise abgegeben. Mit Änderung der relativen Luftfeuchte ändern sich die Schichtabstände der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate mit kürzeren Ketten sehr stark, die mit längeren Alkylketten nur minimal. Anhand der Zunahme der Schichtabstände bei steigenden Kettenlängen konnten die Inklinationwinkel der Alkylketten in den Zwischenschichten ermittelt werden.

Bei Untersuchung der Systeme mit TCAH konnten nur im System TCAH - Calciumaluminatheptansulfonathydrat Mischkristalle der Zusammensetzung $C_3A \cdot Ca(OH)_{1,34}(C_7H_{15}SO_3)_{0,66} \cdot nH_2O$ zweifelsfrei nachgewiesen werden.

In Systemen, deren Endglieder Calciumaluminatalkylsulfonathydrate bilden, wurde mit Ausnahme des Systems Calciumaluminatnonansulfonathydrat - Calciumaluminatdecansulfonathydrat lückenlose Mischkristallbildung festgestellt.

Die Fixierung der Alkylsulfonate mittels TCAH aus wässrigen Lösungen erfolgte zum größten Teil innerhalb der ersten Stunde und setzte sich anschließend abgeschwächt fort. Aus den Untersuchungen zur Fixierung aus gering konzentrierten Alkylsulfonatlösungen wurde zudem deutlich, dass die Löslichkeit der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate mit steigenden Kettenlängen der eingebauten Sulfonationen abnimmt.

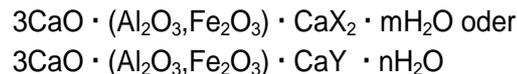
TCAH, das innerhalb von einem Tag hergestellt wurde, wurde in Suspensionen bei steigendem W/F-Wert in zunehmendem Umfang zu Hydrogrossular umgewandelt. Bei Verwendung von C₃A und CaO als Ausgangsmaterial erfolgte diese Umwandlung direkt, während bei Verwendung von CA und CaO C₂AH₈ als Zwischenprodukt auftrat.

Mit der Zunahme des Hydrogrossular-Anteils in den Präzipitaten wurde eine Abnahme der Ca/Al-Verhältnisse in den Lösungen festgestellt. TCAH zeigte sich in den Untersuchungen mit abnehmenden W/F-Werten und zunehmenden Ca/Al-Verhältnissen zunehmend stabil.

1 Einleitung

1.1 Einführung

Die Bildung von Hydratphasen spielt bei Abbindeprozessen von Zementen eine wesentliche Rolle. Sie treten bereits im Frühstadium der Hydratation von Bestandteilen der Zementklinker wie Calciumsilikaten, Calciumaluminaten und Calciumaluminatferraten auf. Hydrate der beiden letztgenannten kristallisieren mit nadeligem Habitus als AFt-Phasen, die Ettringitstruktur besitzen, oder in Form lamellarer Plättchen als AFm-Phasen mit Schichtstruktur. AFm-Phasen besitzen die allgemeine Formel



und sind von besonderem Interesse, da an die Stelle des X ein einwertiges Anion bzw. an die Stelle des Y ein zweiwertiges Anion treten kann (TAYLOR 1990).

Es sind bereits zahlreiche Verbindungen dieses Typs nachgewiesen und die Strukturen der Calciumaluminathydrate Monosulfat (ALLMANN 1968, 1977), Monochlorid (TERZIS *et al.* 1987), Monocarbonat (RENAUDIN 1998) und Monochloridchromat (LÖNS *et al.* 1998; PÖLLMANN *et al.* 1998) vollständig aufgeklärt. Diese Calciumaluminathydrate setzen sich aus Hauptschichten von $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ und Zwischenschichten, in denen die Anionen und H_2O -Moleküle enthalten sind, zusammen.

Der Einbau der Zwischenschichtanionen kann nicht nur bei Bildung der Calciumaluminathydrate sondern auch durch Austausch erfolgen (DOSCH 1967; DOSCH *et al.* 1968; KELLER 1971; KOESTEL 1975; RIEDMILLER 1991).

Neben Calciumaluminathydraten mit anorganischen Anionen werden von DOSCH (1967), KOPKA *et al.* (1988) und MEYN *et al.* (1990) auch lamellare Verbindungen mit organischen Anionen beschrieben. Von YOUNG (1970, 1971), MILESTONE (1976), PÖLLMANN (1987, 1989) und STÖBER (1995, 1999) stammen Untersuchungen zum Einbau von organischen Anionen in AFm-Phasen und insbesondere zu deren Einfluss auf die Hydratation von Zementklinkerphasen und Portlandzement.

Der Einsatz von lamellarem Calciumaluminathydrat wird von AUER (1992), PÖLLMANN (1993, 1994) und GÖSKE (1998) zudem zur Bildung von Speichermineralen, in denen umweltrelevante Schadstoffe gebunden werden, vorgeschlagen.

Die lamellaren Calciumaluminathydrate sind demnach sowohl zementtechnisch als auch umwelttechnisch von Bedeutung.

1.2 Tetracalciumaluminathydrat

1.2.1 Hydratation und Hydratstufen des Tetracalciumaluminathydrats

Die Bildung der Calciumaluminathydrate erfolgt durch Hydratation von Calciumaluminaten wie C_3A , einem Hauptbestandteil der Portlandzemente, oder CA, das hauptsächlich in eisenarmen Tonerdezementen vorliegt. Daneben existieren im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ weitere intermediäre Verbindungen, von denen für die Zementchemie auch C_{12}A_7 und CA_2 von Bedeutung sind (Abb 1-1).

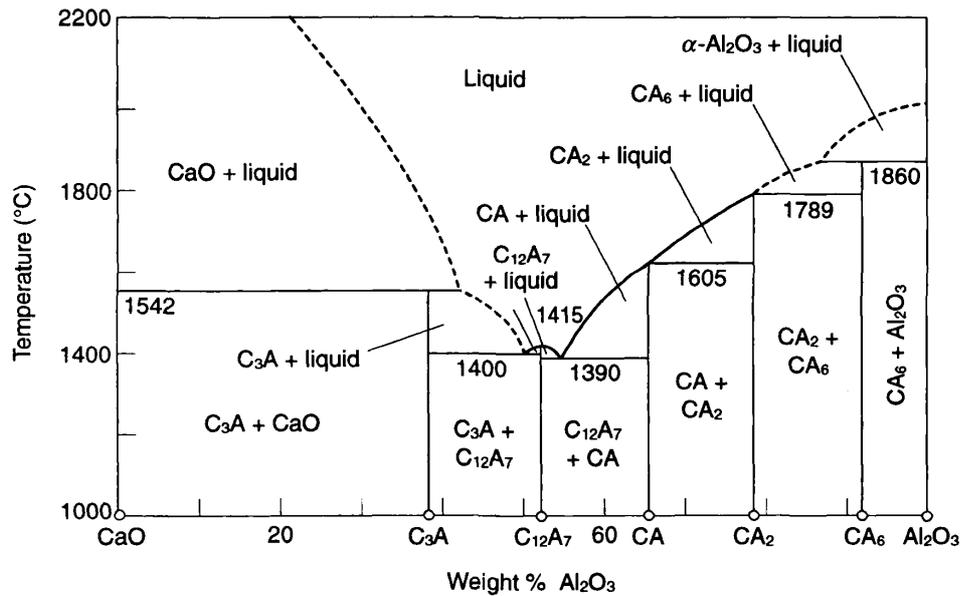
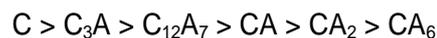


Abb. 1-1. Das System CaO - Al₂O₃ nach SMIRNOFF *et. al* (1973).

Die Hydratation der Calciumaluminat beginnt in Abhängigkeit des C/A-Ausgangsverhältnisses und der Temperatur mit Bildung der Phasen Tetracalciumaluminathydrat (C₄AH₁₉), Dicalciumaluminathydrat (C₂AH₈) und/oder Calciumaluminatdecahydrat (CAH₁₀), die eine Reaktionsschicht auf den Kornoberflächen der Calciumaluminat aufbauen. Die Durchlässigkeit dieser Reaktionsschicht, die von der chemischen Zusammensetzung der Lösung, Struktur, Bildungs- und Umwandlungskinetik, Löslichkeit und Stabilität abhängt, ist einer der wesentlichen Faktoren, die die Hydratationskinetik bestimmen (TRETTIN 1997). Der entscheidende Faktor für die hydraulische Reaktivität ist die Sauerstoff-Basizität des Ausgangsmaterials, die durch die Kristallstruktur bestimmt wird (TAYLOR 1990). Mit steigendem Ca/Al-Verhältnis nimmt auch die Reaktivität zu, so dass sich folgende Reihe aufstellen lässt (TRETTIN 1997):



Im System CaO - Al₂O₃ - H₂O treten die stabilen Phasen Hydrogrossular C₃AH₆, Gibbsite AH₃ und Portlandit CH auf. Für die metastabilen Phasen Tetracalciumaluminathydrat C₄AH₁₉, Dicalciumaluminathydrat C₂AH₈ und Calciumaluminatdecahydrat CAH₁₀ bestehen metastabile Löslichkeitskurven, die in Abbildung 1-2 dargestellt sind. Die Bildungen von C₄AH₁₉ und C₂AH₈ stehen in engem Zusammenhang. Im Bereich der C₂AH₈-Kurve und -Übersättigung (rechts der C₂AH₈-Kurve) koexistieren beide Hydrate. Ob sie sich als separate Kristalle, als Verwachsungen oder als Mischkristalle entwickeln, ist abhängig von den Bildungsbedingungen (TAYLOR 1990).

Nach ALLMANN (1977) sind Zwischenschicht-H₂O-Moleküle, die nicht an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, nicht strukturnotwendig. Durch Aufheizen können sie reversibel aus der Zwischenschicht entfernt werden (BUTTLER *et al.* 1959).

In Abhängigkeit von Temperatur und/oder relativer Luftfeuchte existieren jeweils weitere Hydratstufen der Phasen C₄AH₁₉, C₂AH₈ und CAH₁₀ (Tab. 1-1).

C₄AH₁₉ dehydriert bei Verringerung der relativen Luftfeuchte auf unter 88% unter Verlust von sechs H₂O-Molekülen (pro Formeleinheit 3CaO·Al₂O₃·Ca(OH)₂·18H₂O) aus der Zwischenschicht. Hierbei entsteht das C₄AH₁₃ mit einem um 2,8 Å geringeren Basisabstand (ROBERTS 1968). Durch Trocknung über CaCl₂ oder NaOH oder durch Temperaturerhöhung auf 50°C werden zwei weitere

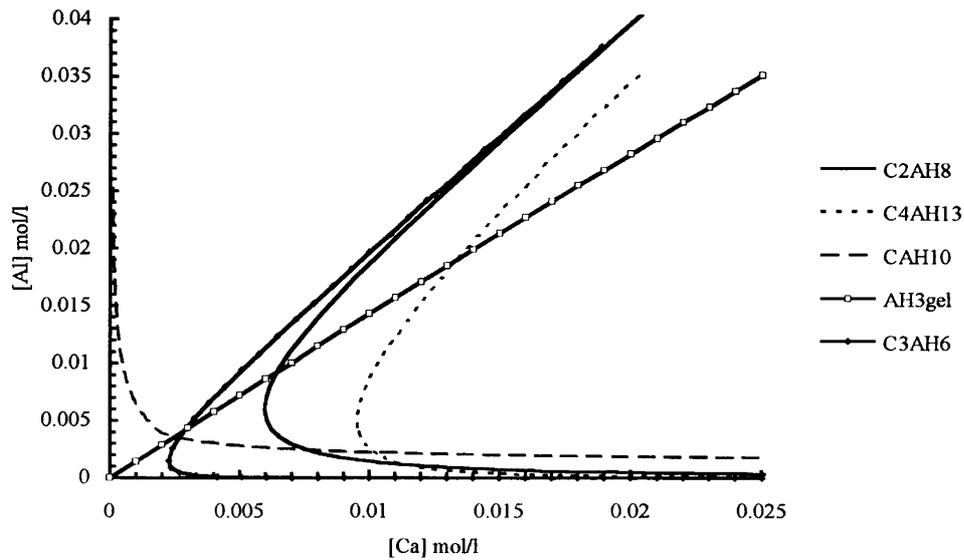


Abb. 1-2. Löslichkeitsgleichgewichte im System Ca - Al bei 20°C nach DAMIDOT & BARRET (1997).

H₂O-Moleküle aus der Zwischenschicht ausgetrieben, wodurch der Basisabstand weiter verringert wird und sich C₄AH₁₁ bildet (ROBERTS 1968, FISCHER & KUZEL 1982). Bei Einsatz von P₂O₅ zur Trocknung oder Erhöhung der Temperatur auf 100°C entweichen die letzten vier H₂O-Moleküle aus der Zwischenschicht, die infolge dessen ausschließlich aus OH-Ionen besteht. Es entsteht C₄AH₇ mit einem Basisabstand von 5,5 bzw. 5,6 Å (ROBERTS 1968, FISCHER & KUZEL 1982).

Bei Temperaturen von über 140°C wird die Verbindung röntgenamorph (FISCHER 1977).

Tab. 1-1: Hydratstufen der Calciumaluminathydrate modifiziert nach TAYLOR (1990)

Zusammensetzung	Bedingungen	Zwischenschicht*	Basisabstand c'	Ref.**
C ₄ AH ₁₉	100 % r.F.	1OH ⁻ +6H ₂ O	10,68 Å	1)
	> 88 % r.F.		10,6 Å	2)
	1-50°C, > 88 % r.F.		10,7 Å	3)
C ₄ AH ₁₃	40°C, 25 % r.F.	1OH ⁻ +3H ₂ O	7,9 Å	3)
	RT, 11% - 81 % r.F.			
	22°C, 65 % r.F.		7,94 Å	4)
C ₄ AH ₁₁	CaCl ₂ wasserfrei	1OH ⁻ +2H ₂ O	7,4 Å	3)
	NaOH fest		7,4 Å	2)
	50°C		7,35 Å	4)
C ₄ AH ₇	P ₂ O ₅	1OH ⁻	5,5 Å	3)
	100°C		5,6 Å	4)
C ₂ AH ₈		1Al(OH) ₄ ⁻ +3H ₂ O		5)
	< 26°C, > 45 % r.F.		10,7 Å	6)
C ₂ AH _{7,5}		1Al(OH) ₄ ⁻ +2,5H ₂ O	10,6 Å	5)
	< 26°C, < 45 % r.F.		10,4 Å	6)
C ₂ AH ₅		1Al(OH) ₄ ⁻	8,7 Å	5)
	P ₂ O ₅		8,7 Å	6)
CAH ₁₀	< 20°C, > 80 % r.F.			7)
"CAH _{8,5} "	> 20°C, < 80 % r.F.			7)
CAH ₇	45 % r.F.			8)
CAH _{5,5}	P ₂ O ₅			8)

* pro Formeleinheit der Hauptschicht [Ca₂Al(OH)₆]

** 1) ARUJA (1961); 2) DOSCH & Z. STRASSEN (1965); 3) ROBERTS (1968); 4) FISCHER & KUZEL (1982); 5) ROBERTS (1957); 6) SCHELLER & KUZEL (1974); 7) EDMONDS & MAJUMDAR (1988); 8) BUTTLER & TAYLOR (1978)

1.2.2 Strukturbeschreibung lamellarer Calciumaluminathydrate

Das bis heute anerkannte Modell der Struktur der Calciumaluminathydrate wurde 1959 von BUTTLER *et al.* vorgeschlagen. Demnach besitzen die Calciumaluminathydrate Schichtstrukturen, die sich aus Hauptschichten der Zusammensetzung $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ und Zwischenschichten, in denen die Anionen und H_2O -Moleküle enthalten sind, aufbauen. In den hexagonalen, brucitähnlich aufgebauten Hauptschichten sind die Ca- und Al-Ionen geordnet auf die oktaedrischen Lücken verteilt. Über die Zwischenschichten der Zusammensetzung $[\text{X}\cdot m\text{H}_2\text{O}]^-$ bzw. $[\frac{1}{2}\text{Y}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$, worin X ein einwertiges und Y ein zweiwertiges Anion darstellt, erfolgt der Ladungsausgleich.

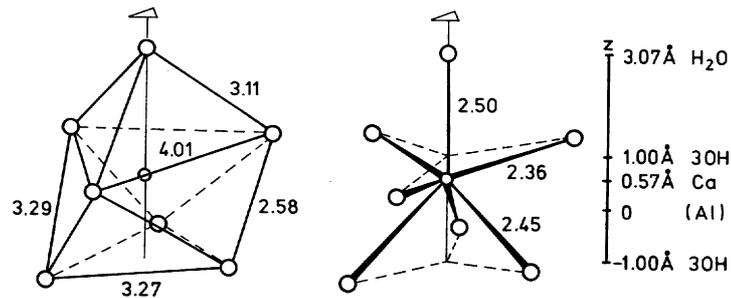


Abb. 1-3. Koordination der Ca-Ionen in der Schicht $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Links: O...O-Abstände in Å, Mitte: Ca-O-Abstände in Å, rechts: Höhe über $z=0$ in Å (ALLMANN 1977).

Durch die Arbeiten von AHMED & TAYLOR (1967), KUZEL (1968) und ALLMANN (1968, 1977) wurde dieses Strukturmodell im Wesentlichen bestätigt und weiterentwickelt. Ihren Untersuchungen zufolge werden in der Hauptschicht die Al-Ionen verzerrt oktaedrisch von sechs OH-Ionen umgeben. Die Ca-Ionen erhalten neben den sechs O aus der Hauptschicht durch ein O aus der Zwischenschicht einen weiteren Nachbarn und werden damit 7-koordiniert (Abb. 1-3). Sie sind senkrecht zur Hauptschichtebene um $0,57 \text{ \AA}$ ausgelenkt, zur Hälfte in Richtung der überliegenden und zur anderen Hälfte in Richtung der unterliegenden Zwischenschicht.

Vollständige Strukturbeschreibungen liegen für die Calciumaluminathydrate Monosulfat (ALLMANN 1968, 1977), Monochlorid (TERZIS *et al.* 1987), Monocarbonat (RENAUDIN 1998) und Monochloridchromat (LÖNS *et al.* 1998; PÖLLMANN *et al.* 1998) vor.

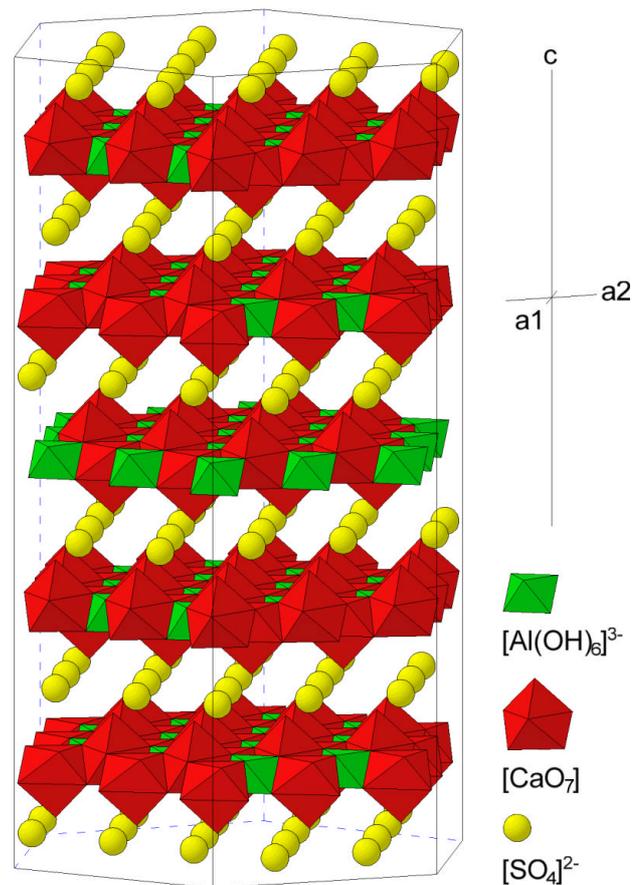


Abb. 1-4. Struktur von Monosulfat $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gezeichnet nach Strukturdaten von ALLMANN (1977).

In der Zwischenschicht des Monosulfats ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) besetzen die SO_4 -Gruppen statistisch jede zweite Lücke und können hier zwei mögliche Orientierungen um das Symmetriezentrum $0,0,\frac{1}{2}$ einnehmen. Fehlt die SO_4 -Gruppe, wird ihr Platz von zwei H_2O okkupiert. Diese können drei mögliche Positionen, die denen von $\text{O}(2)$ der SO_4 -Gruppe entsprechen, einnehmen (Abb. 1-5).

Der Ladungsausgleich zwischen Haupt- und Zwischenschichten wird über Wasserstoffbrücken von den O der SO_4 -Gruppe zum $\text{H}_2\text{O}(1)$, das dem $[\text{CaO}_7]$ -Polyeder angehört, oder zu den OH-Gruppen der Hauptschicht hergestellt.

Monosulfat kristallisiert in hexagonaler Struktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ (ALLMANN 1977).

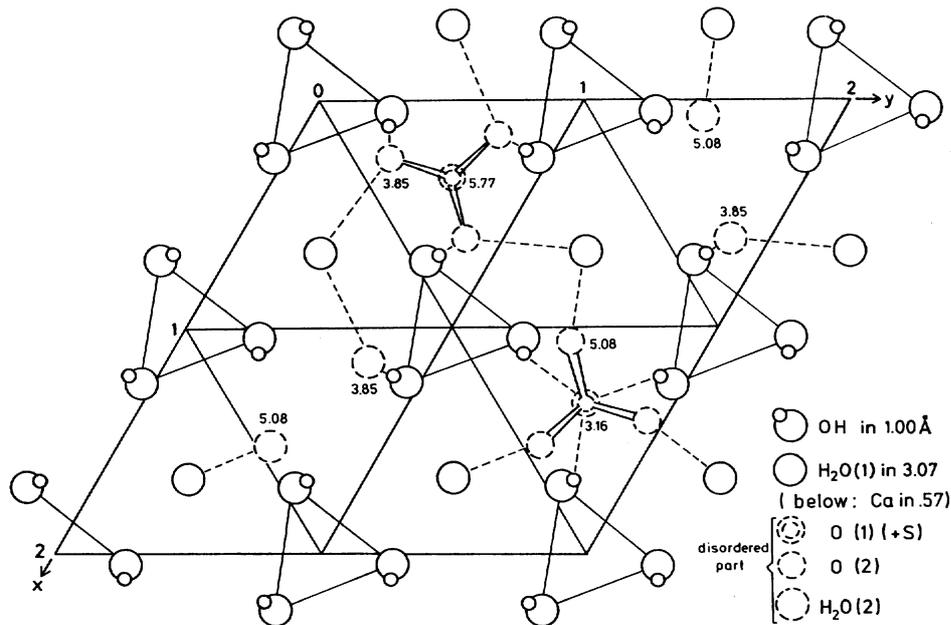


Abb. 1-5. Vier Zellen der ungeordneten Zwischenschicht $[\frac{1}{2}\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ des Monosulfats. Zahlen geben die Höhe über der xy -Ebene in Å an. Wasserstoffbindungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt. In zwei Zellen sind die zwei möglichen Orientierungen der SO_4 -Gruppen gezeigt, in den anderen zwei Zellen zwei der drei möglichen $\text{H}_2\text{O}(2)$ Positionen (ALLMANN 1977).

Im α -Monochlorid ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) spannen die Cl -Ionen in der Zwischenschichten ein primitives hexagonales Netz auf. Sie besetzen Lücken, die von sechs H_2O -Molekülen gebildet werden, von denen jeweils drei zu den Ca -Polyedern der beiden angrenzenden Hauptschichten gehören. Umgeben werden die Cl -Ionen von sechs H aus den OH-Ionen der angrenzenden Hauptschichten in Form eines leicht verzerrten trigonalen Antiprismas. Verknüpft sind Haupt- und Zwischenschichten über diese Cl-HOH -Bindungen, $\text{HOH-OH}_2\text{O}$ -Bindungen und die $\text{Ca-OH}_2\text{O}$ -Bindungen (TERZIS *et al.* 1987). Diese monokline α -Modifikation des Monochlorids besitzt eine Zweischnittstruktur.

Bei Temperaturen über 32°C kristallisiert Monochlorid in einer rhomboedrischen β -Modifikation mit Sechsschichtstruktur in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (KUZEL 1969, FISCHER *et al.* 1980). Auch hier ist das Cl -Ion von sechs H_2O -Molekülen der Zwischenschicht und je drei OH-Gruppen der angrenzenden Hauptschichten umgeben. Zu vier der sechs Zwischenschicht- H_2O und den sechs OH-Gruppen bestehen Wasserstoffbrücken (RENAUDIN 1998).

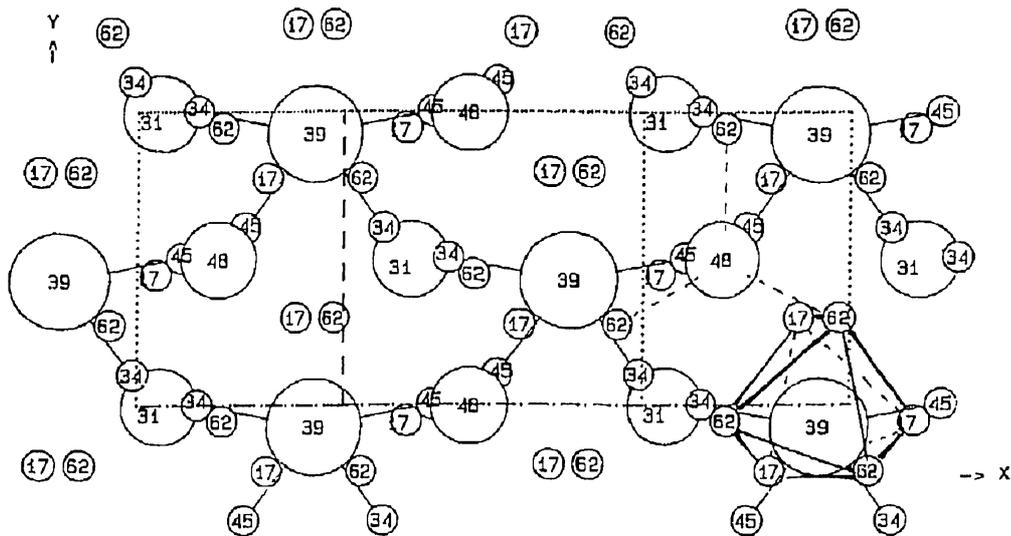


Abb. 1-6. Projektion des Cl-H₂O-Netzes einschließlich der Wasserstoffatome der Al(OH)₆-Oktaeder (ClH₆ Antiprisma und OH₂O-H Pyramide sind rechts dargestellt). Abstände beziehen sich auf die (001)-Ebene durch $z = 0,5$. (TERZIS *et al.* 1987).

Im Monochloridchromat sind die Zwischenschichten alternierend von Cl- und CrO₄-Ionen besetzt. Die möglichen Positionen in den Zwischenschichten werden von den zweifach negativ geladenen tetraedrischen Chromat-Ionen nur zur Hälfte besetzt. Es wird eine Überstruktur aus wechselnden Chlorid- und Chromatlagen gebildet, die zu einer Verdopplung der Gitterkonstante führt. Die Struktur des Monochloridchromats wurde mit der Raumgruppe R1 im triklinen System verfeinert. (LÖNS *et al.* 1998; PÖLLMANN *et al.* 1998).

Vom Monocarbonat (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O) existiert eine Modifikation mit geordneter und eine mit ungeordneter Struktur, die sich lediglich durch die Anordnung der Zwischenschichtkomponenten unterscheiden.

Die Zwischenschicht [CO₃·5H₂O]²⁻ wird aus einer CO₃-Gruppe, zwei gebundenen H₂O-Molekülen und drei "freien" H₂O-Molekülen gebildet. Im Unterschied zu Monochlorid und Monosulfat ist das Zwischenschichtanion CO₃²⁻ direkt durch ein O an ein Ca der Hauptschicht gebunden.

In den Zwischenschichten der Modifikation mit ungeordneter Struktur sind die CO₃-Gruppen statistisch auf 50 % der möglichen Plätze verteilt. In den übrigen Lücken werden sie durch drei H₂O ersetzt.

Haupt- und Zwischenschichten beider Modifikationen sind über Bindungen des Ca mit dem O eines Zwischenschicht-H₂O oder einer CO₃-Gruppe verknüpft.

Die Symmetrie beider Strukturen ist triklin. Während die Modifikation mit geordneter Struktur in der Raumgruppe P1 kristallisiert, besitzt die ungeordnete Struktur pseudo-hexagonale Symmetrie mit der Raumgruppe P $\bar{1}$ (RENAUDIN *et al.* 1999).

Der Unterschied zwischen beiden Strukturen wird auch in der Schichtabfolge deutlich. Die Zwischenschichten lassen sich in die Unterschichten B = 2H₂O und C₀ = CO₃²⁻·3H₂O bzw. C_D = ½(2CO₃²⁻·6H₂O) unterteilen. Durch unterschiedliche Stapelung dieser Unterschichten und der Hauptschicht A = [Ca₄Al₂(OH)₁₂]²⁺ ergeben sich die beiden Strukturen (Abb. 1-7).

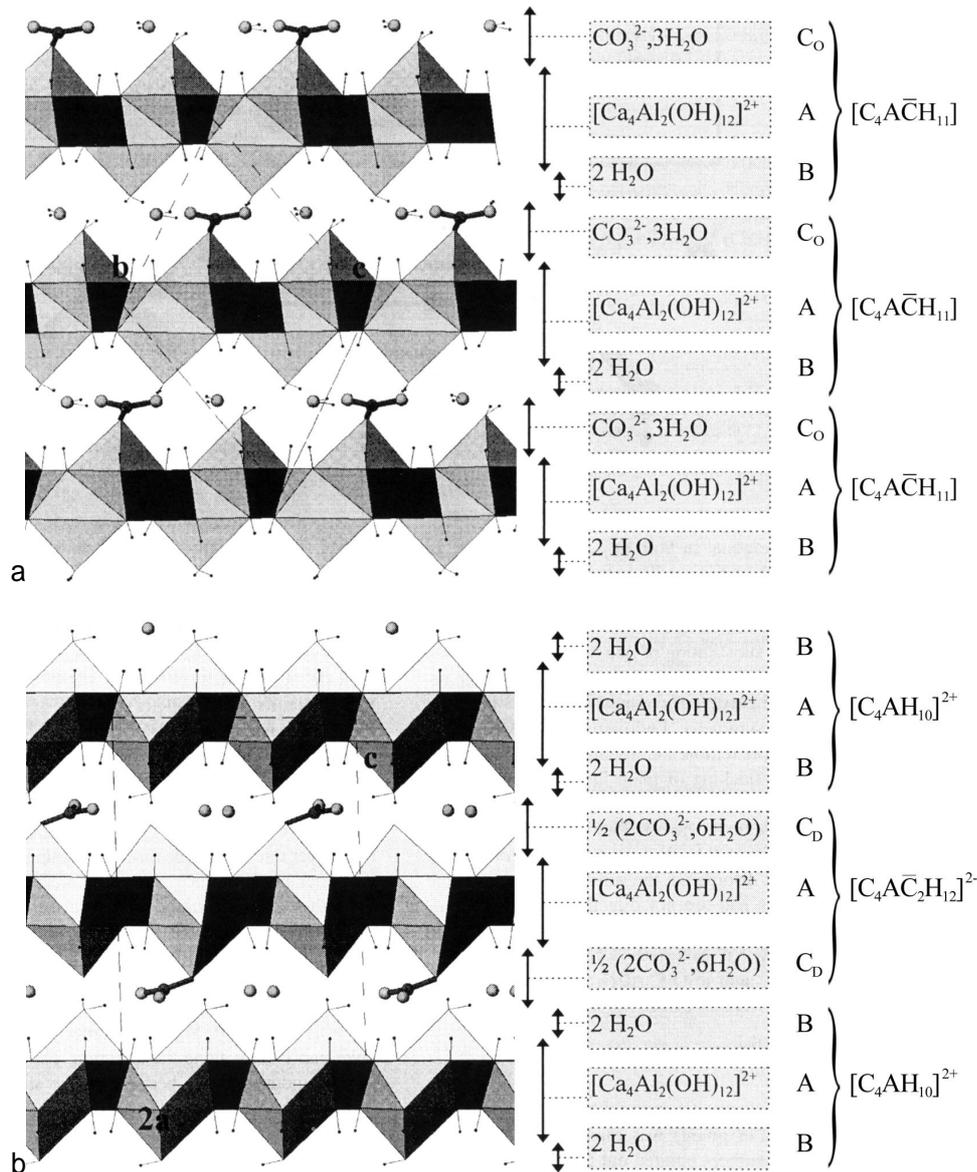


Abb. 1-7. Projektionen einer geordneten und ungeordneten $C_4A\bar{C}H_{11}$ Struktur auf (100) bzw. (101). Die ungeordnete $C_4A\bar{C}H_{11}$ Struktur ist auf geordnete Weise mit einem doppelten Gitter $2\bar{a}\bar{b}\bar{c}$ dargestellt (nach RENAUDIN *et al.* 1999).

Im Mononitrat ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 11H_2O$) setzt sich die Zwischenschicht aus der NO_3 -Gruppe, einem gebunden und einem freien H_2O -Molekül zusammen. Die NO_3 -Gruppen nehmen statistisch eine von drei möglichen Orientierungen um die $[001]$ -Achse an. Ein O dieser Gruppe bildet den siebten Nachbarn des Ca aus der Hauptschicht. Wie beim Monocarbonat ist also das Zwischenschichtanion direkt an die Hauptschicht gebunden. Von den Ca-Atomen besitzen 50 % die NO_3 -Gruppe und die anderen 50 % H_2O als siebten Nachbarn. Die freien H_2O -Moleküle nehmen in Abhängigkeit der Orientierung der NO_3 -Gruppen statistisch eine von sechs Positionen um die Lage $(0, 0, \frac{1}{4})$ ein.

Das Mononitrat kristallisiert im trigonalen System mit der Raumgruppe $P\bar{3}c1$ (RENAUDIN *et al.* 1999).

BUTLER *et al.* (1959) räumen für lamellare Verbindungen die Möglichkeit der Polytypie und eindimensionalen Stapelfehlordnung ein.

Die Struktur der Tetracalciumaluminathydrate ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$) wurde bisher nicht vollständig beschrieben. C_4AH_{19} kann in Zwei- oder Sechsschichtstruktur bei gleichen Basisabständen

mit hexagonaler oder rhomboedrischer Elementarzelle auftreten (ARUJA 1961), während das C_4AH_{13} nach FISCHER & KUZEL (1982) 12-Schichtstruktur mit trigonal primitivem Gitter besitzt. Eine Übersicht bisher ermittelter Strukturdaten der Tetracalciumaluminathydrate ist in Tabelle 1-2 gegeben.

Tab. 1-2: Strukturdaten der Tetracalciumaluminathydrate modifiziert nach TAYLOR (1990)

Phase	Raumgruppe	a	c	Basisabstand c'	Ref.**		
α_1 - C_4AH_{19}	R3c od. $R\bar{3}c$ (?)	5,77 Å	64,08 Å	1,068 nm	1)		
				1,07 nm	2)		
α_2 - C_4AH_{19}	P6 ₃ 22, P6 ₃ /m od. P6 ₃	5,77 Å	21,37 Å	1,068 nm	1)		
				1,07 nm	2)		
C_4AH_{13}	R...	5,74 Å	7,92 Å	0,792 nm	3)		
				0,79 nm	2)		
				5,75 Å	95,32 Å	0,794 nm	4)
				5,75 Å	95,27 Å	0,794 nm	5)
C_4AH_{11}				0,74 nm	2)		
				0,735 nm	5)		
C_4AH_7				0,55 nm	2)		
				0,56 nm	5)		

** 1) ARUJA (1961); 2) ROBERTS (1968); 3) BUTTLER *et al.* (1959); 4) FISCHER (1977); 5) FISCHER & KUZEL (1982);

1.2.3 Diadochie und Austausch

In lamellaren Metall-Metall-Hydroxisalzen können die Kationen der Hauptschicht durch andere zwei- oder dreiwertige Ionen und die Anionen der Zwischenschicht diadoch ersetzt werden.

Die Calciumaluminathydrate mit verschiedensten anorganische Ionen wie Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CN^- , OH^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , HBO_3^{2-} u.a. waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, von denen hier nur einige genannt seien: KUZEL (1969), TAYLOR (1973), HOUTEPEN & STEIN (1976a, 1976b), FISCHER (1977), FISCHER & KUZEL (1982), PÖLLMANN (1984), WENDA (1984), TERZIS *et al.* (1987), KUZEL & PÖLLMANN (1991), AUER (1992), ECKER & PÖLLMANN (1994), AUER & PÖLLMANN (1994), GÖSKE & PÖLLMANN (1995), GÖTZ-NEUNHOEFFER (1996), ECKER (1998), GÖSKE (1998), GLASSER *et al.* (1999). Auch lamellare Calciumaluminathydrate mit organischen Zwischenschichtanionen wurden nachgewiesen und Charakterisierungen der Verbindungen vorgenommen.

So untersuchte DOSCH (1967) bereits die Sorption organischer Substanzen wie Alkohole, Mercaptane, Amine, Aldehyde und Carbonsäuren an Tetracalciumaluminathydrat. Er stellte auf Grundlage systematischer Untersuchungen homologer Alkohole Zusammenhänge zwischen den Kettenlängen der eingelagerten Moleküle und den Schichtabständen fest und diskutierte auf dieser Basis mögliche Konfigurationen der Alkylketten in den Zwischenschichten.

PÖLLMANN (1987, 1989) charakterisierte Verbindungen von Carbonsäuren und führte Untersuchungen der binären und ternären Systeme im Hinblick auf ihre bautechnische Bedeutung durch. Zudem stellte er fest, dass bei lamellaren Verbindungen mit organischen Anionen weiteres, nicht strukturnotwendiges Wasser eingelagert werden kann.

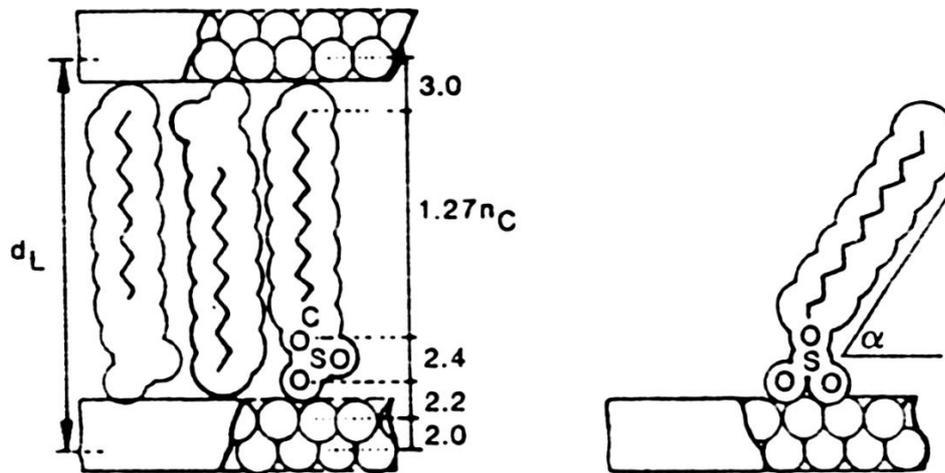


Abb. 1-8. Eine Schicht Alkylsulfate zwischen den Hydroxidschichten von Metall-Metall-Hydroxiden (KOPKA *et al.* 1988).

An Zink-Chrom-Nitrat-Hydroxiden untersuchten KOPKA *et al.* (1988) den Austausch von NO_3^- gegen Alkylsulfate und Dodecylethoxysulfate und berechneten deren Anordnungen in den Zwischenschichten.

Der Anionenaustausch von NO_3^- gegen Carboxylsäuren, verschiedene Arensulfonate, sekundäre Alkylsulfonate und einige technische Tenside in Metall-Metall-Hydroxisalzen unterschiedlicher Zusammensetzung ist von MEYN *et al.* (1990) untersucht worden. Auch hierbei lag der Schwerpunkt auf der Orientierung der organischen Komponenten in den Zwischenschichten.

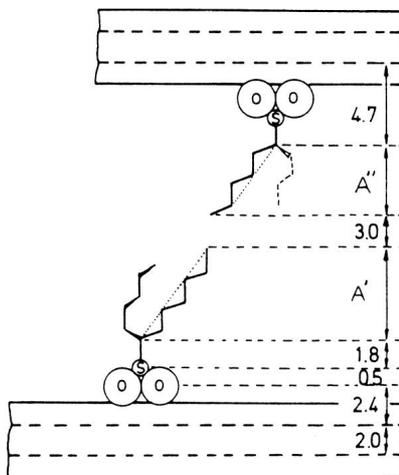


Abb. 1-9. Berechnung der Basisabstände von Metall-Metall-Hydroxisalzen, die durch bimolekulare Schichten sekundärer Alkylsulfonate getrennt sind (MEYN *et al.* 1990).

Auch STÖBER (1995, 1999) wies die Fixierung von Arensulfonaten, -sulfonsäuren und kurzkettigen Alkylsulfonaten in AFm-Phasen nach und untersuchte insbesondere den Einfluss dieser Sulfonate auf die Hydratation von Portlandzement.

Die Möglichkeiten der kristallchemischen Fixierung von Schadstoffen fassten GÖSKE & PÖLLMANN (1995) in folgendem Schema zusammen:

Kettenlänge zunimmt (GEKE *et al.* 1993). Dagegen nimmt die Löslichkeit ihrer Salze in Wasser mit zunehmender Kettenlänge ab (SOWADA 1985). Zudem besitzen sie ein gutes Schaumvermögen (HAUTHAL 1985).

Verwendet werden Alkylsulfonate im Haushalt in Geschirrspülmitteln, flüssigen Reinigungsmitteln, Waschmitteln und Waschpasten (HAUTHAL 1985).

Daneben kommen sie auch in vielen Industriezweigen zum Einsatz, so als Emulgatoren in der Kunststoff-, Leder-, Foto- und chemischen Industrie oder als Netz- und Emulgiermittel in der Papier- und Textilindustrie. Außerdem werden sie in der Landwirtschaft zur Hydrophilierung schwerer Böden, in der Galvanotechnik zum Polieren von Metallen und im Bergbau und in der Flotation als Schäumer und Sammler verwendet (ADAM & HEUSCH 1993).

1.4 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen Bildung und Verhalten lamellarer Einlagerungsverbindungen anhand beispielhafter Verbindungen unter Variation maßgeblicher Parameter untersucht werden.

Hierzu wird vom Tetracalciumaluminathydrat (TCAH) ausgegangen, dessen Eignung zum Einbau von ein- und mehrfach geladenen, sowohl anorganischen als auch organischen Ionen vielfach nachgewiesen wurde. An diesem soll der Einbau von einwertigen linearen Alkylsulfonat-Ionen mit endständiger Sulfogruppe untersucht werden, die bei gleichbleibendem Aufbau mit Änderung der Kettenlängen die systematische Untersuchung der Verbindungen in Abhängigkeit der Größe der eingebundenen Ionen zulassen.

Mittels kristallchemischer Untersuchungen der einzelnen Calciumaluminat-Verbindungen werden deren Eigenschaften wie Zusammensetzung, Morphologie, strukturelle Merkmale, thermische Stabilität und Bindungen der Einzelkomponenten analysiert. Die Untersuchungen der Systeme dieser Verbindungen mit TCAH und untereinander sollen Aufschluss über mögliche Mischkristalle und das Verhalten gegenüber anderen Sulfonat-Ionen geben. Die Reaktionskinetik des Einbaus der Alkylsulfonate wird unter Variation der Parameter Kettenlänge, Konzentration und W/F-Wert studiert, während die des TCAH in Abhängigkeit von W/F-Wert und Ausgangsmaterial untersucht wird.

Ziel dieser Untersuchungen ist es, zum Verständnis von Aufbau, Einbau- und Bindungsmechanismen und Stabilität lamellarer Calciumaluminathydrate beizutragen. Dies ist sowohl für zementchemische Prozesse als auch bei einem Einsatz dieser Calciumaluminathydrate zur Speichermineralbildung von grundlegendem Interesse.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Synthesen

Zur Synthese der Calciumaluminathydrat-Verbindungen wurde zunächst durch Sintern frisch hergestelltes CaO in stöchiometrischen Verhältnissen (1:1 bzw. 3:1) mit gebranntem Al₂O₃ gemischt, durch Mahlen homogenisiert und bei 1350°C mehrfach gesintert. Das entstandene CA bzw. C₃A wurde mit CaO in dem TCAH entsprechenden Verhältnis gemischt. Anschließend wurde in einer Glovebox unter CO₂-Ausschluss abgekochtes H₂O dest. oder Lösung der Natriumsalze der Alkylsulfonate zugefügt. Für Austauschreaktionen wurden nach mehreren Tagen Reaktionszeit zu dem sich gebildeten TCAH aq. die Alkylsulfonate in Form der gelösten Natriumsalze gegeben und diese Mischungen mehrere Tage bis Wochen geschüttelt. Reaktionszeiten und abweichende Syntheseschritte werden im Einzelnen beschrieben.

Ausgangssubstanzen:

Calciumcarbonat	CaCO ₃ p.a.
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃ wasserfrei
Natrium-1-Pentansulfonat Monohydrat	C ₅ H ₁₁ NaO ₃ S · H ₂ O purum; > 98% (T)
Natrium-1-Hexansulfonat Monohydrat	C ₆ H ₁₃ NaO ₃ S · H ₂ O purum; > 98% (T)
Natrium-1-Heptansulfonat Monohydrat	C ₇ H ₁₅ NaO ₃ S · H ₂ O purum; ~ 98% (T)
Natrium-1-Octansulfonat Monohydrat	C ₈ H ₁₇ NaO ₃ S · H ₂ O puriss.; > 99% (T)
Natrium-1-Nonansulfonat	C ₉ H ₁₉ NaO ₃ S puriss.; > 99% (T)
Natrium-1-Decansulfonat	C ₁₀ H ₂₁ NaO ₃ S puriss.; ~ 99% (T)
Natrium-1-Undecansulfonat	C ₁₁ H ₂₃ NaO ₃ S purum; > 98% (T)
Natrium-1-Dodecansulfonat	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₃ S purum; > 97% (T)
Natrium-1-Tetradecansulfonat	C ₁₄ H ₂₉ NaO ₃ S purum; > 97% (T)
Natrium-1-Hexadecansulfonat	C ₁₆ H ₃₃ NaO ₃ S purum

2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Reaktionsprodukte wurden bei 100 % r.F. als Paste unter CO₂-Ausschluss mittels eines Röntgendiffraktometers mit Klimakammereinsatz auf ihren Phasenbestand und ihre Struktur untersucht. Bei dem Gerät handelte es sich um ein Röntgendiffraktometer der Firma SIEMENS, das im Step-Scan-Modus mit CuK α -Strahlung, fester Blende und Ni-Filter betrieben wurde.

Dieses Gerät ließ sich außerdem mit einem Röntgenheizkammereinsatz bestücken, der Röntgenbeugungsaufnahmen bei definierten Temperaturen bis 500°C ermöglichte.

Für die Aufnahmen wurden folgende Einstellungen gewählt: Beschleunigungsspannung: 35 kV, Anodenstrom: 20 mA, Schrittweite: 0,02°, Zählzeit: 1-2 s.

Nach Trocknung bei 35 % r.F. wurden die Substanzen als Pulver mit Hilfe eines Diffraktometers der Firma SIEMENS vom Typ D5000 analysiert. Dieses Gerät wurde im Continuous-Step-Modus mit CuK α -Strahlung, variabler Blende mit Ni-Filter betrieben.

Um Textureffekte zu verringern, wurden die Präparate mittels Side-Loading-Verfahren hergestellt. Zur Aufnahme der Röntgenbeugungsdiagramme wurde dieses Gerät wie folgt eingestellt: Beschleunigungsspannung: 40 kV, Anodenstrom: 35 mA, Schrittweite: 0,02°, Zählzeit: 1-2 s.

Die aufgenommenen Beugungsdiagramme konnten als rechnerlesbare Daten unter Verwendung des Computerprogramms DIFFRAC AT V3.1 (SOCABIM/SIEMENS, 1992) ausgewertet werden. Die Gitterkonstantenbestimmung erfolgte mit den Programmen GIT V03/90 und POWDMULT V2.2 nach dem Least-Squares-Verfahren.

2.3 ICP-OES

Die Elementgehalte von Ca, Al und Na in den mittels HCl gelösten Reinphasen wurden unter Verwendung eines ICP-Atom-Emissions-Spektrometers bestimmt. Zur Kalibration wurden aus Multi-elementstandards (MERCK) hergestellte Eichlösungen eingesetzt. Es wurde ein Spektrometer des Typs SPEKTROFLAME der Firma SPEKTRO verwendet, mit dem die Elemente simultan bestimmt wurden.

Für die Bestimmung der Konzentrationen der Elemente Ca und Al in angesäuerten Lösungen (Kap. 3.5) wurde dagegen ein Spektrometer der Firma CARL ZEISS JENA GmbH des Typs PLASMAQUANT 110 genutzt, das mit aus Einzelement-Standardlösungen hergestellten Eichlösungen kalibriert wurde.

2.4 Thermoanalytik

Die thermogravimetrische Untersuchung (TG) gibt Aufschluss über das Dehydratationsverhalten und den Wassergehalt der Syntheseprodukte. Daneben lassen sich anhand der Differenzthermoanalyse (DTA) Informationen über Phasenübergänge ermitteln.

Hierfür stand ein SDT 2960 SIMULTANEOUS DTA-TGA der Firma TA INSTRUMENTS zur Verfügung, an dem die Messungen mit folgenden Einstellungen vorgenommen wurden: Aufheizrate: 2°C/min, Spülgas: N₂, Referenzmaterial: Al₂O₃.

Die DSC (Differential Scanning Calorimetry) liefert Daten zu Energieentwicklung bzw. -verbrauch von Phasenumwandlungen, woraus sich Aussagen über die Art der Reaktionen treffen lassen.

Diese Messungen wurden mittels eines DSC 220 der Firma SEIKO INSTRUMENTS mit folgenden Parametern durchgeführt: Aufheizrate: 2°C/min, Spülgas: Luft, Referenzmaterial: Al₂O₃.

2.5 IR-Spektroskopie

Anhand der Absorptionsbanden im IR-Spektrum einer Substanz lassen sich deren funktionelle Gruppen und Strukturelemente identifizieren. Über Bandenlagen, -intensitäten und -formen lassen sich außerdem Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in und den Aufbau von Molekülen ziehen.

Zur Aufnahme der FT-IR-Spektren wurden KBr-Presslinge hergestellt, die mittels eines IR EQUINOX 55 der Firma BRUKER im Wellenlängenbereich 400 bis 4000 cm⁻¹ analysiert wurden.

2.6 Kohlenstoff-Analytik

Die Sulfonatgehalte in Feststoffen und Flüssigkeiten wurden mittelbar über die Kohlenstoffkonzentrationen bestimmt, da sich die Methode zur Messung des Methylenblau-Index (MBAS) nach DIN 38 409-H23-1 (1980) und DIN EN 903 (1994) für die Sulfonate mit kurzen Kohlenstoffketten als ungeeignet erwies.

2.6.1 Kohlenstoff-Analytik an Feststoffen

Zur Bestimmung der Kohlenstoffgehalte der Reinphasen wurden zwei Methoden verwendet, die auf der Pyrolyse des Probenmaterials in einem Sauerstoffstrom beruhen.

Im ersten Fall wurden die bei 1050°C freigesetzten Oxide über elementarem Kupfer reduziert, chromatographisch getrennt und mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor Kohlendioxid bestimmt. Hierfür stand ein Elementaranalysator HERAEUS CHN 1100 zur Verfügung.

Im zweiten Fall erfolgte die Pyrolyse bei 800°C. Hierbei entstandenes Kohlenmonoxid wurde über Kupferoxid (800°C) und Platinasbest (1000°C) zu Kohlendioxid umgesetzt und mittels IR-Spektrometer detektiert.

Da röntgenographisch keine Karbonatisierung nachzuweisen war, wurden die hieraus ermittelten Kohlenstoff-Gehalte vollständig dem organischen Bestandteil zugerechnet (TOC).

2.6.2. Kohlenstoff-Analytik an Flüssigkeiten

Die auf Kohlenstoff zu analysierenden Lösungen wurden nach dem Ansäuern bei 850°C in einem Oxidationsofen verdampft und der gelöste organische Kohlenstoff zu CO₂ umgesetzt. Das entstandene Gas wurde mittels eines Trägergasstroms zum IR-Photometer geleitet, das als Detektor diente. Die Kalibration erfolgte mittels Eichlösungen, die aus Essigsäure-Lösung TITRISOL der Firma MERCK hergestellt wurden. Für diese Analysen stand das System GOTOC 100 der Firma GRÖGER & OBST Meß- und Regeltechnik GmbH zu Verfügung.

2.7 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Ermittlung der morphologischen Eigenschaften Form, Habitus, Kristallinität und Oberflächenbeschaffenheit sowie der Umwandlungen der Syntheseprodukte wurde ein Rasterelektronenmikroskop eingesetzt.

Verwendet wurde hierfür ein AMRAY 1610 T, das mit folgenden Einstellungen betrieben wurde: Vakuum: 5×10^{-5} Torr, Beschleunigungsspannung: 12 – 15 kV, Kathodenstrom: 40 µA.

3 Ergebnisse

3.1 Reinphasen

3.1.1 Calciumaluminatpentansulfonathydrat

Das Syntheseprodukt aus C_3A , CaO , $NaC_5H_{11}SO_3 \cdot H_2O$ und H_2O kristallisiert während einer Reaktionszeit von sechs Wochen nach Trocknung bei 35 % r.F. in Form hexagonaler gerundeter Plättchen von bis zu 30 μm Durchmesser (Abb. 3-1).

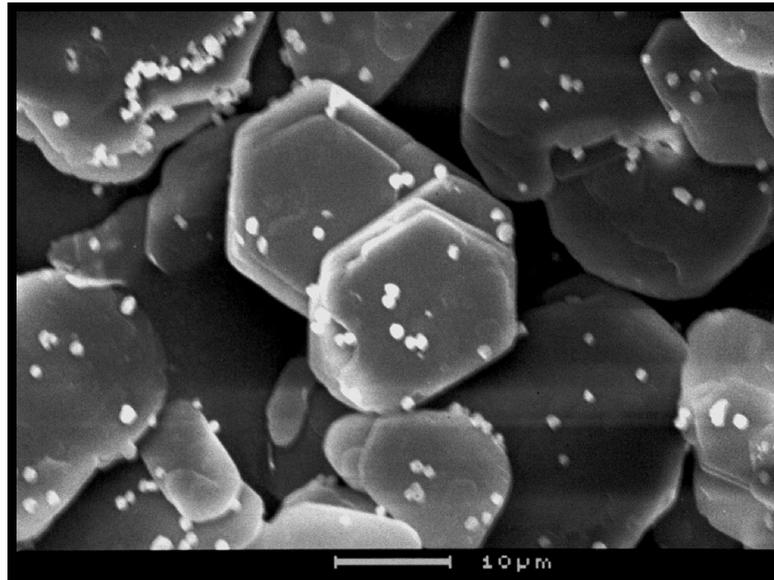


Abb. 3-1. REM-Aufnahme von $C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$.

Das Calciumaluminatpentansulfonathydrat wurde als Paste bei 100 % r.F. und als bei 35 % r.F. getrocknete Substanz röntgenographisch untersucht. Beide Röntgendiffraktometeraufnahmen weisen jeweils eine Phase auf, die sich beide anhand bisher bekannter Strukturdaten nicht identifizieren lassen.

Die beobachteten Reflexe lassen sich in beiden Fällen auf Grundlage einer Sechsschichtstruktur im trigonalen System indizieren. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerungen (Anhang 6.1) nach dem Least-Squares-Verfahren auf Basis rhomboedrischer Gitter mit hexagonalen Achsen sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

Tab. 3-1: Gitterparameter von Calciumaluminatpentansulfonathydrat bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,5776	10,2857	1,7144
35 % r.F.	0,5751	9,3860	1,5643

Tab. 3-2: Elementgehalte von Calciumaluminatpentansulfonathydrat nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-, TG- und TOC-Analysen; alle Angaben in Masse-%

	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	$[C_5H_{11}SO_3]$	Summe	TOC
gemessen	12,5	27,6	0,07	24,6	34,1 ¹⁾	98,9	13,6
berechnet	12,3	27,1	0,00	24,0	36,6	100,0	14,5

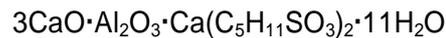
1) aus TOC errechnet

Die aus Tabelle 3-2 hervorgehenden geringen Gehalte an Na_2O zeigen an, dass Na, obwohl es in Lösung vorhanden ist, nicht maßgeblich am Aufbau der Struktur beteiligt sein kann. Präparationsbedingt kann es nach Filtration noch in dem Wasser enthalten sein, das dem Rückstand anhaftet. Aus der chemischen Zusammensetzung ergeben sich auf Basis von 6 Kationen (Ca^{2+} und Al^{3+}) für die Verbindung folgende Verhältnisse der Komponenten zueinander:



Nach diesen Verhältnissen wären in den Zwischenschichten des Calciumaluminatpentansulfonathydrats nicht zwei Pentansulfonat-Anionen enthalten, die zum Ladungsausgleich erforderlich sind. Das ist vor allem darin begründet, dass keine Gesamtanalysen vorgenommen, sondern die Komponenten getrennt analysiert wurden. Dies erforderte unterschiedliche Arten der Präparation unter unterschiedlichen klimatischen Bedingungen und von unterschiedlich langer Dauer. Infolge dessen ist nicht auszuschließen, dass es in unterschiedlichem Maße zur Aufnahme von H_2O der gegen Schwankungen der Luftfeuchte empfindlichen Substanz gekommen ist. Schwankungen, die im Rahmen der Standardabweichungen der Doppelbestimmungen (Anhang 6.2) liegen, können sich bereits auf die Nachkommastelle der Faktoren in den oben angegebenen Verhältnissen auswirken. Darüber hinaus kann nicht komplett ausgeschlossen werden, dass zusätzlich OH-Ionen in den Zwischenschichten eingebaut sind.

Idealisiert ergibt sich für das Calciumaluminatpentansulfonathydrat folgende Formel:



Die für diese Formel berechneten Elementgehalte sind zum Vergleich mit den gemessenen in Tabelle 3-2 wiedergegeben.

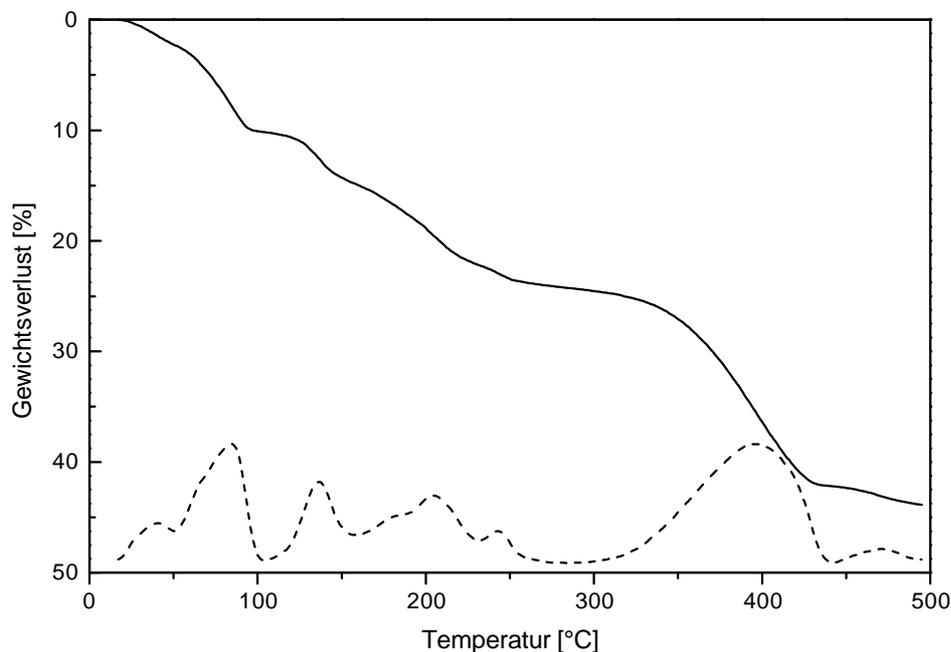


Abb. 3-2. TG-Analyse von $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; DTG gestrichelt; Aufheizrate: $2^\circ\text{C}/\text{min}$; Spülgas: N_2 ; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Die thermogravimetrische Analyse zur Untersuchung der thermischen Stabilität des Calciumaluminatpentansulfonathydrats zeigt eine stufenweise Gewichtsabnahme bei steigenden Temperaturen (Abb. 3-2). Bei den ersten beiden Stufen unter 110°C handelt es sich der DSC-Analyse zufolge um endotherme Reaktionen (Abb. 3-3). Der Gewichtsverlust beträgt im ersten Schritt 2,3 %

und im zweiten 7,8 %, was Entwässerungsreaktionen der Zwischenschichten zunächst auf 9,9 H₂O und dann auf 6,4 H₂O pro Formeleinheit entspricht (Tab. 3-3).

Röntgenographisch lässt sich nachweisen, dass diese Reaktionen mit einer Verringerung der Schichtabstände von 1,563 nm auf 1,500 nm im ersten Schritt einhergehen (Abb. 3-4). Die Entwässerung von 9,9 H₂O auf 6,4 H₂O pro Formeleinheit erfolgt über eine Zwischenstufe, die mittels TG-Analyse jedoch nicht aufzulösen ist. Die Schichtabstände verringern sich ab 60°C zunächst auf 1,448 nm und ab 70°C auf 1,353 nm mit einer Zusammensetzung von C₃A·Ca(C₅H₁₁SO₃)₂·6,4H₂O. Im nächsten Schritt beträgt der Gewichtsverlust 4,6 %, was einem Verlust von 2,1 H₂O pro Formeleinheit entspricht. Hierbei erfolgt die vollständige Entwässerung der Zwischenschicht und die Entwässerung der Hauptschicht setzt ein, wobei die Kristallstruktur zusammenbricht und das Produkt röntgenamorph wird. Diese sowie die beiden folgenden Reaktionen besitzen ebenfalls endothermen Charakter. In zwei weiteren Stufen entwässert die Hauptschicht vollständig und ab 353°C setzt die Pyrolyse des organischen Bestandteils ein. Dies lässt sich anhand der DSC bestätigen, die ab 300°C eine exotherme Reaktion aufzeigt.

Eine Übersicht über die Phasenübergänge und Reaktionsprodukte ist in Tabelle 3-3 gegeben.

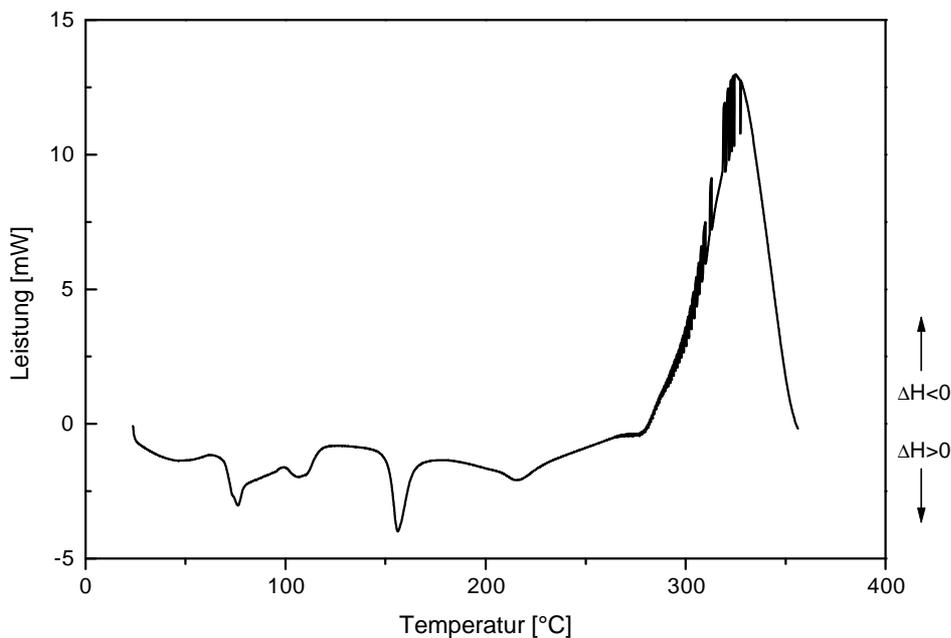


Abb. 3-3. DSC-Analyse von C₃A·Ca(C₅H₁₁SO₃)₂·11H₂O; Aufheizrate: 2°C/min; Spülgas: Luft; Referenzmaterial: Al₂O₃.

Tab. 3-3: Temperaturen der Phasenübergänge von C₃A·Ca(C₅H₁₁SO₃)₂·11H₂O samt zugeordneten Reaktionen und Produkten

Onset-T [°C]	Gew.-Verl. [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			3CaO·Al ₂ O ₃ ·Ca(C ₅ H ₁₁ SO ₃) ₂ ·11 H ₂ O
28	2,3	↑ 1,1 H ₂ O	3CaO·Al ₂ O ₃ ·Ca(C ₅ H ₁₁ SO ₃) ₂ · 9,9H ₂ O
60	7,8	↑ 3,5 H ₂ O	3CaO·Al ₂ O ₃ ·Ca(C ₅ H ₁₁ SO ₃) ₂ · 6,4H ₂ O
125	4,6		Entwässerung des restlichen
172	7,4		Zwischenschichtwassers und der
238	2,2		Hauptschicht
353	17,9		Pyrolyse des organischen Anteils

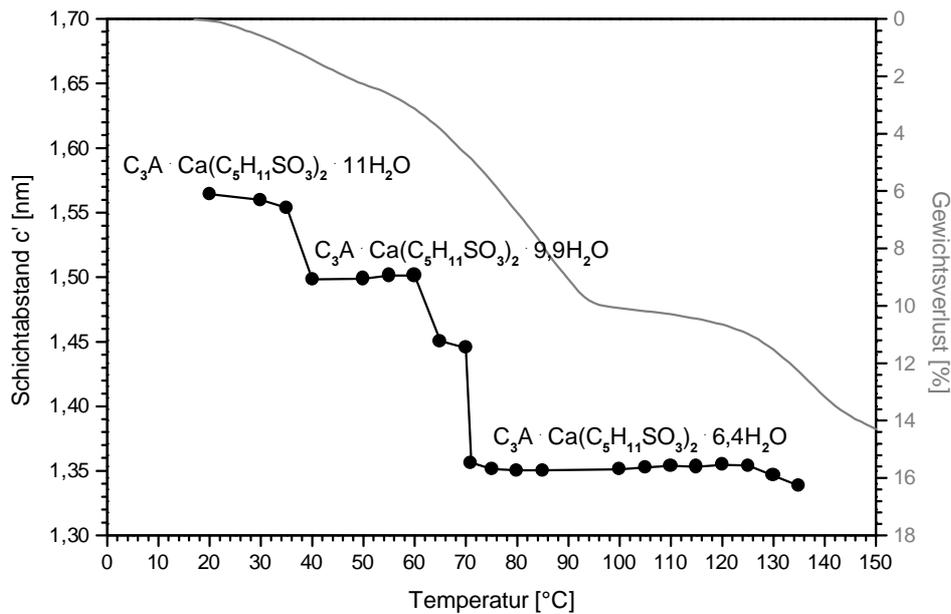


Abb. 3-4. Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust (grau) von $C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Anhand von Literaturdaten (HUMMEL 1996; HESSE *et al.* 1987; NAKAMOTO 1986; PÖLLMANN 1984; WENDA 1984; FISCHER & KUZEL 1982; FISCHER 1977; HOUTEPEN & STEIN 1976) und des IR-Spektrums von Natriumpentansulfonathydrat (Abb. 3-6) lassen sich die Absorptionsbanden im IR-Spektrum des Calciumaluminatpentansulfonathydrats schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen und Rückschlüsse auf den Aufbau ziehen (Abb. 3-5). So lassen sich zum einen die Komponenten der Calciumaluminathydrate wie die einzelnen Bestandteile der $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ -Komplexe der Hauptschicht und das Zwischenschicht- H_2O identifizieren. Zum anderen sind Bestandteile des Alkylsulfonats wie die Sulfogruppe und die CH_2 - und CH_3 -Gruppen des aliphatischen Rests wiederzufinden. In Tabelle 3-4 sind die Banden von Calciumaluminatpentansulfonathydrat samt Zuordnungen wiedergegeben.

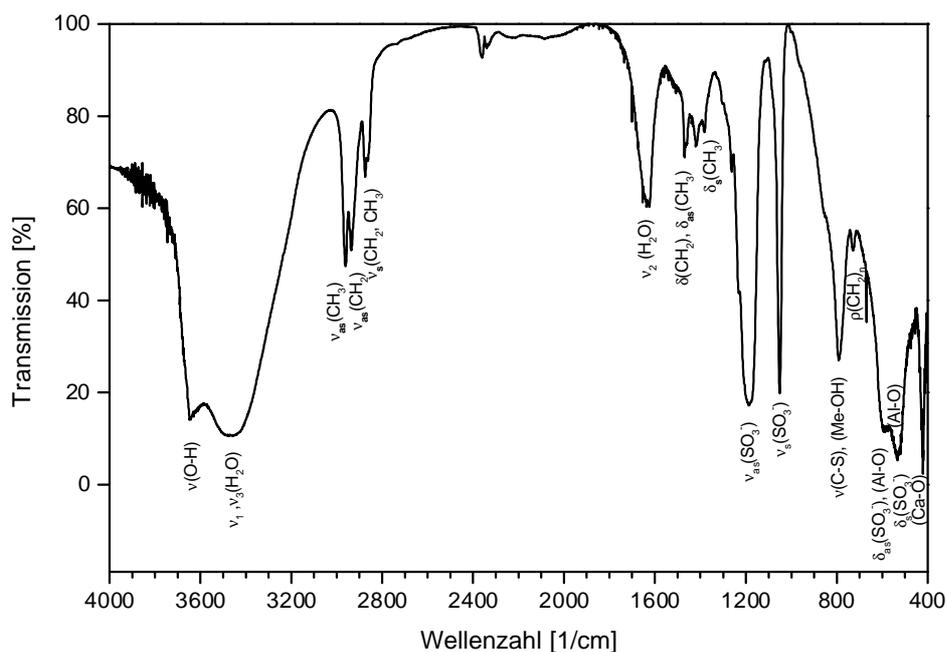


Abb. 3-5. IR-Spektrum samt Zuordnungen von $C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$.

Während das IR-Spektrum des Natriumpentansulfonats in den Bereichen 535 cm^{-1} und 590 cm^{-1} scharfe Absorptionsbanden des SO_3^- aufweist, sind diese Banden im Spektrum von Calciumaluminatpentansulfonathydrat stark verbreitert (Abb. 3-5). Hier kommt es zu einer Überlagerung mit den $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O}$ -Schwingungen. Auch die C-S-Schwingung des Alkylsulfonats bei 790 cm^{-1} wird überlagert, in diesem Fall von den Me-OH-Schwingungen, und erscheint als breite Bande. Nicht zuzuordnen ist die Bande bei einer Wellenzahl von 1420 cm^{-1} . Die Lage entspricht der der Valenzschwingung des Karbonat-Ions ($\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$), was auf eine Karbonatisierung des Calciumaluminathydrats hindeuten würde. Da diese Bande jedoch auch im Spektrum des Natriumpentansulfonats auftritt, kann sie auch durch ein Fragment der organischen Komponente erzeugt werden.

Tab. 3-4: IR-Absorptionsbanden von $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3645	$\nu(\text{OH})$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3480-3450	$\nu_{1,3}(\text{H}_2\text{O})$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2960	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2935	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2875-2860	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1625	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$	H_2O -Valenzschwingung
1470	$\delta(\text{CH}_2), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1420		
1385	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1190	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
790	$\nu(\text{C-S}), \delta(\text{Me-OH})$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
730	$\rho(\text{CH}_2)_n$	Rocking-Schwingung
590	$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3^-), (\text{AlO}_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O}$ Schwingung
535	$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3^-), (\text{AlO}_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O}$ Schwingung
420	CaO	Ca-O Schwingung

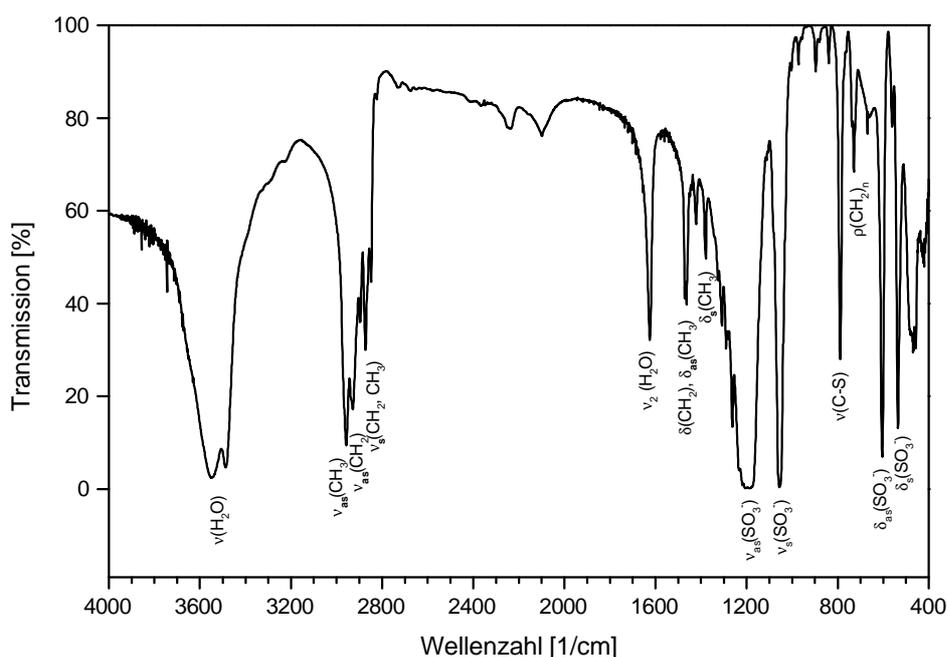


Abb. 3-6. IR-Spektrum samt Zuordnungen von $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NaSO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

3.1.2 Calciumaluminathexansulfonathydrat

Aus den Ausgangssubstanzen C_3A , CaO , $NaC_6H_13SO_3 \cdot H_2O$ und H_2O über einen Zeitraum von sechs Wochen synthetisiertes Calciumaluminathexansulfonathydrat bildet hexagonale, blättrige bis tafelige Kristalle von bis zu 30 μm Kantenlänge aus (Abb. 3-7).

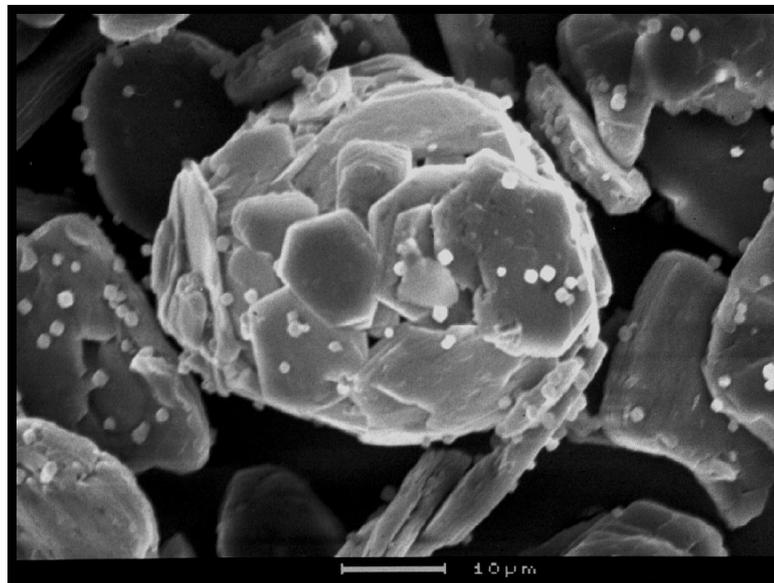


Abb. 3-7. REM-Aufnahme von $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$.

Die röntgenographische Untersuchung sowohl der Paste bei 100 % r.F. als auch des bei 35 % r.F. getrockneten Syntheseprodukts liefert jeweils nur eine Phase. Beide kristallisieren im trigonalen Kristallsystem und besitzen Sechsschichtstruktur. Die Gitterkonstantenbestimmungen beruhen auf rhomboedrischen Gittern und liefern Schichtabstände von 1,815 nm bei 100 % r.F. und 1,613 nm bei 35 % r.F. (Tab. 3-5). Mit der Trocknung geht demnach eine Verringerung der Schichtabstände einher.

Tab. 3-5: Gitterparameter von Calciumaluminathexansulfonathydrat bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

	a_o [nm]	c_o [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,5778	10,8924	1,8154
35 % r.F.	0,5741	9,6756	1,6126

Tab. 3-6: Elementgehalte von Calciumaluminathexansulfonathydrat nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-, TG- und TOC-Analysen; alle Angaben in Masse-%

	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	$[C_6H_{13}SO_3]^-$	Summe	TOC
gemessen	12,3	27,0	0,08	23,3	35,8 ¹⁾	98,4	15,6
berechnet	11,9	26,2	0,00	23,2	38,7	100,0	16,9

1) aus TOC errechnet

Bei Betrachtung der Zusammensetzung sind hier wie auch bei allen weiteren Reinphasen die für das Calciumaluminatpentansulfonathydrat dargelegten Ausführungen zu Ladungsausgleich und Präparation zu berücksichtigen.

Auch im Calciumaluminathexansulfonathydrat ist der Gehalt an Na_2O so gering, dass es nicht am Aufbau der Verbindung beteiligt sein kann.

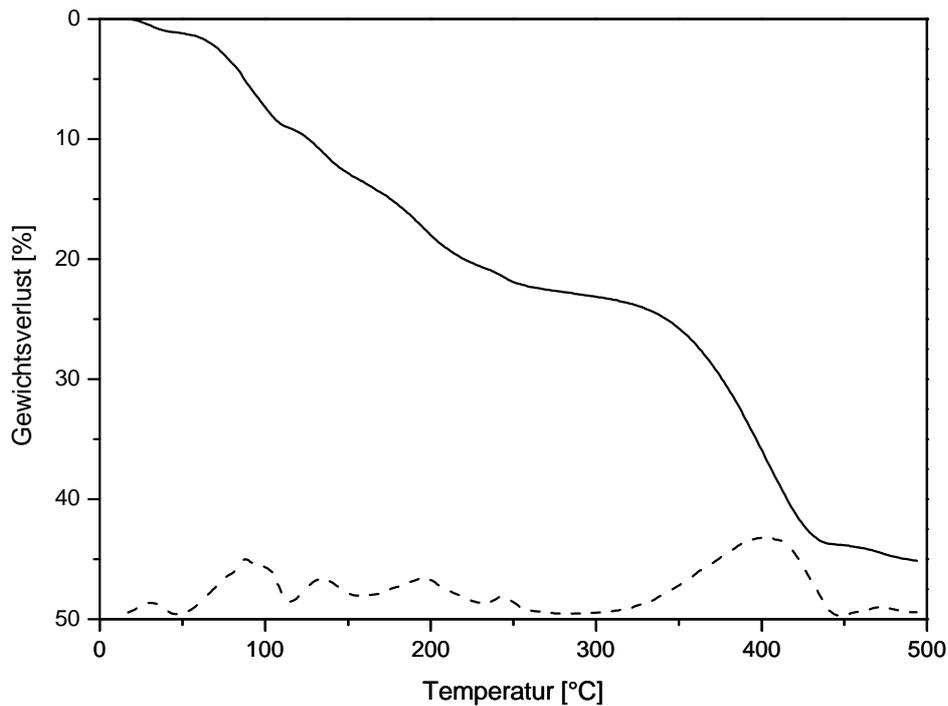
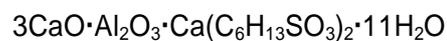


Abb. 3-8. TG-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$; DTG gestrichelt; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: N_2 ; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Auf der Basis von 6 Kationen (Ca^{2+} , Al^{3+}) errechnen sich aus dem in Tabelle 3-6 angegebenen H_2O -Gehalt $10,6 H_2O$ pro Formeleinheit, sodass sich das Calciumaluminathexansulfonathydrat entsprechend folgender idealisierter Formel zusammensetzt:



Bei Untersuchung des Calciumaluminathexansulfonathydrats auf seine thermische Stabilität mittels Thermogravimetrie zeigt sich mit steigenden Temperaturen eine stufenweise Gewichtsabnahme (Abb. 3-8). Bereits bei $22^\circ C$ setzt eine Reaktion ein, die zu einem Gewichtsverlust führt und der

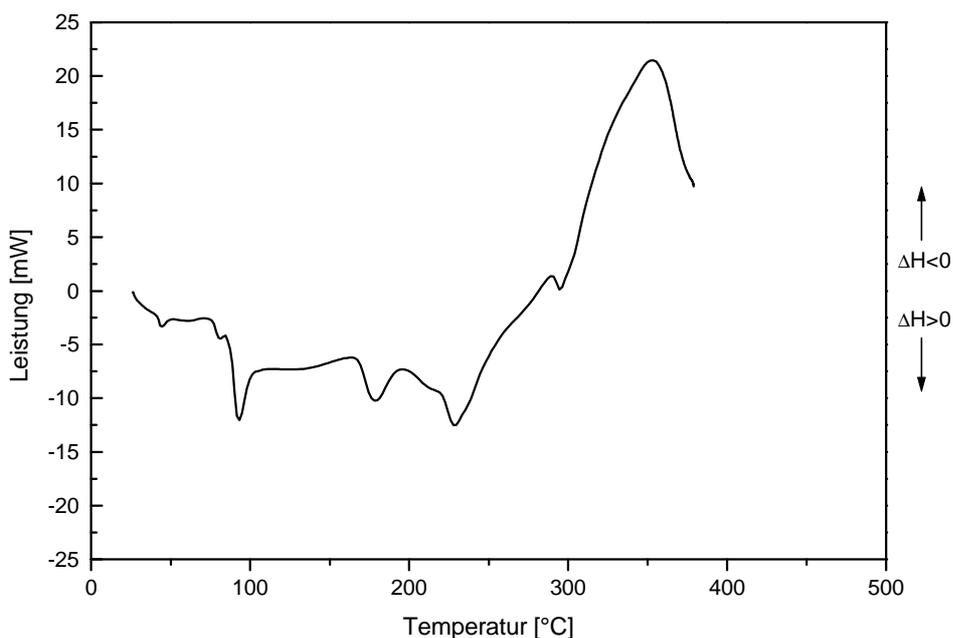


Abb. 3-9. DSC-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: Luft; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

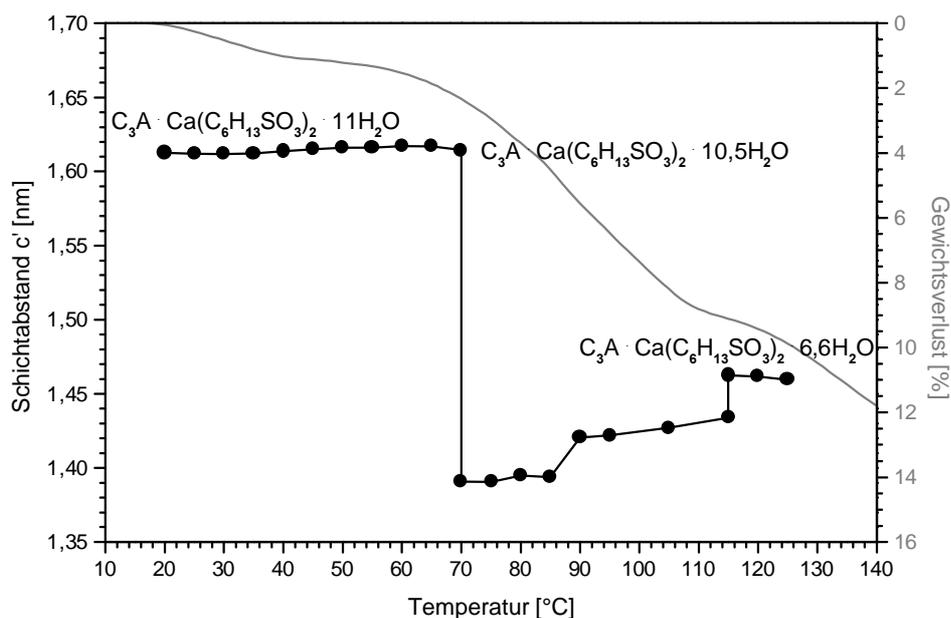
Tab. 3-7: Temperaturen der Phasenübergänge von $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ samt zugeordneten Reaktionen und Produkten

Onset-T [°C]	Gew.-Verl. [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11 H_2O$
22	1,1	↑ 0,5 H ₂ O	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 10,5H_2O$
65	8,0	↑ 3,9 H ₂ O	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 6,6H_2O$
123	4,1		Entwässerung des restlichen
176	7,6		Zwischenschichtwassers und der
239	2,0		Hauptschicht
356	21,0		Pyrolyse des organischen Anteils

DSC-Analyse zufolge endothermen Charakter besitzt (Abb. 3-9). Bezogen auf die Formeleinheit $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ entspricht dieser Gewichtsverlust von 1,1 % 0,5 H₂O. Röntgenographisch zeigen sich im Temperaturbereich zwischen 20°C und 65°C nur geringfügige Schwankungen der Gitterparameter (Abb. 3-10).

Die laut Thermogravimetrie bei 65°C einsetzende Reaktion führt jedoch zunächst zu einer Verringerung der Schichtabstände von 1,615 nm auf 1,391 nm, bei weiterer Temperaturerhöhung vergrößern sich diese ab 90°C auf 1,426 nm und ab 115°C auf 1,461 nm. In der thermogravimetrischen Analyse sind diese drei Schritte zwar in Form der Schultern in der DTG-Kurve angedeutet, sie lassen sich jedoch nicht auflösen. Auch diese Reaktionen werden von der DSC-Analyse als endotherm ausgewiesen. Insgesamt beträgt der Gewichtsverlust bei diesen Reaktionen 8,0 %, was einer Entwässerung um 3,9 H₂O pro Formeleinheit gleichkommt.

Die weitere Aufheizung des Calciumaluminathexansulfonathydrats auf über 125°C führt zu weiteren endothermen Reaktionen die mit Gewichtsverlusten gekoppelt sind. Diese Entwässerungsschritte lassen sich röntgenographisch nicht mehr verfolgen, da ab dieser Temperatur der H₂O-Gehalt pro Formeleinheit auf unter 6 sinkt, was gleichbedeutend mit der Entwässerung der Hauptschichten ist, und das Produkt röntgenamorph wird. Bei 356°C setzt eine Reaktion ein, die einen Gewichtsverlust von 21 % zur Folge hat. Hierbei handelt es sich der DSC-Analyse nach um eine exotherme Reaktion, die auf die Pyrolyse des organischen Anteils zurückgeführt werden kann und auch in der TG-Analyse des Natriumhexansulfonats zu beobachten ist (Abb. 3-11).

**Abb. 3-10.** Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust (grau) von $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

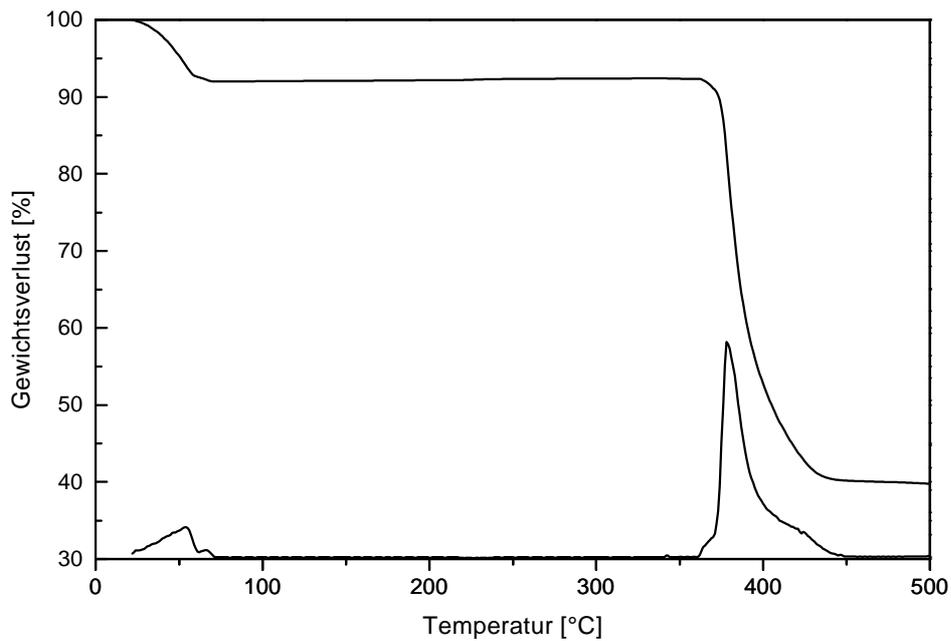


Abb. 3-11. TG-Analyse von $\text{NaC}_6\text{H}_{12}\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Aufheizrate: $2^\circ\text{C}/\text{min}$; Spülgas: N_2 ; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Im IR-Spektrum des Calciumaluminathexansulfonathydrats (Abb. 3-12) zeigen sich die gleichen Bandenlagen wie im Spektrum des Calciumaluminatpentansulfonathydrats (Abb. 3-5). Entsprechend lassen sich die Zuordnungen der Absorptionsbanden zu den schwingungserzeugenden Gruppen vornehmen. Über eine Karbonatisierung ist auch anhand dieses Spektrums keine Aussage zu treffen. Die tabellarische Zusammenstellung der IR-Absorptionsbanden des Calciumaluminathexansulfonathydrats, wie auch die aller nachfolgend behandelten Calciumaluminatalkylsulfonathydrate, ist in Anhang 6.3 wiedergegeben.

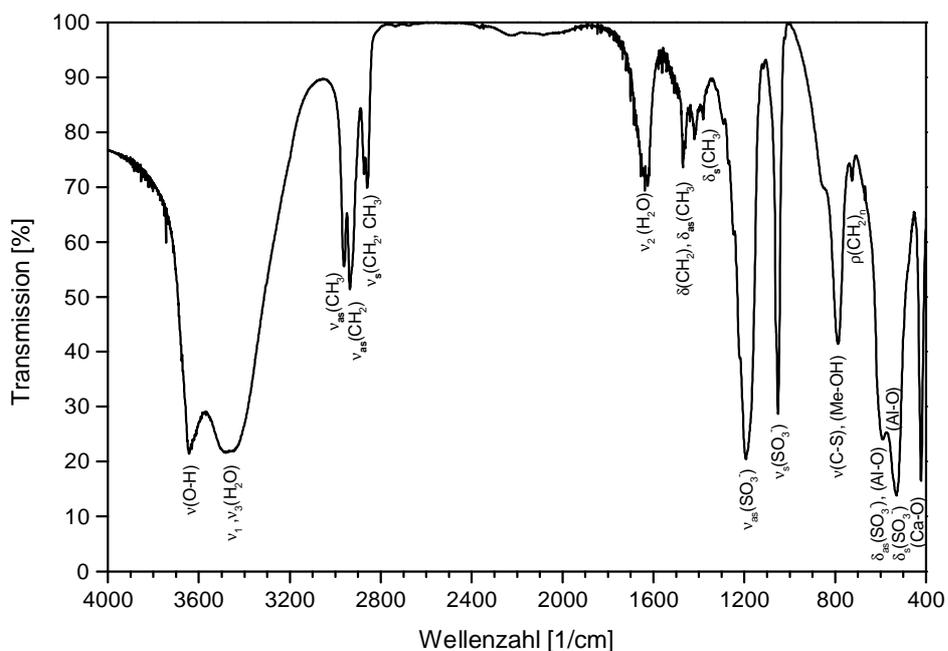


Abb. 3-12. IR-Spektrum samt Zuordnungen von $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

3.1.3 Calciumaluminatheptansulfonathydrat

Bei einer Synthesedauer von sechs Wochen bilden sich aus C_3A , CaO , $NaC_7H_{15}SO_3 \cdot H_2O$ und H_2O hexagonale, plattige Kristalle von bis zu 20 μm Durchmesser, die teilweise zu Aggregaten zusammengewachsen sind (Abb. 3-13).

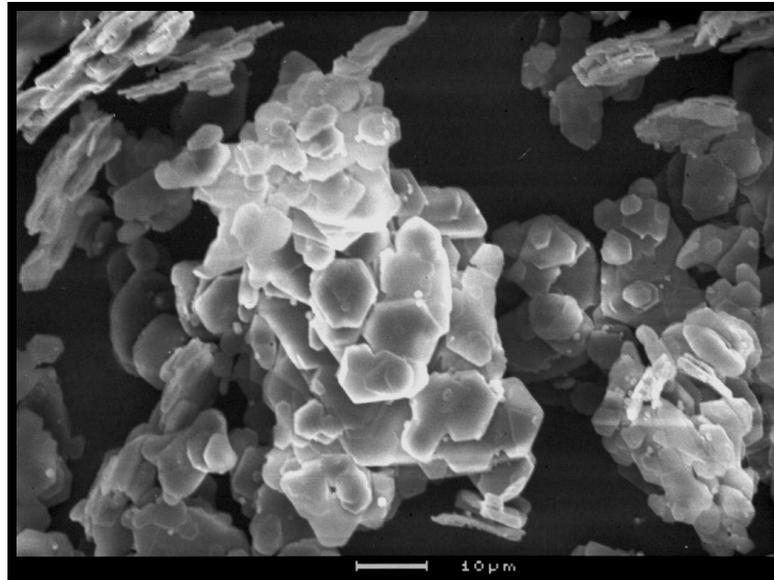
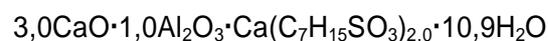


Abb. 3-13. REM-Aufnahme von $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$.

Mittels Röntgendiffraktometrie lässt sich in der Paste bei 100 % r.F. und in der bei 35 % r.F. getrockneten Substanz jeweils eine Phase nachweisen, die anhand bekannter Strukturdaten nicht zu identifizieren ist. Die Indizierung der Reflexe führt in beiden Fällen zu einer Sechsschichtstruktur im trigonalen Kristallsystem. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung auf Basis eines rhomboedrischen Gitters mit hexagonaler Achse sind in Tabelle 3-8 wiedergegeben. Es zeigt sich wiederum, dass die Schichtabstände bei 100 % r.F. größer sind als bei 35 % r.F..

Auf der Basis von 6 Kationen (Ca^{2+} , Al^{3+}) lässt sich aus den Ergebnissen der chemischen Analysen (Tab. 3-9) folgende Formel für die Verbindung errechnen:



Tab. 3-8: Gitterparameter von Calciumaluminatheptansulfonathydrat bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

	a_o [nm]	c_o [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,5770	11,5681	1,9280
35 % r.F.	0,5739	10,0001	1,6667

Tab. 3-9: Elementgehalte von Calciumaluminatheptansulfonathydrat nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-, TG- und TOC-Analysen; alle Angaben in Masse-%

	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	$[C_7H_{15}SO_3]^-$	Summe	TOC
gemessen	11,6	25,7	0,15	22,4	40,4 ¹⁾	100,3	18,9
berechnet	11,5	25,4	0,00	22,4	40,6	100,0	19,0

1) aus TOC errechnet

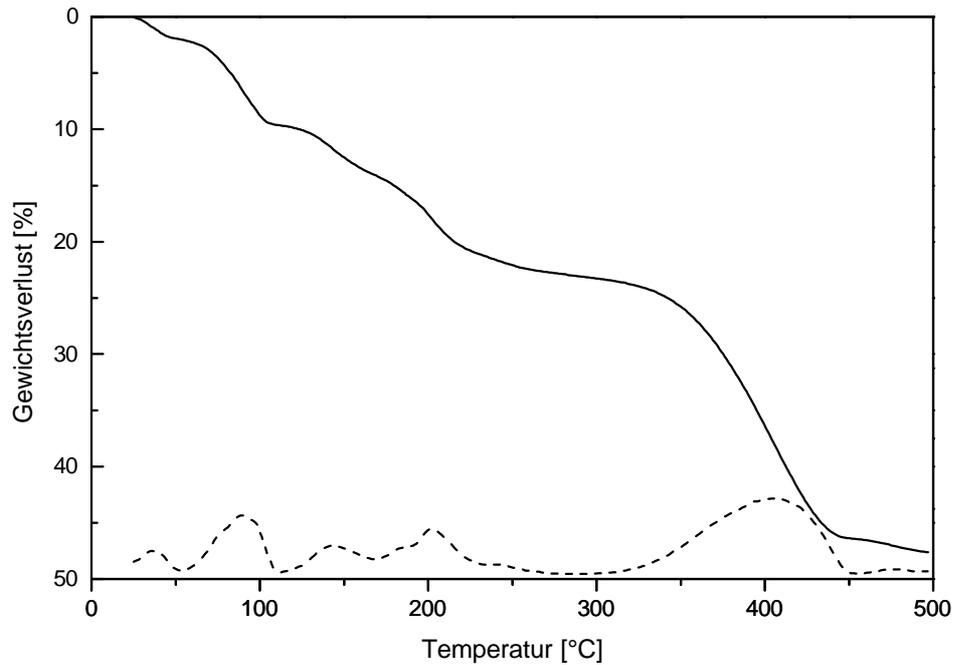


Abb. 3-14. TG-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$; DTG gestrichelt; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: N_2 ; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Anhand der Thermogravimetrie lässt sich für das bei 35 % r.F. getrocknete Calciumaluminat-heptansulfonathydrat eine Gewichtsabnahme in mehreren Stufen nachweisen (Abb. 3-14). Die erste Reaktion setzt bei $27^\circ C$ ein und verläuft der DSC-Analyse zufolge endotherm (Abb. 3-15). Hierbei beträgt der Gewichtsverlust 2,0 %, was eine Entwässerung auf 10 H_2O pro Formeleinheit bedeutet. Röntgenographisch ist zwischen $20^\circ C$ und $66^\circ C$ ein leichter Anstieg der Schichtabstände von 1,667 nm auf 1,682 nm zu beobachten (Abb. 3-16). Ab $66^\circ C$ steigen die Schichtabstände sprunghaft auf im Durchschnitt 1,715 nm an, um ab $72^\circ C$ zunächst stark auf 1,555 nm und bis $102^\circ C$ weiter auf 1,547 nm zu fallen. Weder in der TG- noch in der DSC-Analyse lässt sich eine

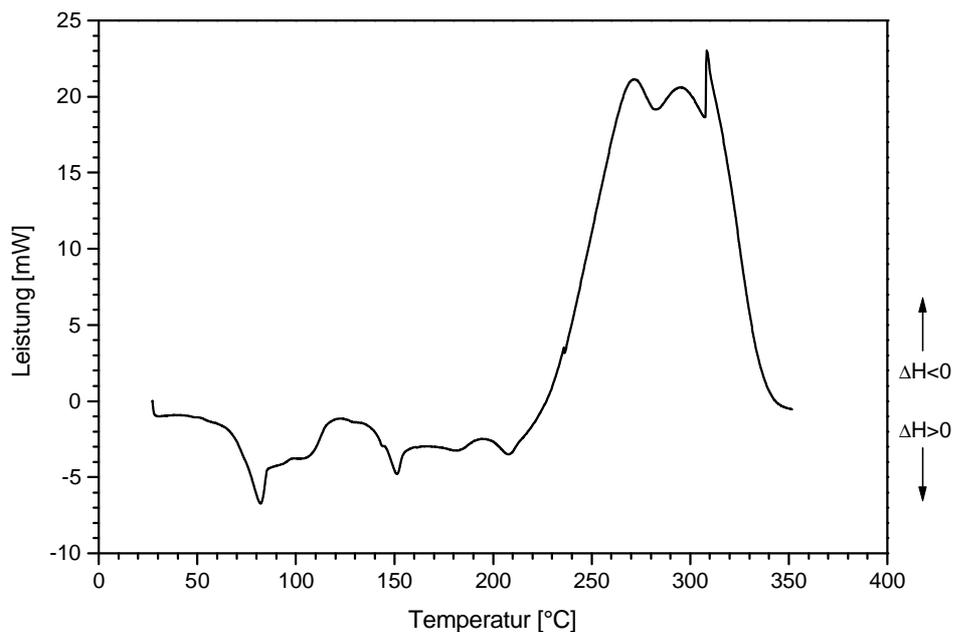
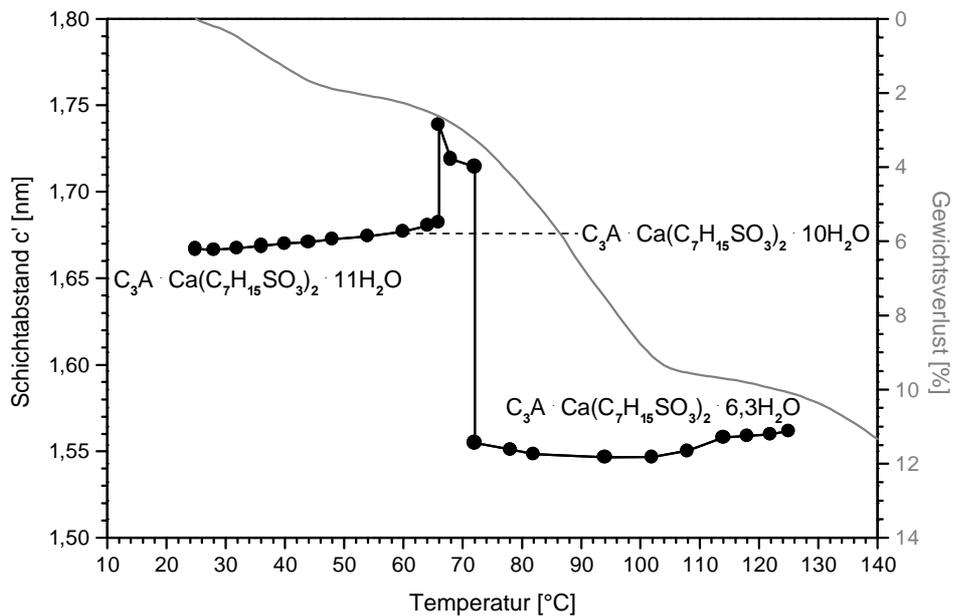


Abb. 3-15. DSC-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: Luft; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Tab. 3-10: Temperaturen der Phasenübergänge von $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ samt zugeordneten Reaktionen und Produkten

Onset-T [°C]	Gew.-Verl. [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11 H_2O$
27	2,0	↑ 1,0 H ₂ O	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 10 H_2O$
69	7,6	↑ 3,7 H ₂ O	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 6,3H_2O$
129	4,5		Entwässerung des restlichen
177	7,2		Zwischenschichtwassers und der
236	1,0		Hauptschicht
358	23,3		Pyrolyse des organischen Anteils

Reaktion erkennen, die mit dem sprunghaften Anstieg der Schichtabstände in Zusammenhang stehen könnte. Infolge der bei 69°C einsetzenden und laut DCS-Analyse ebenfalls endothermen Reaktion verringert sich das Gewicht um 7,6 %, womit das Reaktionsprodukt 6,3 H₂O pro Formeleinheit enthält. Durch die folgende endotherme Reaktion ab 129°C, die mit einem Gewichtsverlust von 4,5 % einhergeht, werden weitere 2,2 H₂O ausgetrieben, wobei die Hauptschichten angegriffen werden. Ab 102°C zeigen die Schichtabstände einen Anstieg bis 1,562 nm bei 125°C. Bei höheren Temperaturen ist mittels Röntgendiffraktometrie keine Phase mehr feststellbar. Zwei weitere endotherme Reaktionen ab 177°C und 236°C führen mit Gewichtsverlusten von 7,2 % und 1 % zur vollständigen Entwässerung der Hauptschichten. Bei 358°C setzt die exotherm verlaufende Pyrolyse der organischen Komponenten verbunden mit einem Gewichtsverlust von 23,3 % ein.

**Abb. 3-16.** Schichtabstände von $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ und der Gewichtsverlust (grau) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Im IR-Spektrum des Calciumaluminatheptansulfonathydrats lassen sich die Absorptionsbanden anhand ihrer Lagen den einzelnen Komponenten zuordnen (Abb. 3-17). So sind außer den Schwingungen des organischen Sulfonatanteils (C-H, S-O) auch die des Calciumaluminathydrats (Ca-O, Al-O, O-H) zu identifizieren. Daneben treten auch die bereits im Spektrum des Calciumaluminatpentansulfonathydrats beschriebenen Überlagerungen in den Bereichen 530 cm^{-1} , 585 cm^{-1} und 790 cm^{-1} und die nicht zuzuordnende Bande bei einer Wellenzahl von 1415 cm^{-1} auf.

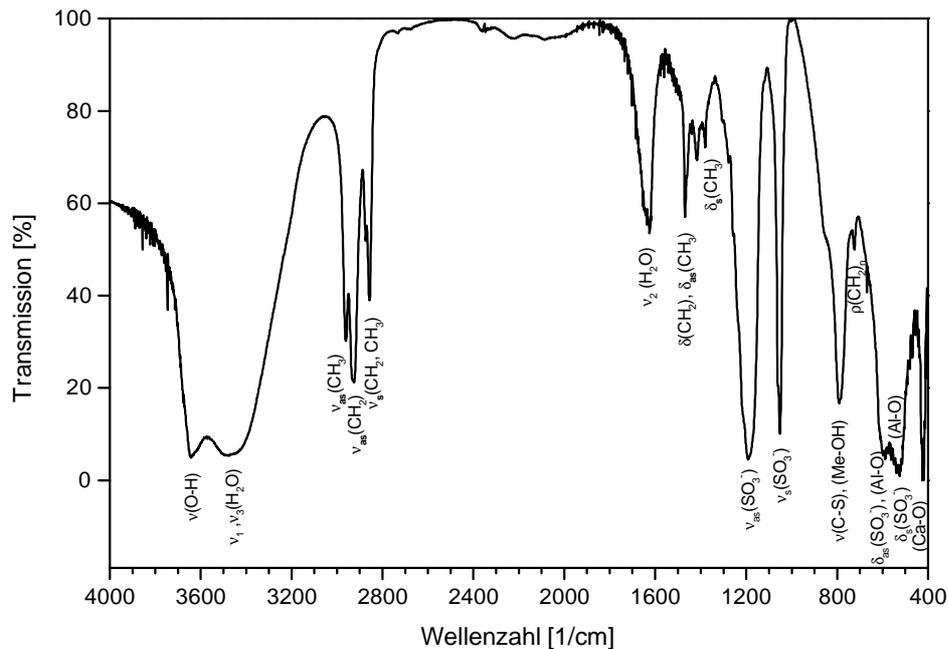
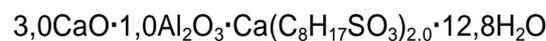


Abb. 3-17. IR-Spektrum von $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$.

3.1.4 Calciumaluminatoctansulfonathydrat

Die Synthese des Calciumaluminatoctansulfonathydrats erfolgte aus den Ausgangssubstanzen C_3A , CaO , $NaC_8H_{17}SO_3 \cdot H_2O$ und H_2O über einen Zeitraum von acht Wochen. Der unter N_2 -Atmosphäre abfiltrierte Bodenkörper wurde zunächst als Paste bei 100 % r.F. röntgenographisch untersucht. Anhand der Diffraktometeraufnahme erweist sich das Reaktionsprodukt als einphasig. Die Reflexe lassen sich auf Basis einer Sechsschichtstruktur im trigonalen System indizieren. Auch das nach Trocknung bei 35 % r.F. röntgenographisch untersuchte Calciumaluminatoctansulfonathydrat besitzt Sechsschichtstruktur. Die Verfeinerungen der Gitterkonstanten jeweils auf Basis eines rhomboedrischen Gitters mit hexagonaler Achse führt zu den in Tabelle 3-11 angeführten Ergebnissen. Der Vergleich zeigt, dass mit der Trocknung des Hydrats eine Verringerung der Schichtabstände einhergeht.

Anhand der chemischen Zusammensetzung (Tab. 3-12) lässt sich auf der Basis von 6 Kationen (Ca^{2+} , Al^{3+}) für das Calciumaluminatoctansulfonathydrat folgende Formel errechnen:



Tab. 3-11: Gitterparameter von Calciumaluminatoctansulfonathydrat bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,5740	11,3890	1,8982
35 % r.F.	0,5746	11,2322	1,8720

Tab. 3-12: Elementgehalte von Calciumaluminatoctansulfonathydrat nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-, TG- und TOC-Analysen; alle Angaben in Masse-%

	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	$[C_8H_{17}SO_3]^-$	Summe	TOC
gemessen	10,7	23,4	0,14	24,1	40,6 ¹⁾	98,9	20,2
berechnet	10,8	23,7	0,00	24,7	40,8	100,0	20,3

1) aus TOC errechnet

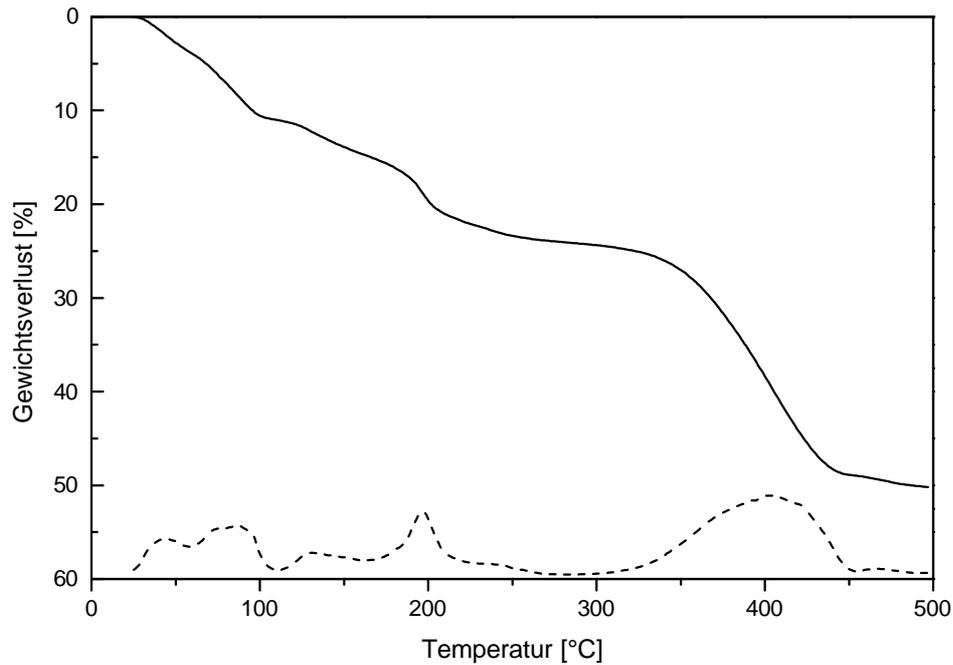


Abb. 3-18. TG-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$; DTG gestrichelt; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: N_2 ; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Das Aufheizen des getrockneten Calciumaluminatoctansulfonathydrats führt zur stufenweisen Gewichtsabnahme, wie die thermogravimetrische Analyse (Abb. 3-18) verdeutlicht. Bei $32^\circ C$ setzt die erste Reaktion ein, die der DSC-Analyse nach endothermen Charakter besitzt (Abb. 3-19). Sie führt zu einem Gewichtsverlust von 3,8 %, was einem Verlust von 2 H_2O pro Formeleinheit entspricht (Tab. 3-13). Die Schichtabstände zeigen zwischen $20^\circ C$ und $40^\circ C$ eine sukzessive Abnahme von 1,874 nm auf 1,834 nm (Abb. 3-20). Bei $65^\circ C$ fallen die Schichtabstände sprunghaft auf 1,562 nm ab. Diese ebenfalls endotherme Reaktion ist mit einem Gewichtsverlust von 7,2 % verbunden, woraus sich die Hydratstufe $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 7H_2O$ ergibt.

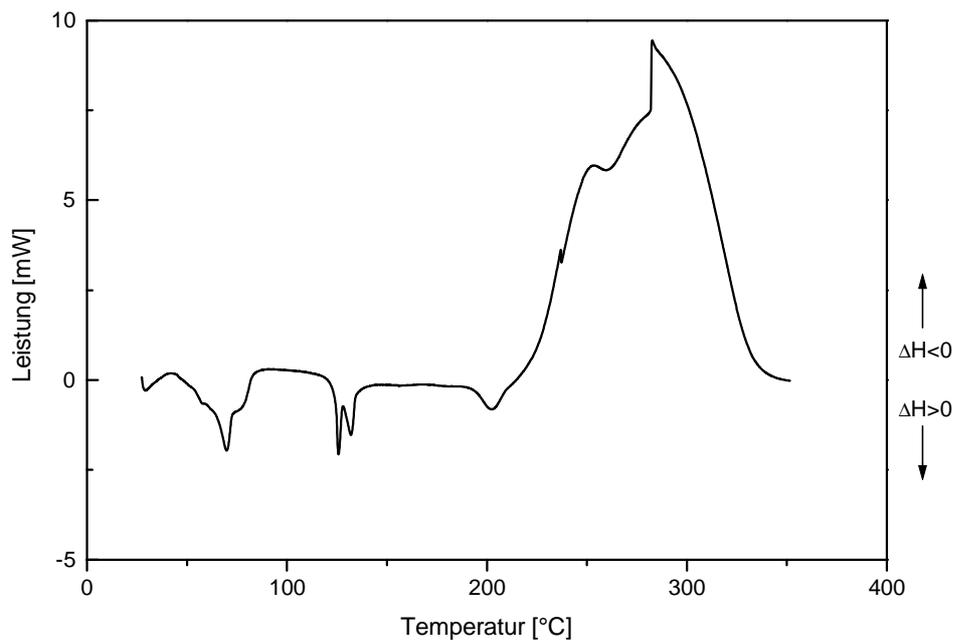


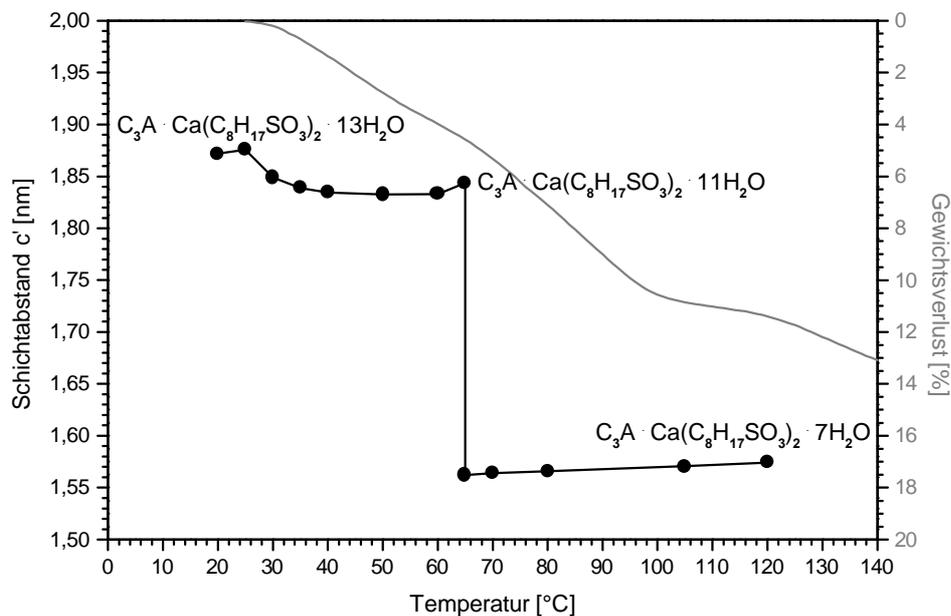
Abb. 3-19. DSC-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: Luft; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Tab. 3-13: Temperaturen der Phasenübergänge von $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ samt zugeordneten Reaktionen und Produkten

Onset-T [°C]	Gew.-Verl. [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$
32	3,8	↑ 2,0 H ₂ O	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$
68	7,2	↑ 4,0 H ₂ O	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 7H_2O$
121	3,5		Entwässerung des restlichen
187	7,9		Zwischenschichtwassers und der
234	0,9		Hauptschicht
355	25,1		Pyrolyse des organischen Anteils

Ab 121°C ist eine weitere endotherme Reaktion mit einem Gewichtsverlust von 3,5 % zu beobachten. Übertragen auf das Calciumaluminatoctansulfonathydrat bedeutet dies eine Abnahme des H₂O-Gehalts pro Formeleinheit auf unter 6, womit die Entwässerung der Hauptschichten einsetzt und die Struktur zusammenbricht. Röntgenographisch ist bei über 120°C keine Phase mehr nachzuweisen. In zwei weiteren Reaktionsschritten ab 187°C und 234°C wird das H₂O vollständig aus den Hauptschichten ausgetrieben. Die exotherme Reaktion ab 355°C ist mit einem Gewichtsverlust von 25,1 % verbunden, der in Zusammenhang mit der Zerstörung des organischen Bestandteils steht.

Die Untersuchung des IR-Spektrums von Calciumaluminatoctansulfonathydrat (Abb. 3-21) liefert die bereits für das Calciumaluminatpentansulfonathydrat gefundenen Teilstrukturen.

**Abb. 3-20.** Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust (grau) von $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

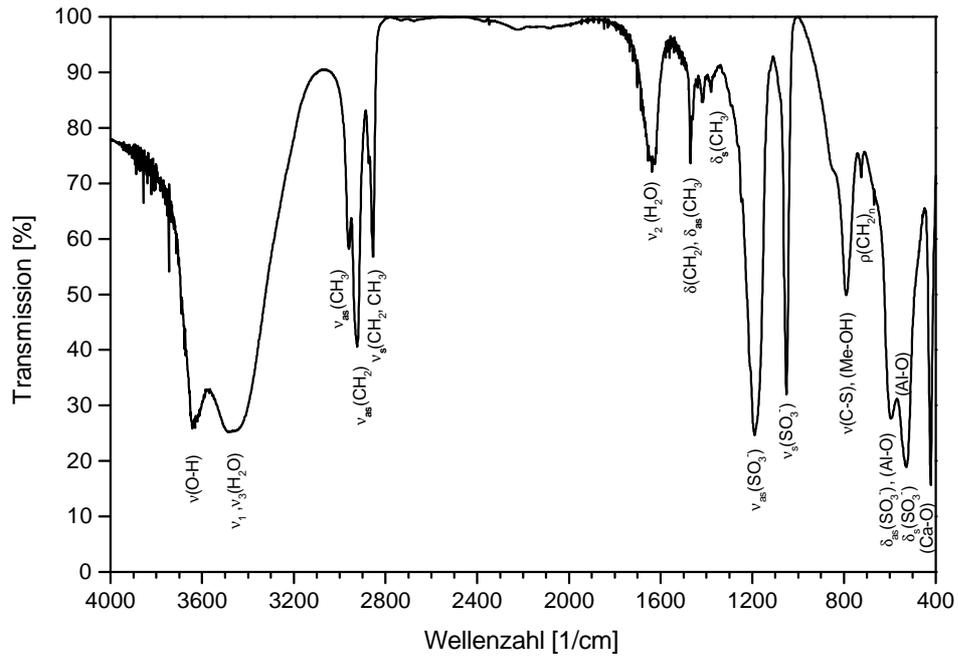


Abb. 3-21. IR-Spektrum samt Zuordnungen von $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$

3.1.5 Calciumaluminatnonansulfonathydrat

Calciumaluminatnonansulfonathydrat kristallisiert bei einer Synthesedauer von zwei Monaten aus C_3A , CaO , $NaC_9H_{19}SO_3$ und H_2O in Form hexagonaler, teilweise gerundeter Plättchen und Tafeln von bis zu $30 \mu m$ Durchmesser (Abb. 3-22).

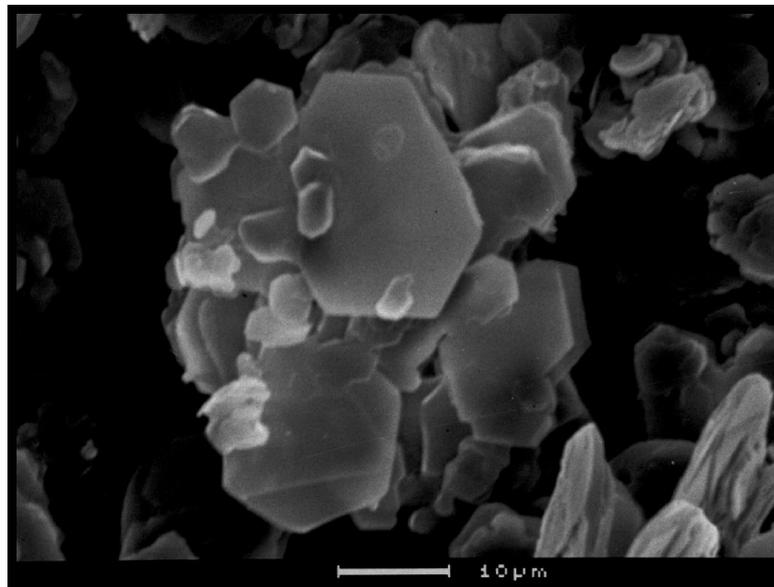


Abb. 3-22. REM-Aufnahme von $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$.

Röntgenographisch lässt sich bei 100 % r.F. in der Paste und im getrockneten Substrat (35 % r.F.) jeweils eine neue Phase nachweisen. Bei zugrunde liegenden rhomboedrischen Gittern mit hexagonalen Achsen lassen sich die Reflexe indizieren und Gitterkonstantenverfeinerungen

Tab. 3-14: Gitterparameter von Calciumaluminatnonansulfonathydrat bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

	a_o [nm]	c_o [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,5754	5,9201	1,9734
35 % r.F.	0,5741	5,8323	1,9441

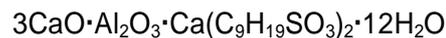
Tab. 3-15: Elementgehalte von Calciumaluminatnonansulfonathydrat nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-, TG- und TOC-Analysen; alle Angaben in Masse-%

	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	$[C_9H_{19}SO_3]^-$	Summe	TOC
gemessen	10,3	22,6	0,14	21,5	43,4 ¹⁾	98,0	22,6
berechnet	10,7	23,4	0,00	22,6	43,3	100,0	22,6

1) aus TOC errechnet

durchführen, deren Ergebnisse in Tabelle 3-14 dargestellt sind. Calciumaluminatnonansulfonathydrat besitzt demnach sowohl bei 100 % r.F. als auch bei 35 % r.F. Dreischichtstruktur und weist bei 100 % r.F. höhere Schichtabstände auf als bei 35 % r.F..

Aus den in Tabelle 3-15 angegebenen Elementgehalten errechnen sich auf der Basis von 6 Kationen (Ca^{2+} , Al^{3+}) $11,8H_2O$ pro Formeleinheit. Entsprechend lautet die idealisierte Formel, für die die berechneten Elementgehalte zum Vergleich mit den gemessenen angegeben sind, wie folgt:



Die thermogravimetrische Untersuchung des bei 35 % r.F. getrockneten Calciumaluminatnonansulfonathydrats zeigt eine stufenweise Gewichtsabnahme bei steigender Temperatur (Abb. 3-23). Die bei einer Temperatur von 27°C einsetzende Reaktion verläuft wie aus der DSC-Analyse ersichtlich endotherm (Abb. 3-24). Hierbei beträgt der Gewichtsverlust 2,2 %, was pro Formeleinheit $1,2 H_2O$ entspricht. In der röntgenographischen Untersuchung des aufgeheizten Hydrats zeigt sich zwischen 25°C und 44°C eine allmähliche Abnahme der Schichtabstände von 1,948 nm auf 1,936 nm (Abb. 3-25).

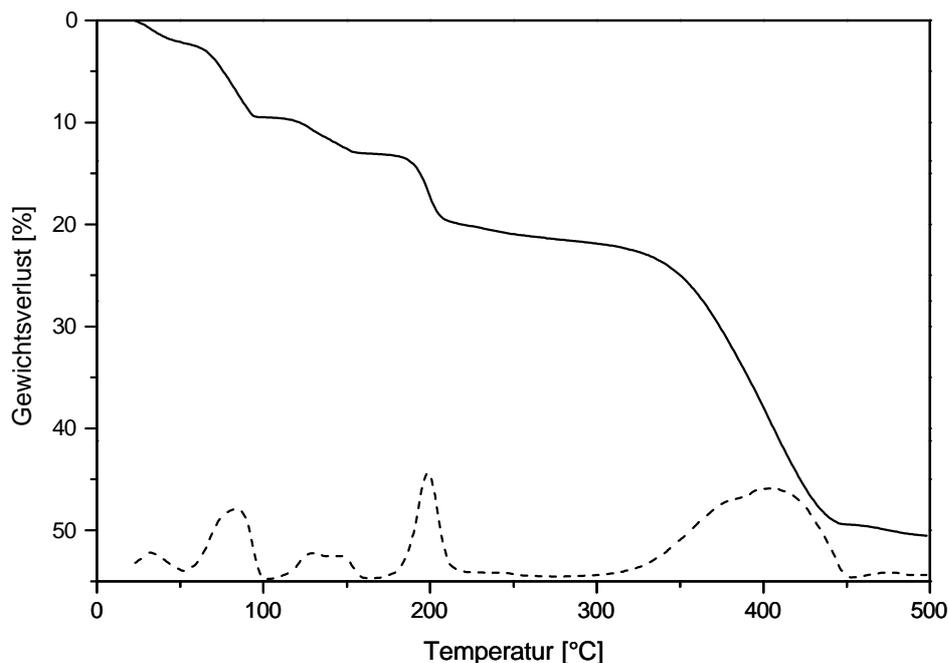


Abb. 3-23. TG-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$; DTG gestrichelt; Aufheizrate: 2°C/min; Spülgas: N_2 ; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

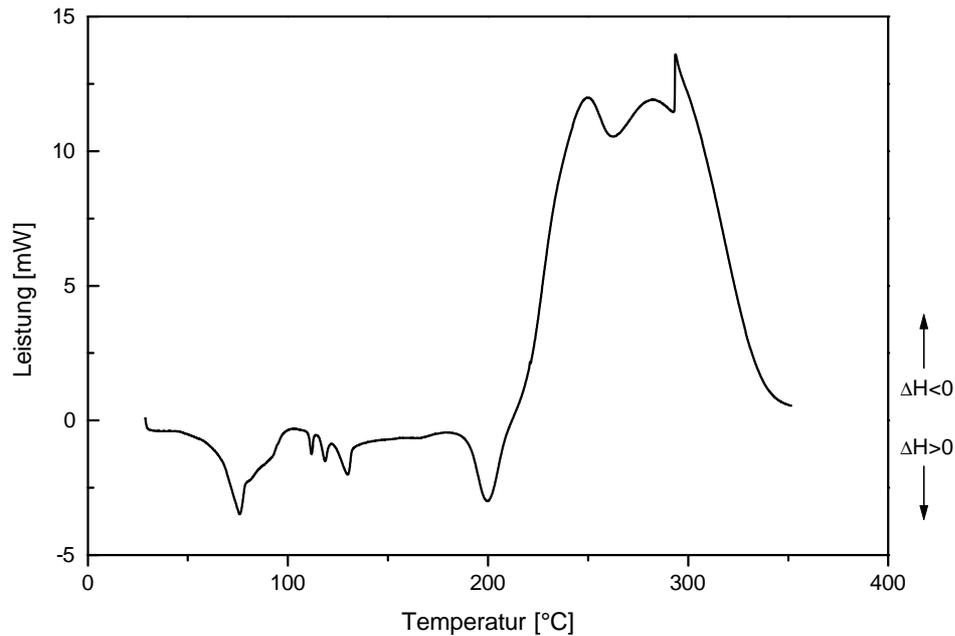


Abb. 3-24. DSC-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: Luft; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Bei weiterer Temperaturerhöhung ist bei $65^\circ C$ ein abruptes Abfallen der Schichtabstände auf $1,726\text{ nm}$ zu beobachten. Diese ebenfalls endotherme Reaktion geht mit einem Gewichtsverlust von $7,3\%$ einher, womit der H_2O -Gehalt auf $6,7\text{ H}_2O$ pro Formeleinheit sinkt. Die Schichtabstände, die bei Temperaturen zwischen $69^\circ C$ und $113^\circ C$ nur geringe Schwankungen aufweisen, zeigen bei $117^\circ C$ ein Ansteigen auf $1,791\text{ nm}$. In der DSC-Analyse zeigen sich bei $110^\circ C$, $115^\circ C$ und $123^\circ C$ einsetzende jeweils endotherme Reaktionen. In der Thermogravimetrie sind diese jedoch nicht aufgelöst, sondern es ist eine bei $119^\circ C$ beginnende Reaktion festzustellen, die mit einem Gewichtsverlust von $3,5\%$ gekoppelt ist. Durch diesen Entwässerungsschritt werden die Zwischenschichten vollständig entwässert und die Hauptschichten angegriffen. Das Produkt wird bei über $124^\circ C$ röntgenamorph. In einer weiteren Reaktion ab $190^\circ C$ wird das Calciumaluminatnonansulfonathydrat vollständig entwässert und bei $353^\circ C$ setzt die Veraschung der organischen Anteile ein, die in der DSC-Analyse als exotherme Reaktion detektiert wird.

Tab. 3-16: Temperaturen der Phasenübergänge von $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ samt zugeordneten Reaktionen und Produkten

Onset-T [$^\circ C$]	Gew.-Verl. [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12\text{ H}_2O$
27	2,2	$\uparrow 1,2\text{ H}_2O$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 10,8H_2O$
67	7,3	$\uparrow 4,1\text{ H}_2O$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 6,7H_2O$
119	3,5		Entwässerung des restlichen Zwischen-
190	8,5		schichtwassers und der Hauptschicht
353	28,4		Pyrolyse des organischen Anteils

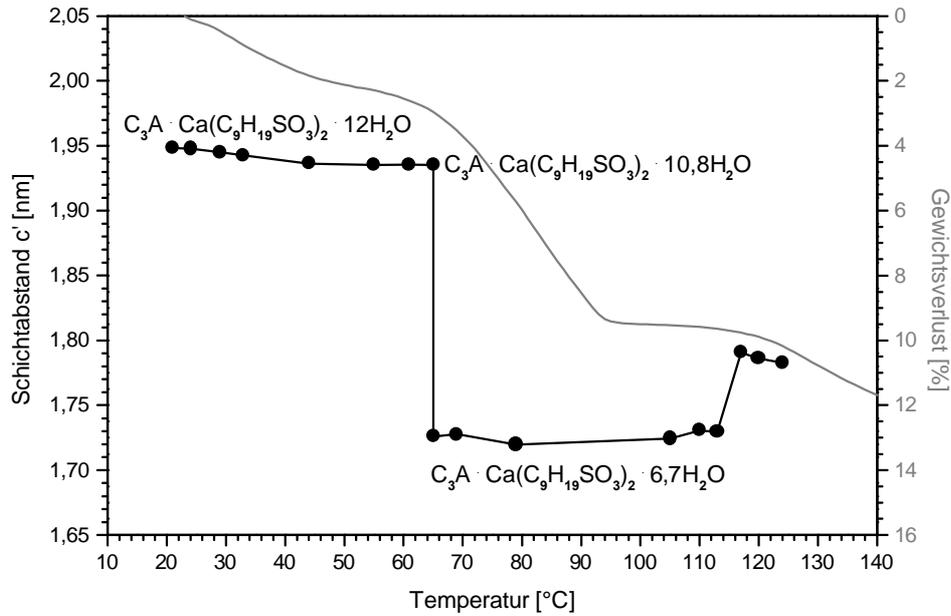


Abb. 3-25. Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust (grau) von $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das IR-Spektrum des Calciumaluminatnonansulfonathydrats (Abb. 3-26) liefert die Absorptionsbanden der Gruppen, die bereits für das Calciumaluminatpentansulfonathydrat identifiziert wurden (Kap. 3.1.1). Im Vergleich zeigen sich die Banden der CH_2 -Valenz- und Deformationsschwingungen im Verhältnis zu denen der CH_3 -Schwingungen im Spektrum des Calciumaluminatnonansulfonathydrats intensiver, was auf die Länge der Alkylkette zurückzuführen ist. Zudem tritt auch hier die nicht zuzuordnende Bande bei einer Wellenzahl von 1415 cm^{-1} auf.

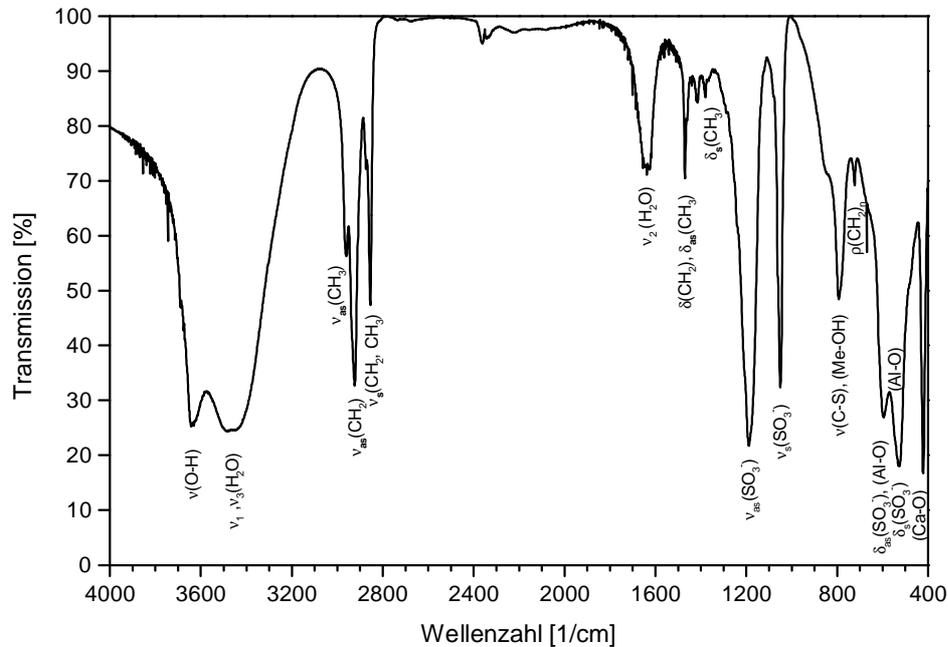


Abb. 3-26. IR-Spektrum von $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$.

3.1.6 Calciumaluminatdecansulfonathydrat

Nach zweimonatiger Reaktion von C_3A , CaO , $NaC_{10}H_{21}SO_3$ und H_2O liegen hexagonale, gerundete blättrige und schuppige Kristalle des Calciumaluminatdecansulfonathydrats von bis zu $20\ \mu m$ Durchmesser vor (Abb. 3-27).

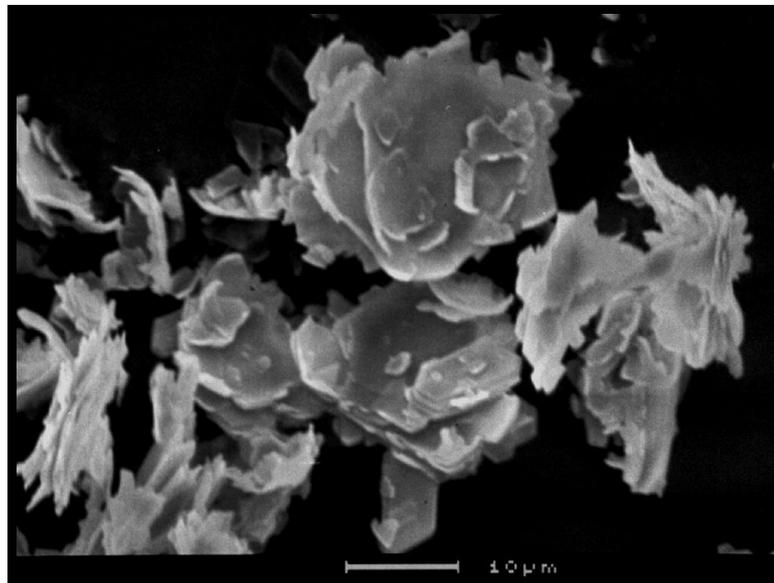
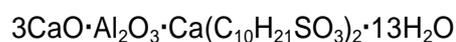


Abb. 3-27. REM-Aufnahme von $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$.

Die röntgenographische Untersuchung des Calciumaluminatdecansulfonathydrats als Paste (100 % r.F.) mittels Klimakammer-Diffraktometer zeigt, dass das Produkt einphasig ist und keine Karbonatisierung stattgefunden hat.

Es kristallisiert im trigonalen Kristallsystem und besitzt Sechschichtstruktur. Die Verfeinerung der Gitterparameter beruht auf einem rhomboedrischen Gitter mit hexagonaler Achse und führt zu den in Tabelle 3-17 angeführten Ergebnissen. Nach Trocknung bei 35 % r.F. besitzt das Hydrat die entsprechende Struktur mit auf $2,0401\ nm$ verringerten Schichtabständen.

Auf Basis von 6 Kationen (Ca^{2+} , Al^{3+}) lässt sich aus der chemischen Zusammensetzung (Tab. 3-18) $13,4\ H_2O$ pro Formeleinheit errechnen, sodass sich das Calciumaluminatdecansulfonathydrat entsprechend folgender idealisierter Formel zusammensetzt:



Tab. 3-17: Gitterparameter von Calciumaluminatdecansulfonathydrat bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

	a_o [nm]	c_o [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,5751	12,3354	2,0559
35 % r.F.	0,5745	12,2406	2,0401

Tab. 3-18: Elementgehalte von Calciumaluminatdecansulfonathydrat nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-, TG- und TOC-Analysen; alle Angaben in Masse-%

	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	$[C_{10}H_{21}SO_3]^-$	Summe	TOC
gemessen	9,9	21,6	0,23	23,2	44,3 ¹⁾	99,3	24,1
berechnet	10,2	22,4	0,00	23,3	44,1	100,0	23,9

1) aus TOC errechnet

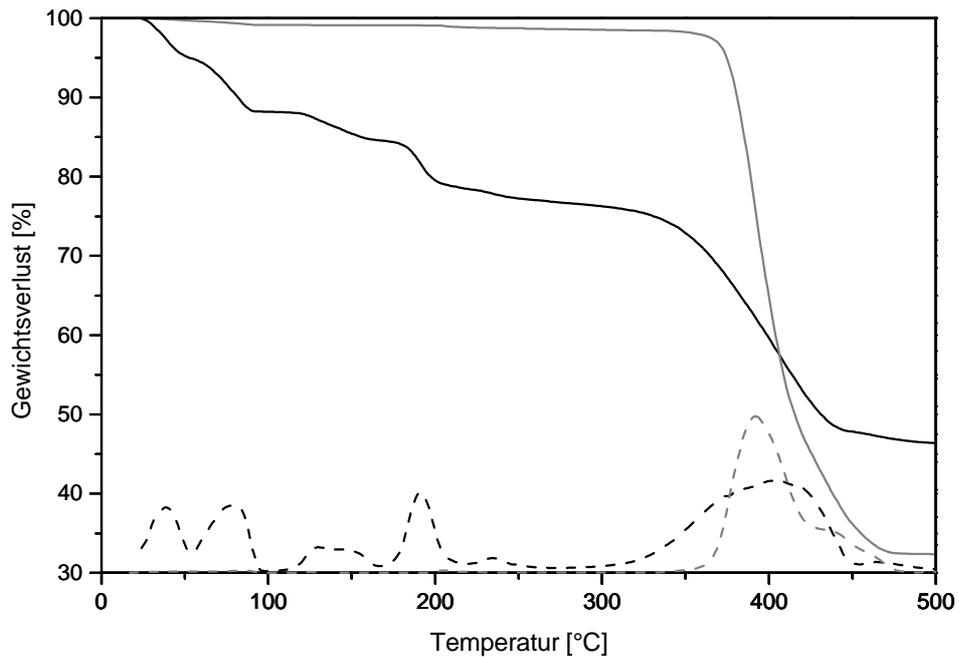


Abb. 3-28. TG-Analysen von $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ (schwarz, DTG gestrichelt) und von $NaC_{10}H_{21}SO_3$ (grau, DTG gestrichelt); Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: N_2 ; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Mittels thermogravimetrischer Analyse lässt sich eine schrittweise Gewichtsabnahme des Calciumaluminatdecansulfonathydrats bei steigenden Temperaturen nachweisen (Abb. 3-28). Eine erste bei $30^\circ C$ einsetzende Reaktion führt zu einem Verlust von 5,1 %, was übertragen auf die Formeleinheit 2,8 H_2O entspricht. Laut DSC-Analyse ist diese Reaktion endotherm (Abb. 3-29). Anhand der Röntgendiffraktometeraufnahmen lässt sich zwischen $20^\circ C$ und $50^\circ C$ eine allmähliche Abnahme der Schichtabstände von 2,040 nm auf 2,020 nm verfolgen (Abb. 3-30). Bei weiterer Temperaturerhöhung ist zwischen $65^\circ C$ und $70^\circ C$ ein sprunghaftes Abfallen der Schichtabstände um 0,224 nm festzustellen. Die Thermogravimetrie zeigt ab $65^\circ C$ eine Reaktion mit einem

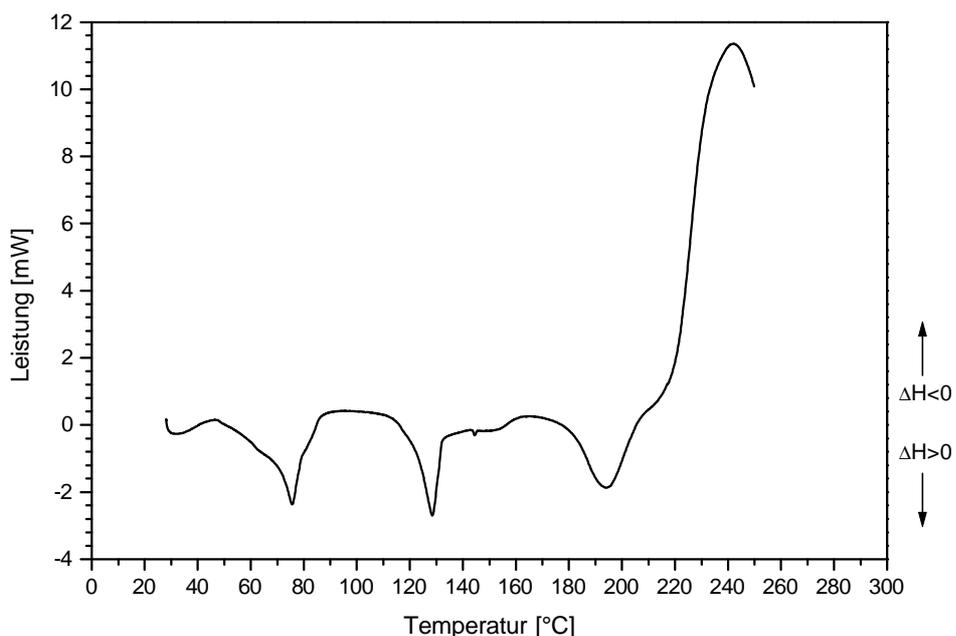


Abb. 3-29. DSC-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: Luft; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Tab. 3-19: Temperaturen der Phasenübergänge von Calciumaluminatdecansulfonathydrat nach Trocknung bei 35 % r.F. samt zugeordneten Reaktionen und Produkten

Onset-T [°C]	Gew.-Verl. [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$
30	5,1	↑ 2,8 H ₂ O	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 10,2\text{H}_2\text{O}$
65	6,8	↑ 3,8 H ₂ O	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$
120	3,6		Entwässerung des restlichen
183	6,1		Zwischenschichtwassers und der
230	1,7		Hauptschicht
354	29		Pyrolyse des organischen Anteils

Gewichtsverlust von 6,8 %, woraus sich die Hydratstufe $6,4\text{H}_2\text{O}$ ergibt. Durch die nächste endotherme Reaktion ab 120°C , die mit einem Gewichtsverlust von 3,6 % einhergeht, werden weitere 2 H₂O ausgetrieben. Infolge dessen sinkt der H₂O-Gehalt unter 6 pro Formeleinheit, so dass die Hauptschichten zu entwässern beginnen. Röntgenographisch ist bei Temperaturen von über 130°C keine Phase mehr nachzuweisen, es zeigen sich in der Thermoanalyse jedoch ab 183°C und 230°C weitere endotherme Reaktionen, in denen die Hauptschichten vollständig entwässern. Bei 354°C setzt schließlich die Zersetzung der organischen Bestandteile ein, die sich auch in der thermogravimetrischen Analyse des Natriumdecansulfonats beobachten lässt (Abb.3-28).

Im IR-Spektrum des Calciumaluminatdecansulfonathydrats lassen sich die Schwingungsbanden entsprechend denen des Calciumaluminatpentansulfonathydrats zuordnen. Die tabellarische Übersicht der IR-Absorptionsbanden findet sich in Anhang 6.3.

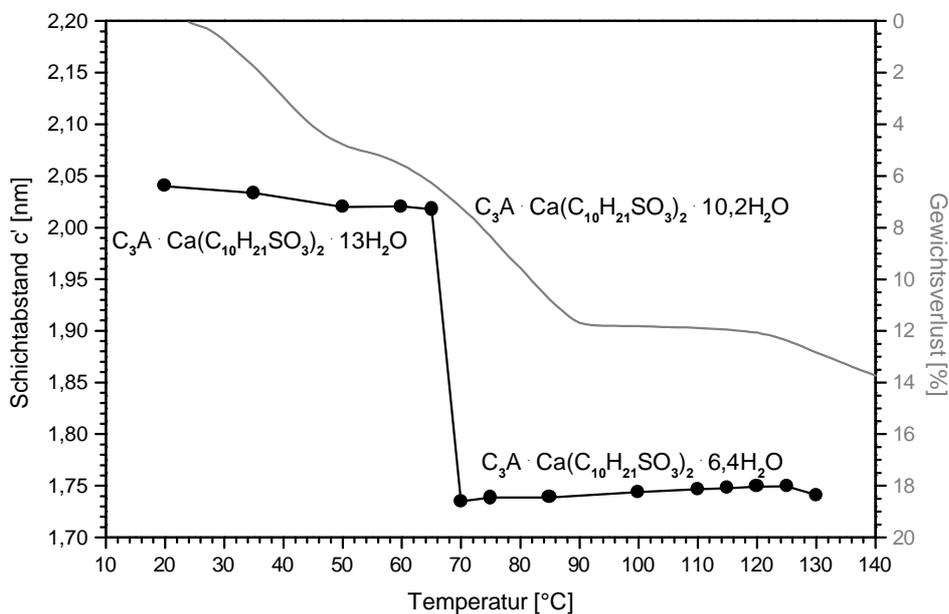


Abb. 3-30. Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust (grau) von $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

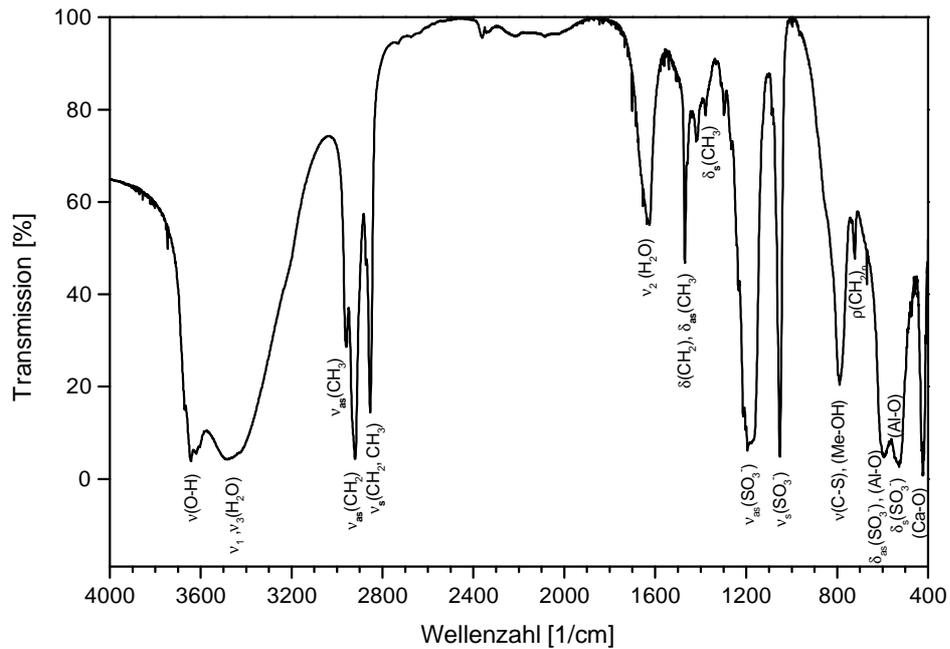


Abb. 3-31. IR-Spektrum von $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$.

3.1.7 Calciumaluminatundecansulfonathydrat

Während der Synthese aus C_3A , CaO , $NaC_{11}H_{23}SO_3$ und H_2O über drei Monate bilden sich hexagonale, teilweise zu Aggregaten verwachsene blättrige bis tafelige Kristallite mit Kantenlängen bis zu $30 \mu m$ (Abb. 3-32).

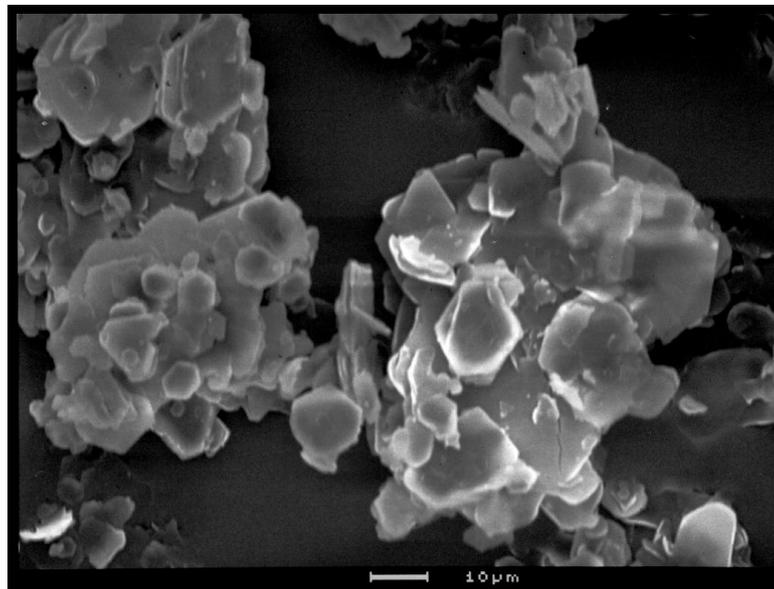


Abb. 3-32. REM-Aufnahme von $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$.

Aufgrund der starken Textur lassen sich in der Röntgendiffraktometeraufnahme des Calciumaluminatundecansulfonathydrats als Paste bei 100 % r.F. ausschließlich (00l)-Reflexe erkennen. Der in Tabelle 3-20 angeführte Wert von $2,1555 \text{ nm}$ für c' gibt den daraus ermittelten Ebenenabstand wieder. Die Reflexe des getrockneten Hydrats können auf Basis einer Sechsschichtstruktur im

Tab. 3-20: Gitterparameter von Calciumaluminatundecansulfonathydrat bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

	a_o [nm]	c_o [nm]	c' [nm]
100 % r.F.			2,1555
35 % r.F.	0,5751	12,8001	2,1334

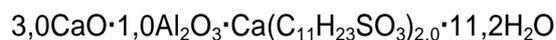
Tab. 3-21: Elementgehalte von Calciumaluminatundecansulfonathydrat nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-, TG- und TOC-Analysen; alle Angaben in Masse-%

	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	$[C_{11}H_{23}SO_3]^-$	Summe	TOC
gemessen	9,9	22,7	0,18	20,1	46,1 ¹⁾	99,0	25,9
berechnet	10,2	22,5	0,00	19,9	47,3	100,0	26,6

1) aus TOC errechnet

trigonalen System indiziert werden. Der mittels Gitterkonstantenverfeinerung (rhomboedrisches Gitter, hexagonale Achse) erhaltene Wert für den Schichtabstand c' von 2,1334 nm erweist sich als geringer als der im Pastenpräparat festgestellte Ebenenabstand.

Anhand der chemischen Zusammensetzung lässt sich auf der Basis von 6 Kationen (Ca^{2+} , Al^{3+}) folgende Formel für die Verbindung errechnen:



Die zur Untersuchung der thermischen Stabilität am Calciumaluminatundecansulfonathydrat durchgeführte thermogravimetrische Analyse zeigt mit steigenden Temperaturen Gewichtsverluste in mehreren Schritten (Abb. 3-33). Der DSC-Analyse zufolge besitzt die erste, bei 29°C einsetzende Reaktion endothermen Charakter (Abb. 3-34). Der Gewichtsverlust bei dieser Reaktion beträgt 1,6 %, sodass sich die Hydratstufe $10,1H_2O$ bildet (Tab. 3-22). Im Verlauf dieser Reaktion sinken die Schichtabstände zwischen 20°C und 52°C allmählich von 2,138 nm auf 2,125 nm (Abb. 3-35).

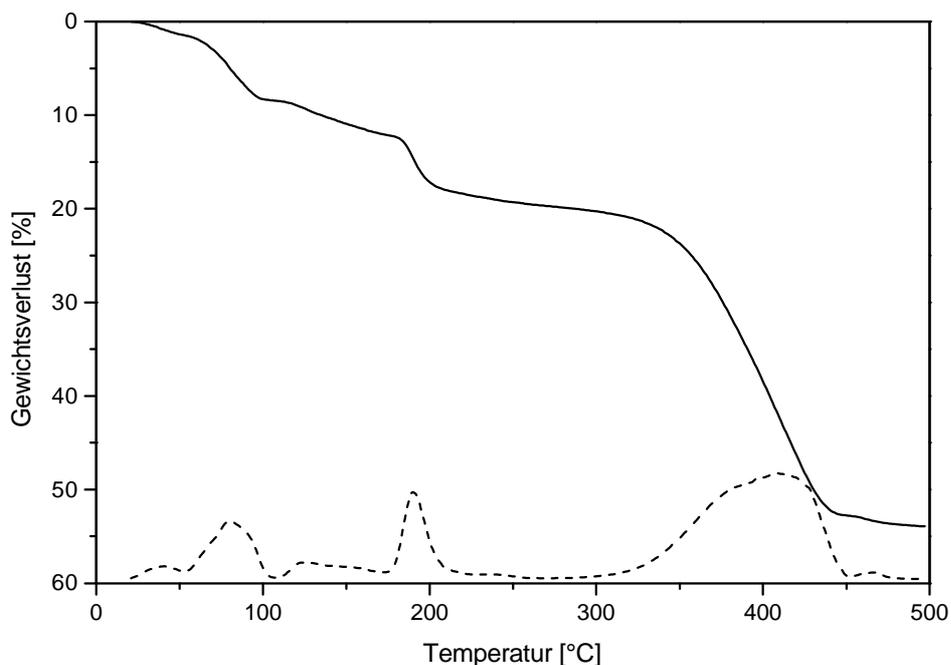


Abb. 3-33. TG-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$; DTG gestrichelt; Aufheizrate: 2°C/min; Spülgas: N_2 ; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

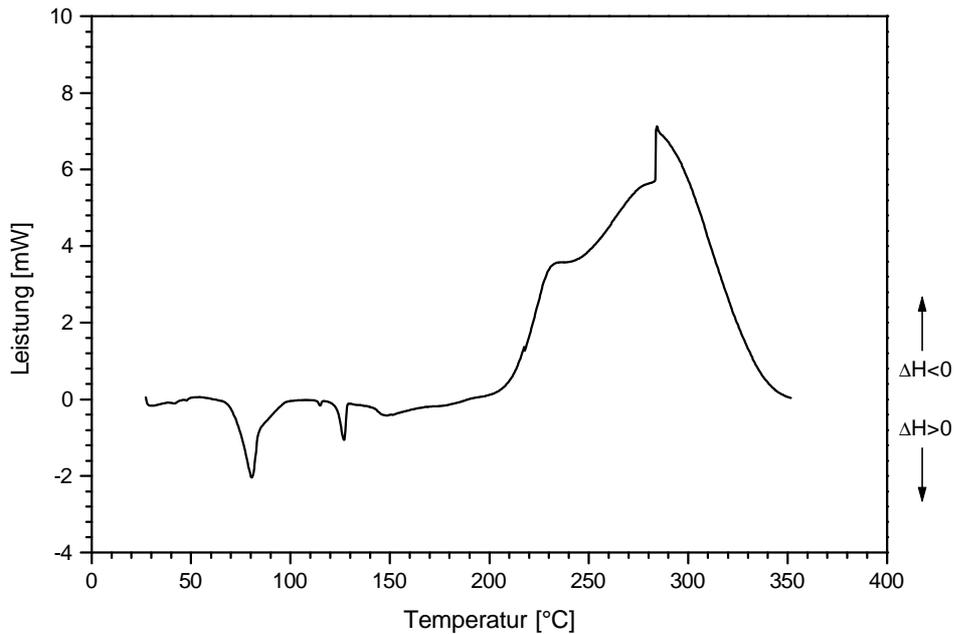


Abb. 3-34. DSC-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: Luft; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Bei weiter steigenden Temperaturen ist nach leichten Schwankungen bei $67^\circ C$ ein jähes Abfallen der Schichtabstände auf $1,900\text{ nm}$ zu beobachten. Mittels Thermoanalyse wird ab $68^\circ C$ eine endotherme Reaktion registriert, die mit einem Gewichtsverlust von $6,9\%$ einhergeht und damit zu der Hydratstufe $6,3H_2O$ führt. In einem folgenden endothermen Reaktionsschritt werden ab $116^\circ C$ weitere $2,0 H_2O$ pro Formeleinheit ausgetrieben, wodurch der Gehalt auf unter $6 H_2O$ fällt, sodass neben Molekülen der Zwischenschichten auch welche der Hauptschichten ausgetrieben werden. Infolge dessen sind bei Temperaturen von über $120^\circ C$ röntgenographisch keine Reflexe mehr nachzuweisen. Weitere Temperaturerhöhung lässt die Hauptschichten in zwei weiteren endotherm verlaufenden Reaktionen ab $184^\circ C$ und $233^\circ C$ vollständig entwässern. Mit $353^\circ C$ setzt der TG-Analyse zufolge die Pyrolyse der organischen Komponenten ein.

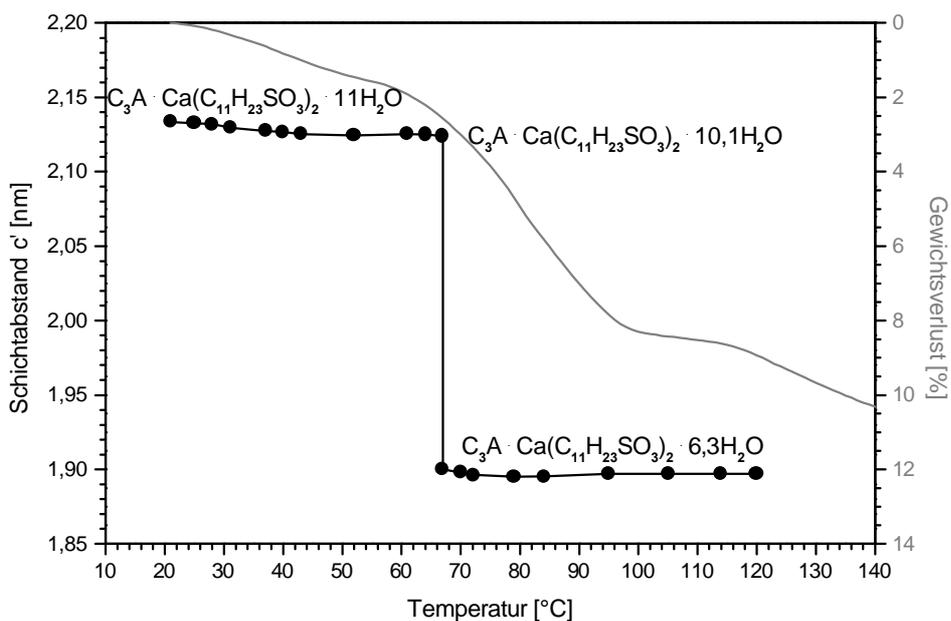


Abb. 3-35. Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust (grau) von $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tab. 3-22: Temperaturen der Phasenübergänge von Calciumaluminatundecansulfonathydrat nach Trocknung bei 35 % r.F. samt zugeordneten Reaktionen und Produkten

Onset-T [°C]	Gew.-Verl. [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 11 \text{H}_2\text{O}$
29	1,6	↑ 0,9 H ₂ O	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 10,1 \text{H}_2\text{O}$
68	6,9	↑ 3,8 H ₂ O	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 6,3 \text{H}_2\text{O}$
116	3,7		Entwässerung des restlichen
184	6,6		Zwischenschichtwassers und der
233	1,3		Hauptschicht
349	32,8		Pyrolyse des organischen Anteils

Die IR-spekrometrische Untersuchung führt zu Schwingungsbanden, die bereits im Spektrum des Calciumaluminatpentansulfonathydrat lokalisiert wurden. Auch die nicht eindeutig zuzuordnende Bande bei einer Wellenzahl von 1415 cm^{-1} ist im Spektrum des Calciumaluminatundecansulfonathydrats zu beobachten.

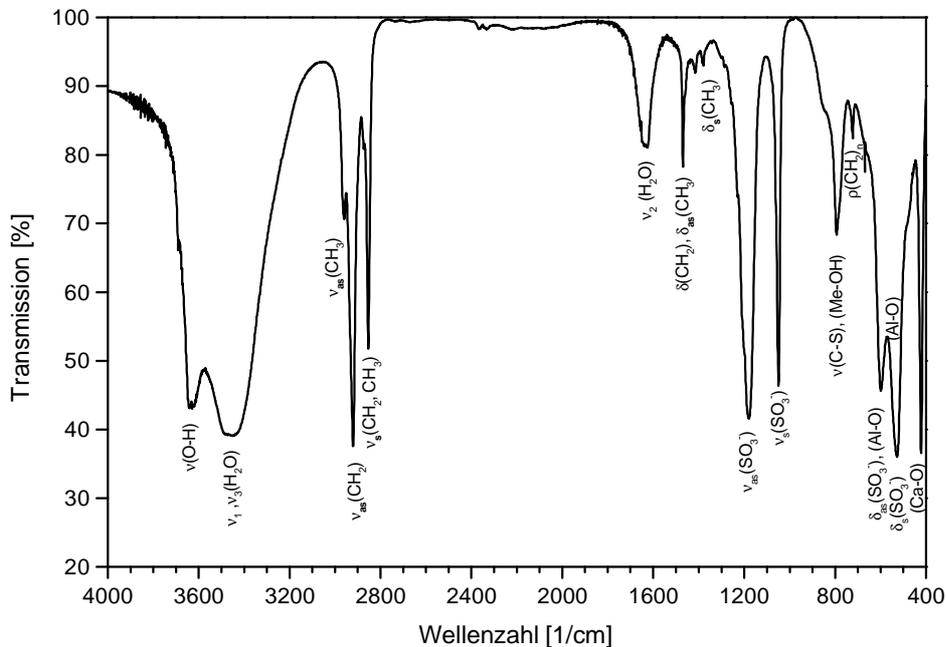


Abb. 3-36. IR-Spektrum von $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{SO}_3)_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

3.1.8 Calciumaluminatdodecansulfonathydrat

Die Synthese von Calciumaluminatdodecansulfonathydrat erfolgte über einen Zeitraum von sieben Wochen aus den Ausgangssubstanzen C_3A , CaO , $\text{NaC}_{11}\text{H}_{23}\text{SO}_3$ und H_2O . Das Syntheseprodukt sind bis zu $60 \mu\text{m}$ Kantenlänge messende, hexagonal ausgebildete oder gerundete tafelige Kristalle.

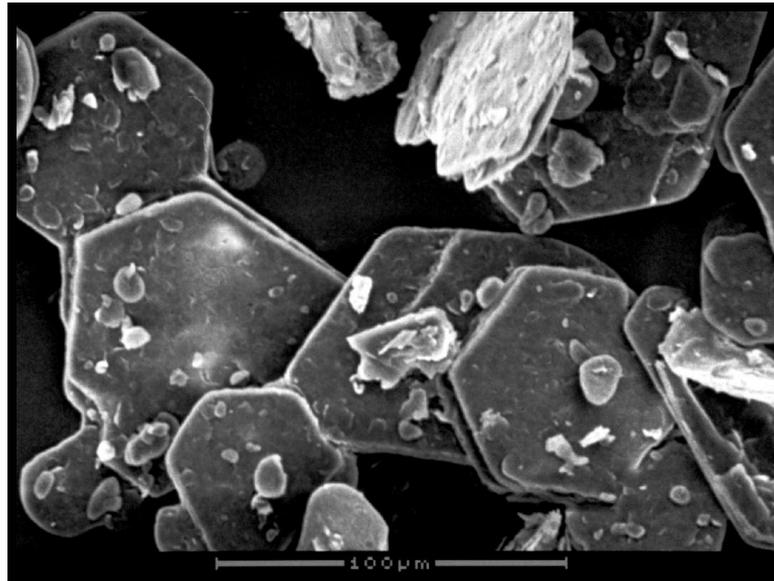
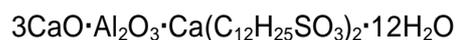


Abb. 3-37. REM-Aufnahme von $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$.

Röntgenographisch ist im Präzipitat bei 100 % r.F. nur eine Phase nachweisbar, die sich anhand bekannter Strukturdaten nicht identifizieren lässt. Der Indizierung der Reflexe im Diffraktogramm und der Gitterkonstantenverfeinerung liegt eine Sechsschichtstruktur mit rhomboedrischem Gitter zugrunde. Auch das bei 35 % r.F. getrocknete Calciumaluminatdodecansulfonathydrat kristallisiert im trigonalen System mit Sechsschichtstruktur. Ein Vergleich der ermittelten Gitterparameter (Tab. 3-23) zeigt, dass mit der Trocknung eine Verringerung der Schichtabstände erfolgt.

Anhand der ermittelten Elementgehalte lassen sich auf der Basis von 6 Kationen (Ca^{2+} , Al^{3+}) pro Formeleinheit 12,2 H_2O errechnen. Für das Calciumaluminatdodecansulfonathydrat ergibt sich daraus die idealisierte Formel:



Tab. 3-23: Gitterparameter von Calciumaluminatdodecansulfonathydrat bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

	a_o [nm]	c_o [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,5741	13,3236	2,2206
35 % r.F.	0,5744	13,2850	2,2142

Tab. 3-24: Elementgehalte von Calciumaluminatdodecansulfonathydrat nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-, TG- und TOC-Analysen; alle Angaben in Masse-%

	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	$[C_{12}H_{25}SO_3]^-$	Summe	TOC
gemessen	9,7	21,1	0,36	20,8	48,4 ¹⁾	100,4	28,0
berechnet	9,8	21,5	0,00	20,8	47,9	100,0	27,7

1) aus TOC errechnet

In der thermogravimetrischen Analyse (Abb. 3-38) zeigt auch das Calciumaluminatdodecansulfonathydrat eine stufenweise Gewichtsabnahme. Die erste Reaktion setzt bei einer Temperatur von 31°C ein und verläuft der DSC-Analyse (Abb. 3-39) zufolge endotherm. Der Gewichtsverlust bei dieser Reaktion beträgt 4,3 % und entspricht einer Entwässerung von 2,5 H_2O pro Formeleinheit.

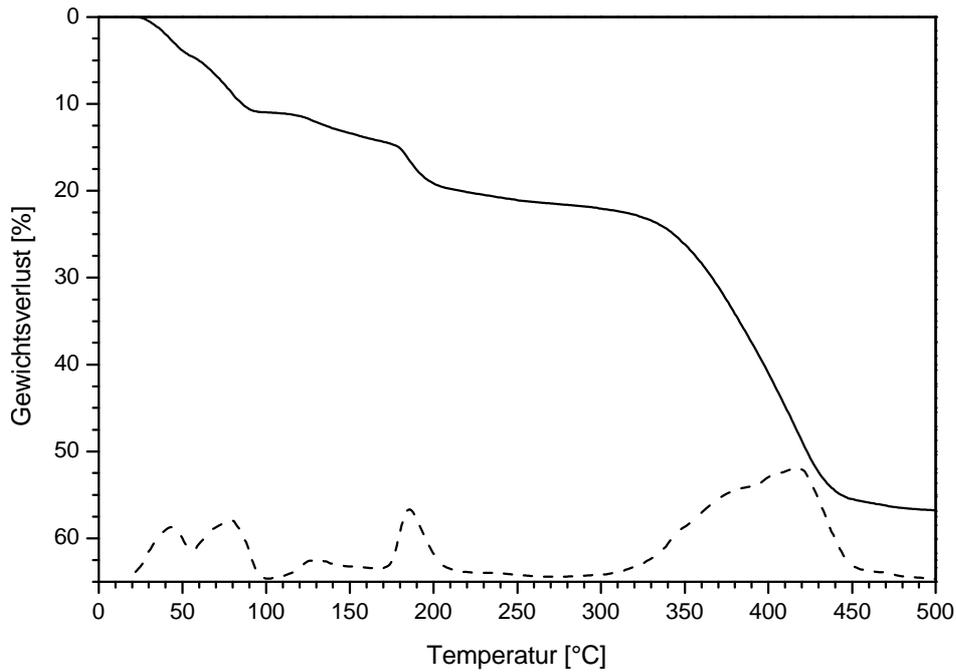


Abb. 3-38. TG-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$; DTG gestrichelt; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: N_2 ; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

Diese Reaktion macht sich in der röntgenographischen Untersuchung durch die Abnahme der Schichtabstände zwischen $29^\circ C$ und $40^\circ C$ von $2,215 \text{ nm}$ auf $2,203 \text{ nm}$ bemerkbar (Abb. 3-40). Bei $65^\circ C$ zeigt sich erneut eine Verringerung der Schichtabstände auf $1,906 \text{ nm}$. Diese ebenfalls endotherme Reaktion geht mit einem Gewichtsverlust von $6,1 \%$ einher, woraus sich eine Zusammensetzung von $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_{12}H_{25}O_3S) \cdot 6H_2O$ ergibt. Infolge weiterer Temperaturerhöhung setzt bei $119^\circ C$ eine endotherme, mit einem Gewichtsverlust von $3,4 \%$ gekoppelte Reaktion ein, die mit der beginnenden Entwässerung der Hauptschichten einhergeht.

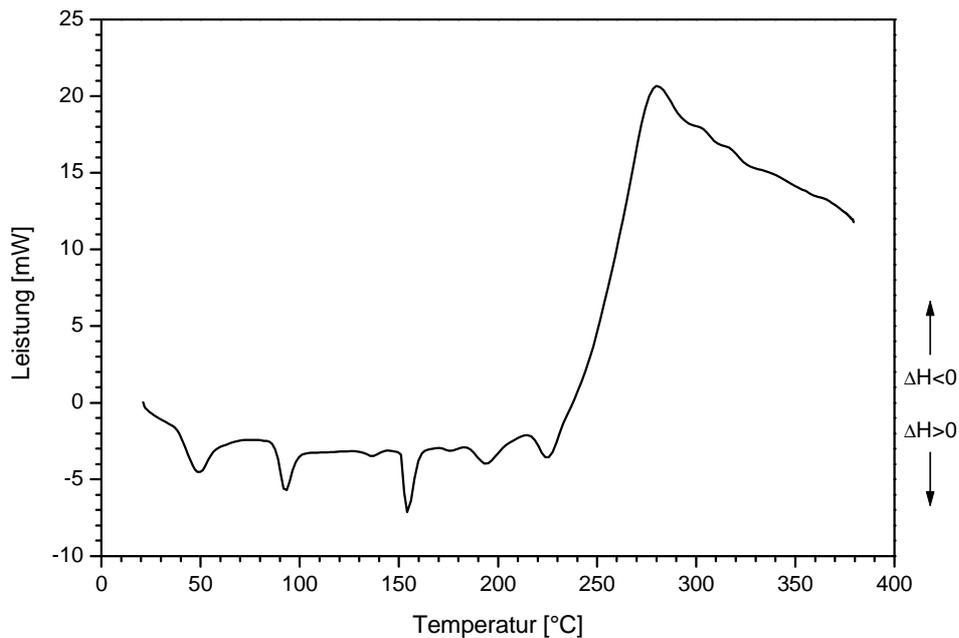


Abb. 3-39. DSC-Analyse von $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$; Aufheizrate: $2^\circ C/min$; Spülgas: Luft; Referenzmaterial: Al_2O_3 .

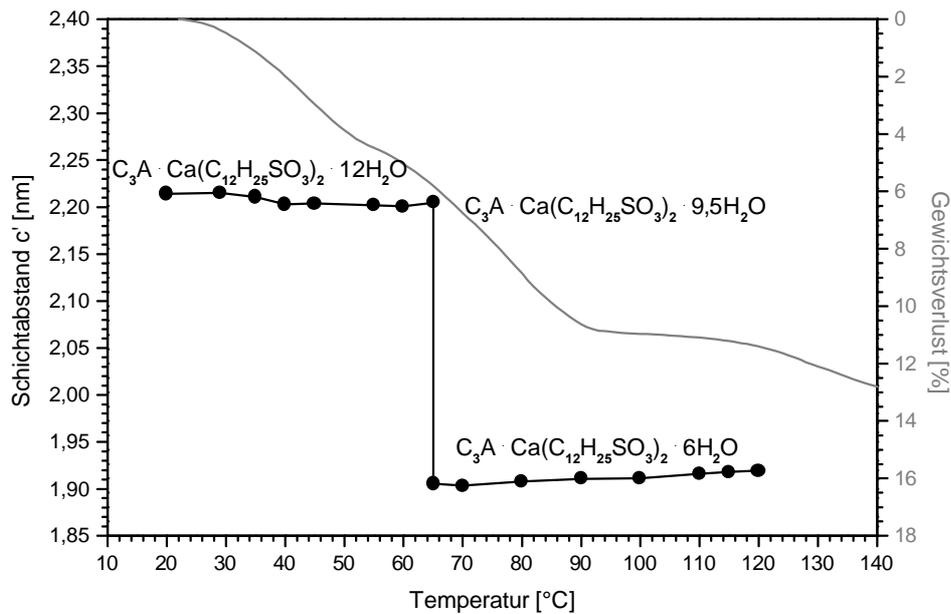


Abb. 3-40. Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust (grau) von $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei Temperaturen über $120^\circ C$ ist röntgenographisch keine Phase mehr nachzuweisen. Zwei weitere endotherme Reaktionen ab $179^\circ C$ und $233^\circ C$ führen zur vollständigen Entwässerung der Hauptschichten. Die Zersetzung der organischen Bestandteile beginnt der TG-Analyse zufolge bei einer Temperatur von $346^\circ C$ und zeigt einen endothermen Verlauf.

Tab. 3-25: Temperaturen der Phasenübergänge von $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ samt zugeordneten Reaktionen und Produkten

Onset-T [°C]	Gew.-Verl. [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_{12}H_{25}O_3S)_2 \cdot 12 H_2O$
31	4,3	↑ 2,5 H_2O	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_{12}H_{25}O_3S)_2 \cdot 9,5 H_2O$
66	6,1	↑ 3,5 H_2O	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(C_{12}H_{25}O_3S)_2 \cdot 6 H_2O$
119	3,4		Entwässerung
179	5,7		der
233	1,3		Hauptschicht
346	35,4		Pyrolyse des organischen Anteils

Das IR-Spektrum des Calciumaluminatdodecansulfonathydrats liefert Banden, deren Lagen und Zuordnungen denen des Calciumaluminatpentansulfonathydrats entsprechen (Abb.3-41).

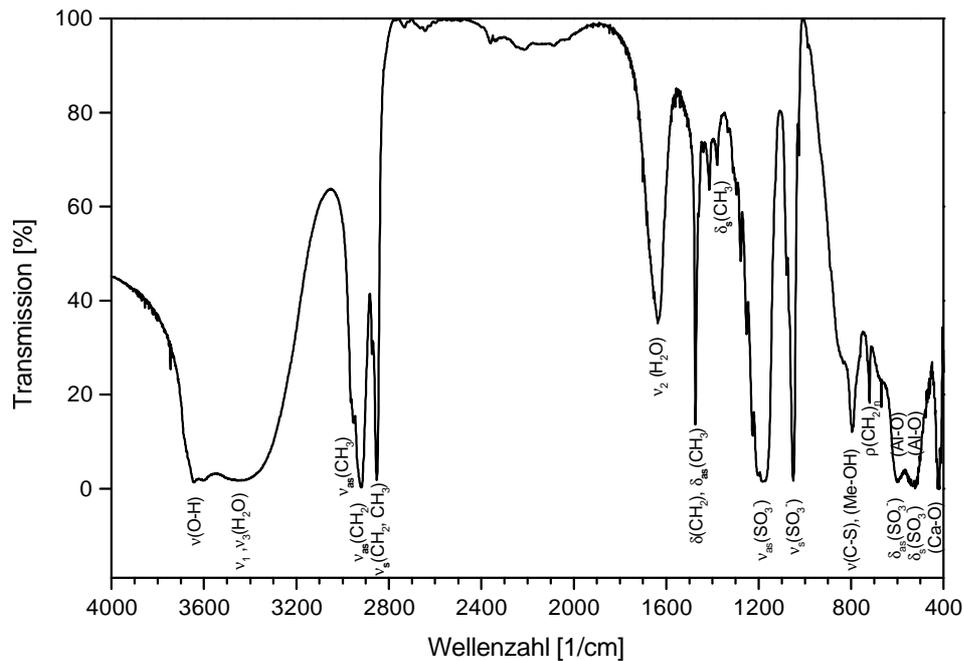


Abb. 3-41. IR-Spektrum von $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$.

3.1.9 Calciumaluminattetradecansulfonathydrat

Die Synthese von Calciumaluminattetradecansulfonathydrat wurde unter Verwendung von C_3A bzw. CA , CaO , H_2O und $NaC_{14}H_{29}SO_3$ als Ausgangsmaterialien bei Reaktionszeiten von drei Monaten durchgeführt. Dabei ließ es sich jedoch bei keiner der beiden Synthesen reinphasig herstellen. Die Indizierung der vom Calciumaluminattetradecansulfonathydrat stammenden intensiven Reflexe führt zu einer Sechsschichtstruktur im trigonalen System. Die auf Basis eines rhomboedrischen Gitters mit hexagonaler Achse durchgeführten Gitterkonstantenverfeinerungen des als Paste und nach Trocknung bei 35 % r.F. röntgenographisch untersuchten Calciumaluminattetradecansulfonathydrats führt zu den in Tabelle 3-26 aufgeführten Gitterparametern. Es zeigt sich hier infolge der Trocknung nur eine geringe Abnahme der Schichtabstände c' von 0,0036 nm.

Tab. 3-26: Gitterparameter von Calciumaluminattetradecansulfonathydrat bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,5764	14,3129	2,3855
35 % r.F.	0,5768	14,2915	2,3819

Daneben treten im Röntgendiffraktogramm weitere schwache Reflexe auf. Diese lassen sich weder anhand von ermittelten Daten der Ausgangssubstanzen noch anhand von ICDD-Daten einer bekannten Phase zuordnen. Hierbei kann es sich um eine Verunreinigung der organischen Ausgangssubstanz oder einen zu unlöslichem Salz umgebildeten Anteil der organischen Substanz handeln.

Auch die IR-Spektrometrische Untersuchung gibt keinen Aufschluss darüber, worum es sich bei der zweiten Phase handeln könnte, da keine weiteren Schwingungsbanden als die, die dem Calciumaluminattetradecansulfonathydrat zugeordnet werden können, auftreten (siehe Abb. 3-42). Auf weitere chemische und thermoanalytische Untersuchungen wurde wegen des Auftretens dieser zweiten Phase verzichtet.

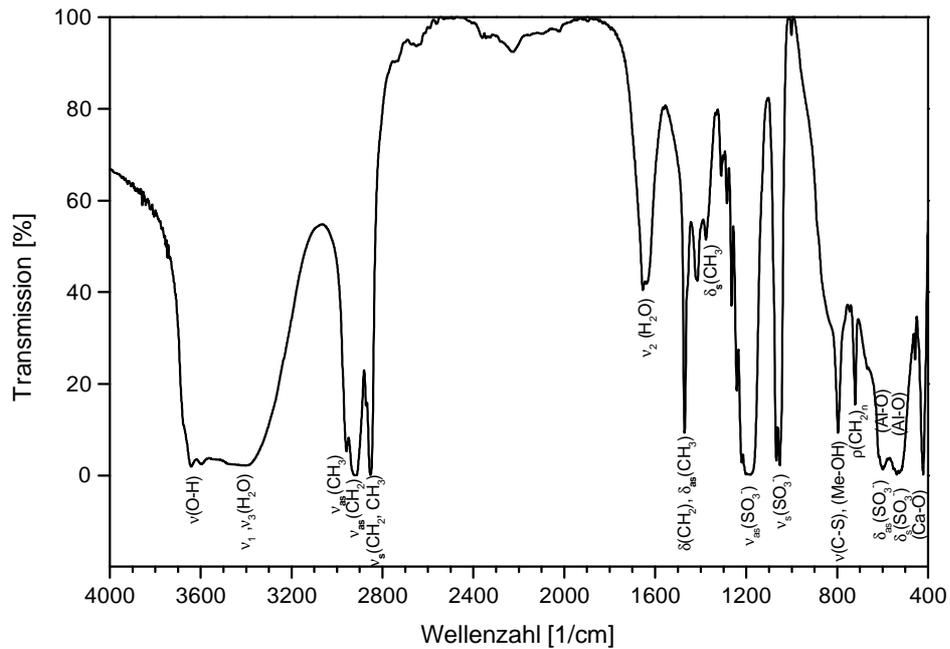


Abb. 3-42. IR-Spektrum samt Zuordnungen des Reaktionsprodukts aus $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O + 2NaC_{14}H_{29}SO_3$ nach Trocknung bei 35 % r.F..

3.1.10 Calciumaluminathexadecansulfonathydrat

Bei Synthese des Calciumaluminathexadecansulfonathydrats mittels CA bzw. C_3A , H_2O und $NaC_{16}H_{29}SO_3$ treten nach drei- bzw. fünfmonatiger Reaktionszeit ebenfalls zwei Phasen auf. Die Reflexe des Calciumaluminathexadecansulfonathydrats bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. lassen sich auf Grundlage einer Sechsschichtstruktur im trigonalen System indizieren. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerungen nach dem Least-Squares-Verfahren auf Basis rhomboedrischer Gitter mit hexagonalen Achsen sind in Tab. 3-27 dargestellt. Infolge der Trocknung verringern sich die Schichtabstände um 0,0051 nm.

Tab. 3-27: Gitterparameter von Calciumaluminathexadecansulfonathydrat bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.; ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,5755	15,3125	2,5521
35 % r.F.	0,5748	15,2821	2,5470

Wie schon im Falle des Tetradecansulfonats lassen sich auch hier über die zweite Phase keine weiteren Aussagen treffen, da sie sich weder über Röntgendaten noch über IR-Schwingungsbanden identifizieren lässt.

Auch hier wurde wie beim Calciumaluminattetradecansulfonathydrat auf weitere chemische und thermoanalytische Untersuchungen verzichtet.

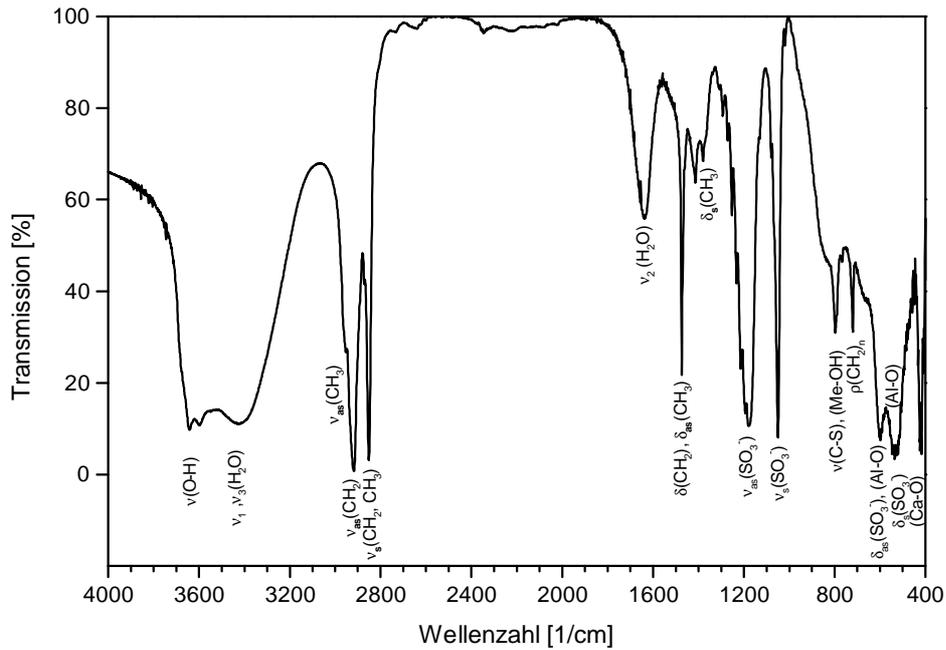


Abb. 3-43. IR-Spektrum samt Zuordnungen des Reaktionsprodukts aus $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaC}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3$ nach Trocknung bei 35 % r.F..

3.1.11 Orientierung der Alkylsulfonate

Für die synthetisierten reinen Calciumaluminataalkylsulfonathydrate konnten, wie in den vorhergehenden Kapiteln ausgeführt, dem TCAH analoge Schichtstrukturen ermittelt werden. Anhand der systematischen Untersuchung der unter definierten Bedingungen bestimmten Gitterparameter lassen sich, unter Berücksichtigung der darüber hinaus festgestellten Eigenschaften; Rückschlüsse auf den Aufbau der Verbindungen ziehen.

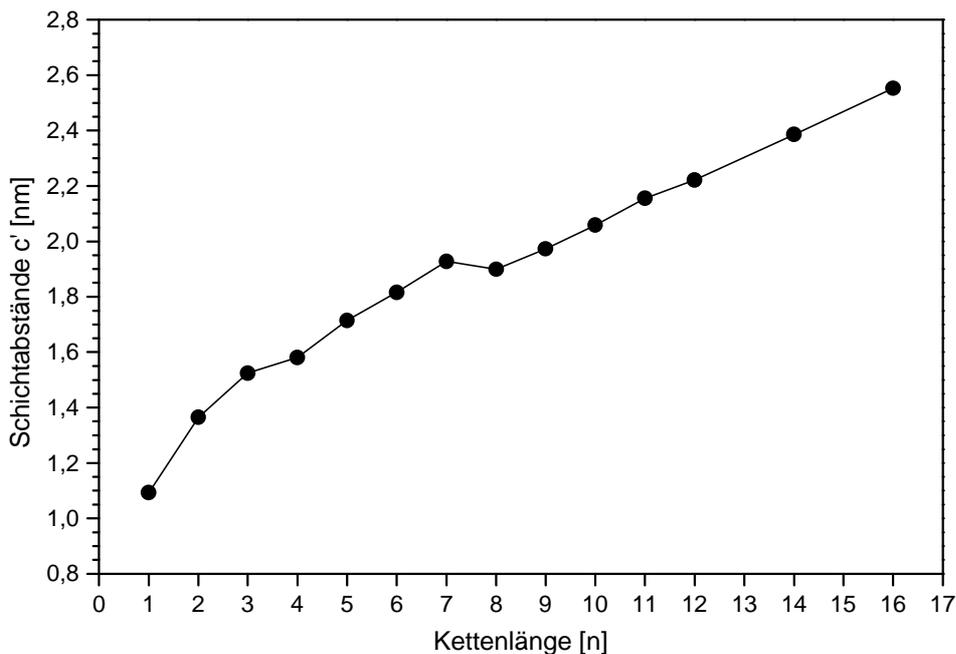


Abb. 3-44. Schichtabstände c' der Calciumaluminataalkylsulfonathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge des fixierten Alkylsulfonat-Ions $[\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{SO}_3]$; Werte für $n = 1 - 4$ stammen aus STÖBER (1999), für $n = 5 - 12, 14$ und 16 aus dieser Arbeit; RT; 100 % r.F..

In der Darstellung der Schichtabstände bei 100 % r.F. gegen die Kettenlänge (Abb. 3-44) lassen sich zwei Bereiche ausmachen, in denen die Schichtabstände linear mit der Kettenlänge zunehmen. Der erste Bereich umfasst die Kettenlängen $n = 4 - 7$, der zweite $n = 8 - 16$.

Analog den Berechnungen von DOSCH (1967), KOPKA (1988) und MEYN *et al.* (1990) lassen sich anhand der Zunahme der Schichtabstände der Calciumaluminatsulfonathydrate die Winkel, in denen die Ketten zu den Zwischenschichtebenen geneigt sind, für beide Bereiche nach folgender Formel ermitteln:

$$\sin \alpha = \Delta c' / 0,127$$

Bei 100 % r.F. ergeben sich für die Alkylketten der Längen $n = 4 - 7$ Inklinationswinkel von $64,3^\circ$ und für $n = 8 - 16$ Winkel von $40,1^\circ$ zu den Zwischenschichtebenen. Anhand der von MEYN *et al.* (1990) angegebenen Werte für die Komponenten Sulfonatgruppe (0,29 nm), C-S-Bindung (0,18 nm), endständige Methylgruppe (0,3 nm) und Hauptschicht (0,2 nm) und in Anlehnung an die Formel von KOPKA *et al.* (1988) lassen sich unter Verwendung der ermittelten Winkel die einzelnen Schichtabstände folgendermaßen errechnen:

$$c'_{\text{cal}} = 0,29 + 0,18 \sin(\alpha + 35^\circ) + (n - 1) 0,127 \sin \alpha + 0,3 + 0,2$$

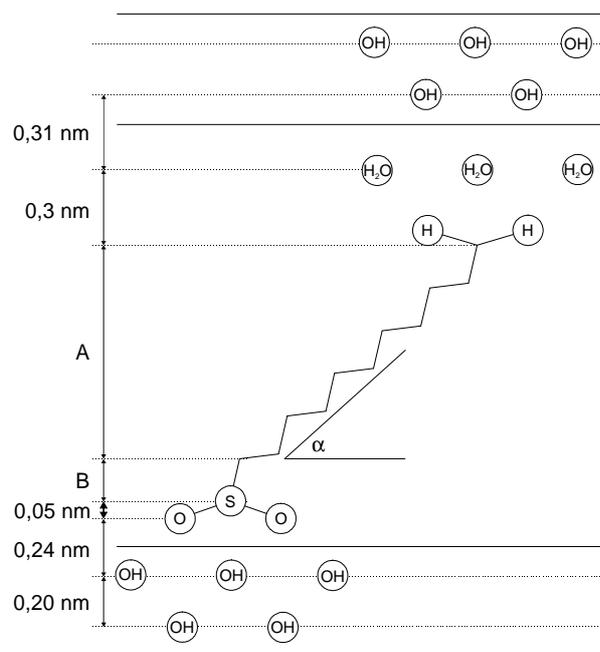


Abb. 3-45. Anordnung der Alkylsulfonate in den Zwischenschichten; modifiziert nach MEYN *et al.* (1990); $A = (n - 1) 0,127 \sin \alpha$; $B = 0,18 \sin(\alpha + 35^\circ)$.

Im Vergleich mit den experimentell festgestellten Schichtabständen sind die kalkulierten um 0,28 nm ($n = 4 - 7$) bzw. 0,36 nm ($n = 8 - 16$) niedriger. Unberücksichtigt hierbei ist bisher das Zwischenschichtwasser. MEYN *et al.* (1990) geben 0,31 nm als Dicke für eine Schicht zusätzlich eingelagerter Wassermoleküle in Calciumaluminathydroxiden an. Dies einberechnet ergeben sich Abweichungen von -0,03 nm und 0,05 nm von den experimentell ermittelten Schichtabständen für die beiden betrachteten Bereiche.

Tab. 3-28: Experimentell und rechnerisch ermittelte Schichtabstände der Calciumaluminatsulfonathydrate bei 100 % r.F.

Kettenlänge [n]	c'_{exp} [nm]	c'_{cal} [nm]	Diff. [nm]	Inklinationswinkel α [°]
1	1,094 ¹⁾			
2	1,365 ¹⁾			
3	1,525 ¹⁾			
4	1,580 ¹⁾	1,621	-0,041	64,3
5	1,715	1,735	-0,021	64,3
6	1,815	1,850	-0,034	64,3
7	1,928	1,964	-0,036	64,3
8	1,899	1,847	0,052	40,1
9	1,973	1,929	0,045	40,1
10	2,059	2,011	0,048	40,1
11	2,156	2,092	0,063	40,1
12	2,222	2,174	0,047	40,1
14	2,385	2,338	0,048	40,1
16	2,553	2,502	0,051	40,1

¹⁾ STÖBER (1999)

Im Bereich der Kettenlängen $n = 1 - 3$ verhält sich die Zunahme der Schichtabstände mit der Kettenlänge nicht linear (Abb. 3-44). Mit einer Zunahme der Schichtabstände von 0,272 nm zwischen $n = 1$ und $n = 2$ und von 0,159 nm zwischen $n = 2$ und $n = 3$ wird in beiden Fällen der Wert von 0,127 nm, der der Verlängerung einer Kette in Richtung ihrer Achse bei Erhöhung der Anzahl der Glieder um ein C-Atom entspricht, überschritten. Es ist daher die Ausbildung einer bimolekularen Zwischenschicht, wie sie von DOSCH (1967), KOPKA *et al.* (1988) und MEYN *et al.* (1990) beschrieben wird, denkbar, jedoch müssten sich damit für das Calciumaluminatmethansulfonathydrat mit der Kettenlänge $n = 1$ größere als die experimentell ermittelten Schichtabstände ergeben. Es lässt sich demnach allein anhand der vorliegenden Daten keine Aussage über die Orientierung der Alkylketten mit den Kettenlängen $n = 1 - 3$ in den Zwischenschichten treffen.

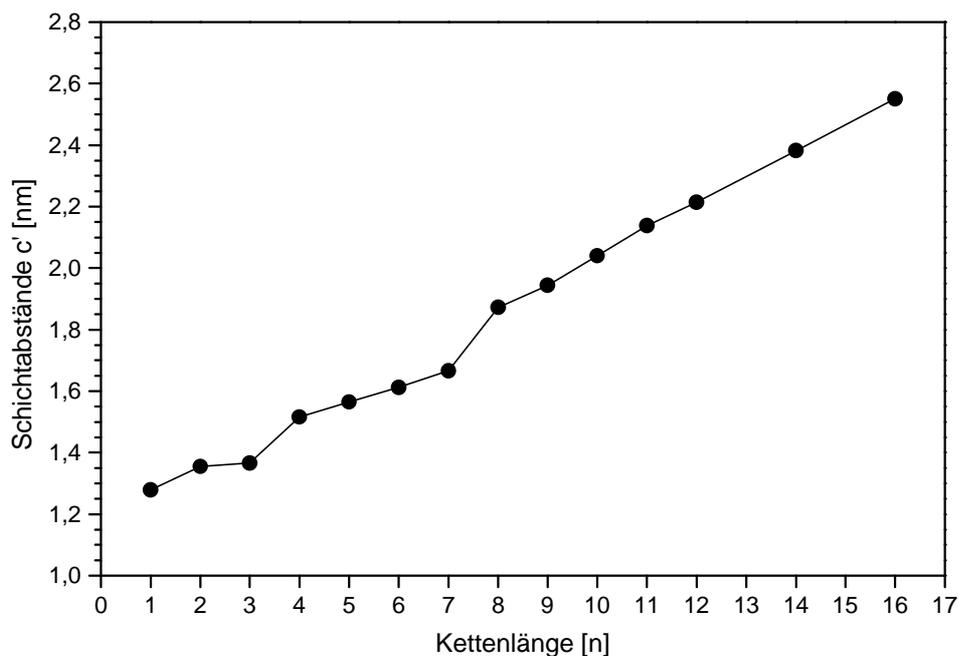


Abb. 3-46. Schichtabstände c' der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge des fixierten Alkylsulfonat-Ions $[C_nH_{n+1}SO_3^-]$; Werte für $n = 1 - 4$ stammen aus STÖBER (1999), für $n = 5 - 12, 14$ und 16 aus dieser Arbeit; RT; 35 % r.F..

Tab. 3-29: Experimentell und rechnerisch ermittelte Schichtabstände der Calciumaluminatsulfonathydrate bei 35 % r.F.

Kettenlänge [n]	c'_{exp} [nm]	c'_{cal} [nm]	Diff. [nm]	Inklinationswinkel α [°]
1	1,279 ¹⁾			
2	1,355 ¹⁾			
3	1,366 ¹⁾			
4	1,517 ¹⁾	1,402	0,114	23,1
5	1,564	1,452	0,112	23,1
6	1,613	1,502	0,111	23,1
7	1,667	1,552	0,115	23,1
8	1,872	1,874	-0,002	42,3
9	1,944	1,960	-0,016	42,3
10	2,040	2,045	-0,005	42,3
11	2,138	2,130	0,007	42,3
12	2,214	2,216	-0,002	42,3
14	2,382	2,387	-0,005	42,3
16	2,550	2,558	-0,008	42,3

¹⁾ STÖBER (1999)

Auch bei 35 % r.F. verhalten sich die Schichtabstände der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate mit zunehmender Kettenlänge in den beiden Bereichen $n = 4 - 7$ und $n = 8 - 16$ linear, während ihre Zunahme bei Kettenlängen von $n = 1 - 3$ ebenso nicht linear verläuft (Abb. 3-46). Aus der Zunahme der Schichtabstände im Bereich $n = 4 - 7$ errechnet sich ein Inklinationswinkel von $23,1^\circ$. Nach dem oben ausgeführten Rechenmodell mit Anrechnung von Zwischenschichtwasser ergeben sich damit Schichtabstände, die um 0,11 nm unter den experimentell ermittelten Werten liegen. Für den Bereich mit Kettenlängen von $n = 8 - 16$ bei 35 % r.F. ergeben sich mit einem Inklinationswinkel von $42,3^\circ$ und unter Einbeziehung von Zwischenschichtwasser Schichtabstände, die $\pm 0,01$ nm von den experimentell ermittelten abweichen.

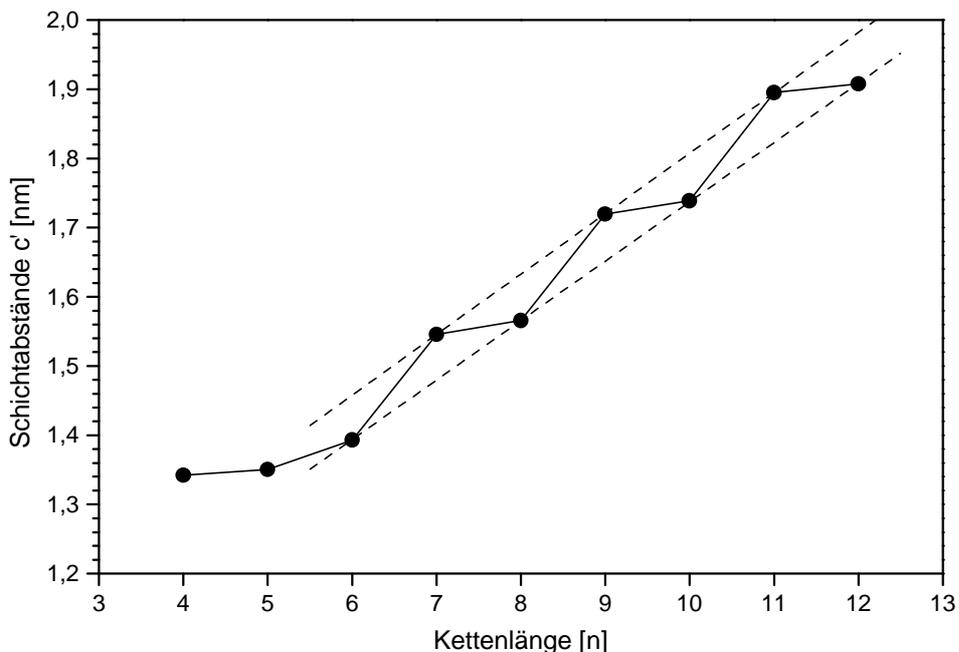


Abb. 3-47. Schichtabstände c' der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge des fixierten Alkylsulfonat-Ions $[\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{SO}_3^-]$; Wert für $n = 4$ übernommen aus STÖBER (1999), Werte für $n = 5 - 12$ stammen aus dieser Arbeit; 80°C ; 35 % r.F..

Bei 80°C, unterhalb der Temperatur, bei der die vollständige Entwässerung der Zwischenschichten einsetzt, zeigt die Zunahme der Schichtabstände mit zunehmender Kettenlänge ab $n=6$ eine Abhängigkeit davon, ob die Anzahl der C-Atome gerade oder ungerade ist (Abb. 3-47). Nach DOSCH (1967) erklärt sich dies aus der Orientierung der Sulfonat-Ionen in den Zwischenschichten. In Abbildung 3-48 sind für die Ketten $n=8-10$ die zwei Orientierungen dargestellt, die den kleinstmöglichen und den größtmöglichen Abstand erzeugen. Alle anderen Orientierungen bewirken bei gleichem Inklinationswinkel Abstände, die zwischen diesen Extremen liegen.

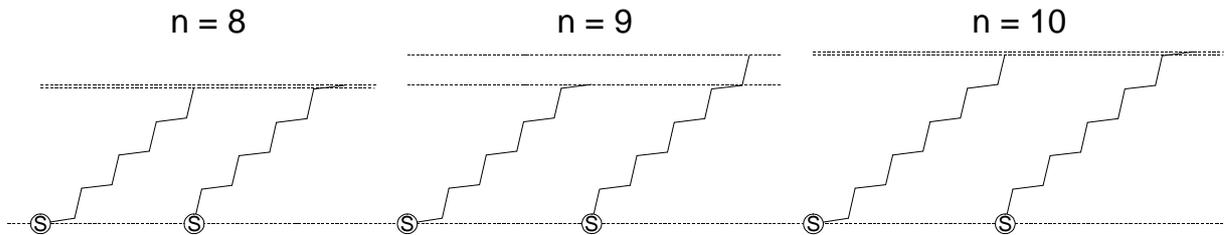


Abb. 3-48. Mögliche Orientierungen der Alkylketten mit $n=8$, $n=9$ und $n=10$ C-Atomen bei einem Inklinationswinkel von 43° .

Den Differenzen zwischen den Schichtabständen der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate nach zu urteilen sind die Ketten derart orientiert, dass sich der größtmögliche Schichtabstand ergibt. Die darstellenden Punkte der Schichtabstände von Calciumaluminatalkylsulfonathydraten mit ungerader Anzahl an C-Atomen ($n=7, 9, 11$) und von denen mit gerader Anzahl ($n=6, 8, 10, 12$) in Abbildung 3-47 liegen auf zwei nahezu parallelen Geraden. Aus den Steigungen dieser Geraden errechnet sich im Mittel ein Winkel von 43° zu den Zwischschichtebenen. Unter Verwendung dieses Winkels in den von MEYN *et al.* (1990) angegebenen Formeln für gerade und ungerade Kettenlängen:

$$A_{\text{ungerade}} = (n - 1) 0,127 \sin \alpha$$

$$A_{\text{gerade}} = (n - 1) 0,127 \sin \alpha + ,154 \sin (\alpha - 35)$$

und den oben genannten Werten für die weiteren Komponenten in den Zwischenschichten errechnen sich Schichtabstände, die um 0,06 nm unter den experimentell ermittelten liegen. Diese Differenz kann durch das in der Berechnung unberücksichtigte restliche Zwischenschichtwasser, das aus Gründen der Stöchiometrie statistisch verteilt sein muss, verursacht werden.

Tab. 3-30: Experimentell und rechnerisch ermittelte Schichtabstände der Calciumaluminatsulfonathydrate bei 35 % r.F.

Kettenlänge [n]	c'_{exp} [nm]	c'_{cal} [nm]	Diff. [nm]	Inklinationswinkel α [°]
6	1,393	1,334	0,059	43,0
7	1,546	1,486	0,060	43,0
8	1,566	1,507	0,059	43,0
9	1,720	1,659	0,061	43,0
10	1,739	1,680	0,058	43,0
11	1,895	1,832	0,063	43,0
12	1,908	1,854	0,054	43,0

3.2 Systeme mit TCAH und einem Calciumaluminatalkylsulfonathydrat

3.2.1 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Im System TCAH - Calciumaluminatpentansulfonathydrat lässt sich in den Röntgendiffraktogrammen sowohl der Pasten (100 % r.F.) als auch der getrockneten Produkte (35 % r.F.) schon bei niedrigen Anteilen von Calciumaluminatpentansulfonathydrat neben TCAH eine weitere Phase erkennen. Bei steigenden Anteilen nimmt der TCAH-Anteil (Peakflächen) stetig ab, bis es bei einem Verhältnis von 85 Mol-% nicht mehr nachzuweisen ist. Ob bei hohen Anteilen von Calciumaluminatpentansulfonathydrat amorphe Gele vorliegen, wie sie von PÖLLMANN (1989) und STÖBER (1999) beschrieben werden, oder in diesem Bereich Mischkristallbildung erfolgt, die durch Einlagerung von zusätzlichem Zwischenschichtwasser maskiert wird, lässt sich nicht entscheiden.

Die pentansulfonathaltigen Phasen besitzen Sechsschichtstruktur. Bei 100 % r.F. betragen die Schichtabstände (c') zwischen 1,714 nm und 1,716 nm ($\pm 0,001$). Durch Trocknung bei 35 % r.F. verringern sich die Schichtabstände (Abb. 3-50 und 3-51). Bei Anteilen von Calciumaluminatpentansulfonathydrat von 10 bis 75 Mol-% betragen diese im Durchschnitt 1,552 nm ($\pm 0,001$). Mit dem Verschwinden des TCAH bei Anteilen über 75 Mol-% ist ein Ansteigen der Schichtabstände auf 1,568 nm bei 85 Mol-% und ein anschließendes Absinken auf 1,564 nm bei 100 Mol-% zu beobachten, was auf Mischkristallbildung durch Einlagerung von Hydroxid-Ionen neben den Sulfonat-Ionen in den Zwischenschichten, verbunden mit einer Umorientierung der Alkylketten, hindeutet.

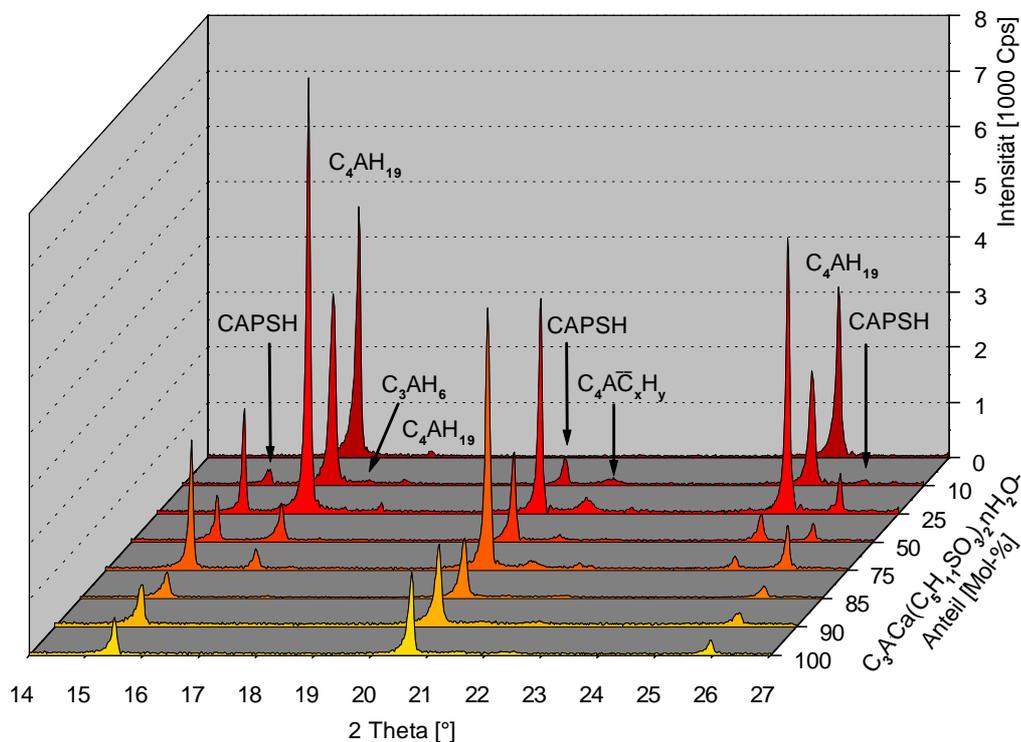


Abb. 3-49. Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen der Präzipitate im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$; geröntgt bei 100 % r.F.; CAPSH: Calciumaluminatpentansulfonathydrat.

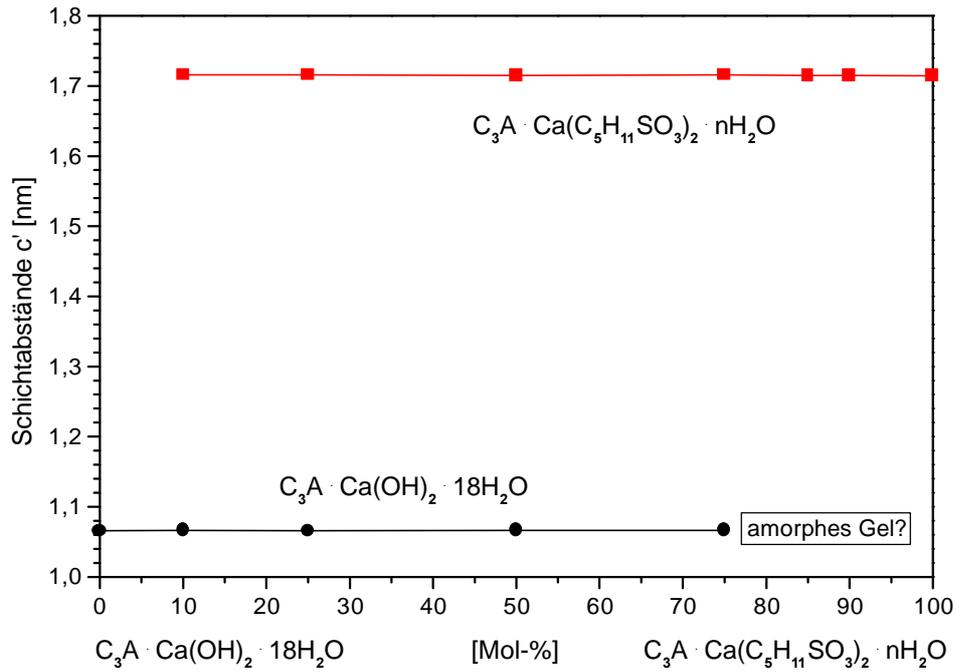


Abb. 3-50. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F..

Auch bei überstöchiometrischer Zugabe von Pentansulfonat (> 100 Mol-%) ist weder bei 100 % r.F. noch bei 35 % r.F. röntgenographisch eine weitere Phase nachzuweisen. Unabhängig davon, ob das Pentansulfonat zu synthetisiertem TCAH oder zu dessen Ausgangssubstanzen gegeben wird, bilden sich die gleichen Phasen.

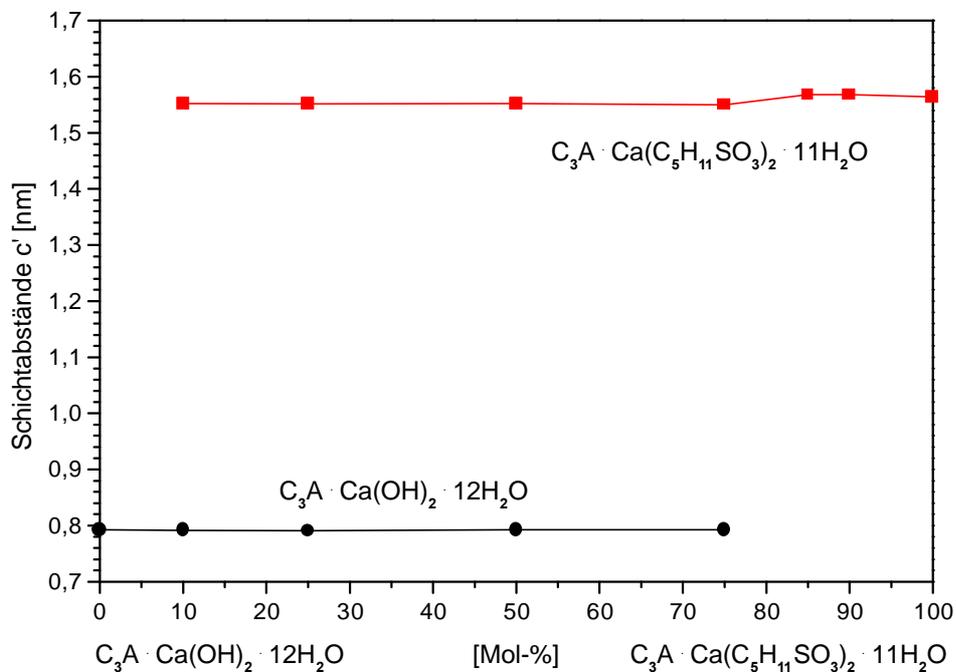


Abb. 3-51. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ bei 35 % r.F..

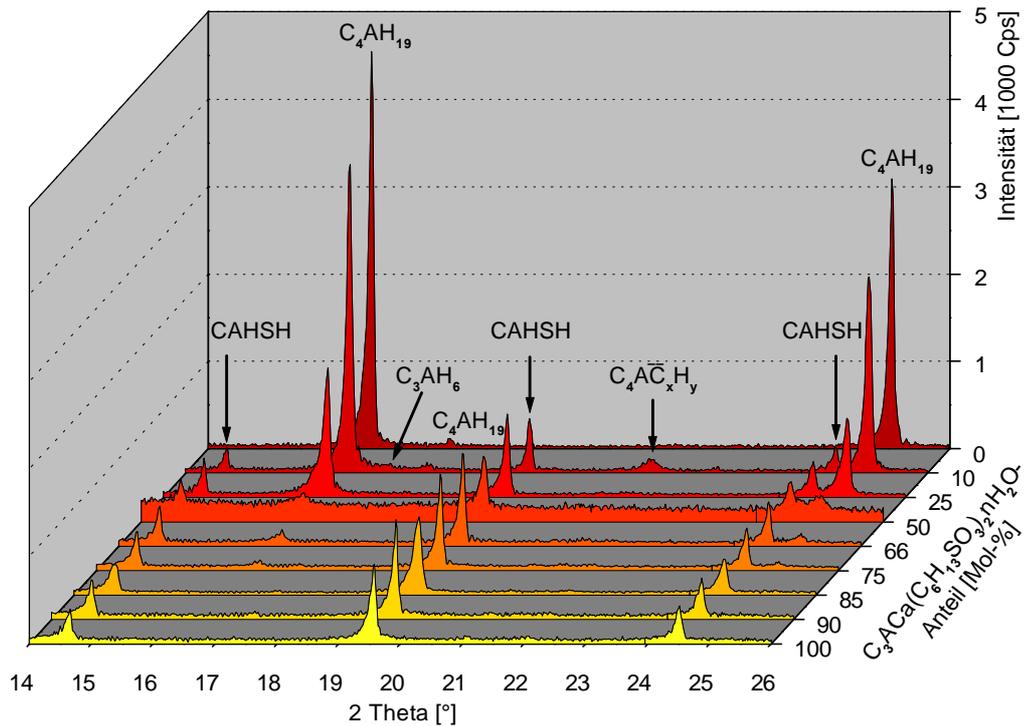
3.2.2 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ 

Abb. 3-52. Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen der Präzipitate im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot nH_2O$; geröntgt bei 100 % r.F.; CAHSH: Calciumaluminohexansulfonathydrat.

In diesem System kristallisiert bei 100 % r.F. neben TCAH, das sich bis zu einem Anteil von 75 Mol-% nachweisen lässt, ab 10 Mol-% die hexansulfonathaltige Phase mit Schichtabständen von 1,815 nm ($\pm 0,000$) (Abb. 3-53). In den Röntgendiffraktogrammen ist anhand der Peakflächen mit steigenden Mol-Verhältnissen eine Abnahme des TCAH-Anteils festzustellen (Abb. 3-52).

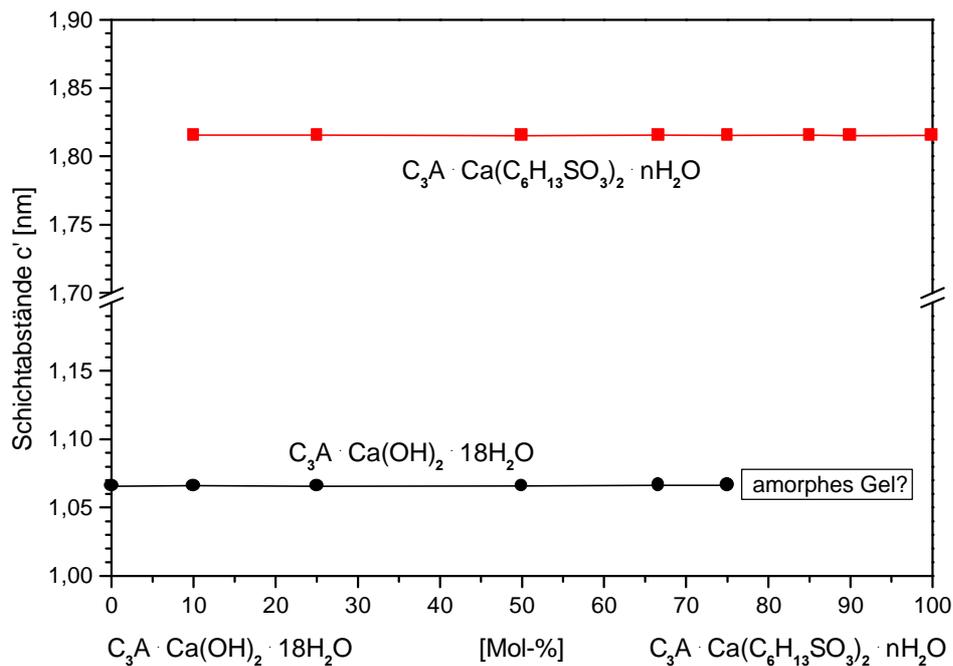


Abb. 3-53. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F..

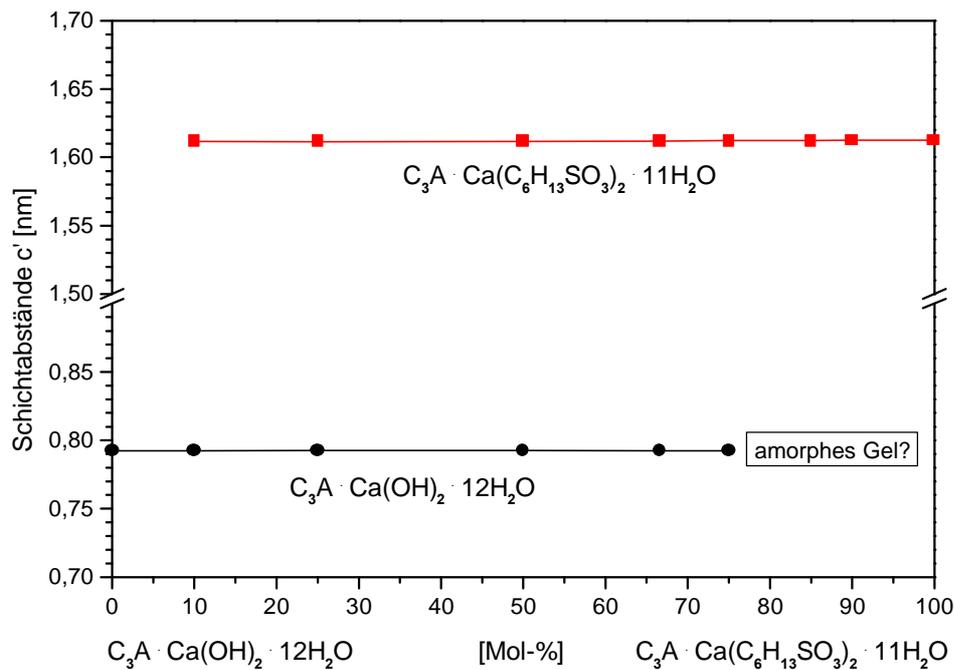


Abb. 3-54. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ bei 35 % r.F..

Auch bei 35 % r.F. ist das TCAH im System bis zu einem Anteil von 75 Mol-% nachweisbar, während die Schichtabstände des Calciualuminathexansulfonathydrats infolge des Verlusts von Zwischenschichtwasser um 0,203 nm auf 1,612 nm ($\pm 0,000$) sinken (Abb. 3-54).

Da röntgenographisch bei Verhältnissen von über 75 Mol-% kein kristallines TCAH nachgewiesen werden kann und keine Änderung der Schichtabstände (c') der sulfonathaltigen Phase festzustellen ist, besteht auch hier die Möglichkeit, dass amorphe Gele vorliegen.

3.2.3 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Im System TCAH - Calciualuminatheptansulfonathydrats kristallisiert TCAH bei 100 % r.F. im Bereich von 0 bis 33 Mol-% (Abb. 3-55 und Abb. 3-37). Die bereits in Kapitel 3.1.3 charakterisierte Reinphase tritt mit Schichtabständen von 1,927 nm ($\pm 0,001$) bei 33 Mol-% und mehr auf. Ab 10 Mol-% ist eine dritte Phase zu beobachten, deren Schichtabstände mit 2,994 nm ($\pm 0,001$) nicht denen der Reinphase entsprechen. Sie ist bis zu einem Verhältnis von 75 Mol-% röntgenographisch nachweisbar. Dem Bereich ihres Auftretens nach zu urteilen handelt es sich um eine Verbindung der Zusammensetzung $C_3A \cdot Ca(OH)_{1,34}(C_7H_{15}SO_3)_{0,66} \cdot nH_2O$, in der die Plätze der Zwischenschichtanionen zu 1/3 durch $[C_7H_{15}SO_3]^-$ und zu 2/3 durch OH^- besetzt werden.

Nach Trocknung bei 35 % r.F. verringern sich die Schichtabstände aller drei im System vorhandener Phasen (Abb. 3-57). Die Abstände des Endglieds Calciumaluminatmonoheptansulfonathydrat sinken um 0,260 nm auf 1,667 nm ($\pm 0,000$), während die des TCAH um 0,274 nm auf 0,792 nm ($\pm 0,000$) fallen. Die Verbindung, in der ein Drittel der Zwischenschichtanionenplätze durch Sulfonationen besetzt sind, kristallisiert mit Schichtabständen von 2,462 nm ($\pm 0,001$).

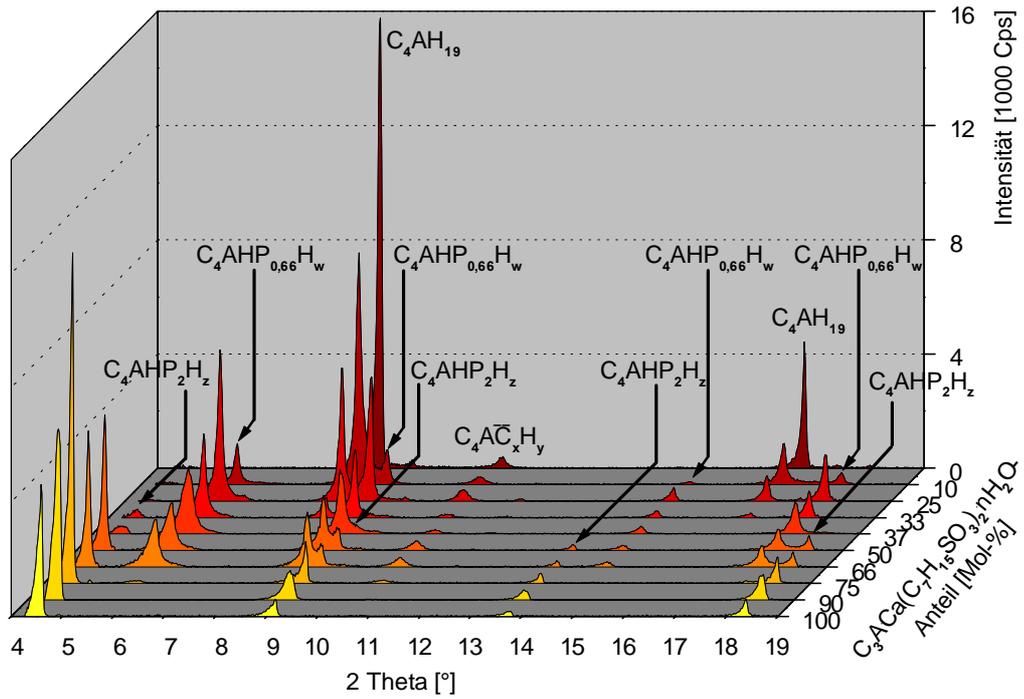


Abb. 3-55. Phasenentwicklung im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F.; $C_4AHP_{2H_z}$: Calciumaluminatmonoheptansulfonathydrat; $C_4AHP_{0,66H_w}$: 1/3-Calciumaluminatheptansulfonathydrat ($C_3A \cdot Ca(OH)_{1,34}(C_7H_{15}SO_3)_{0,66} \cdot nH_2O$).

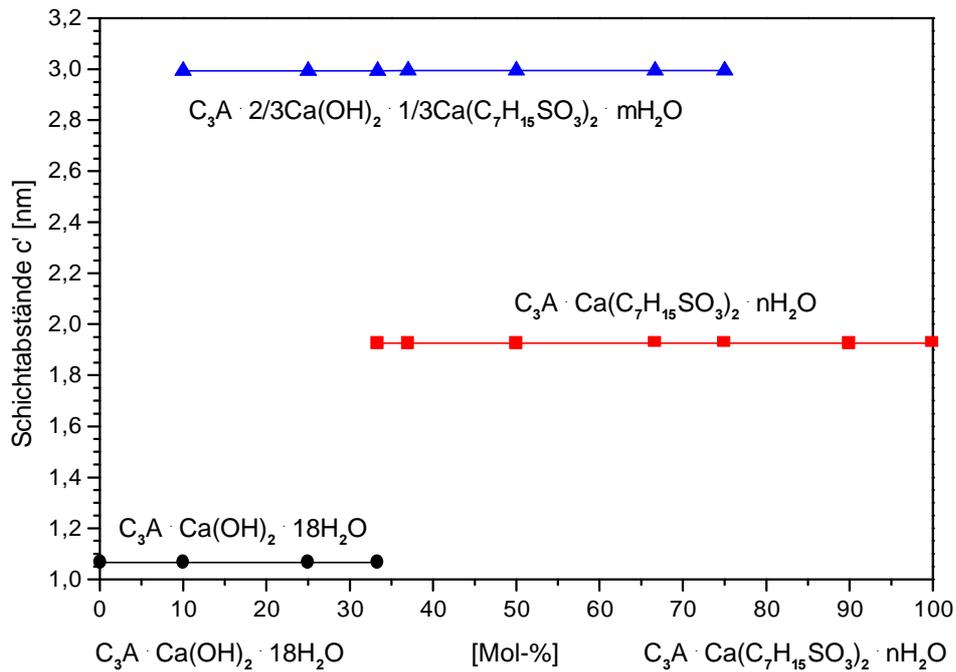


Abb. 3-56. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F..

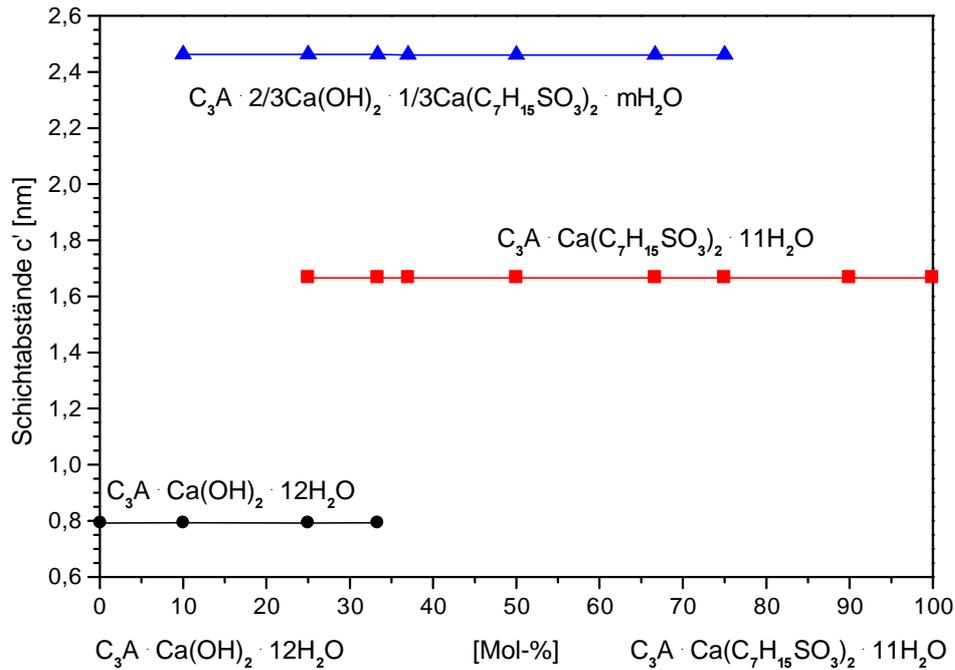


Abb. 3-57. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ bei 35 % r.F..

3.2.4 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

In den Präzipitaten dieses Systems bei 100 % r.F. lässt sich TCAH bis zu einem Anteil von Calciumaluminatoctansulfonathydrat von 66 Mol-% mit Schichtabständen von 1,066 nm ($\pm 0,000$) beobachten. Calciumaluminatoctansulfonathydrat tritt mit Schichtabständen von 1,897 nm ($\pm 0,001$) ab einem Anteil von 10 Mol-% auf.

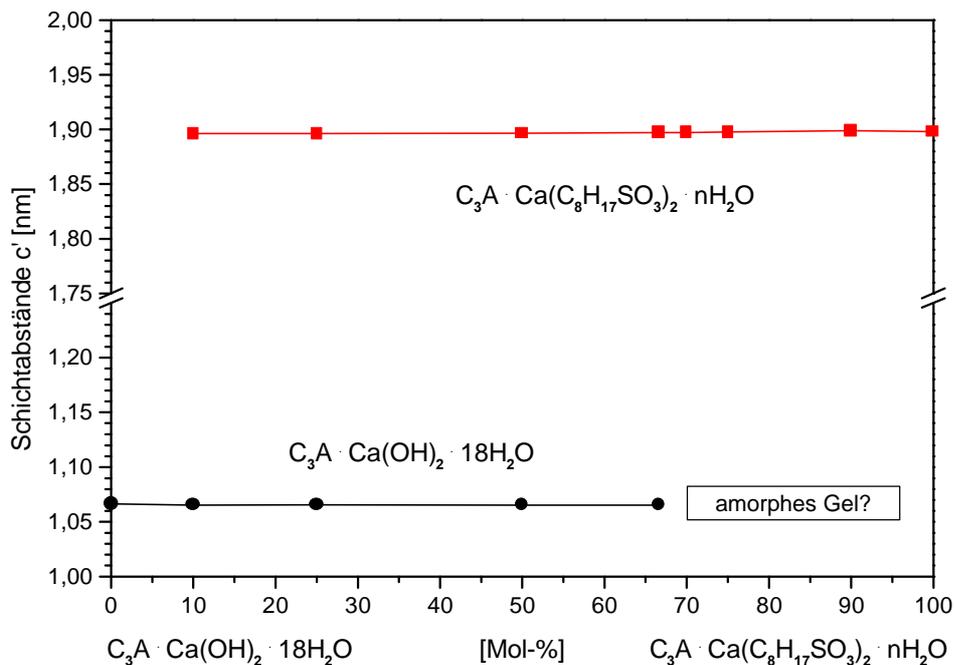


Abb. 3-58. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F..

Über eine Mischkristallbildung bei Anteilen von mehr als 66 Mol-% lässt sich anhand der ermittelten Gitterparameter keine Aussage treffen, da sie sich in dem Bereich nicht signifikant ändern. Nicht auszuschließen sind jedoch auch präparative Ursachen dafür, dass TCAH nur bis 66 Mol-% zu beobachten ist. Infolge der Behandlung im Rüttler kommt es im Reaktionsgefäß zu starker Bildung von Schaum, in dem sich das Calciumaluminatoctansulfonathydrat anreichert während das TCAH im Bodensatz verbleibt. Daher weist auch der Filtrerrückstand starke Inhomogenitäten auf, sodass das Röntgenpräparat möglicherweise nicht repräsentativ ist. Eine weitere Möglichkeit ist, das Vorliegen von röntgenamorphen Gelen, wie sie von PÖLLMANN (1989) und von STÖBER (1999) beschrieben werden.

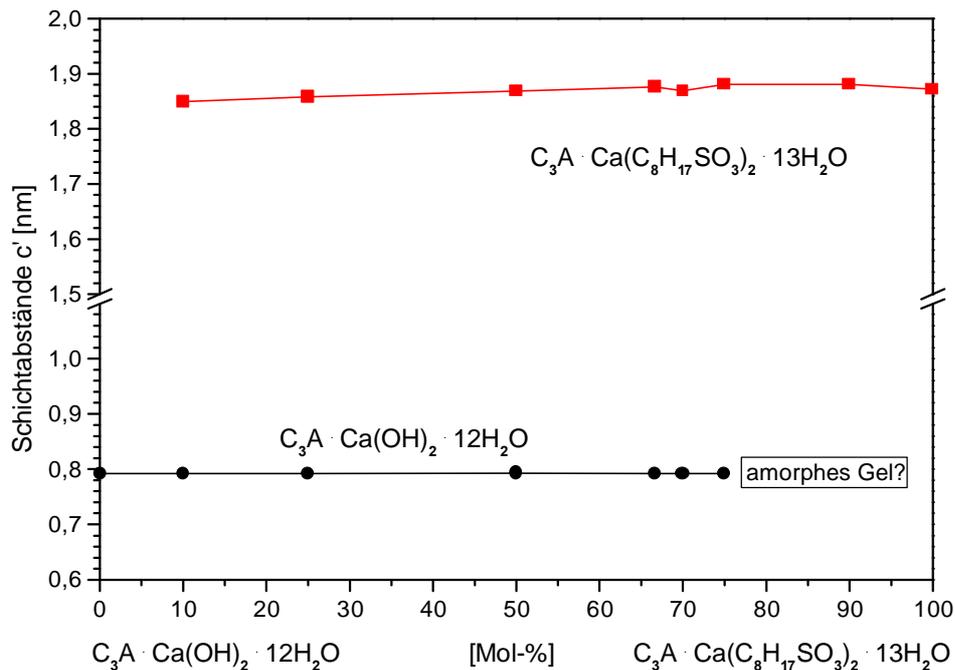


Abb. 3-59. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ bei 35 % r.F..

Infolge der Trocknung bei 35 % r.F. sinken die Schichtabstände des bis zu einem Anteil von 75 Mol-% nachweisbaren TCAH auf 0,792 nm ($\pm 0,000$) und die des Calciumaluminatoctansulfonathydrats nur geringfügig um 0,028 nm ($\pm 0,010$) auf Werte von 1,869 nm ($\pm 0,011$). Die über das gesamte System zu beobachtenden Schwankungen der Schichtabstände treten präparationsbedingt auf. Aufgrund dieser Schwankungen lässt sich anhand der Gitterparameter keine Aussage über Mischkristallbildung bei Anteilen von mehr als 75 Mol-% machen. Nicht ausgeschlossen werden kann auch die Bildung von Gelstrukturen.

3.2.5 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Bei 100 % r.F. kristallisieren in diesem System TCAH und Calciumaluminatnonansulfonathydrat ohne Mischkristallbildung. TCAH ist mit Schichtabständen von 1,066 nm ($\pm 0,000$) röntgenographisch bis zu einem Anteil von 90 Mol-% Calciumaluminatnonansulfonathydrat nachweisbar (Abb. 3-60). Ab einem Anteil von 10 Mol-% lässt sich die lamellare Nonansulfonat-Phase mit Schichtabständen von 1,973 nm ($\pm 0,000$) registrieren (Abb. 3-61).

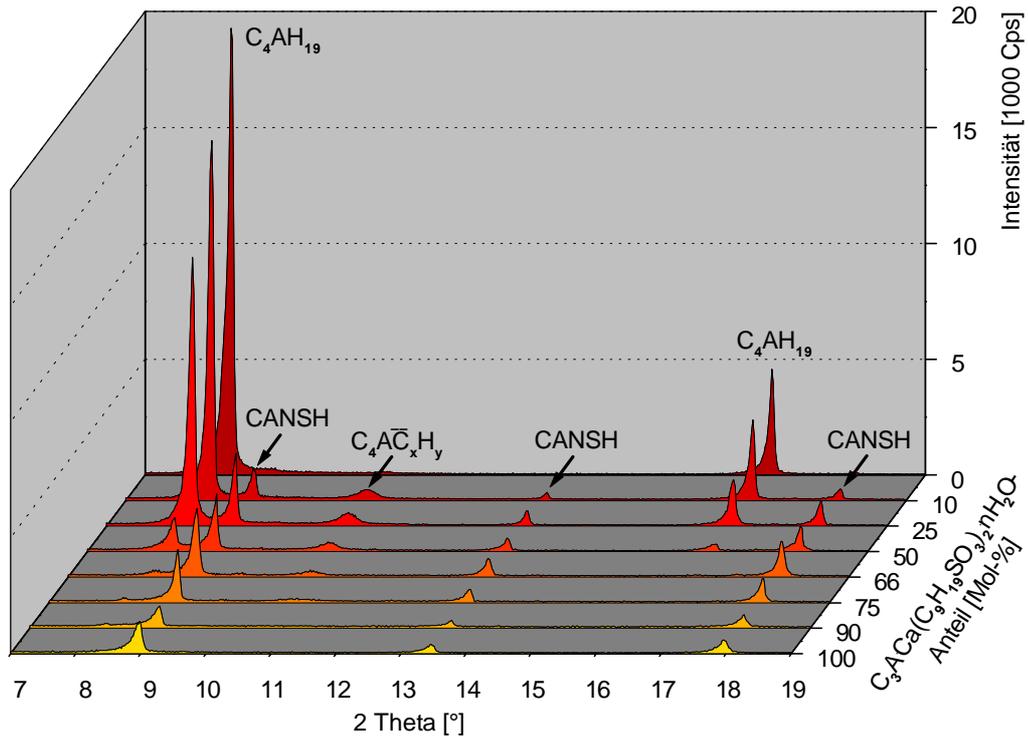


Abb. 3-60. Phasenentwicklung im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F.; CANSH: Calciumaluminatnonansulfonathydrat.

Die Trocknung bei 35 % r.F. führt bei beiden Phasen durch Entwässerung der Zwischenschichten zur Verringerung der Schichtabstände (Abb. 3-62). TCAH besitzt nach Trocknung Schichtabstände von 0,792 nm ($\pm 0,000$). Die Schichtabstände des Calciumaluminatnonansulfonathydrats sinken um 0,030 nm auf 1,943 nm ($\pm 0,004$). TCAH ist nach Trocknung bei einem Anteil von 90 Mol-% nicht mehr nachzuweisen, stattdessen tritt jedoch Monokarbonat auf. Demnach muss es zu einer Karbonatisierung des TCAH-Anteils gekommen sein.

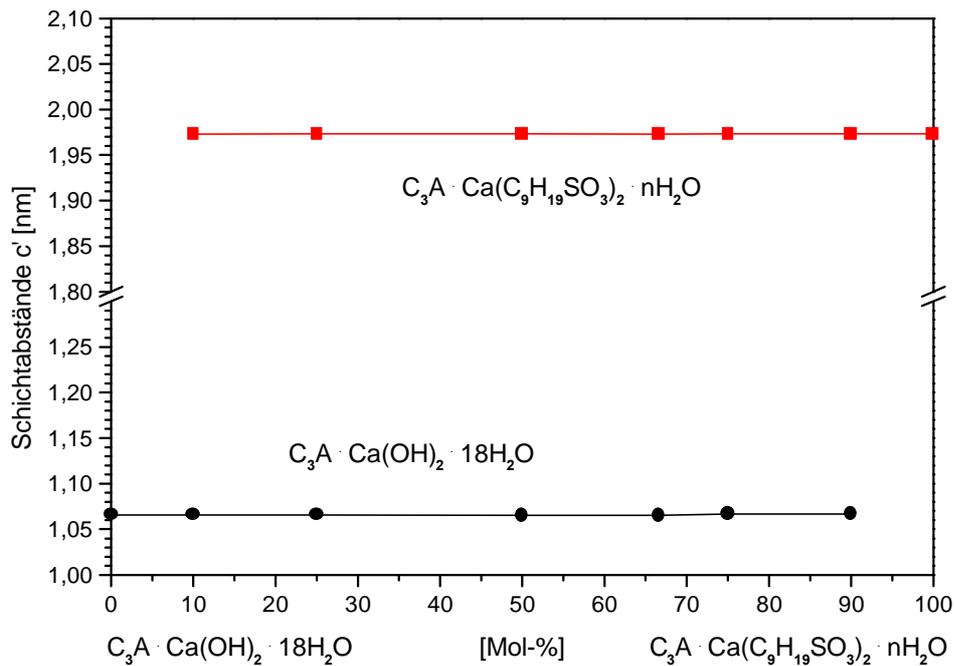


Abb. 3-61. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F..

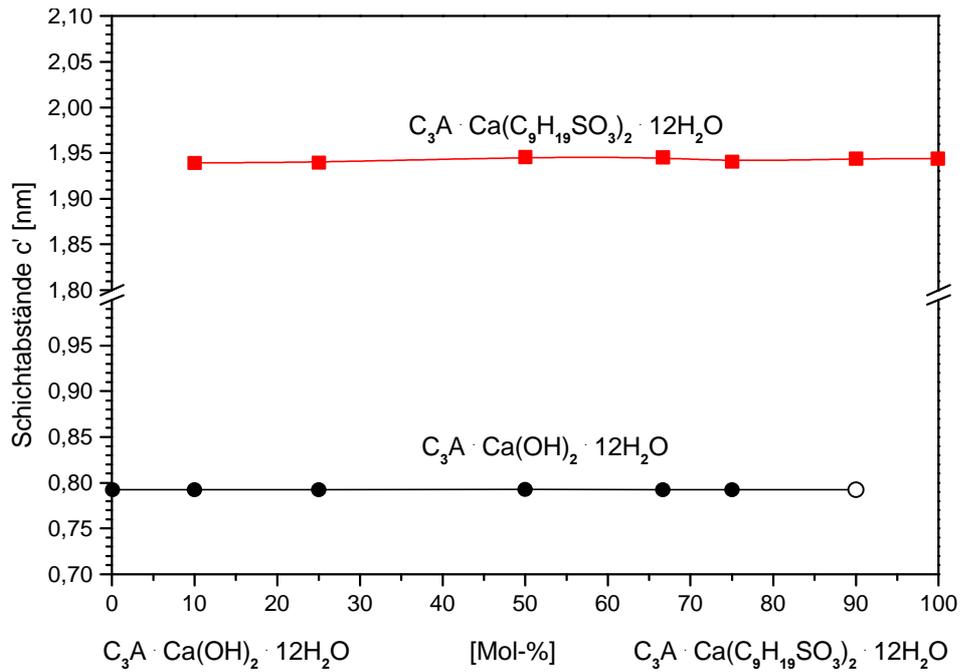


Abb. 3-62. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ bei 35 % r.F..

3.2.6 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

In diesem System ist bei 100 % r.F. bis zu einem Sulfonatanteil von 75 Mol-% TCAH in den Präzipitaten nachzuweisen, dessen Schichtabstände 1,066 nm ($\pm 0,000$) betragen. Calciumaluminatdecansulfonathydrat ist ab einem Anteil von 10 Mol-% zu identifizieren. Die Schichtabstände von 2,056 nm ($\pm 0,001$) entsprechen etwa denen der Reinphase (Kap. 3.1.6).

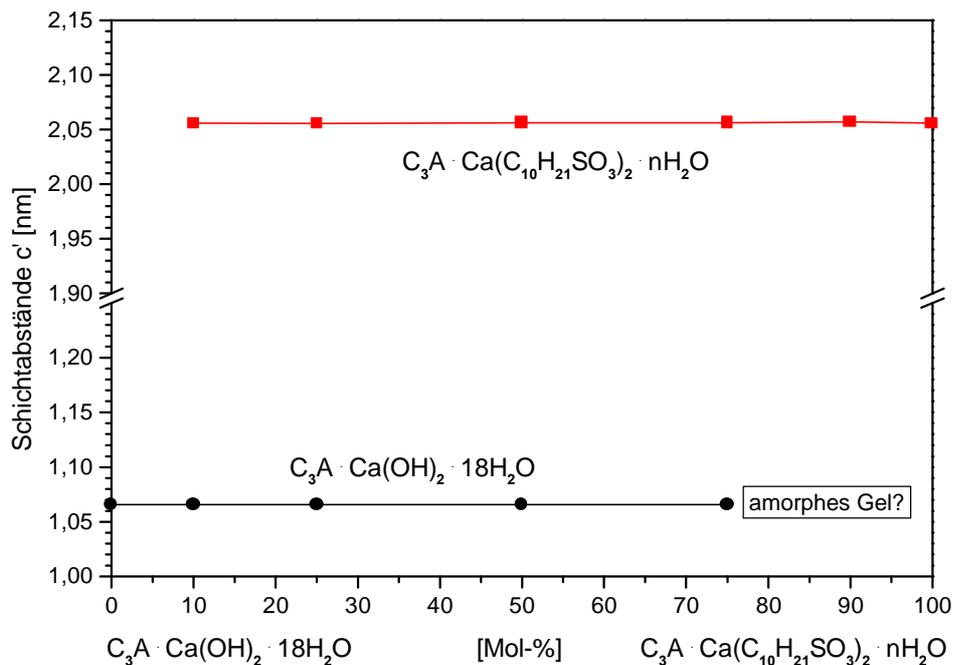


Abb. 3-63. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F..

Nach Trocknung bei 35 % r.F. ist eine Abnahme der Schichtabstände beider Phasen festzustellen. Die des TCAH sinken auf 0,792 nm ($\pm 0,000$). Es lässt sich auch hier bis zu einem Anteil von Calciumaluminatdecansulfonathydrat von 75 Mol-% nachweisen. Die Schichtabstände des Calciumaluminatdecansulfonathydrats betragen bei Anteilen von 10 bis 75 Mol-% 2,025 nm ($\pm 0,002$). Bei 90 Mol-% ist ein Anstieg der Schichtabstände auf 2,052 nm zu verzeichnen, der mit dem Verschwinden des TCAH einhergeht. Dies wäre mit einer Mischkristallbildung zu erklären, bei der bis zu 1/6 der Zwischenschichtplätze durch OH-Ionen besetzt werden. Bei weiter steigenden Anteilen des Calciumaluminatdecansulfonathydrats ist ein Absinken der Schichtabstände auf 2,040 nm festzustellen.

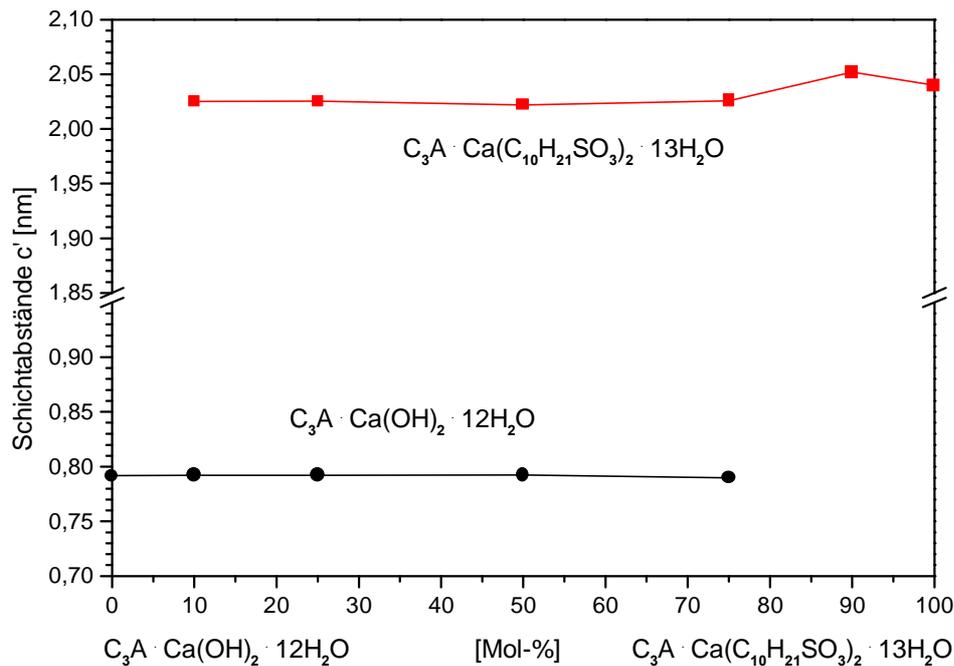


Abb. 3-64. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ bei 35 % r.F..

3.2.7 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

In den Präzipitaten dieses Systems tritt bei 100 % r.F. neben TCAH die bereits in Kapitel 3.1.7 beschriebene Reinphase mit Schichtabständen von 2,155 nm ($\pm 0,001$) auf. Da diese Schichtabstände in etwa dem zweifachen des Basisabstands des TCAH (1,066 nm $\pm 0,000$) entsprechen, kommt es in den Röntgendiffraktogrammen zur Überlagerung der (00l)-Reflexe, sodass TCAH in Präparaten mit einem hohen Anteil von Calciumaluminatundecansulfonathydrat nicht eindeutig nachgewiesen werden kann. Sicher zu identifizieren ist es bis zu Anteilen von 25 Mol-%.

Im System bei 35 % r.F. ist TCAH bis zu einem Sulfonat-Anteil von 90 Mol-% nachzuweisen. Daneben tritt Calciumaluminatundecansulfonathydrat mit Schichtabständen von 2,135 nm ($\pm 0,003$) ab einem Anteil von 10 Mol-% auf. Die unregelmäßigen Schwankungen der Schichtabstände dürften darauf zurückzuführen sein, dass die Präparate unter normalen Raumbedingungen analysiert wurden, unter denen die Möglichkeit zur Aufnahme von zusätzlichem H₂O in die Zwischenschichten bestand.

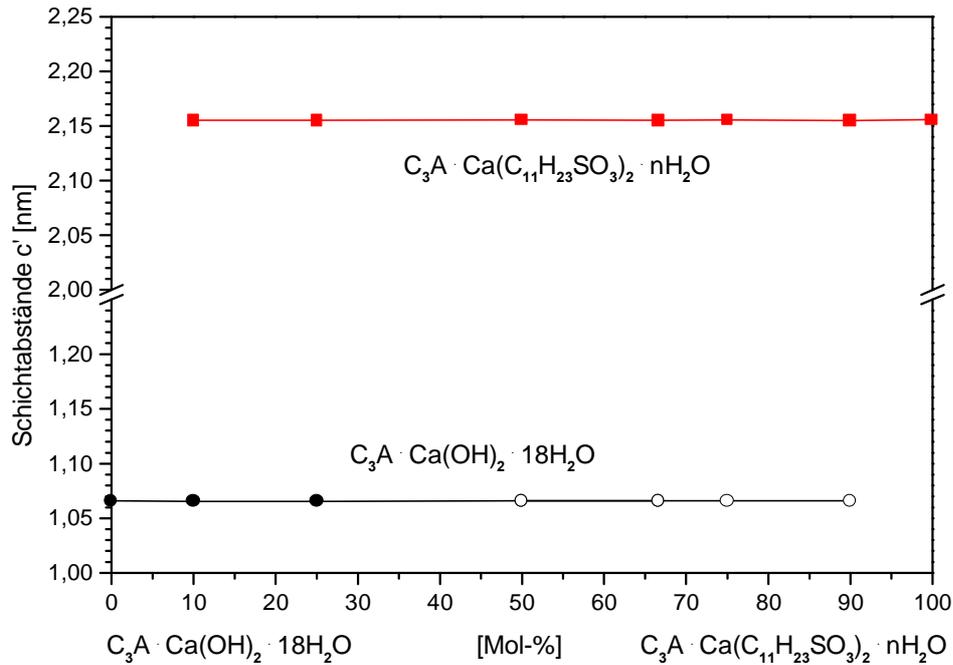


Abb. 3-65. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F..

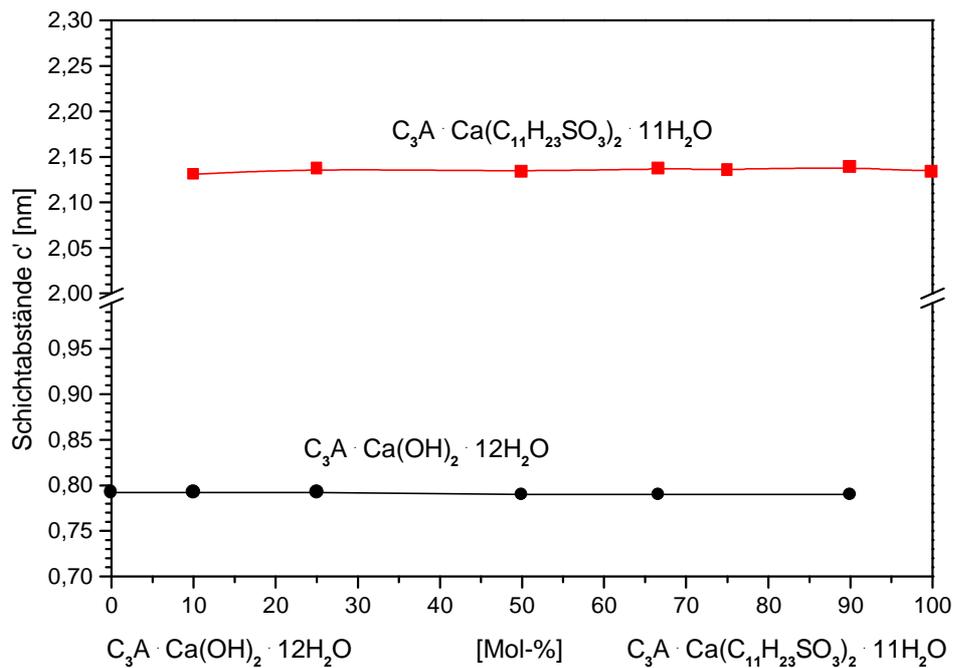


Abb. 3-66. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ bei 35 % r.F..

3.2.8 Das System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Bei 100 % r.F. treten in diesem System TCAH sowie Calciumaluminatdodecansulfonathydrat mit Schichtabständen von 2,220 nm ($\pm 0,001$), die denen der beschriebenen Reinphase (Kap. 3.1.8) entsprechen, auf. Calciumaluminatdodecansulfonathydrat ist ab einem Anteil von 10 Mol-% zu registrieren. Das TCAH ist bis zu 66 Mol-% zu beobachten. Da die ermittelten Gitterparameter der sulfonathaltigen Phase bei Anteilen von mehr als 66 Mol-% keine Änderung aufweisen, lässt sich

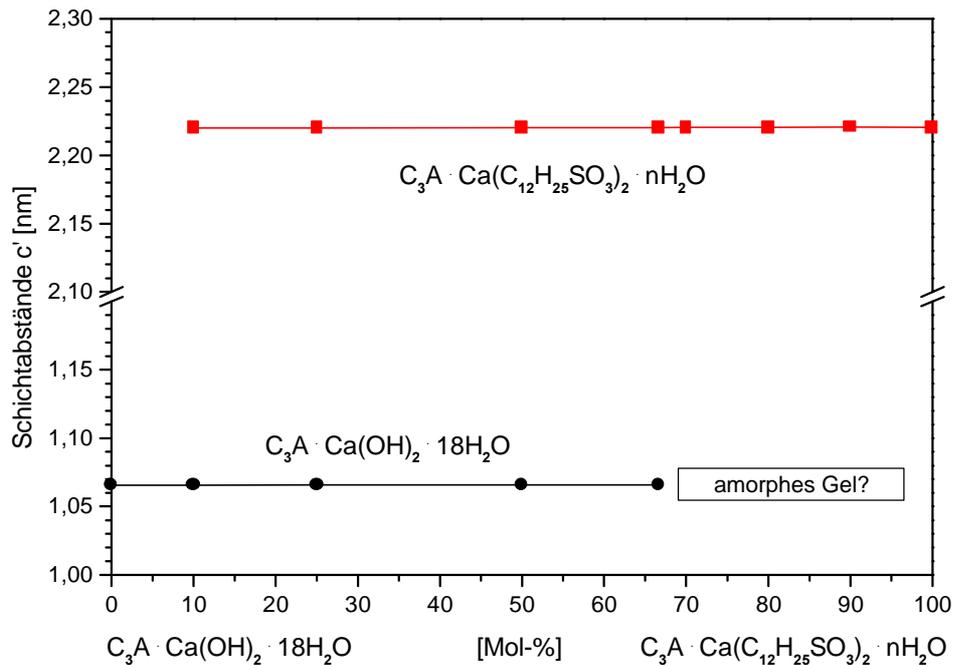


Abb. 3-67. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F..

über eine Mischkristallbildung keine Aussage treffen. Dass TCAH bei Anteilen von Calciumaluminatdodecansulfonathydrat von mehr als 66 Mol-% nicht registriert wird, kann auch hier durch Inhomogenität infolge von Schaumbildung oder durch Bildung von Gelstrukturen verursacht werden. Auch im System bei 35 % r.F. treten TCAH und Calciumaluminatdodecansulfonathydrat auf. Infolge der Trocknung verringern sich die Schichtabstände des Calciumaluminatdodecansulfonathydrats um 0,005 nm auf 2,215 nm ($\pm 0,001$). TCAH ist hier mit Schichtabständen von 0,792 nm ($\pm 0,000$) bis zu einem Anteil von 80 Mol-% nachzuweisen. Ob bei höheren Anteilen Mischkristallbildung vorliegt, lässt sich auch hier nicht sagen.

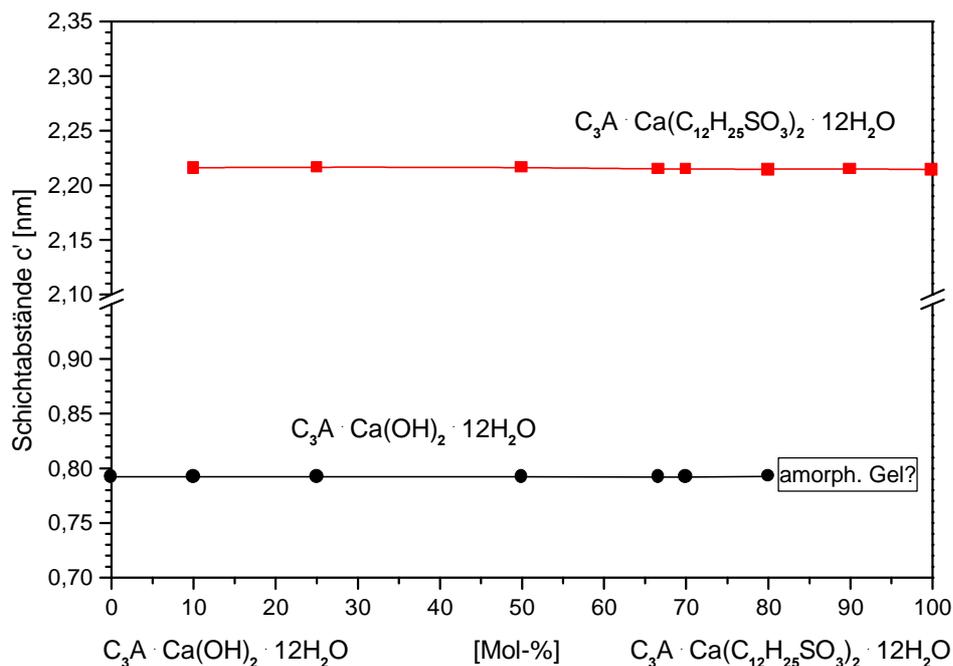


Abb. 3-68. Schichtabstände im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ bei 35 % r.F..

3.3 Systeme mit zwei Calciumaluminatalkylsulfonathydraten

Zur Untersuchung der Systeme, deren Endglieder die in Kapitel 3.1 beschriebenen Reinphasen darstellen, wurden Verbindungen aus C_3A , CaO , H_2O und den jeweiligen Alkylsulfonaten in entsprechenden Verhältnissen bei einer Reaktionszeit von zwei Monaten synthetisiert. Die Kettenlängen der beiden eingelagerten Alkylsulfonate eines Systems wurden so gewählt, dass sie sich um ein C-Atom unterschieden. Untersucht wurden in den einzelnen Systemen Verbindungen mit Anteilen von 25 Mol-%, 50 Mol-% und 75 Mol-% eines Calciumaluminatalkylsulfonathydrats. Die Reaktionsprodukte wurden mittels Röntgendiffraktometer bei 100 % r.F. als Paste und nach Trocknung bei 35 % r.F. als Pulver analysiert.

3.3.1 Das System $C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

In diesem System ist bei 100 % r.F. im gesamten untersuchten Bereich Mischkristallbildung zu beobachten (Abb. 3-69). Wie die Endglieder kristallisieren auch die Mischkristalle im trigonalen System mit Sechsschichtstruktur. Es zeigt sich mit zunehmendem Anteil von Calciumaluminat-hexansulfonathydrat ein Anstieg der Schichtabstände (c') von 1,714 nm auf 1,815 nm.

Auch nach Trocknung bei 35 % r.F. lässt sich Mischkristallbildung nachweisen (Abb. 3-70). Die Reaktionsprodukte weisen infolge des Entweichens von H_2O aus den Zwischenschichten bei der Trocknung geringere Schichtabstände als bei 100 % r.F. auf. Ihre Werte liegen zwischen 1,564 nm und 1,613 nm. Die Abnahme der Schichtabstände bei der Trocknung steigt mit zunehmendem Anteil von Calciumaluminat-hexansulfonathydrat.

Das Produkt mit einem Anteil von 75 Mol-% erwies sich bei der ersten röntgenographischen Untersuchung als ungenügend getrocknet. Für eine zweite Analyse war die verbliebene Menge nicht mehr ausreichend.

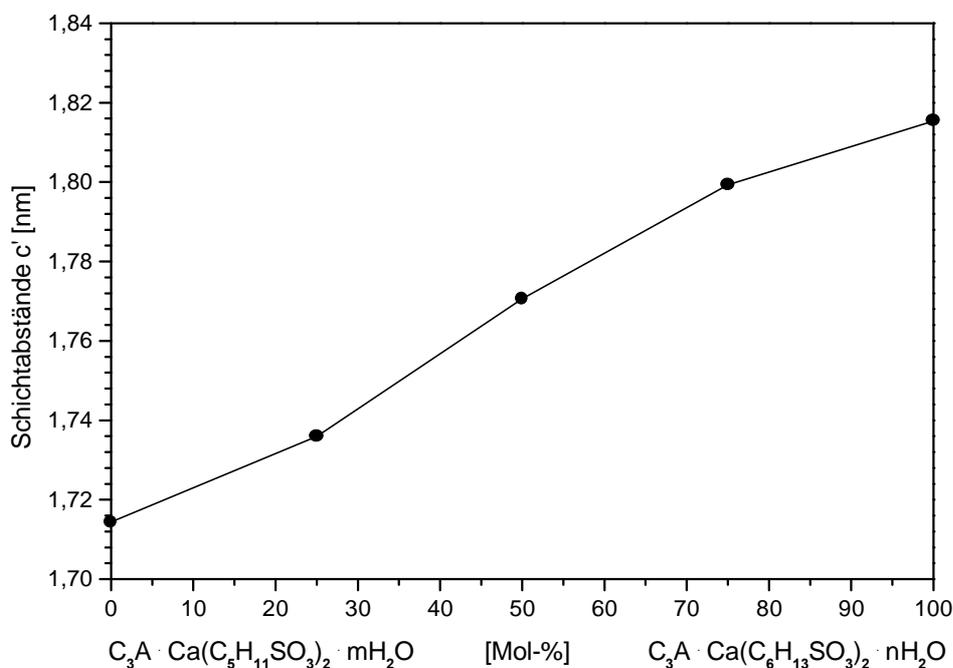


Abb. 3-69. Schichtabstände im System Calciumaluminatpentansulfonathydrat - Calciumaluminat-hexansulfonathydrat bei 100 % r.F..

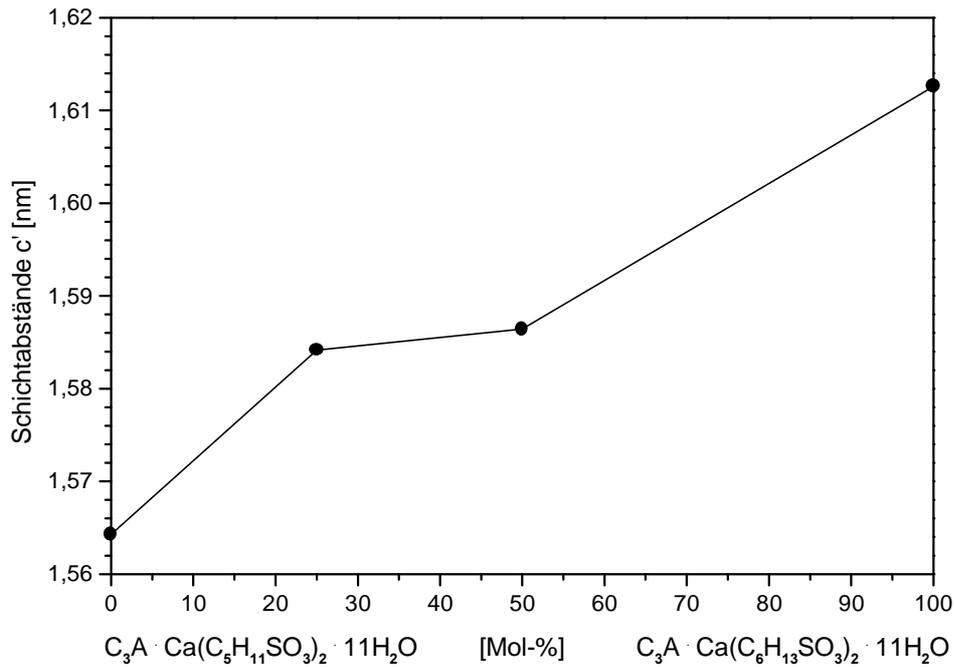


Abb. 3-70. Schichtabstände im System Calciumaluminatpetansulfonathydrat - Calciumaluminathexansulfonathydrat bei 35 % r.F..

3.3.2 Das System $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Zwischen den Endgliedern $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ und $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ ist in diesem System sowohl bei 100 % r.F. als auch nach Trocknung bei 35 % r.F. Mischkristallbildung zu beobachten (Abb. 3-71 und 3-72). In beiden Fällen kristallisieren die Mischkristalle im trigonalen System mit Sechsschichtstruktur. Bei 100 % r.F. erfolgt mit zunehmendem Anteil von Calciumalu-

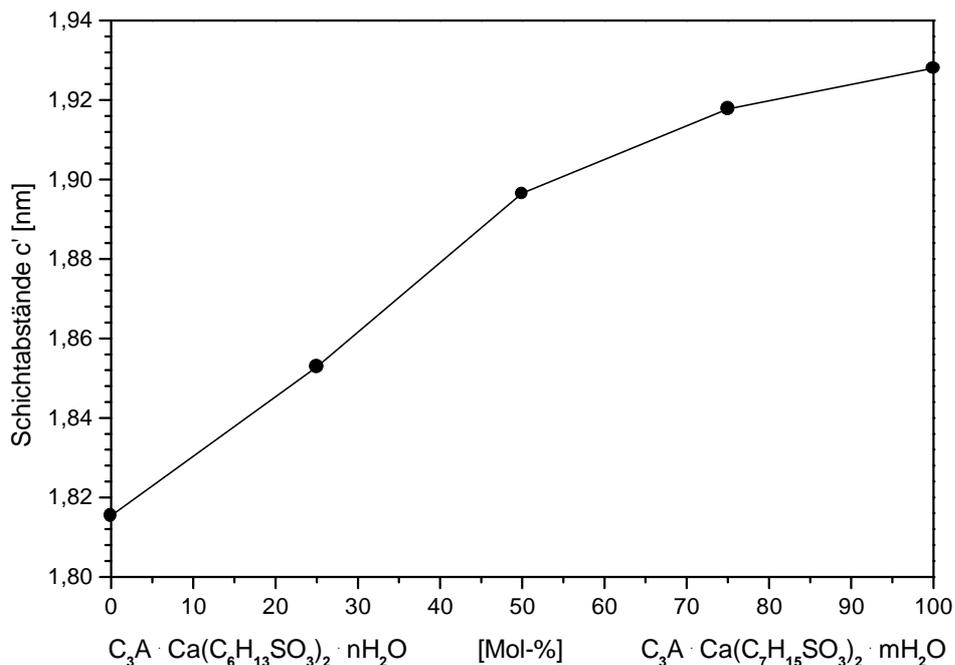


Abb. 3-71. Schichtabstände im System Calciumaluminathexansulfonathydrat - Calciumaluminatheptansulfonathydrat bei 100 % r.F..

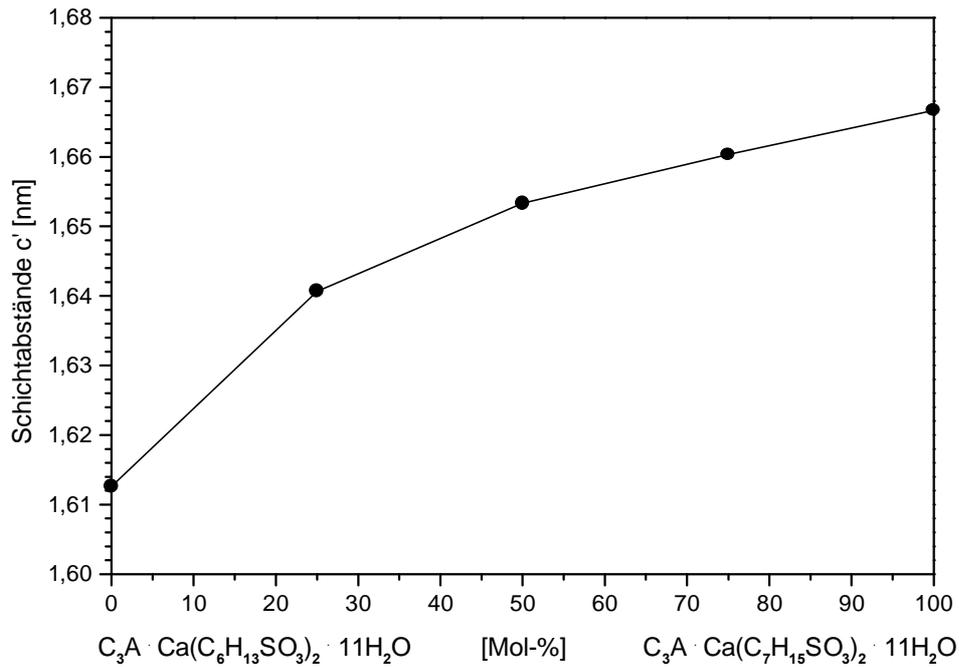


Abb. 3-72. Schichtabstände im System Calciumaluminathexansulfonathydrat - Calciumaluminatheptansulfonathydrat bei 35 % r.F..

minatheptansulfonathydrat ein Ansteigen der Schichtabstände von 1,815 nm auf 1,928 nm. In den getrockneten Produkten wachsen die Schichtabstände von 1,613 nm auf 1,667 nm. Auch die Differenz zwischen den Schichtabständen bei 100 % r.F. und nach Trocknung steigt mit zunehmendem Anteil von Calciumaluminatheptansulfonathydrat.

3.3.3 Das System $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

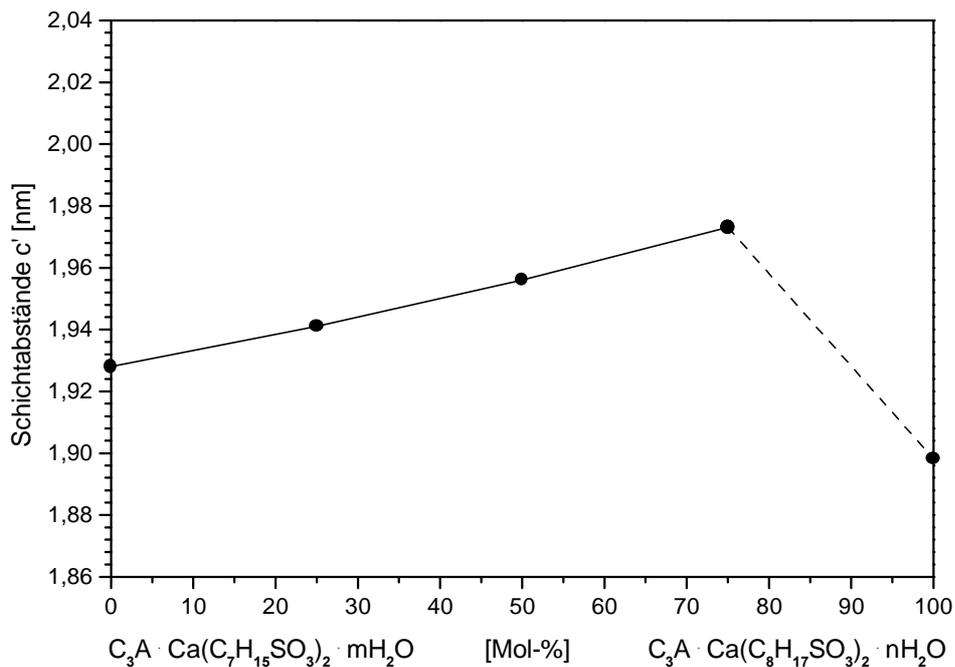


Abb. 3-73. Schichtabstände im System Calciumaluminatheptansulfonathydrat - Calciumaluminatoctansulfonathydrat bei 100 % r.F..

Bei 100 % r.F. ist im System $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ Mischkristallbildung zwischen den Endgliedern zu verzeichnen (Abb. 3-73). Die intermediären Phasen kristallisieren mit Sechsschichtstruktur im trigonalen Kristallsystem. Mit steigendem Anteil von Calciumaluminatoctansulfonathydrat ist bis 75 Mol-% eine Zunahme der Schichtabstände von 1,928 nm auf 1,973 nm zu beobachten. Zwischen 75 Mol-% und 100 Mol-% erfolgt ein Abfallen auf 1,898 nm, das durch geringere Gehalte an Zwischenschichtwasser oder eine Umorientierung der Alkylsulfonat-Ionen in den Zwischenschichten verursacht werden kann. Für eine Umorientierung der Alkylsulfonat-Ionen sprechen die für die Endglieder in Kapitel 3.1.11 bestimmten Inklinationwinkel der Alkylketten von $64,3^\circ$ in den Zwischenschichten des Calciumaluminatheptansulfonathydrats und $40,1^\circ$ in denen des Calciumaluminatoctansulfonathydrats.

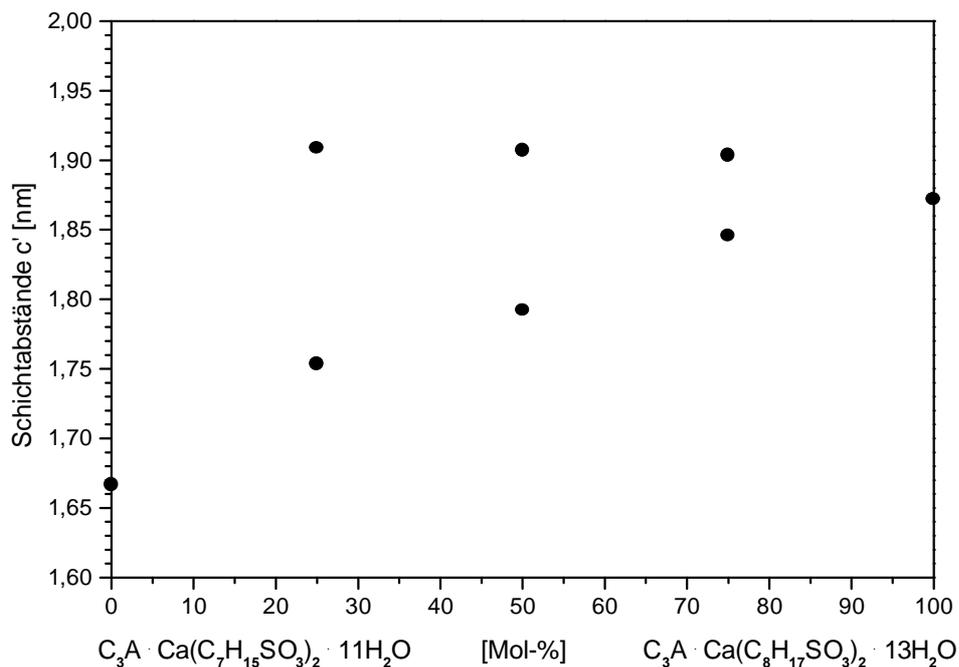


Abb. 3-74. Schichtabstände im System Calciumaluminatheptansulfonathydrat - Calciumaluminatoctansulfonathydrat bei 35 % r.F..

Nach Trocknung bei 35 % r.F. treten im System jeweils zwei Phasen mit unterschiedlichen Schichtabständen auf (Abb. 3-74). Während die eine mit steigendem Anteil von Calciumaluminatoctansulfonathydrat ein Anwachsen der Schichtabstände zwischen denen der Endglieder ausweist, liegen die Abstände der anderen über denen der Endglieder und fallen geringfügig ab.

Die Inklinationwinkel der Alkylketten in den Zwischenschichten der Endglieder betragen $23,1^\circ$ für das Calciumaluminatheptansulfonathydrat und $42,3^\circ$ für das Calciumaluminatoctansulfonathydrat (Kap. 3.1.11). Demnach richten sich die Alkylketten der Phase, die ansteigende Schichtabstände zeigt, mit zunehmendem Anteil von Calciumaluminatoctansulfonathydrat auf.

In der anderen Phase dürften die Octansulfonat-Ionen maßgebend für die Schichtabstände sein, möglicherweise aufgerichtet durch zusätzliche Heptansulfonat-Ionen und/oder Wasser in den Zwischenschichten. Da die Peakflächen keinen Trend zeigen, lassen sich keine Rückschlüsse auf die Anteile der verschiedenen Phasen und auf die Zusammensetzung der einzelnen Phasen ziehen. Ob es sich also um Phasen gleicher Zusammensetzung mit lediglich unterschiedlicher Orientierung der Alkylketten in den Zwischenschichten oder um unterschiedliche Hydratstufen handelt, ist nicht zu entscheiden.

3.3.4 Das System $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Zwischen den Endgliedern dieses System bilden sich bei 100 % r.F. und 35 % r.F. ausschließlich im trigonalen Kristallsystem kristallisierende AFm-Phasen, deren Schichtabstände in Abb. 3-75 und Abb. 3-76 dargestellt sind.

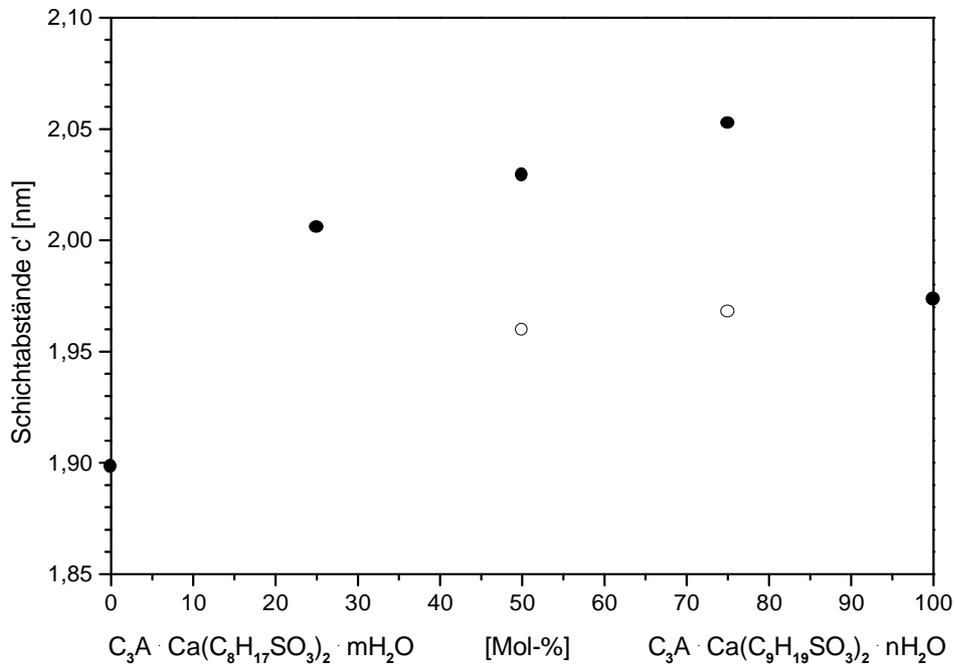


Abb. 3-75. Schichtabstände im System Calciumaluminatoctansulfonathydrat - Calciumaluminatnonansulfonathydrat bei 100 % r.F..

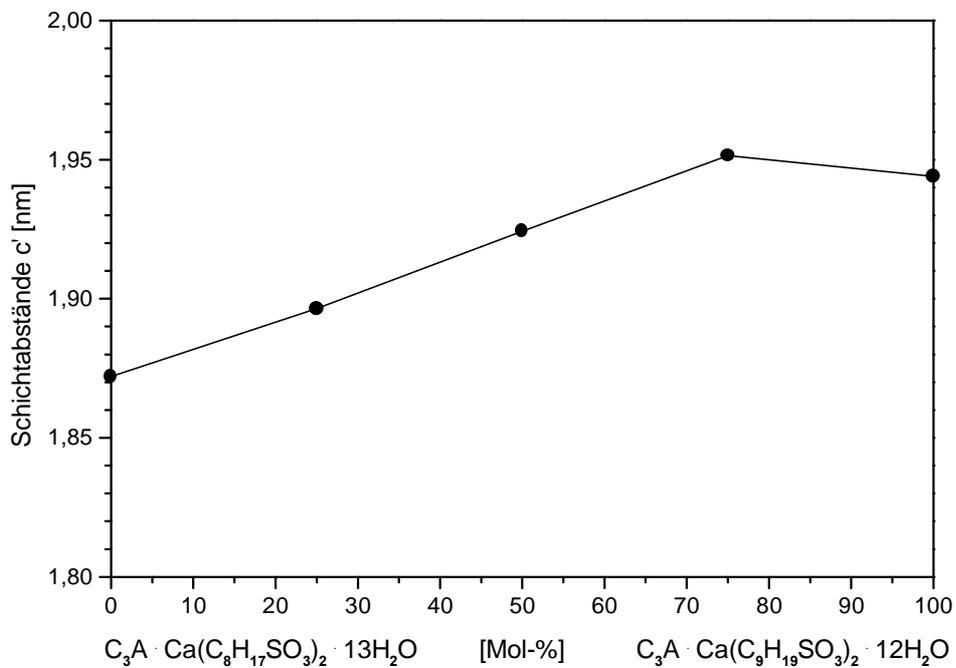


Abb. 3-76. Schichtabstände im System Calciumaluminatoctansulfonathydrat - Calciumaluminatnonansulfonathydrat bei 35 % r.F..

Bei 100 % r.F. sind in diesem System bei Anteilen von 50 und 75 Mol-% Calciumaluminatnonansulfonathydrat jeweils zwei Phasen zu beobachten. Da jedoch nach Trocknung bei 35 % r.F. jeweils nur noch eine Phase nachweisbar ist, können sich die bei 100 % r.F. koexistierenden Phasen nicht im Verhältnis der Alkylsulfonat-Ionen in der Zwischenschicht, sondern nur in ihren Gehalten an Zwischenschichtwasser unterscheiden. Dieses Auftreten einer zweiten Hydratstufe kann durch mechanische Beanspruchung während der Präparation verursacht werden.

Das System zeigt mit dem Vorliegen von jeweils nur einer Phase und deren steigenden Schichtabständen eine vollständige Mischkristallbildung bei 35 % r.F..

3.3.5 Das System $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Innerhalb dieses Systems besteht sowohl bei 100 % r.F. als auch bei 35 % r.F. zwischen den Endgliedern $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ und $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ nur eine eingeschränkte Mischbarkeit (Abb. 3-77 und 3-78). Bei Anteilen von 0, 25, 75 und 100 Mol-% Calciumaluminatdecansulfonathydrat ist jeweils nur eine Phase zu verzeichnen. Bei einem Anteil von 50 Mol-% liegen dagegen zwei Phasen vor. Die Gitterkonstantenverfeinerungen auf Basis rhomboedrischer Gitter mit hexagonaler Achse liefern die Schichtabstände der im trigonalen System kristallisierenden Mischkristalle.

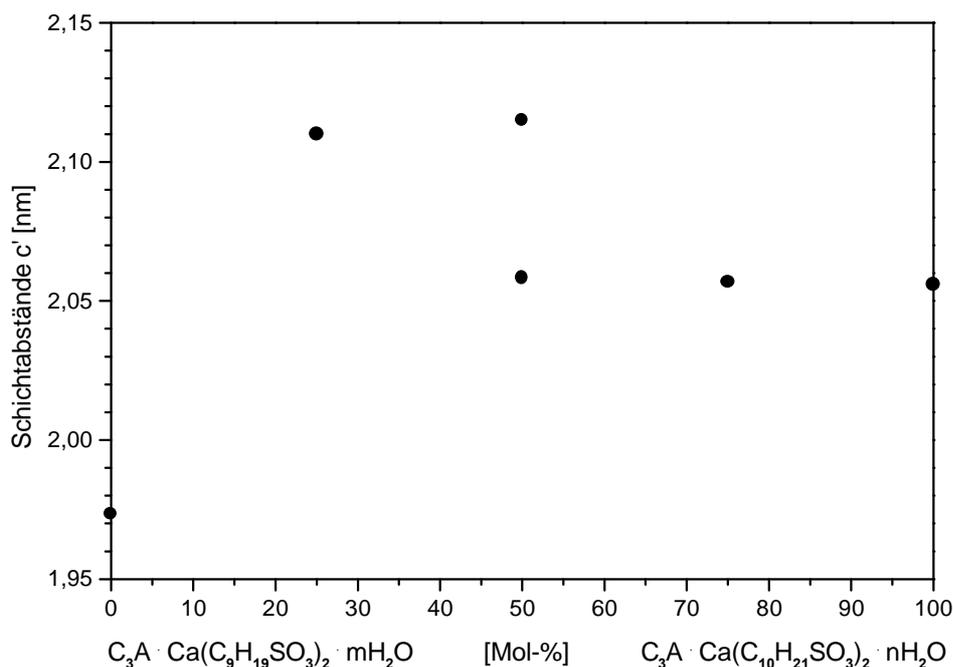


Abb. 3-77. Schichtabstände im System Calciumaluminatnonansulfonathydrat - Calciumaluminatdecansulfonathydrat bei 100 % r.F..

Im System bei 100 % r.F. liegen diese bei Anteilen von 50 Mol-% und mehr auf dem Niveau der Schichtabstände des Endglieds $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot nH_2O$. Damit wäre in diesem Bereich der Einbau des $[C_{10}H_{21}SO_3]^-$ entscheidend für die Schichtabstände, nicht das Verhältnis der Sulfonat-Ionen. Bei den zwei Phasen, die bei einem Anteil von 50 Mol-% zu beobachten sind, dürfte es sich dem Verlauf der Schichtabstände nach Trocknung bei 35 % r.F. nach zu urteilen um eine $[C_9H_{19}SO_3]^-$ -reichere und eine $[C_{10}H_{21}SO_3]^-$ -reichere Phase handeln.

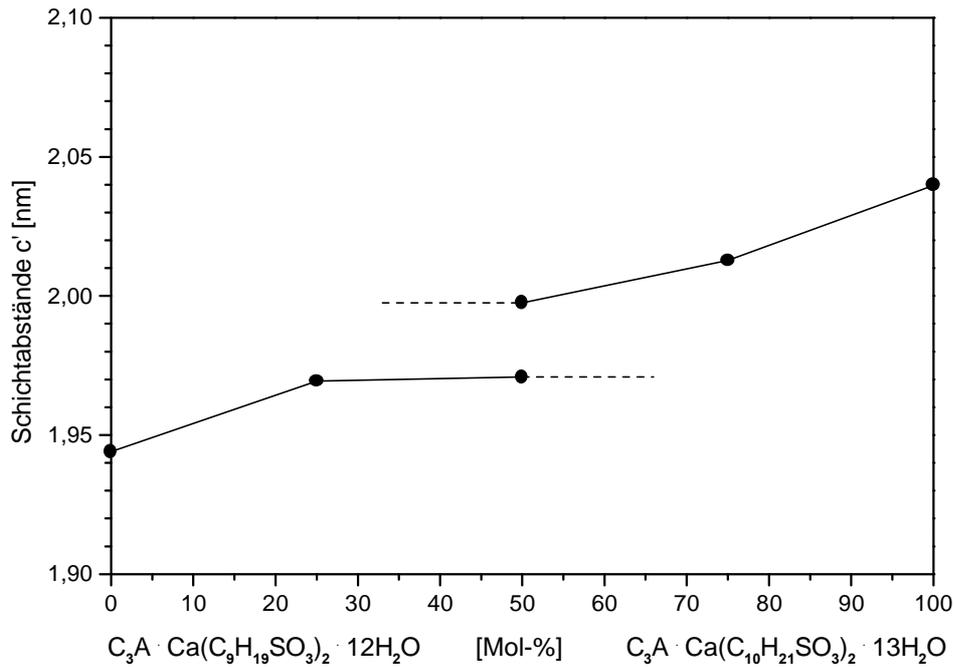


Abb. 3-78. Schichtabstände im System Calciumaluminatnonansulfonathydrat - Calciumaluminatdecansulfonathydrat bei 35 % r.F..

3.3.6 Das System $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

In diesem System bilden sich zwischen den Endgliedern $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ und $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ bei 100 % r.F. Mischkristalle. Wie die Reinphasen besitzen auch die Mischkristalle Sechsschichtstruktur und kristallisieren im trigonalen System. Ihre Schichtabstände steigen mit zunehmendem Anteil von Calciumaluminatundecansulfonathydrat von 2,056 nm auf 2,156 nm an (Abb. 3-79).

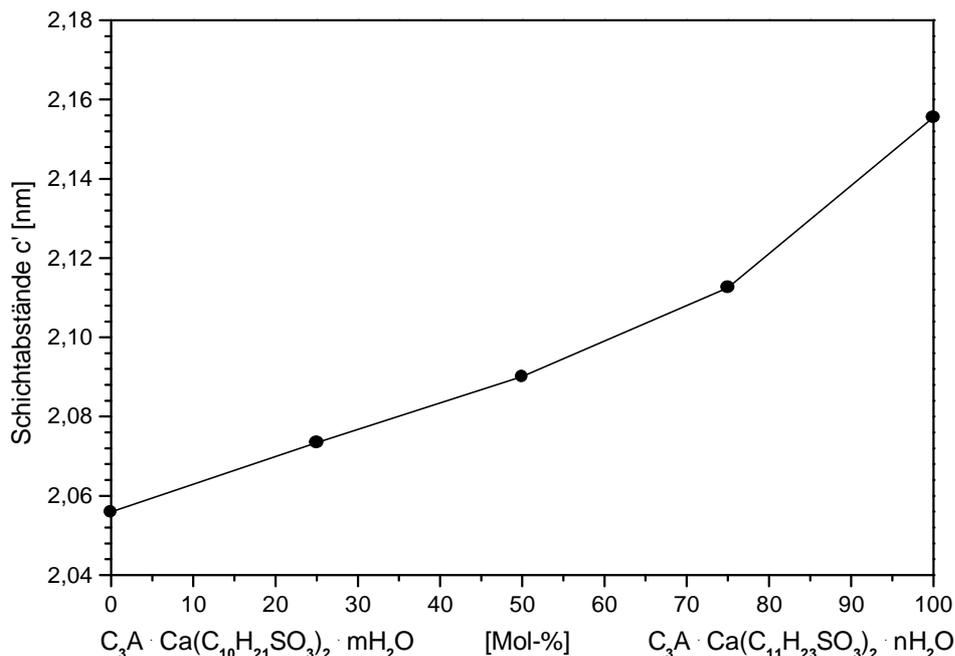


Abb. 3-79. Schichtabstände im System Calciumaluminatdecansulfonathydrat - Calciumaluminatundecansulfonathydrat bei 100 % r.F..

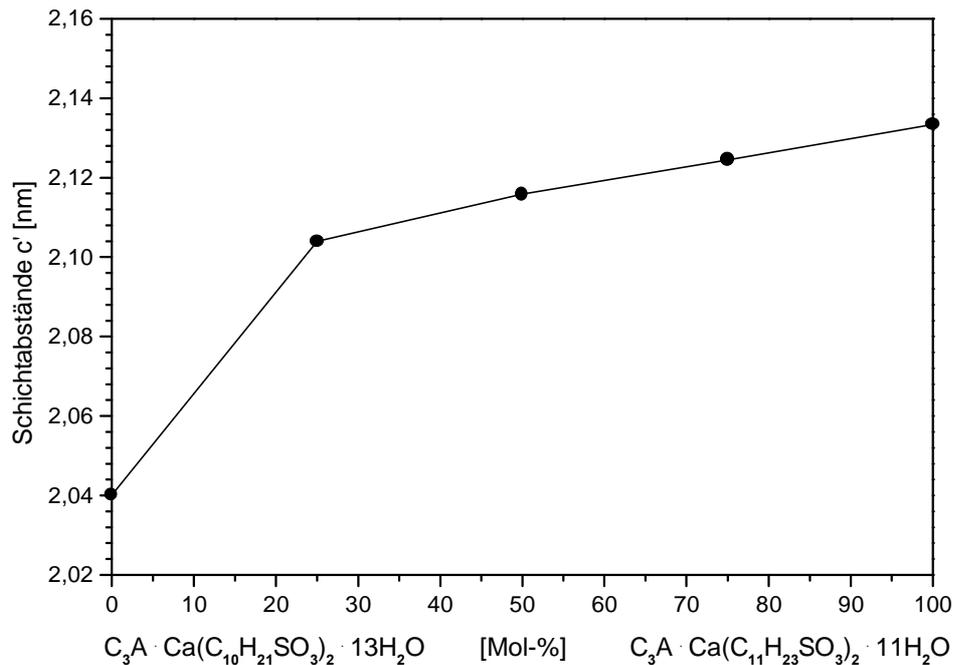


Abb. 3-80. Schichtabstände im System Calciumaluminatdecansulfonathydrat - Calciumaluminatundecansulfonathydrat bei 35 % r.F..

Die Mischkristallbildung ist auch nach Trocknung bei 35 % r.F. zu beobachten. Die Indizierung der Reflexe der intermediären Phasen führt zu Sechsschichtstrukturen im trigonalen Kristallsystem. Die sich aus den Gitterkonstantenverfeinerungen auf Basis eines rhomboedrischen Gitters mit hexagonaler Achse ergebenden Schichtabstände sind in Abb. 3-80 dargestellt. Sie zeigen mit Zunahme des Anteils von Calciumaluminatundecansulfonathydrat ein Ansteigen von 2,040 nm auf 2,133 nm.

3.3.7 Das System $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

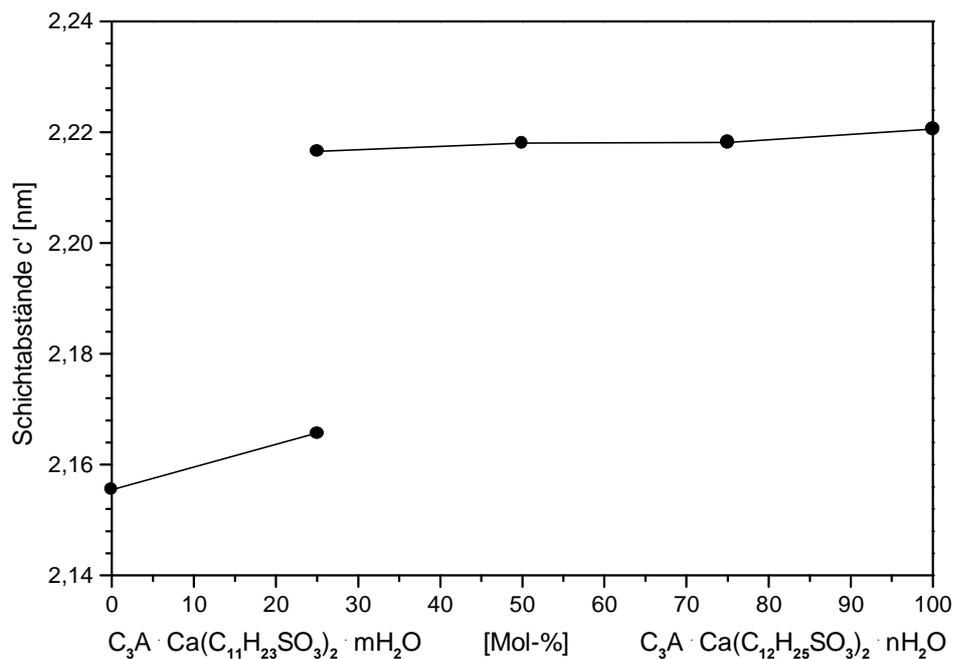


Abb. 3-81. Schichtabstände im System Calciumaluminatundecansulfonathydrat - Calciumaluminatdodecansulfonathydrat bei 100 % r.F..

In diesem System weisen bei 100 % r.F. alle auftretenden Phasen Sechsschichtstruktur im trigonalen Kristallsystem auf. Die Verfeinerungen auf Basis rhomboedrischer Gitter mit hexagonalen Achsen ergeben die in Abb. 3-81 dargestellten Schichtabstände (c') der einzelnen Phasen.

Bei einem Anteil von 25 Mol-% Calciumaluminatdodecansulfonathydrat lassen sich röntgenographisch zwei Phasen nachweisen. Während der Schichtabstand der einen Phase um 0,010 nm höher ist als der des Endglieds $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot nH_2O$, liegt der der zweiten Phase 0,004 nm unter dem des Endglieds $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot nH_2O$. Mit Erhöhung des Anteils auf 50 Mol-% und 75 Mol-% Calciumaluminatdodecansulfonathydrat ist nur noch eine Phase nachzuweisen, deren Schichtabstand etwa dem der zweiten Phase entspricht. In diesem Bereich dürfte es sich um Mischkristalle handeln, da jeweils nur eine Phase vorliegt. Deren Schichtabstand weicht nicht signifikant von dem des Endglieds $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ ab, womit das $[C_{12}H_{25}SO_3]$ -Ion entscheidend für die Größe des Abstands zu sein scheint.

Nach Trocknung bei 35 % r.F. kristallisieren im System Mischkristalle mit Sechsschichtstruktur im trigonalen Kristallsystem. Es lassen sich keine koexistierenden Phasen beobachten. Die Schichtabstände (c'), ermittelt durch Gitterkonstantenverfeinerungen basierend auf rhomboedrischen Gittern mit hexagonalen Achsen, zeigen zwischen 0 und 75 Mol-% Calciumaluminatdodecansulfonathydrat ein Ansteigen von 2,133 nm auf 2,214 nm (Abb. 3-82). Dieser letzte Wert entspricht dem des Endglieds $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$.

Die Abnahme der Schichtabstände infolge der Trocknung divergiert stark innerhalb des Systems. Die Differenzen zwischen den Abständen bei 100 % r.F. und 35 % r.F. liegen zwischen 0,004 nm und 0,071 nm.

Da bei einem Anteil von 25 Mol-% Calciumaluminatdodecansulfonathydrat nach der Trocknung nur noch eine Phase zu beobachten ist, ist anzunehmen, dass sich die beiden Phasen, die bei 100 % r.F. nachgewiesen wurden, nicht im Verhältnis der Sulfonat-Ionen $[C_{11}H_{23}SO_3]^-$ und $[C_{12}H_{25}SO_3]^-$, sondern im Gehalt des Zwischenschichtwassers unterscheiden. Dies kann während der Präparation durch mechanische Beanspruchung beim Einstreichen der Paste in den Probenträger verursacht werden.

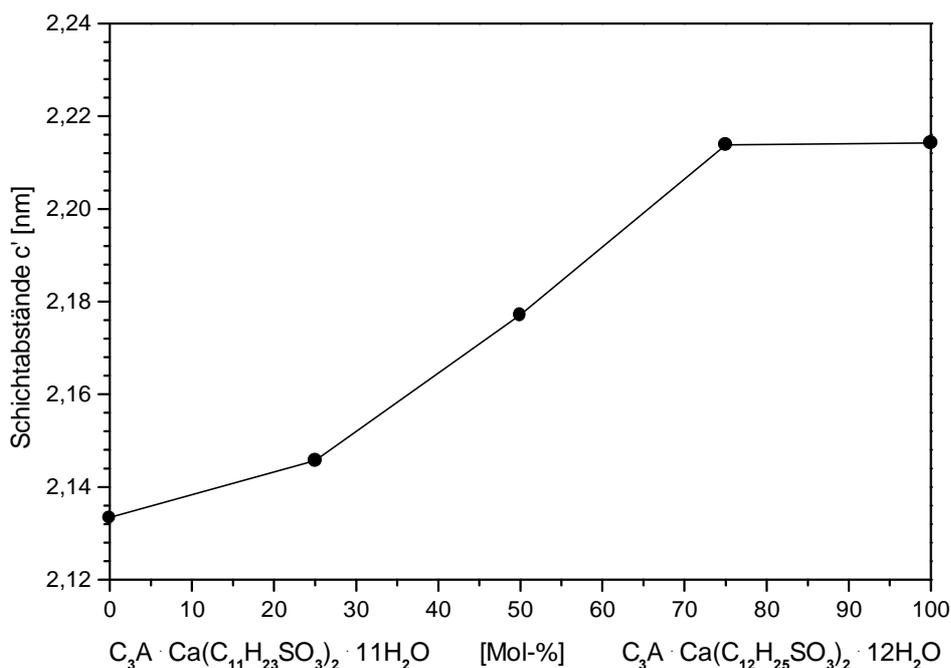


Abb. 3-82. Schichtabstände im System Calciumaluminatundecansulfonathydrat - Calciumaluminatdodecansulfonathydrat bei 35 % r.F..

3.4 Untersuchungen zur Fixierung aus wässrigen Lösungen

Diese Untersuchungen beinhalten den Einbau der verschiedenen Alkylsulfonate aus unterschiedlich konzentrierten Lösungen und die Charakterisierung der gebildeten Produkte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Hierzu wurde zunächst jeweils aus C_3A , CaO und H_2O TCAH hergestellt. Nach 24 h wurden hierzu definierte Alkylsulfonatlösungen gegeben. Die Konzentrationen der Lösungen wurden so gewählt, dass sich das TCAH theoretisch zu 100 % bzw. 10 % mit dem angebotenen Sulfonat zu Calciumaluminatsulfonathydrat umsetzt. In der Durchführung entsprechen dem die Sulfonat-Konzentrationen von 30 mmol/l bzw. 3 mmol/l. Wegen der mit zunehmender Kettenlänge abnehmenden Löslichkeit der Sulfonate und um das Verhalten der verschiedenen Alkylsulfonate vergleichen zu können, wurde ein W/F-Wert von 200 angesetzt. Zur Untersuchung des Einflusses des W/F-Werts wurden mit Hexansulfonat zusätzliche Versuche mit einem W/F-Wert von 120 angesetzt. Nach Reaktionszeiten von 1, 3, 8, 24 und 72 h wurde jeweils eine der parallel angesetzten Proben abfiltriert bzw. zentrifugiert. Der Rückstand wurde als Paste bei 100 % r.F. röntgenographisch auf den Phasenbestand untersucht und die Lösung auf ihren TOC-Gehalt analysiert.

3.4.1 Pentansulfonat Lösungen

Bei Zugabe von Pentansulfonat-Lösung der Konzentration, die einen kompletten Umsatz von TCAH zu Calciumaluminatpentansulfonathydrat ermöglicht, lässt sich im Bodenkörper röntgenographisch bereits nach einer Reaktionszeit von einer Stunde kein TCAH mehr nachweisen. Im Röntgendiffraktogramm treten ausschließlich die Reflexe des Calciumaluminatpentansulfonathydrats neben denen des als internen Standard zugegebenen Si auf (Abb. 3-84).

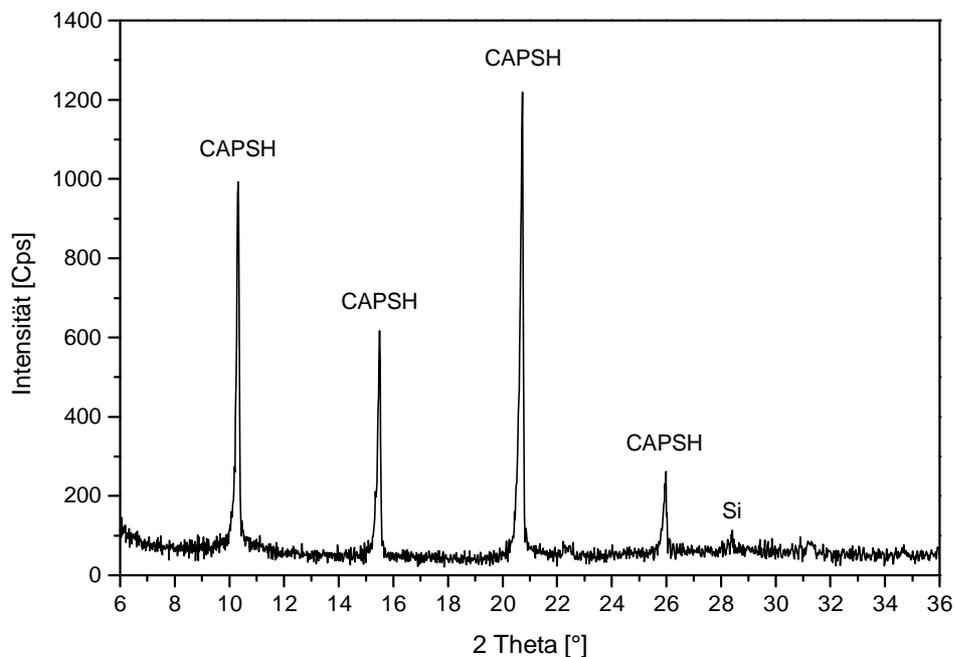


Abb. 3-84. Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm des Präzipitats bei Zugabe von $[C_5H_{11}SO_3]^-$ -Lösung zur Reaktion mit 100 % des $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ nach 1 h Reaktionszeit; geröntgt bei 100 % r.F.; CAPSH: Calciumaluminatpentansulfonathydrat.

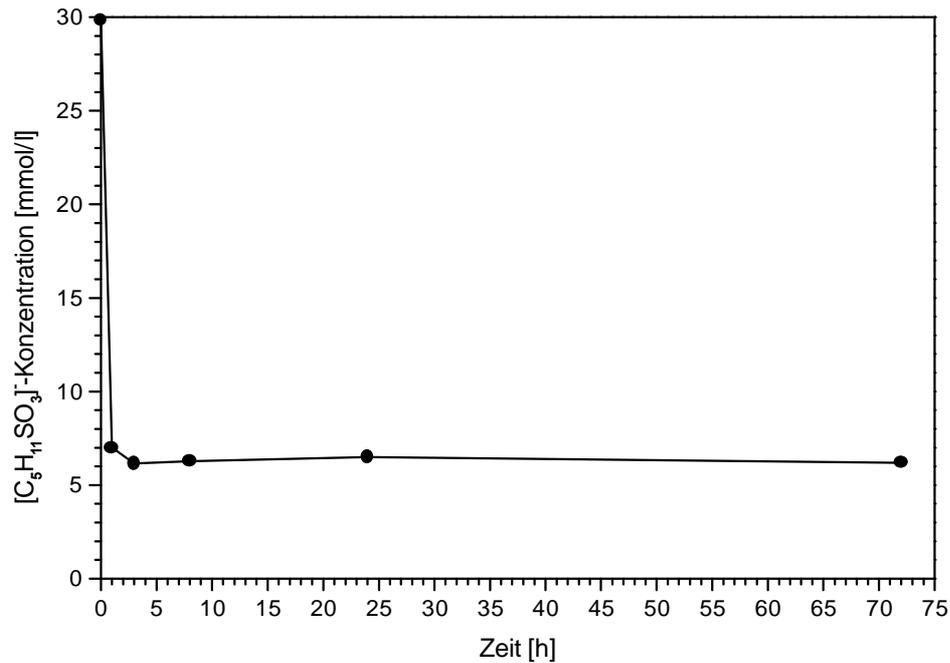


Abb. 3-85. [C₅H₁₁SO₃]⁻-Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von [C₅H₁₁SO₃]⁻-Lösungen mit 100 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; errechnet aus TOC-Gehalten.

Die Pentansulfonat-Konzentration in der überstehenden Lösung ist in dieser Zeit von 30 mmol/l auf 7 mmol/l abgesunken (Abb. 3-85). Während nach längeren Reaktionszeiten keine Veränderung im Phasenbestand der Präzipitate festzustellen ist, pendelt sich die Konzentration der Lösung auf einen Wert um 6,3 mmol/l ein, was einer Verringerung auf 21 % der Ausgangskonzentration entspricht.

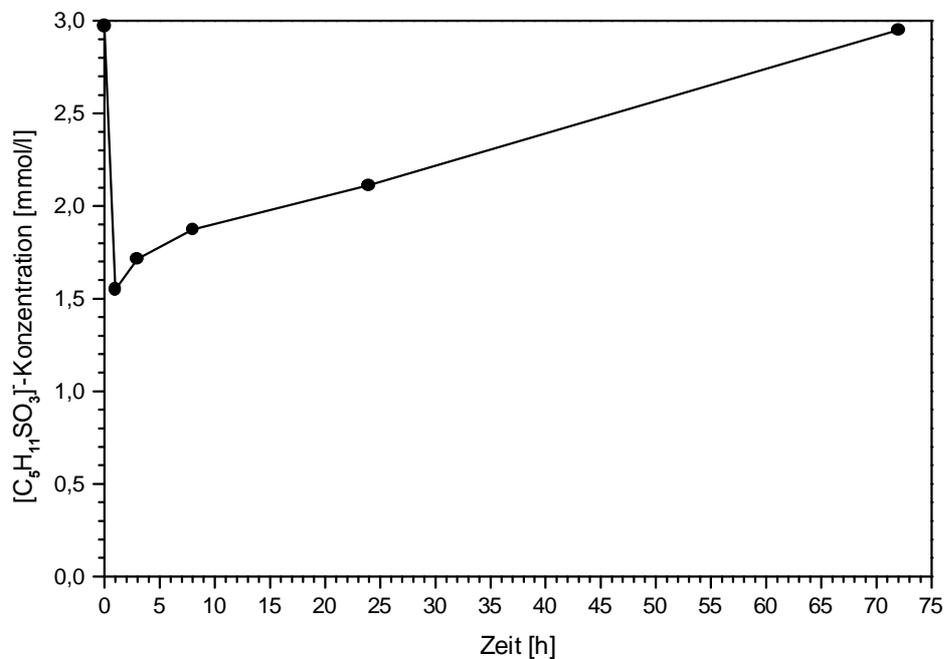


Abb. 3-86. [C₈H₁₇SO₃]⁻-Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von [C₈H₁₇SO₃]⁻-Lösungen mit 10 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; errechnet aus TOC-Gehalten.

Wird dem TCAH Pentansulfonat-Lösung zugesetzt, die so konzentriert ist, dass sich theoretisch 10 % des TCAH zu Calciumaluminatpentansulfonathydrat umsetzen, sind nach einer Stunde Reaktionszeit im Röntgendiffraktogramm des Präzipitats TCAH und Calciumaluminatpentansulfonathydrat nachzuweisen. In der überstehenden Lösung ist die Pentansulfonat-Konzentration innerhalb der ersten Stunde von 3 mmol/l auf 1,5 mmol/l gefallen. Bei längeren Reaktionszeiten steigt die Konzentration jedoch wieder an, bis sie nach 72 Stunden nahezu den Ausgangswert erreicht (Abb. 3-86). Im Beugungsdiagramm des Bodenkörpers treten nach drei Stunden Reflexe von Hydrogrosular hinzu. Nach acht Stunden Reaktionszeit ist ein Anstieg der Intensitäten der Reflexe des Hydrogrosulars im Verhältnis zu denen des TCAH und des Calciumaluminatpentansulfonathydrats festzustellen, der sich bei längerer Reaktionszeit fortsetzt. Nach 72 Stunden Reaktionszeit ist im Bodenkörper weder TCAH noch Calciumaluminatpentansulfonathydrat röntgenographisch nachzuweisen (Abb. 3-87).

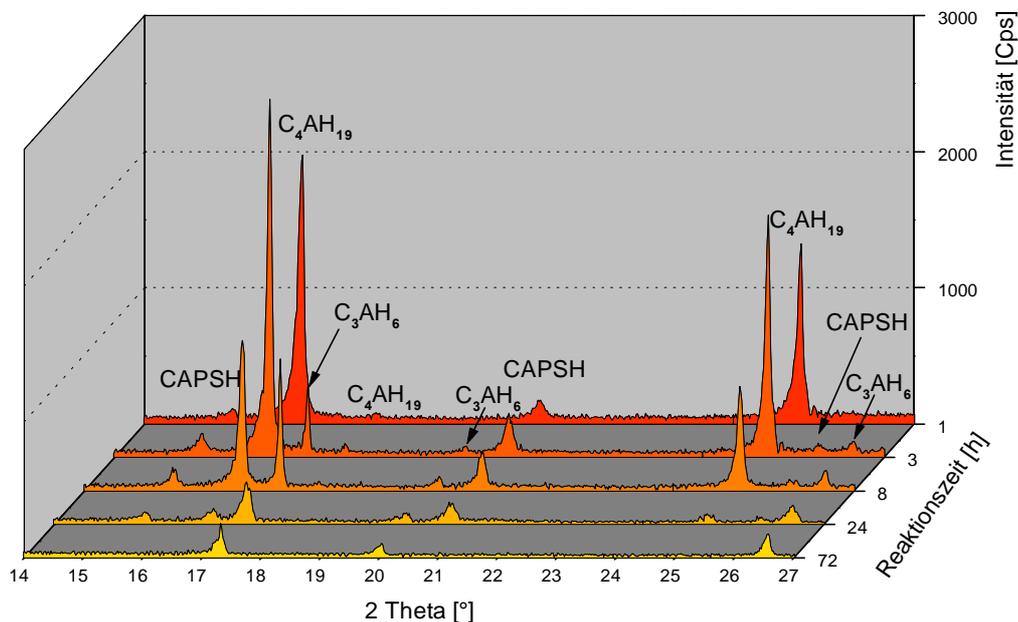


Abb. 3-87. Phasenentwicklung bei Zugabe von $[C_5H_{11}SO_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 10 % des $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$; geröntgt bei 100 % r.F.; CAPSH: Calciumaluminatpentansulfonathydrat.

Mit der Intensitätsabnahme und dem finalen Verschwinden der Reflexe des Calciumaluminatpentansulfonathydrats im Bodenkörper mit steigender Reaktionszeit geht demnach die Zunahme der Pentansulfonat-Konzentration in der überstehenden Lösung einher.

3.4.2 Hexansulfonat-Lösungen

Zur Untersuchung des Einbaus des Hexansulfonats wurden vier Versuchsreihen angesetzt. In der ersten wurde die Sulfonat-Konzentration der zugesetzten Lösung so gewählt, dass sich theoretisch das gesamte TCAH umsetzt und sich ein W/F-Wert von 200 ergab. Auch in der zweiten sollte sich das TCAH zu 100% umsetzen, wobei der W/F-Wert auf 120 erniedrigt wurde. Dazu wurde die Sulfonat-Konzentration in der Lösung erhöht, um die gleiche Sulfonatmenge anbieten zu können. In allen Röntgendiffraktogrammen der Bodenkörper beider Versuchsreihen lässt sich neben dem Si-Standard ausschließlich Calciumaluminathexansulfonathydrat nachweisen (Anhang 6.7).

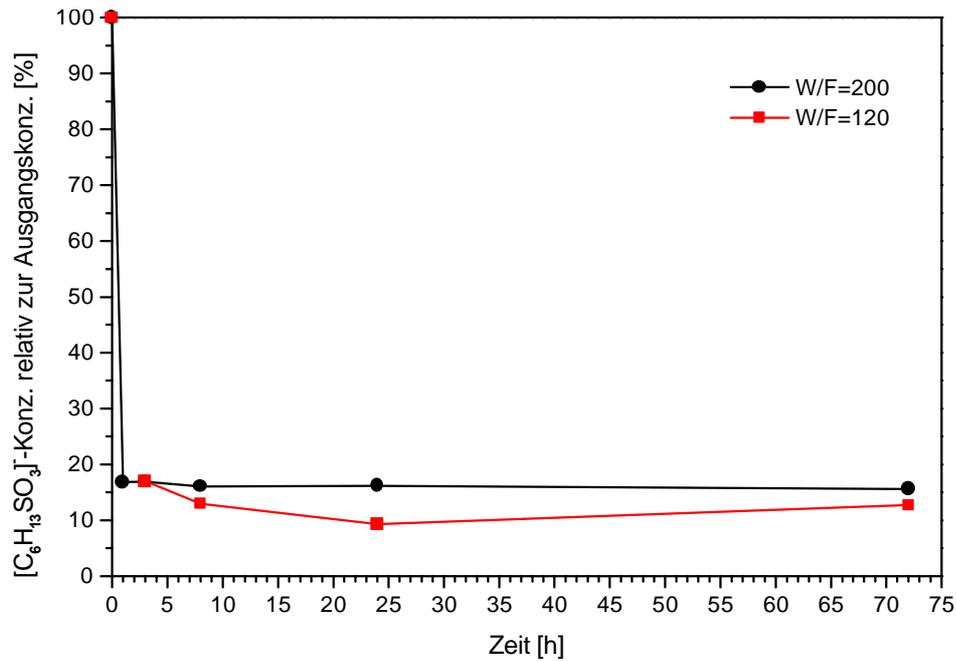


Abb. 3-88. $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-]$ -Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-]$ -Lösungen mit 100 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bei W/F-Werten von 200 und 120; errechnet aus TOC-Gehalten.

Abbildung 3-88 zeigt die Hexansulfonat-Konzentrationen der überstehenden Lösungen in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Zum besseren Vergleich sind hier nicht die absoluten Sulfonat-Konzentrationen, sondern ihre Verhältnisse zur Ausgangskonzentration angegeben.

Bei einem W/F-Wert von 200 ist die Konzentration bereits nach einer Stunde auf 17 % der Ausgangskonzentration abgesunken. Bei längeren Reaktionszeiten sinkt die Konzentration bis auf 16 % des Ausgangswertes nach 72 Stunden ab.

In den überstehenden Lösungen der Versuchsreihe mit einem W/F-Wert von 120 zeigt sich bis zu einer Reaktionszeit von 24 Stunden ein Absinken der Sulfonat-Konzentration auf 9 % der Ausgangskonzentration. Darauf erfolgt ein Anstieg auf 13 % nach 72 Stunden.

In der dritten Versuchsreihe wurde bei einem W/F-Wert von 200 so viel Sulfonat gelöst, dass sich 10 % des TCAH zu Calciumaluminathexansulfonathydrat umsetzt. Analog dazu wurde die vierte Versuchsreihe mit einem W/F-Wert von 60 und entsprechend höheren Alkylsulfonat-Konzentrationen angesetzt.

Der röntgenographischen Untersuchung zufolge setzt sich der Bodenkörper nach einstündiger Reaktionszeit beim W/F-Wert von 200 aus TCAH, Calciumaluminathexansulfonathydrat und Hydrogrosular zusammen. Nach drei Stunden lassen sich dieselben Phasen beobachten, wobei die Intensitäten der Reflexe des TCAH und des Calciumaluminathexansulfonathydrats im Verhältnis zu denen des Hydrogrosulars geringer werden. TCAH lässt sich nach acht Stunden im Präzipitat gar nicht mehr nachweisen. Die Intensitäten des Hydrogrosulars im Verhältnis zu denen des Calciumaluminathexansulfonathydrats nehmen bei längeren Reaktionszeiten weiter zu (Abb. 3-89).

Im Röntgendiffraktogramm des Bodenkörpers nach einer Reaktionszeit von drei Stunden und bei einem W/F-Wert von 120 lassen sich ebenfalls TCAH, Calciumaluminathexansulfonathydrat und Hydrogrosular nachweisen (Abb. 3-90). Nach acht Stunden ist ein Anstieg der Intensitäten der Hydrogrosular-Reflexe im Verhältnis zu denen der TCAH- und Calciumaluminathexansulfonathydrat-Reflexe festzustellen, der sich bei längeren Reaktionszeiten annähernd konstant fortsetzt.

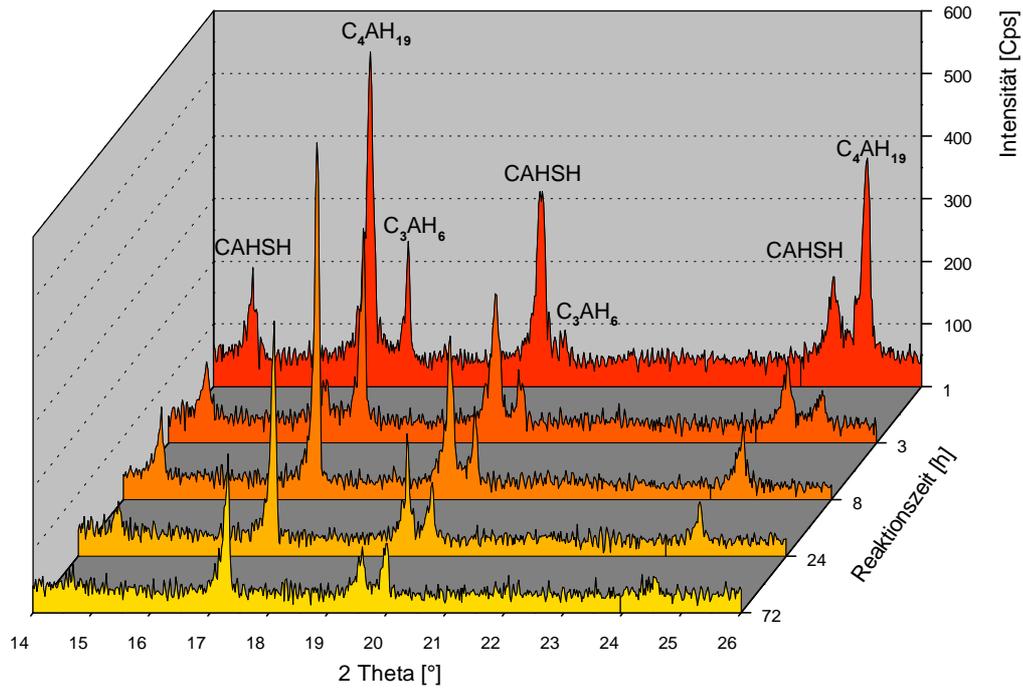


Abb. 3-89. Phasenentwicklung bei Zugabe von $[C_6H_{13}SO_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 10 % des $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$; W/F-Wert: 200; geröntgt bei 100 % r.F.; CAHSH: Calciumaluminat-hexansulfonathydrat.

Die Hexansulfonat-Konzentrationen der überstehenden Lösungen aus der Versuchsreihe mit einem W/F-Wert von 200 zeigen nach einer Stunde ein Minimum mit 28 % der Ausgangskonzentration (Abb. 3-91). Bei längeren Reaktionszeiten steigt die Konzentration nach acht Stunden zunächst relativ stark auf 41 % der Ausgangskonzentration und daran anschließend schwächer auf 48 % nach 72 Stunden an.

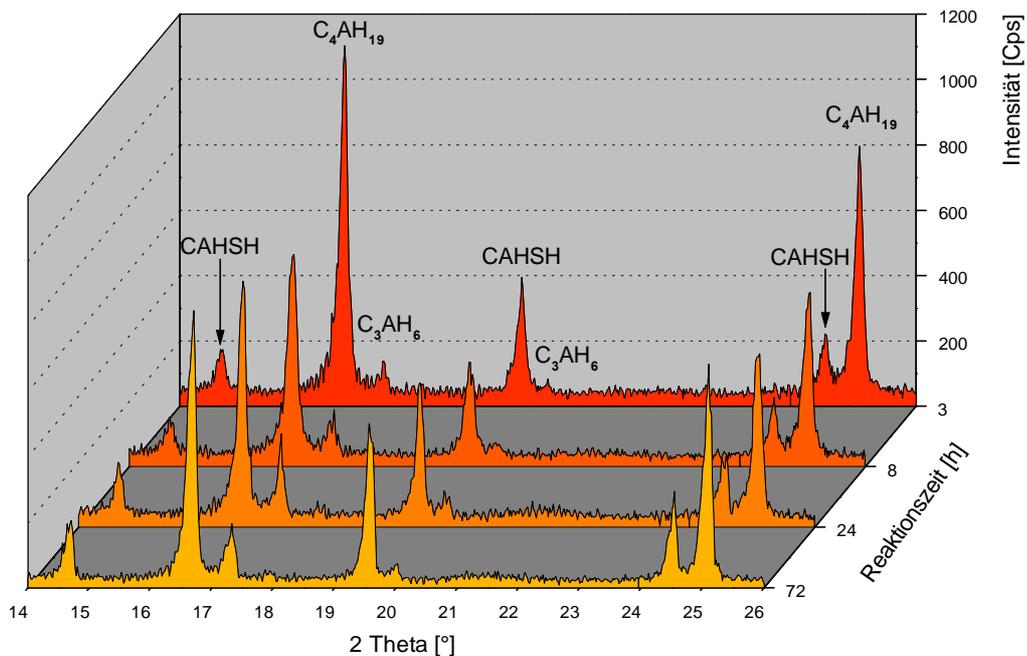


Abb. 3-90. Phasenentwicklung bei Zugabe von $[C_6H_{13}SO_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 10 % des $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$; W/F-Wert: 120; geröntgt bei 100 % r.F.; CAHSH: Calciumaluminat-hexansulfonathydrat.

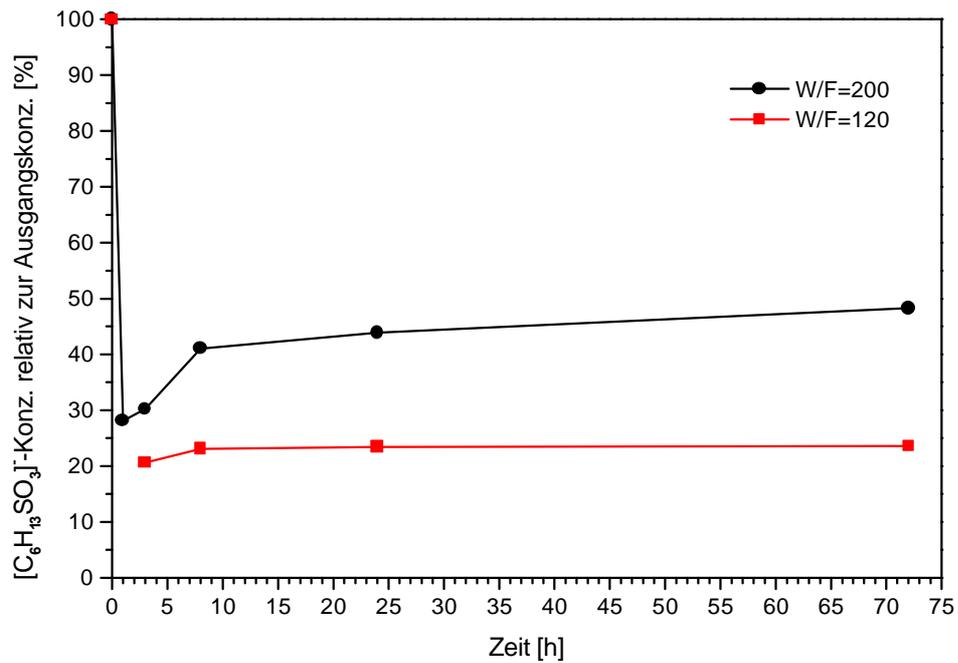


Abb. 3-91. $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-]$ -Konzentrationen im Verhältnis zur Ausgangskonzentration in den Filtraten nach Reaktion von $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-]$ -Lösungen mit 10 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bei W/F-Werten von 200 und 120; errechnet aus TOC-Gehalten.

Während die Hexansulfonat-Konzentration in der überstehenden Lösung mit der Zeit ansteigt, nimmt die Intensität der Calciumaluminat-hexansulfonathydrat-Reflexe ab.

Im Konzentrationsverlauf der Versuchsreihe bei einem W/F-Wert von 120 ist nach einem anfänglichen Absinken auf 21 % der Ausgangskonzentration nach drei Stunden Reaktionszeit ebenfalls ein mit der Zeit schwächer werdender Anstieg auf 24 % festzustellen.

In den vier Versuchsreihen zeigt sich, dass bei gleicher zum Einbau angebotenen Hexansulfonatmenge bei W/F-Werten von 120 mehr Sulfonat fixiert wird als bei W/F-Werten von 200.

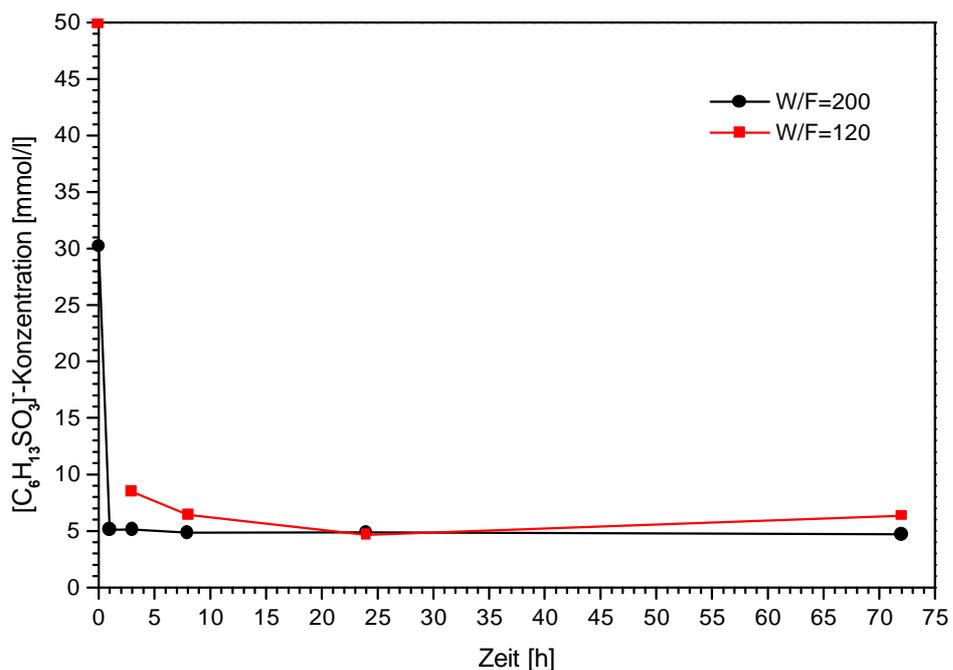


Abb. 3-92. $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-]$ -Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-]$ -Lösungen mit 100 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$; errechnet aus TOC-Gehalten.

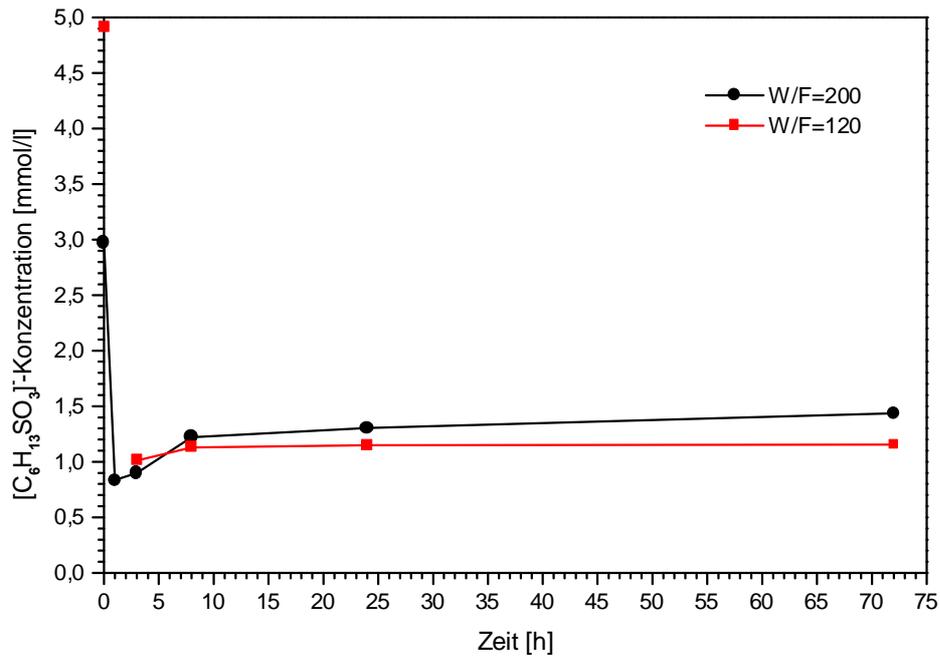


Abb. 3-93. [C₆H₁₃SO₃]⁻-Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von [C₆H₁₃SO₃]⁻-Lösungen mit 10 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; errechnet aus TOC-Gehalten.

3.4.3 Heptansulfonat-Lösungen

Heptansulfonat-Lösung wurde dem TCAH in der Konzentration zugegeben, dass sich bei einem W/F-Wert von 200 das TCAH theoretisch komplett mit der angebotenen Sulfonatmenge zu Calciumaluminatheptansulfonathydrat umsetzt. Bereits nach einer Stunde Reaktionszeit kann im Bodenkörper röntgenographisch kein TCAH mehr nachgewiesen werden, das Präzipitat besteht ausschließlich aus Calciumaluminatheptansulfonathydrat (Anhang 6.7). Bei längeren Reaktionszeiten ist keine Änderung des Phasenbestands des Bodenkörpers festzustellen.

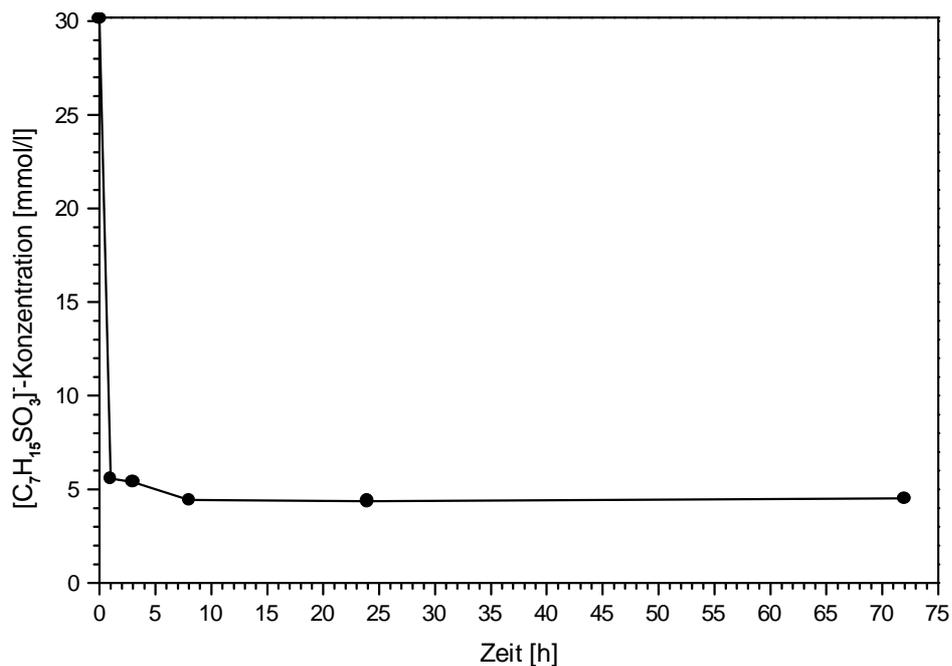


Abb. 3-94. [C₇H₁₅SO₃]⁻-Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von [C₇H₁₅SO₃]⁻-Lösungen mit 100 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; errechnet aus TOC-Gehalten.

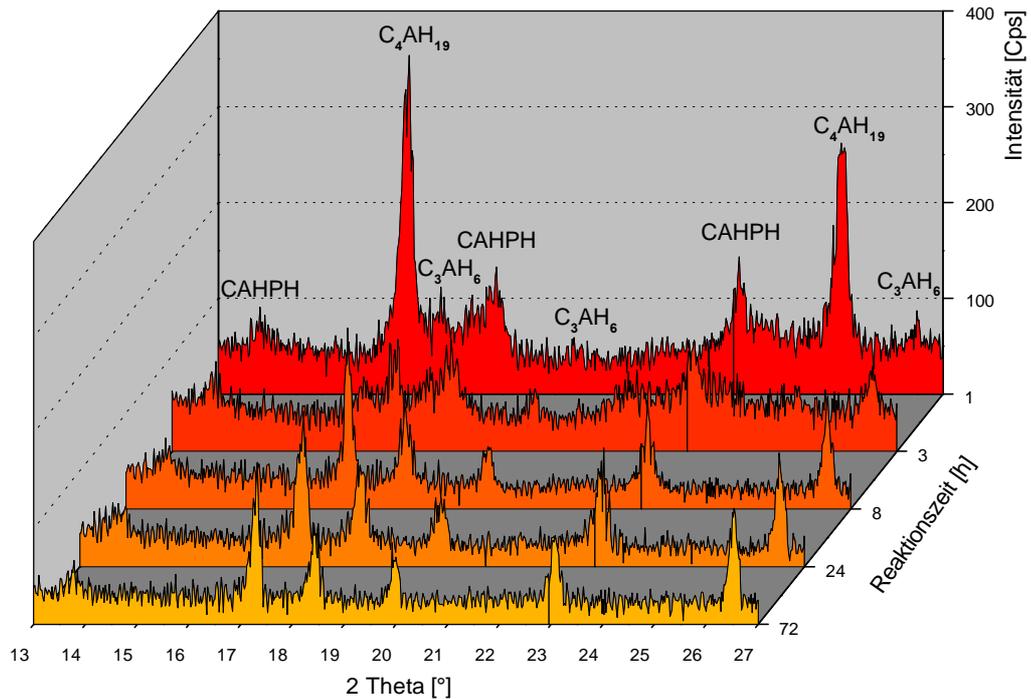


Abb. 3-95. Phasenentwicklung bei Zugabe von $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 10 % des $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; geröntgt bei 100 % r.F.; CAHPH: Calciumaluminatheptansulfonathydrat.

Die Heptansulfonat-Konzentration der überstehenden Lösung beträgt nach einer Stunde 5,6 mmol/l und fällt bei längerer Reaktionszeit weiter ab. Ab acht Stunden pendelt sich die Konzentration auf einen Wert von 4,5 mmol/l ein, was einer Verringerung auf 15 % der Ausgangskonzentration entspricht (Abb. 3-94).

Bei Zugabe von Heptansulfonat-Lösung der Konzentration, dass theoretisch 10 % des TCAH umgesetzt wird, sind nach einstündiger Reaktionszeit im Bodenkörper TCAH, Calciumaluminatheptansulfonathydrat und Hydrogrosular röntgenographisch nachweisbar.

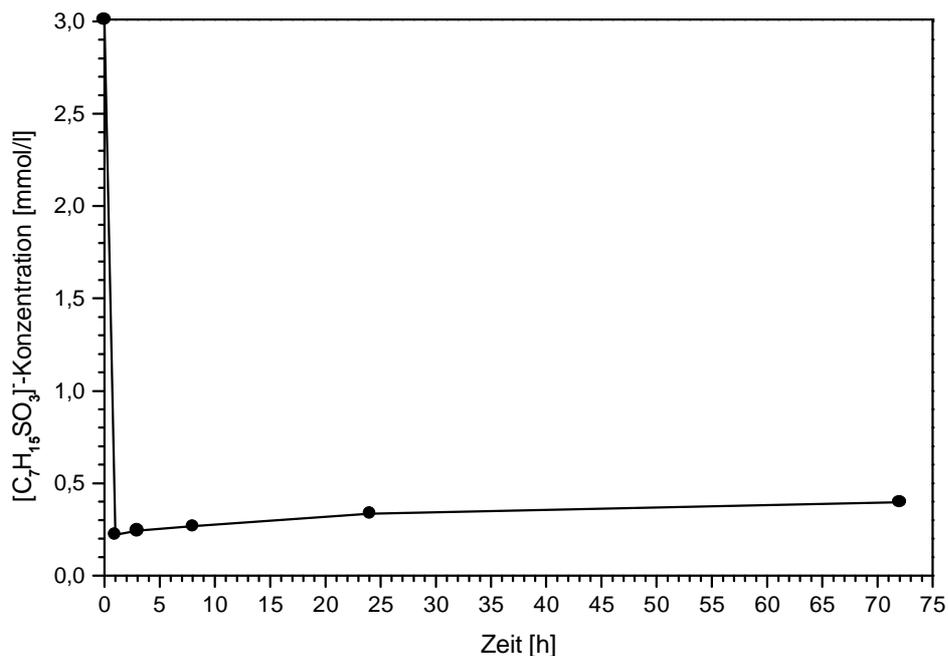


Abb. 3-96. $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3^-]$ -Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3^-]$ -Lösungen mit 10 % des $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; errechnet aus TOC-Gehalten.

Mit fortschreitender Reaktionszeit nehmen die Intensitäten der Hydrogrossular-Reflexe im Verhältnis zu denen der TCAH- und Calciumaluminatheptansulfonathydrat-Reflexe zu. Nach acht Stunden ist im Bodenkörper röntgenographisch kein TCAH mehr zu identifizieren (Abb. 3-95).

Die Heptansulfonat-Konzentration in der überstehenden Lösung erreicht bereits nach einer Stunde mit 0,2 mmol/l ein Minimum. Nach dreitägiger Reaktionszeit steigt die Konzentration auf einen Wert von 0,4 mmol/l an. Der Anstieg der Konzentrationskurve wird mit zunehmender Zeit schwächer (Abb. 3-96).

3.4.4 Octansulfonat-Lösungen

Wird dem TCAH Octansulfonat-Lösung zugesetzt, deren Konzentration so eingestellt wird, dass sich bei einem W/F-Wert von 200 das gesamte TCAH zu Calciumaluminatoctansulfonathydrat umsetzt, ist im Präzipitat bereits nach einer Stunde röntgenographisch kein TCAH mehr nachzuweisen. Stattdessen liegen im Diagramm ausschließlich Reflexe des Calciumaluminatoctansulfonathydrats vor (Anhang 6.7). In der überstehenden Lösung fällt die Octansulfonat-Konzentration innerhalb der ersten Stunde von 29,7 mmol/l auf 7,4 mmol/l (Abb. 3-97). Während sich der Phasenbestand im Bodenkörper bei längerer Reaktionszeit nicht ändert, fällt die Sulfonat-Konzentration in der Lösung weiter bis auf einen Wert von 3,6 mmol/l, der 12 % der Ausgangskonzentration entspricht. Die Abnahme der Konzentration wird mit zunehmender Reaktionszeit geringer.

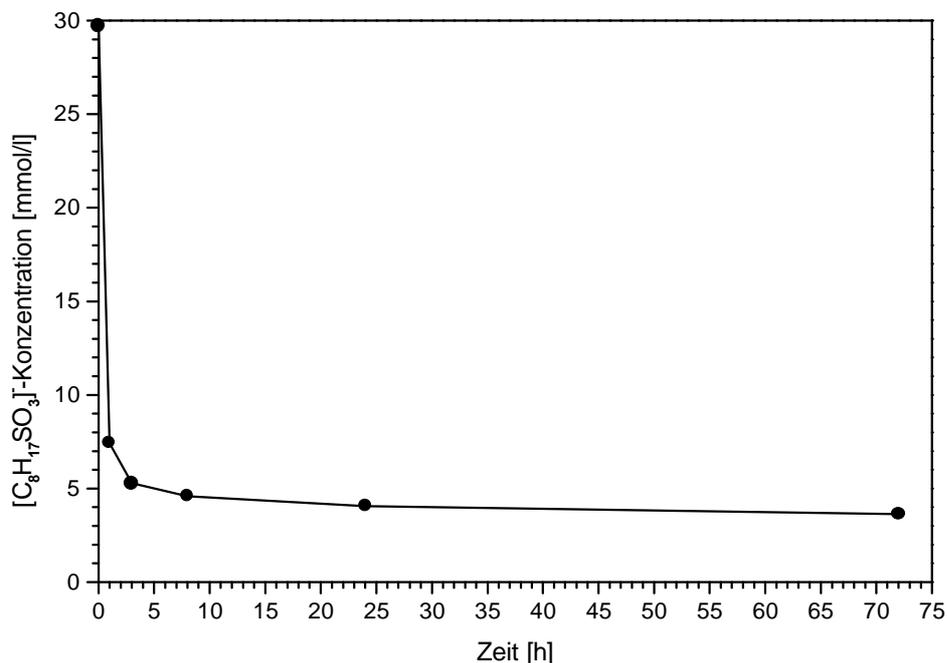


Abb. 3-97. [C₈H₁₇SO₃]⁻-Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von [C₈H₁₇SO₃]⁻-Lösungen mit 100 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; errechnet aus TOC-Gehalten.

Bei Zugabe geringer konzentrierter Octansulfonat-Lösung, mit deren Sulfonatmenge sich theoretisch 10 % des TCAH umsetzt, bilden sich im Präzipitat in einer Stunde Reaktionszeit Calciumaluminatoctansulfonathydrat und Hydrogrossular (Abb. 3-98). Die Konzentration der überstehenden Octansulfonat-Lösung fällt innerhalb dieser Stunde von 3,0 mmol/l auf 0,13 mmol/l und pendelt sich in der Folgezeit auf einen Wert um 0,14 mmol/l ein (Abb. 3-99).

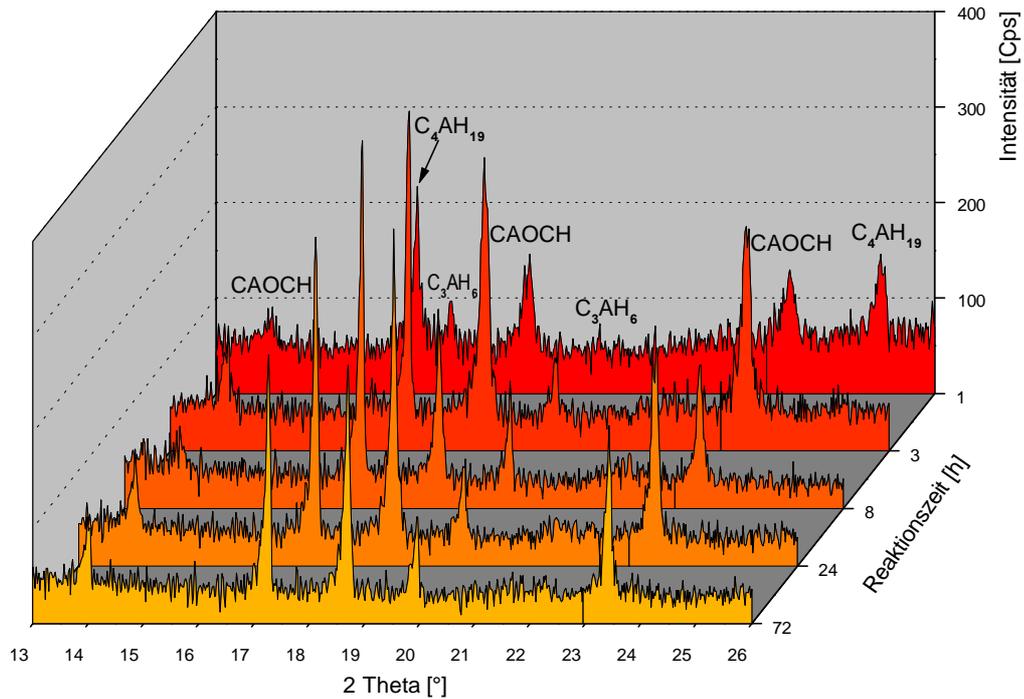


Abb. 3-98. Phasenentwicklung bei Zugabe von $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 10 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$; geröntgt bei 100 % r.F.; CAOCH: Calciumaluminatoctansulfonathydrat.

Im Röntgendiffraktogramm des Bodenkörpers ist nach drei Stunden Reaktionszeit eine Abnahme der Intensitäten der TCAH-Reflexe im Verhältnis zu denen der Hydrogrosular-Reflexe zu verzeichnen. TCAH ist nach acht Stunden röntgenographisch nicht mehr nachzuweisen, es lassen sich nur noch Calciumaluminatoctansulfonathydrat und Hydrogrosular identifizieren.

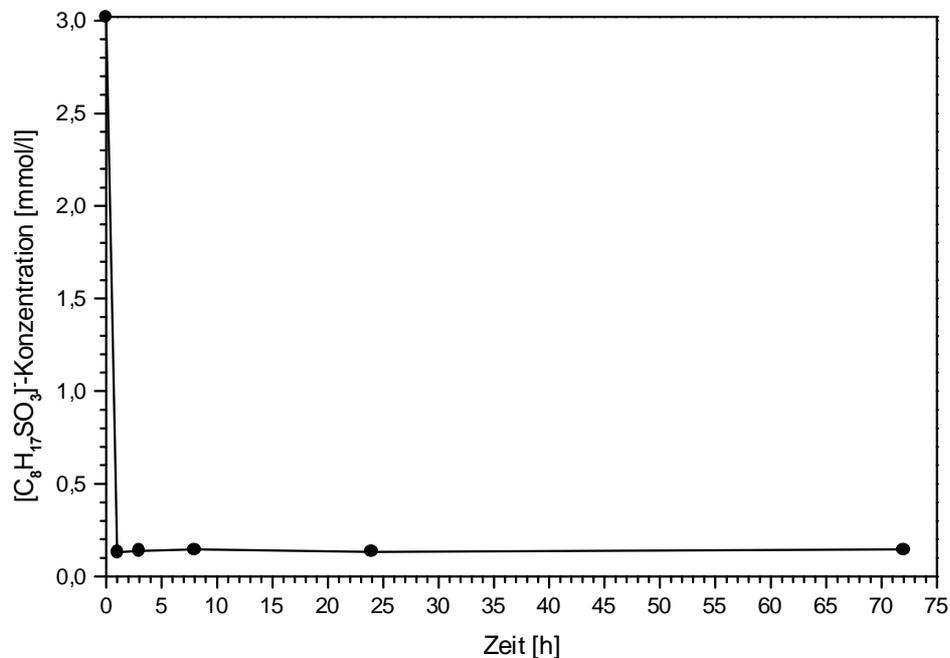


Abb. 3-99. $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3]$ -Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3]$ -Lösungen mit 10 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$; errechnet aus TOC-Gehalten.

3.4.5 Nonansulfonat-Lösungen

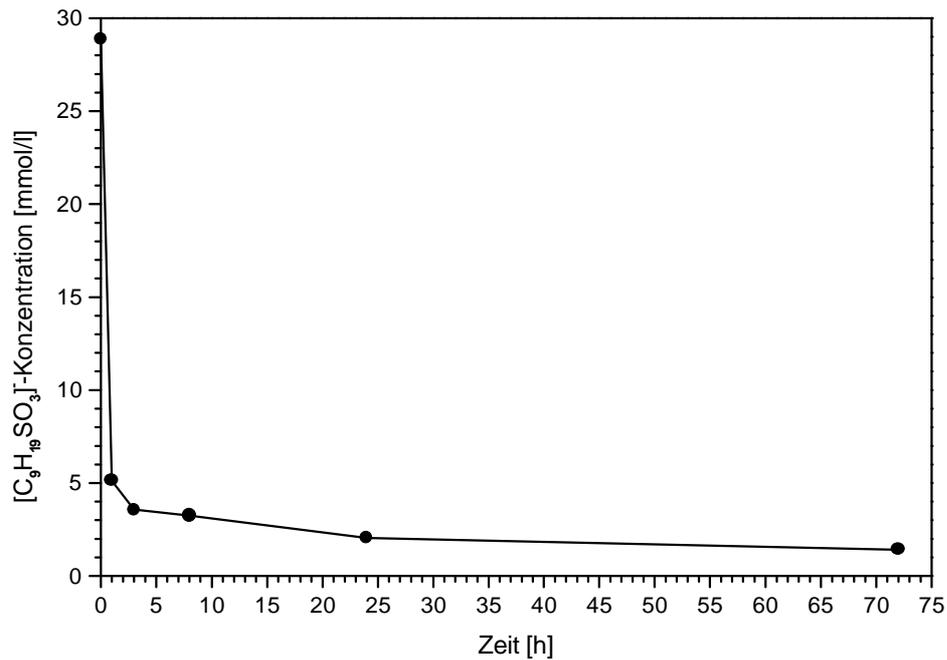


Abb. 3-100. [C₉H₁₉SO₃]⁻-Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von [C₉H₁₉SO₃]⁻-Lösungen mit 100 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; errechnet aus TOC-Gehalten.

Wird dem TCAH Nonansulfonat-Lösung zugesetzt, deren Sulfonatmenge ausreicht, um theoretisch das gesamte TCAH umzusetzen, und ein W/F-Wert von 200 eingestellt, bildet sich innerhalb der ersten Stunde im Bodenkörper Calciumaluminatnonansulfonathydrat. TCAH ist röntgenographisch nicht mehr nachzuweisen (Anhang 6.7). Die Nonansulfonat-Konzentration in der Lösung fällt währenddessen von 30 mmol/l auf 5,1 mmol/l. In der Folgezeit sinkt sie weiter bis auf 1,4 mmol/l nach 72 Stunden, was einem Anteil von 5 % der Ausgangskonzentration entspricht (Abb. 3-100).

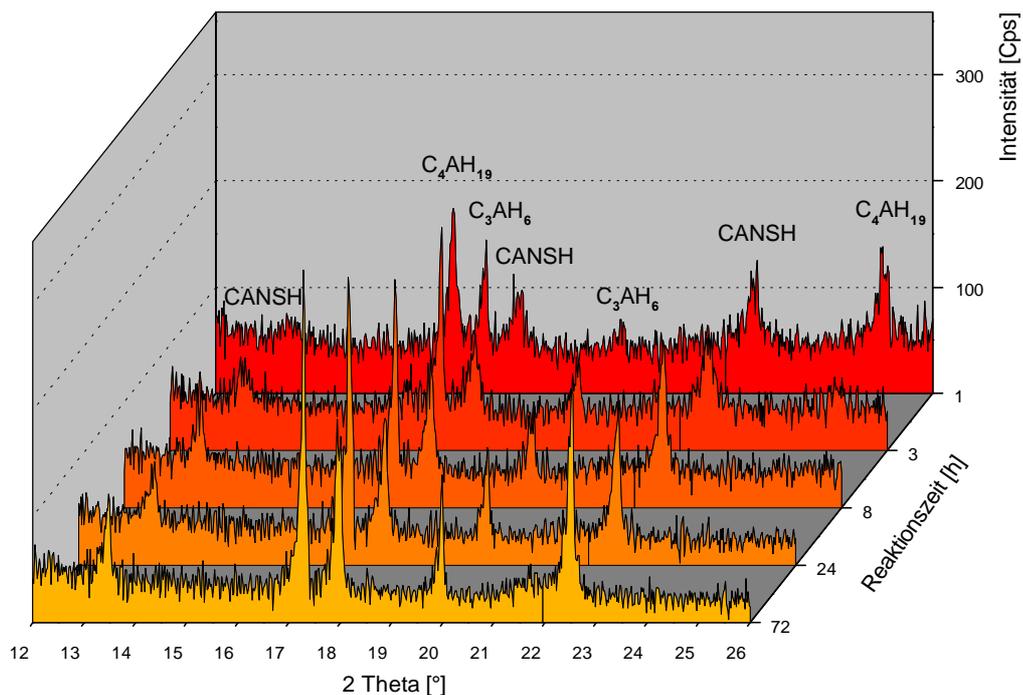


Abb. 3-101. Phasenentwicklung bei Zugabe von [C₉H₁₉SO₃]⁻-Lösung zur Reaktion mit 10 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; geröntgt bei 100 % r.F.; CANSH: Calciumaluminatnonansulfonathydrat.

Bei Reaktionszeiten von über einer Stunde verändert sich der röntgenographisch nachweisbare Phasenbestand im Präzipitat nicht.

Der Zusatz von Nonansulfonat-Lösung der Konzentration, dass sich theoretisch 10 % des TCAH umsetzen, führt zur Bildung von Calciumaluminatnonansulfonathydrat und Hydrogrossular. TCAH lässt sich nach einer Reaktionszeit von drei Stunden noch röntgenographisch nachweisen, ist nach acht Stunden jedoch nicht mehr auszumachen (Abb. 3-101).

Die Sulfonat-Konzentration der überstehenden Lösung sinkt in der ersten Stunde bereits auf 3 % der Ausgangskonzentration und bei längeren Reaktionszeiten weiter auf 2 % (Abb. 3-102).

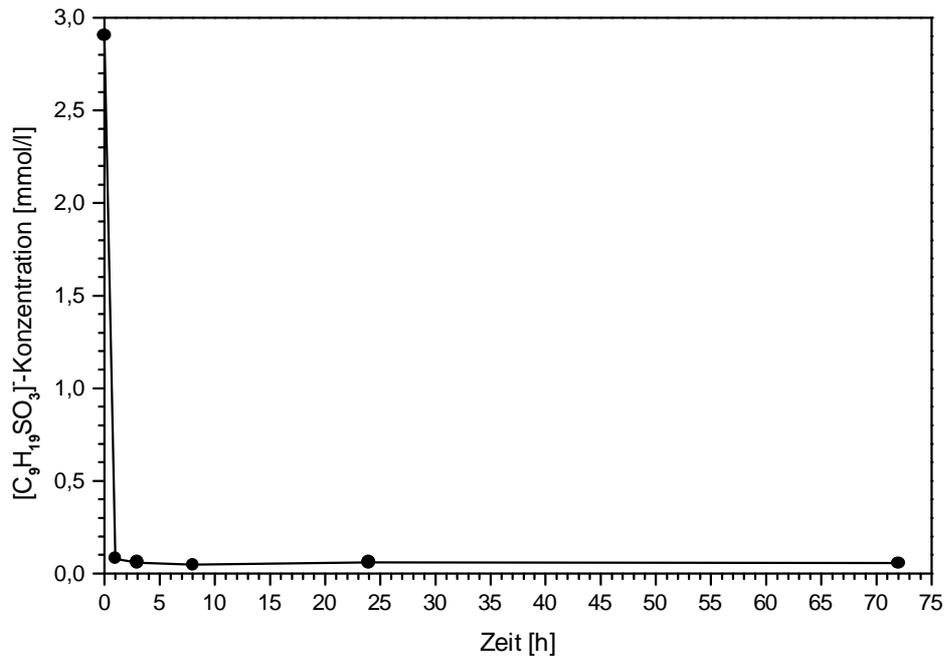


Abb. 3-102. [C₉H₁₉SO₃]⁻-Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von [C₉H₁₉SO₃]⁻-Lösungen mit 10 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; errechnet aus TOC-Gehalten.

3.4.6 Decansulfonat-Lösungen

Bei Reaktion von Decansulfonat-Lösung, deren Sulfonatmenge sich bei einem W/F-Wert von 200 theoretisch mit dem gesamten TCAH umsetzt, zeigen sich nach einer Stunde im Röntgendiffraktogramm des Präzipitats neben den Reflexen des TCAH auch die des Calciumaluminatdecansulfonathydrats (Abb. 3-103). Die Konzentration der Lösung nimmt innerhalb dieser Stunde auf 12 mmol/l ab (Abb. 3-104). Während sie bei längerer Reaktionszeit weiter sinkt, nehmen im Röntgenbeugungsdiagramm des Bodenkörpers die Intensitäten der TCAH-Reflexe im Verhältnis zu denen der Calciumaluminatdecansulfonathydrat-Reflexe ab, bis sich nach 24 Stunden kein TCAH mehr nachweisen lässt. Nach 72 Stunden ist die Sulfonat-Konzentration auf einen Anteil von 6 % der Ausgangskonzentration gesunken. Das Abfallen der Konzentrationskurve wird mit zunehmender Reaktionszeit schwächer.

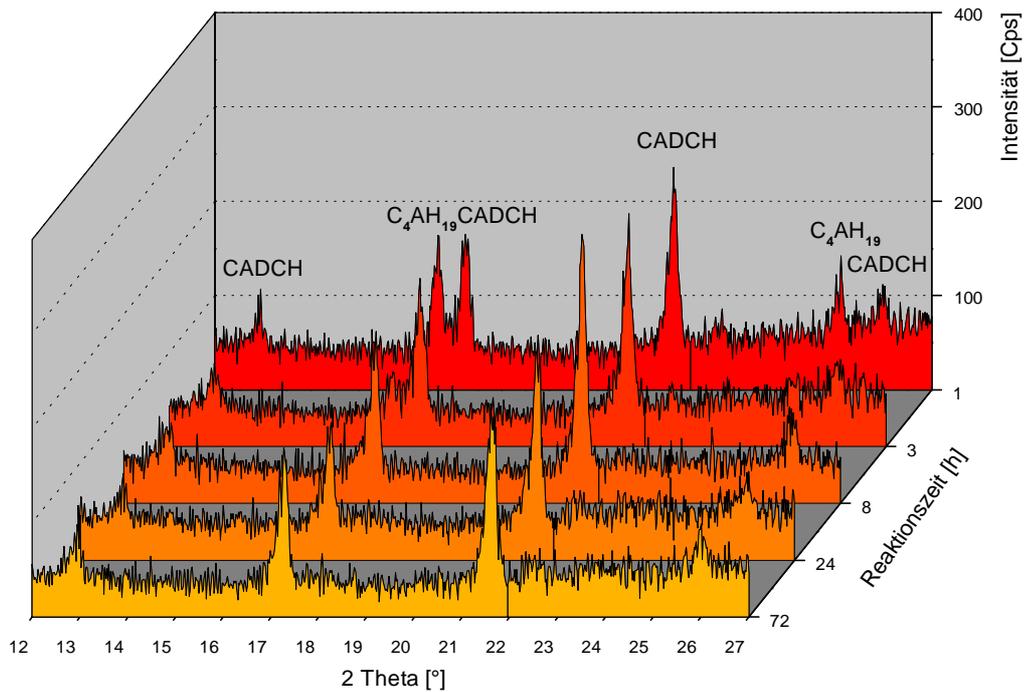


Abb. 3-103. Phasenentwicklung bei Zugabe von $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^-]$ -Lösung zur Reaktion mit 100 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$; geröntgt bei 100 % r.F.; CADCH: Calciumaluminatdecansulfonathydrat.

Wird dem TCAH Decansulfonat-Lösung zugesetzt, die so konzentriert ist, dass TCAH sich theoretisch zu 10 % zu Calciumaluminatdecansulfonathydrat umsetzt, sind nach einer Stunde Reaktionszeit im Röntgendiffraktogramm des Präzipitats TCAH, Calciumaluminatpentansulfonathydrat und Hydrogrosular nachzuweisen (Abb. 3-105). Wegen der schwachen Intensitäten der Reflexe sind die Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme zur Verdeutlichung nach Abzug der Untergründe und geglättet dargestellt.

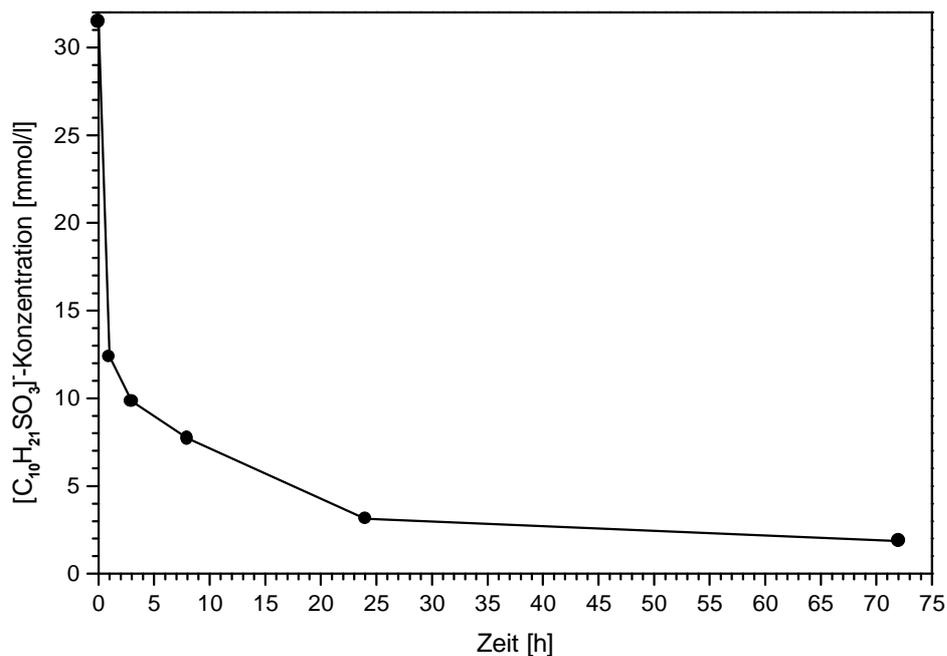


Abb. 3-104. $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^-]$ -Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^-]$ -Lösungen mit 100 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$; errechnet aus TOC-Gehalten.

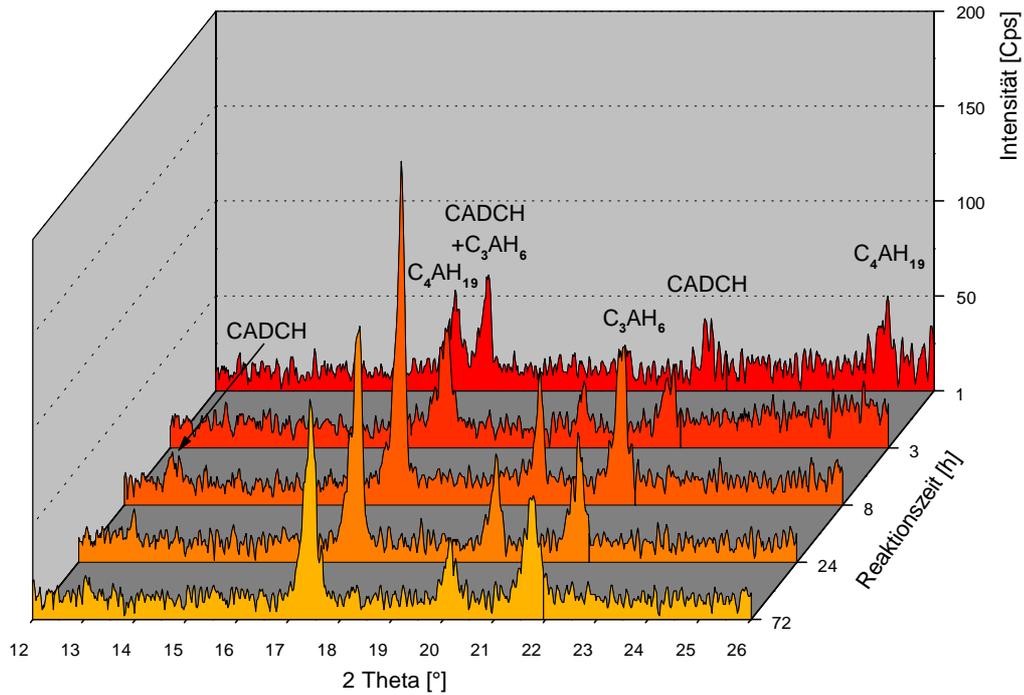


Abb. 3-105. Phasenentwicklung bei Zugabe von $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3]^-$ -Lösung zur Reaktion mit 10 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$; geröntgt bei 100 % r.F.; Ausschnitte aus Röntgendiffraktogrammen untergrundkorrigiert und geglättet; CADCH: Calciumaluminatdecansulfonathydrat.

In der überstehenden Lösung ist die Decansulfonat-Konzentration innerhalb der ersten Stunde von 3 mmol/l auf 0,1 mmol/l gefallen. Bei Reaktionszeiten von über drei Stunden lässt sich im Bodenkörper röntgenographisch kein TCAH mehr nachweisen. Die Konzentration der Lösung fällt nach 72 Stunden auf einen Anteil von 2 % der Ausgangskonzentration.

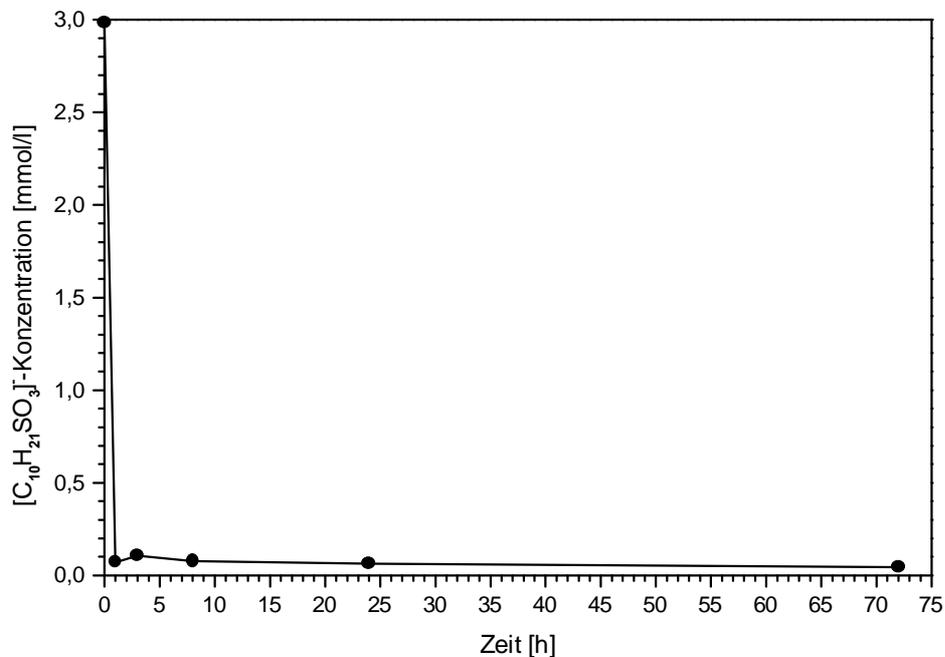


Abb. 3-106. $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3]^-$ -Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3]^-$ -Lösungen mit 10 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$; errechnet aus TOC-Gehalten.

3.4.7 Undecansulfonat-Lösungen

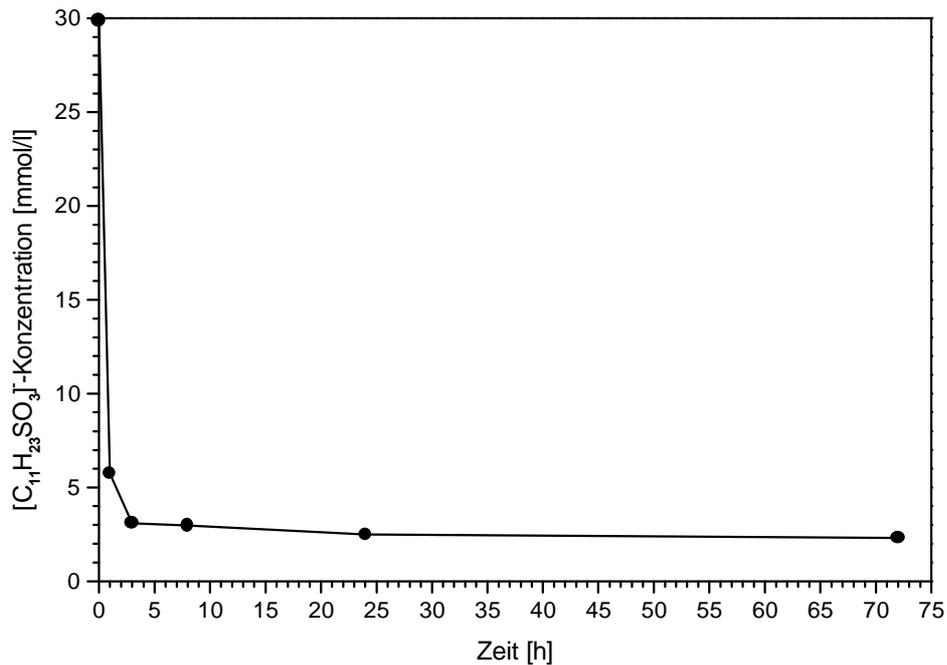


Abb. 3-107. [C₁₁H₂₃SO₃]⁻-Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von [C₁₁H₂₃SO₃]⁻-Lösungen mit 100 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; errechnet aus TOC-Gehalten.

Nach Zusatz von Undecansulfonat-Lösung, mit deren Sulfonatmenge theoretisch das gesamte TCAH reagiert, zeigt sich im Röntgenbeugungsdiagramm des Bodenkörpers bei einstündiger Reaktionszeit ausschließlich Calciumaluminatundecansulfonathydrat (Anhang 6.7).

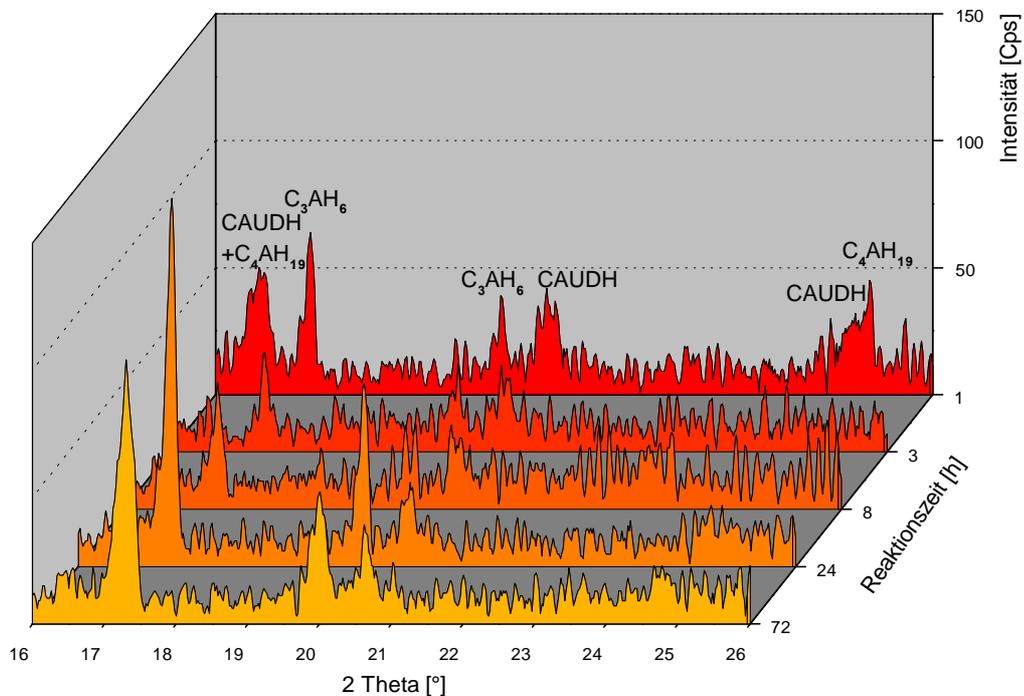


Abb. 3-108. Phasenentwicklung bei Zugabe von [C₁₁H₂₃SO₃]⁻-Lösung zur Reaktion mit 10 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; geröntgt bei 100 % r.F.; Ausschnitte aus Röntgendiffraktogrammen untergrundkorrigiert und geglättet; CAUDH: Calciumaluminatundecansulfonathydrat.

Gleichzeitig sinkt die Sulfonat-Konzentration der Lösung von 30 mmol/l auf 5,7 mmol/l (Abb. 3-107). Bei Verlängerung der Reaktionszeit fällt sie weiter bis auf 2,3 mmol/l nach 72 Stunden. Das entspricht 8 % der Ausgangskonzentration. Im Phasenbestand des Bodenkörpers ist auch nach 72 Stunden röntgenographisch keine Veränderung festzustellen.

Bei Zugabe geringer konzentrierter Undecansulfonat-Lösung (3 mmol/l) zu TCAH bilden sich innerhalb einer Stunde zusätzlich zum TCAH Calciumaluminatundecansulfonathydrat und Hydrogrossular im Bodenkörper, während die Sulfonat-Konzentration der Lösung auf 0,1 mmol/l abnimmt (Abb. 3-108 und 3-09). Nach dreistündiger Reaktionszeit lassen sich lediglich noch Calciumaluminatundecansulfonathydrat und Hydrogrossular sicher im Präzipitat nachweisen. Wegen der geringen Intensitäten sind in Abbildung 3-108 zur Verdeutlichung die Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen nach Abzug der Untergründe und geglättet dargestellt. Die Undecansulfonat-Konzentration der Lösung sinkt bei längeren Reaktionszeiten bis auf einen Anteil von 1 % der Ausgangskonzentration nach 72 Stunden ab.

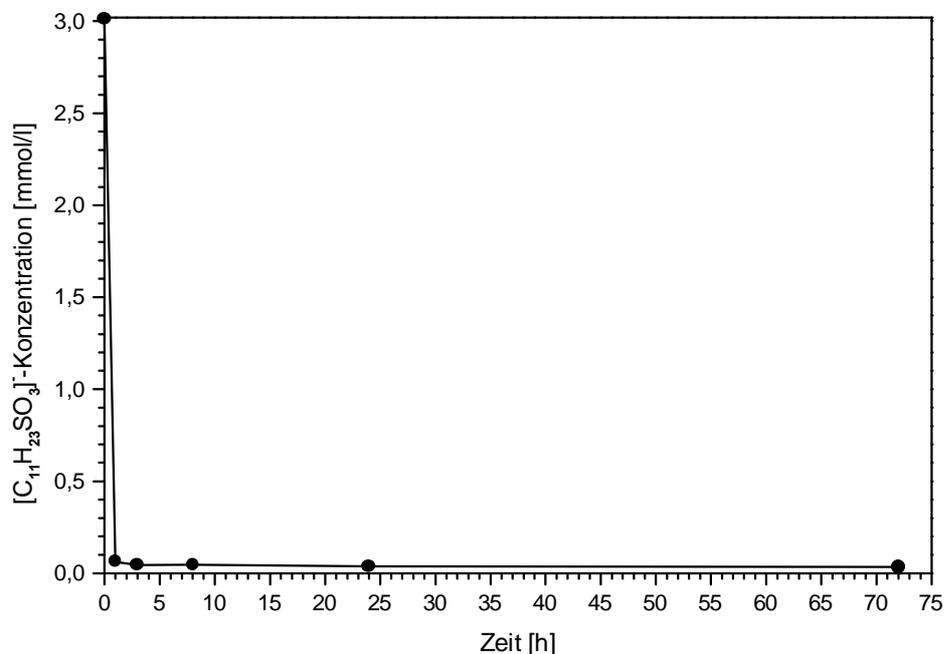


Abb. 3-109. [C₁₁H₂₃SO₃]⁻-Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von [C₁₁H₂₃SO₃]⁻-Lösungen mit 10 % des C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O; errechnet aus TOC-Gehalten.

3.4.8 Dodecansulfonat-Lösungen

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Natrium-Dodecansulfonats wurden hieran nur Untersuchungen mit Lösungen durchgeführt, bei denen sich theoretisch 10 % des TCAH umsetzt. Nach einstündiger Reaktion der Sulfonat-Lösung mit TCAH lassen sich im Bodenkörper röntgenographisch neben TCAH auch Calciumaluminatdodecansulfonathydrat und Hydrogrossular nachweisen. In Abbildung 3-110 sind wegen der geringen Reflexintensitäten die Röntgenbeugungsdiagramme nach Abzug der Untergründe und geglättet dargestellt. Innerhalb der ersten Stunde fällt die Dodecansulfonat-Konzentration in der Lösung von 2,9 mmol/l auf 0,05 mmol/l (Abb. 3-111). Während im Präzipitat nach drei Stunden nur noch Calciumaluminatdodecansulfonathydrat und Hydrogrossular sicher erkennbar sind, sinkt die Konzentration der Lösung weiter. Nach 72 Stunden ist sie auf einen Wert von 0,04 mmol/l abgefallen, was einem Anteil von 1 % der

Ausgangskonzentration entspricht. Ab einer Reaktionszeit von acht Stunden sind keine Änderungen im Phasenbestand des Bodenkörpers festzustellen.

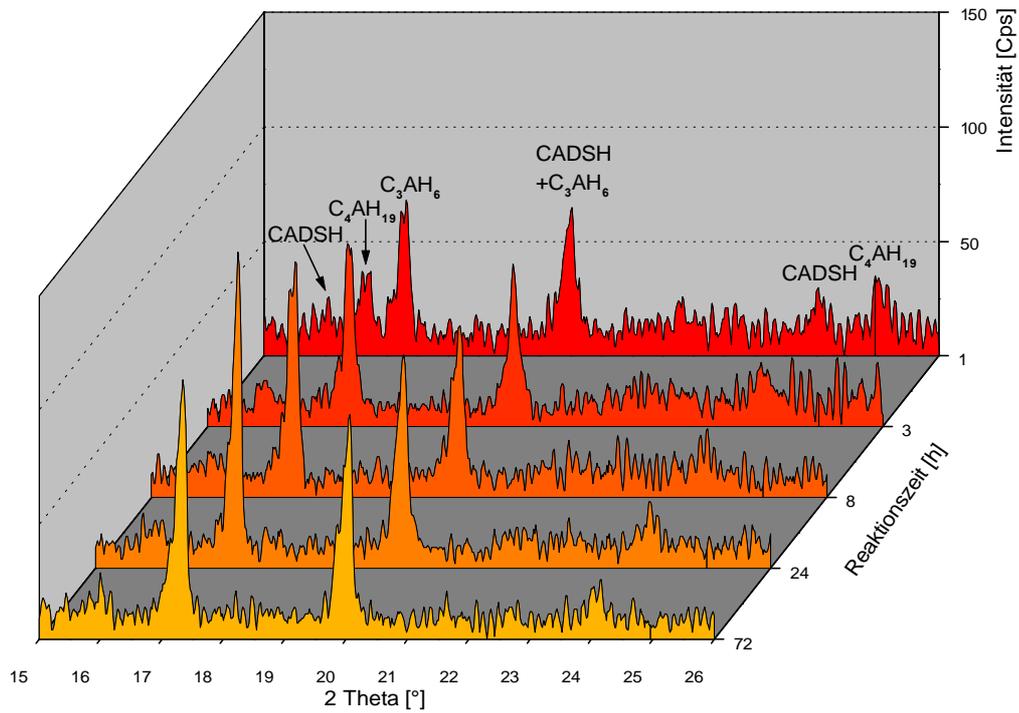


Abb. 3-110. Phasenentwicklung bei Zugabe von $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3]^-$ -Lösung zur Reaktion mit 10 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$; geröntgt bei 100 % r.F.; Ausschnitte aus Röntgendiffraktogrammen untergrundkorrigiert und geglättet; CADSH: Calciumaluminatdodecansulfonathydrat.

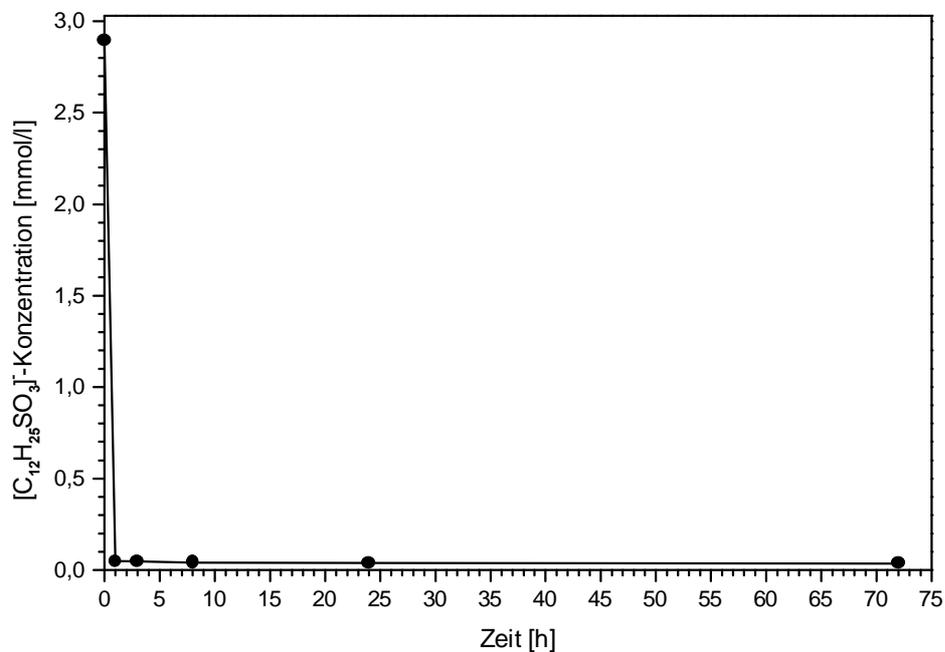


Abb. 3-111. $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3]^-$ -Konzentrationen in den Filtraten nach Reaktion von $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3]^-$ -Lösungen mit 10 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$; errechnet aus TOC-Gehalten.

3.5 TCAH in Suspensionen

Die folgenden Untersuchungen sollen Aufschluss über den Einfluss des W/F-Werts auf TCAH bei Verwendung verschiedener Ausgangsstoffe geben.

Hierzu wurde aus C_3A bzw. CA, CaO und H_2O bei einem W/F-Wert von 20 innerhalb von 24 h TCAH hergestellt. Dem wurden unterschiedliche Mengen H_2O zugefügt, so dass sich W/F-Werte von 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 und 400 ergaben. Es wurden für jeden sich ergebenden W/F-Wert parallel drei Ansätze hergestellt. Nach 24 h, 72 h und 144 h wurde jeweils eine der drei parallel angesetzten Proben abfiltriert. Der Bodenkörper wurde röntgenographisch als Paste bei 100 % r.F. und das Filtrat auf Ca und Al analysiert.

Die Karbonatisierung der Produkte konnte durch Mehrfachmessungen auf Undichtigkeiten der Klimakammer zurückgeführt werden und ließ sich nicht vollständig vermeiden.

3.5.1. C_3A als Ausgangsmaterial

Im Folgenden soll zunächst das Reaktionsprodukt aus den Ausgangssubstanzen C_3A , CaO und H_2O bei einem W/F-Wert von 20 charakterisiert werden.

Nach einstündiger Reaktionszeit lassen sich im Bodensatz röntgenographisch keine dieser Ausgangssubstanzen mehr nachweisen (Abb. 3-112). Als Reaktionsprodukt liegt ausschließlich TCAH vor. Mit zunehmender Reaktionszeit ist eine Intensivierung vor allem der (001)-Reflexe zu beobachten, was auf eine Zunahme des Textureffektes infolge bevorzugter Orientierung der Kristallite im Röntgenpräparat und damit auf eine Ausprägung der Schichtstruktur infolge des Kristallwachstums schließen lässt. Auch nach 24 h Reaktionszeit lässt sich keine weitere Phase feststellen, abgesehen von der durch Kontamination durch Luft- CO_2 während der Messung gebildeten Karbonat-Phase. Dieses nach 24-stündiger Reaktion vorliegende TCAH diente als Ausgangsmaterial für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen.

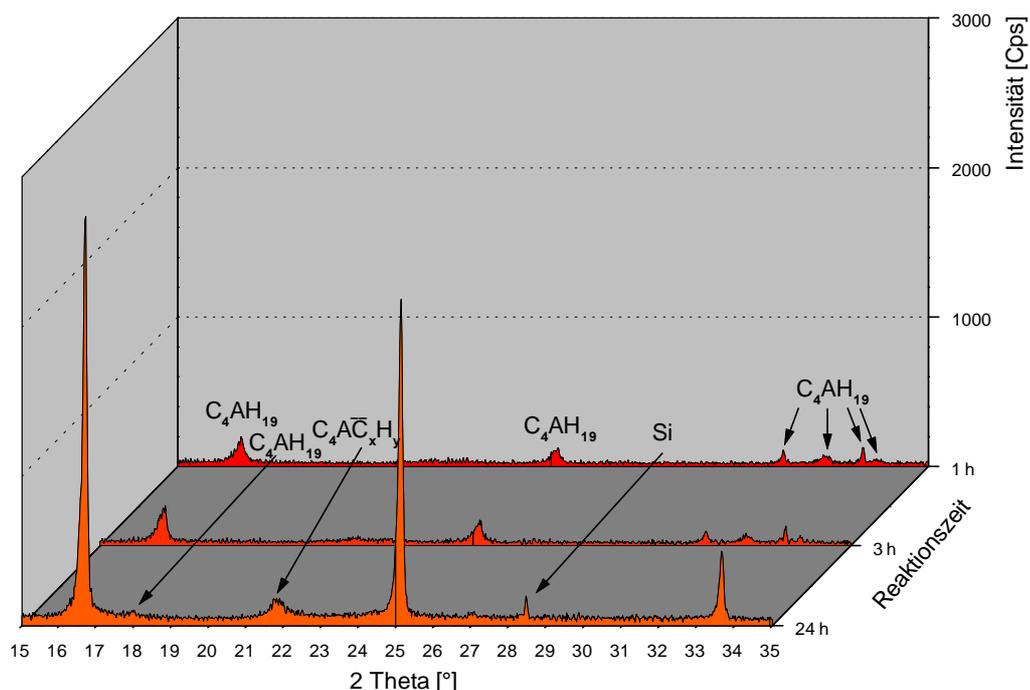


Abb. 3-112. Phasenentwicklung bei Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O bei einem W/F-Wert von 20; bei 20°C; geröntgt bei 100 % r.F.; Si als interner Standard.

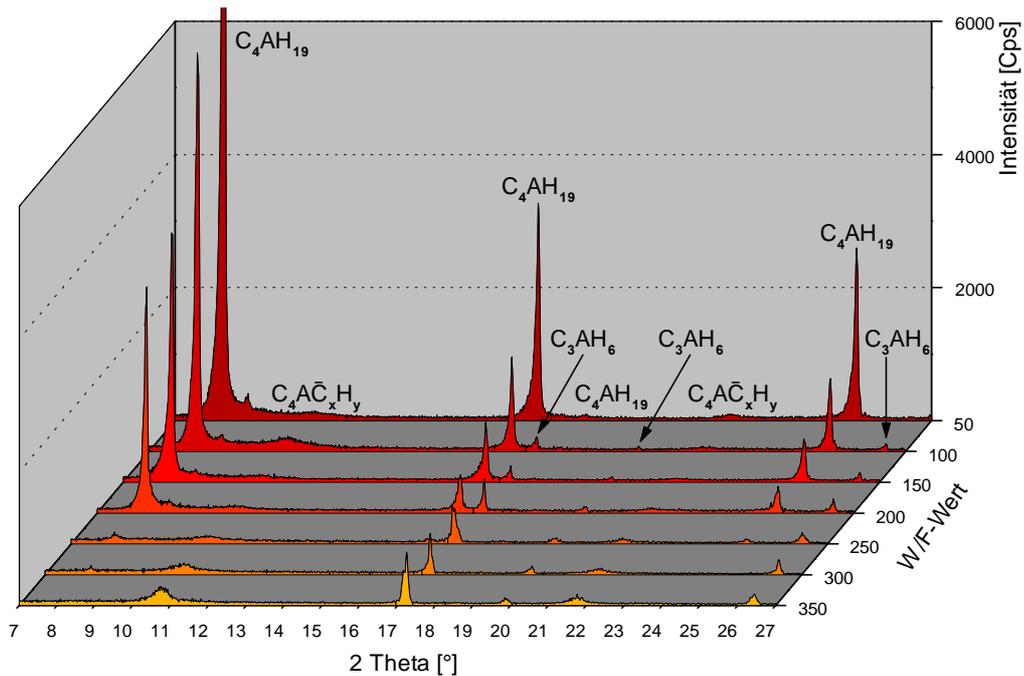


Abb. 3-113. Phasenbestand nach 24 h Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O im angegebenen Verhältnis; bei $20^\circ C$; geröntgt bei 100 % r.F..

Nach Einstellung der definierten W/F-Werte durch Zugabe von weiterem H_2O lässt sich nach einer Reaktionszeit von weiteren 24 h im Bodenkörper des Reaktionsprodukts mit einem W/F-Wert von 50 neben TCAH in Spuren auch Hydrogrossular identifizieren (Abb. 3-113). Mit steigenden W/F-Werten nehmen in den Röntgendiffraktogrammen der Präzipitate die Intensitäten der Hydrogrossular-Peaks relativ zu denen der TCAH-Peaks zu, bis sich bei einem W/F-Wert von 350 kein TCAH mehr feststellen lässt. Die im Filter zurückgebliebene Substanzmenge aus dem Ansatz mit einem W/F-Wert von 400 war zu gering, um eine röntgenographische Analyse durchzuführen.

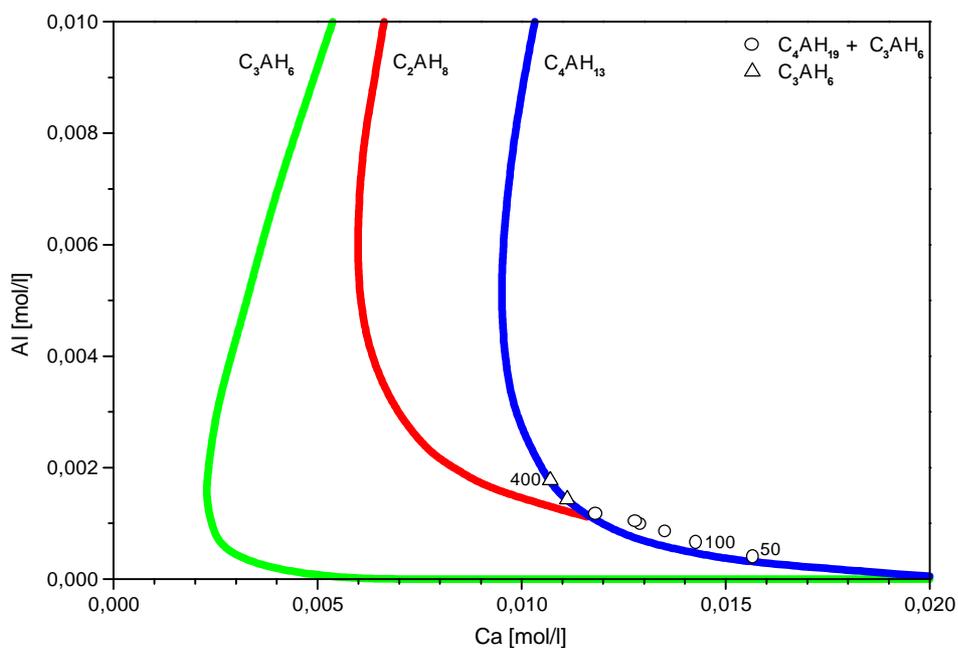


Abb. 3-114. Ca- und Al-Konzentrationen in Filtraten nach 24 h Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O ; Löslichkeitsgleichgewichtskurven für C_4AH_{13} , C_2AH_8 und C_3AH_6 ; Zahlen: W/F-Wert; Symbole: Phasenbestand des Rückstands.

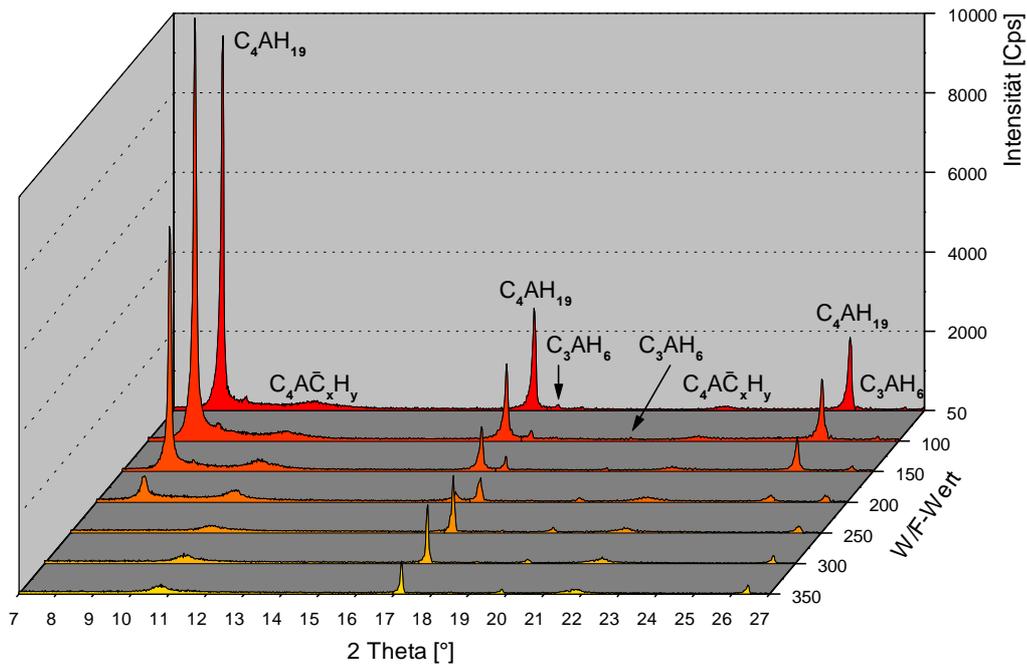


Abb. 3-115. Phasenbestand nach 72 h Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O im angegebenen Verhältnis; bei $20^\circ C$; geröntgt bei 100 % r.F..

In Abbildung 3-114 sind die Ergebnisse der Ca- und Al-Bestimmungen an den Filtraten dargestellt (Anhang 6.8). Mit zunehmendem W/F-Wert zeigt sich eine Abnahme der Ca-Konzentration bei gleichzeitiger Zunahme der Al-Konzentration. Lösungen, in denen Bodenkörpern sich TCAH nachweisen lässt, besitzen Konzentrationen, die dem Löslichkeitsgleichgewicht von TCAH oder der Übersättigung (rechts der C_4AH_{13} -Kurve) entsprechen. Gleichzeitig liegen die Konzentrationen im Bereich der Übersättigung an Hydrogrossular (rechts der C_3AH_6 -Kurve). Die Konzentrationen der Filtrate, deren zugehörige Präzipitate kein TCAH enthalten, entsprechen der C_2AH_8 - und Hydrogrossular-Übersättigung.

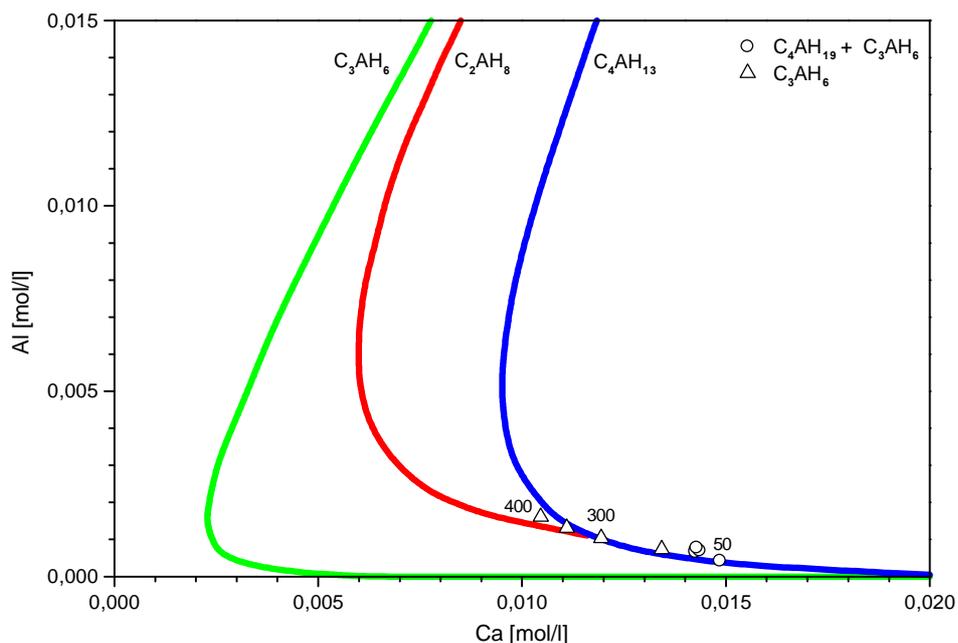


Abb. 3-116. Ca- und Al-Konzentrationen in Filtraten nach 72 h Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O ; Löslichkeitsgleichgewichtskurven für C_4AH_{13} , C_2AH_8 und C_3AH_6 ; Zahlen: W/F-Wert; Symbole: Phasenbestand des Rückstands.

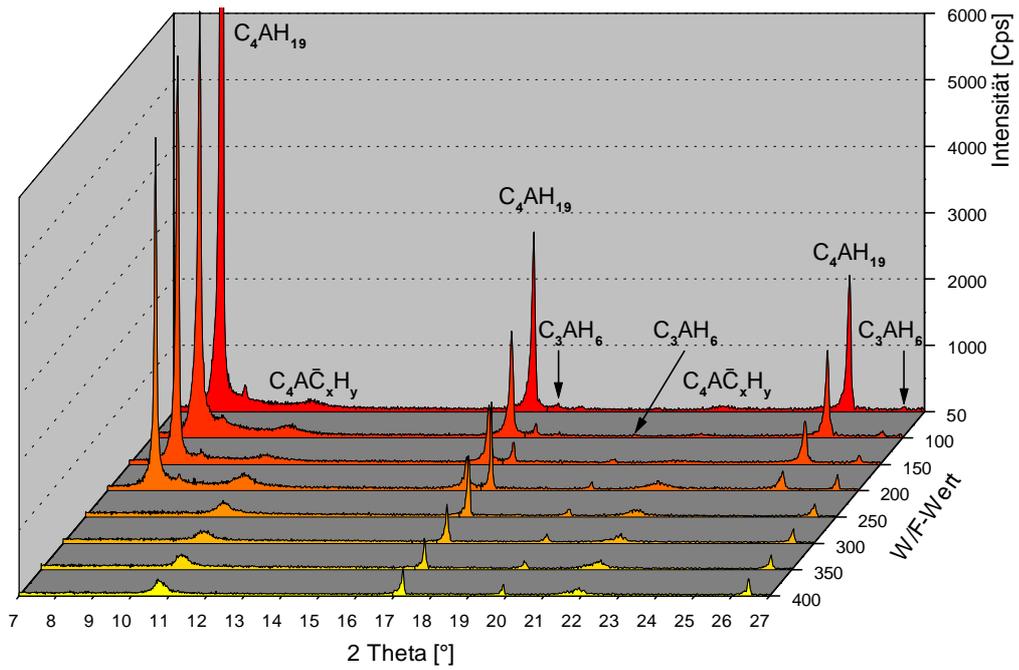


Abb. 3-117. Phasenbestand nach 144 h Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O im angegebenen Verhältnis; bei $20^\circ C$; geröntgt bei 100 % r.F..

Nach dreitägiger Reaktion von ist in den Röntgendiffraktogrammen der Bodenkörper mit steigenden W/F-Werten bis 200 ein Anstieg der Intensitäten der Hydrogrossular-Reflexe im Verhältnis zu denen des TCAH festzustellen. Bei höheren W/F-Werten lässt sich in den Präzipitaten nur noch Hydrogrossular nachweisen (Abb. 3-115).

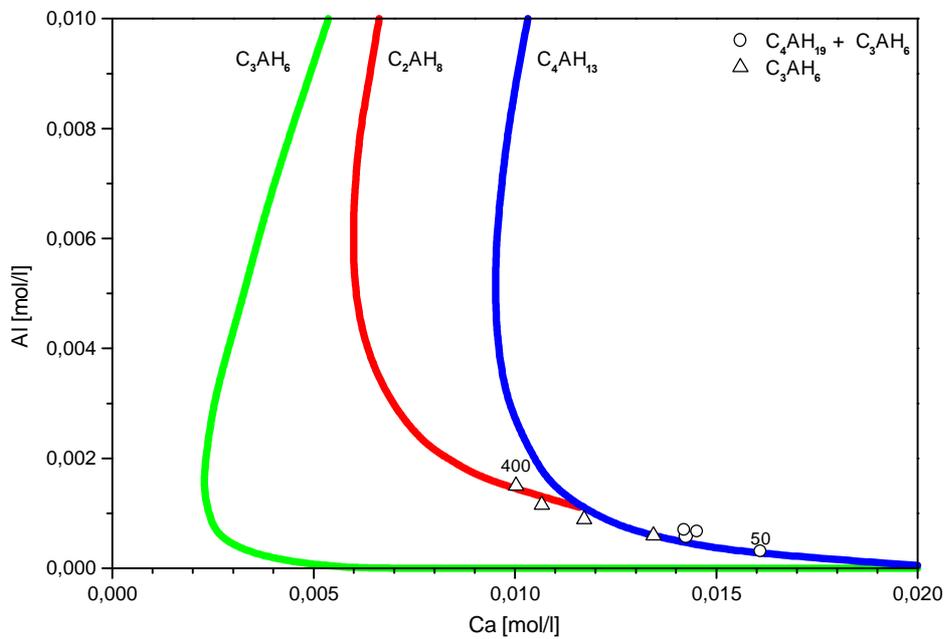


Abb. 3-118. Ca- und Al-Konzentrationen in Filtraten nach 144 h Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O ; Löslichkeitsgleichgewichtskurven für C_4AH_{13} , C_2AH_8 und C_3AH_6 ; Zahlen: W/F-Wert; Symbole: Phasenbestand des Rückstands.

Die Ca- und Al-Konzentrationen in den Filtraten aus Ansätzen mit W/F-Werten von 50 bis 300 entsprechen dem Löslichkeitsgleichgewicht von TCAH oder liegen im Bereich der TCAH-Übersättigung. Die Ca/Al-Verhältnisse in Lösungen aus Versuchen bei höheren W/F-Werten liegen im Bereich der C_2AH_8 - und Hydrogrosular-Übersättigung (Abb. 3-116).

In den Bodenkörpern lässt sich nach Verlängerung der Reaktionszeit auf 6 Tage röntgenographisch keine Änderung der Phasenbestände feststellen (Abb. 3-117).

In allen Filtraten liegen die Ca- und Al-Konzentrationen im Bereich der Hydrogrosular-Übersättigung, wobei die Ca/Al-Verhältnisse in den Lösungen aus Ansätzen mit W/F-Werten von 50 bis 250 zugleich dem Löslichkeitsgleichgewicht von TCAH entsprechen (Abb. 3-118). Das Ca/Al-Verhältnis der Lösung, die bei einem W/F-Wert von 400 hergestellt wurde, liegt auf der C_2AH_8 -Gleichgewichtskurve.

Die Betrachtung der Entwicklung in den Bodenkörpern und Lösungen über die Zeit zeigt, dass sich der Phasenbestand in den Bodenkörpern in der Zeit zwischen 24 und 72 h bei niedrigen W/F-Werten (50 und 100) nicht ändert, während in den Lösungen das Ca/Al-Verhältnis abnimmt (Abb. 3-119 und Abb. 3-120). Eine Abnahme dieses Verhältnisses kann durch Portlandit-Präzipitation verursacht werden, bei der der Lösung Ca entzogen wird, oder durch eine Umwandlung von C_2AH_8 in TCAH oder Hydrogrosular, durch die Al freigesetzt wird. Portlandit kann röntgenographisch nicht festgestellt werden. Da die Peaklagen von TCAH und C_2AH_8 sehr ähnlich sind, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob C_2AH_8 nicht in geringen Mengen nach 24 h vorliegt. Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 144 h bleibt der Phasenbestand erhalten, wobei das Ca/Al-Verhältnis ansteigt. Eine Erhöhung dieses Verhältnisses kann eine Folge der Umwandlung von TCAH in Hydrogrosular oder C_2AH_8 sein, die hier röntgenographisch jedoch nicht nachgewiesen werden kann.

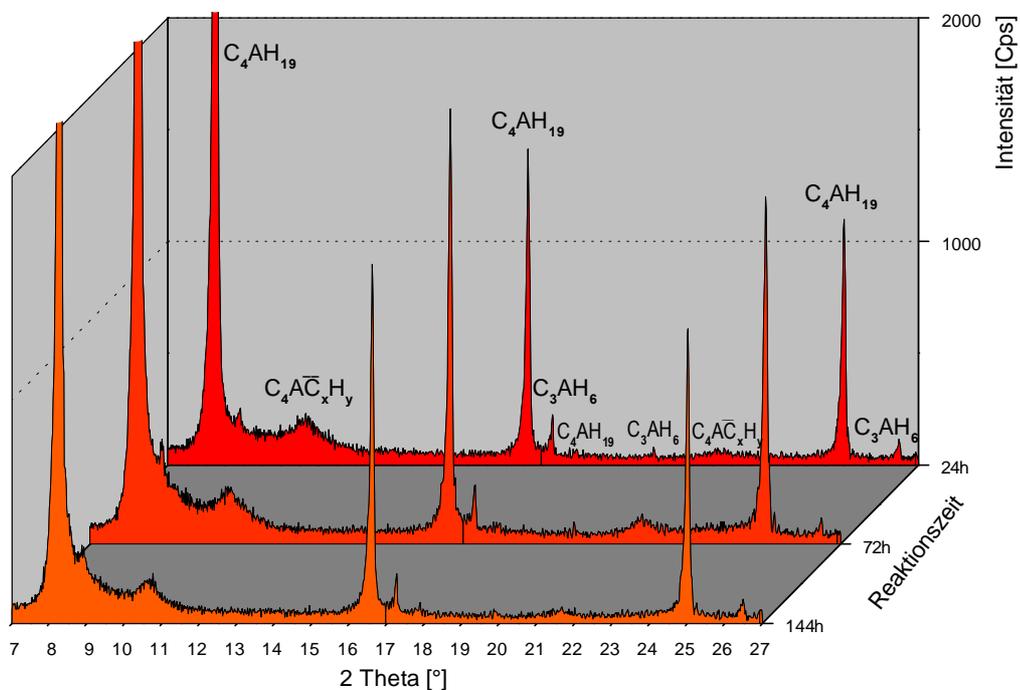


Abb. 3-119. Phasenentwicklung bei Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O bei einem W/F-Wert von 100; bei $20^\circ C$; geröntgt bei 100 % r.F..

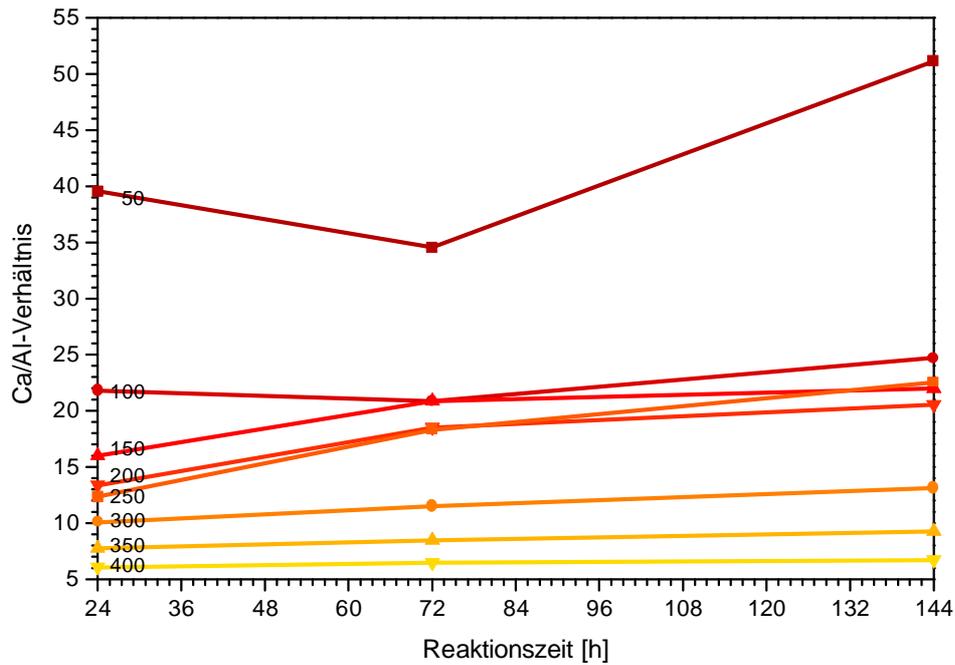


Abb. 3-120. Ca/Al-Verhältnisse in den Filtraten nach Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O ; Zahlen entsprechen dem W/F-Wert.

Anders verhalten sich Bodenkörper und Lösungen bei W/F-Werten von 150 und 200. Es lässt sich über die gesamte Zeit eine Intensivierung der Hydrogrossular-Peaks im Verhältnis zu den TCAH-Peaks feststellen (Abb. 3-121). Diese Entwicklung geht mit einem Ansteigen der Ca/Al-Verhältnisse einher, das im ersten Intervall (24 - 72 h) steiler ist als im folgenden und auf die Umwandlung des TCAH in Hydrogrossular zurückzuführen ist (Abb. 3-120).

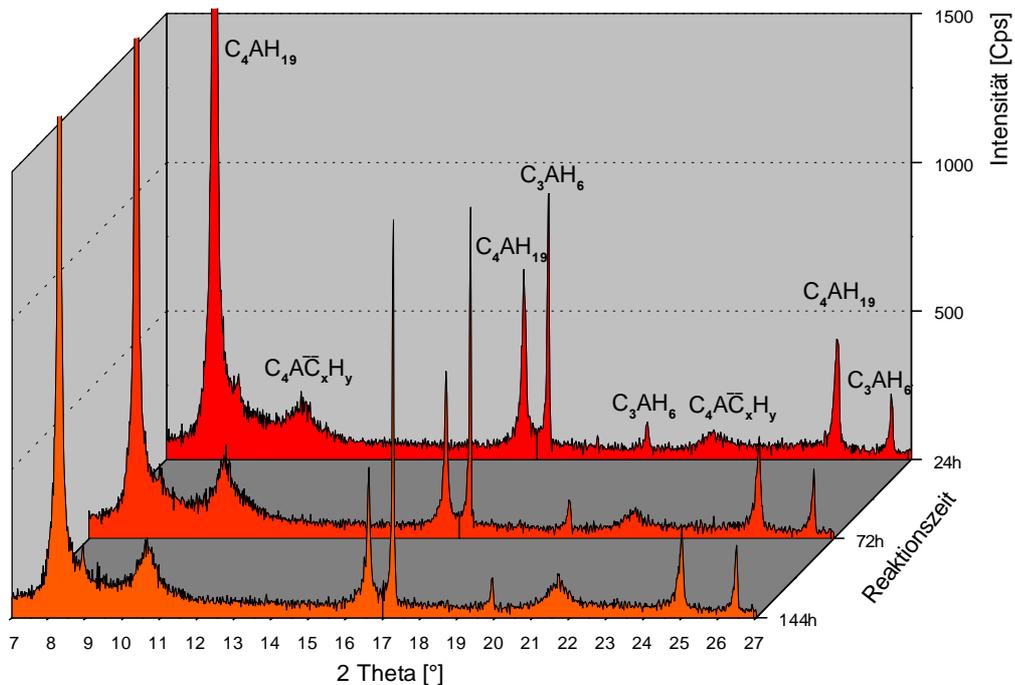


Abb. 3-121. Phasenentwicklung bei Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O bei einem W/F-Wert von 200; bei $20^\circ C$; geröntgt bei 100 % r.F..

Bei W/F-Werten von 250 und 300 ist im Bodenkörper nach 24 h TCAH nachzuweisen, das nach 72 h verschwunden ist (Abb. 3-122). Gleichzeitig steigen in den Lösungen die Ca/Al-Verhältnisse an, was mit der Bildung des Hydrogrossulars aus TCAH zusammenhängt. Nach weiteren drei Tagen ist im Phasenbestand röntgenographisch keine Änderung festzustellen, während die Ca/Al-Verhältnisse weiter gestiegen sind. Dies steht in Zusammenhang mit der fortgesetzten Präzipitation von Hydrogrossular aus der Lösung, deren Zusammensetzung im Bereich der Hydrogrossular-Übersättigung liegt.

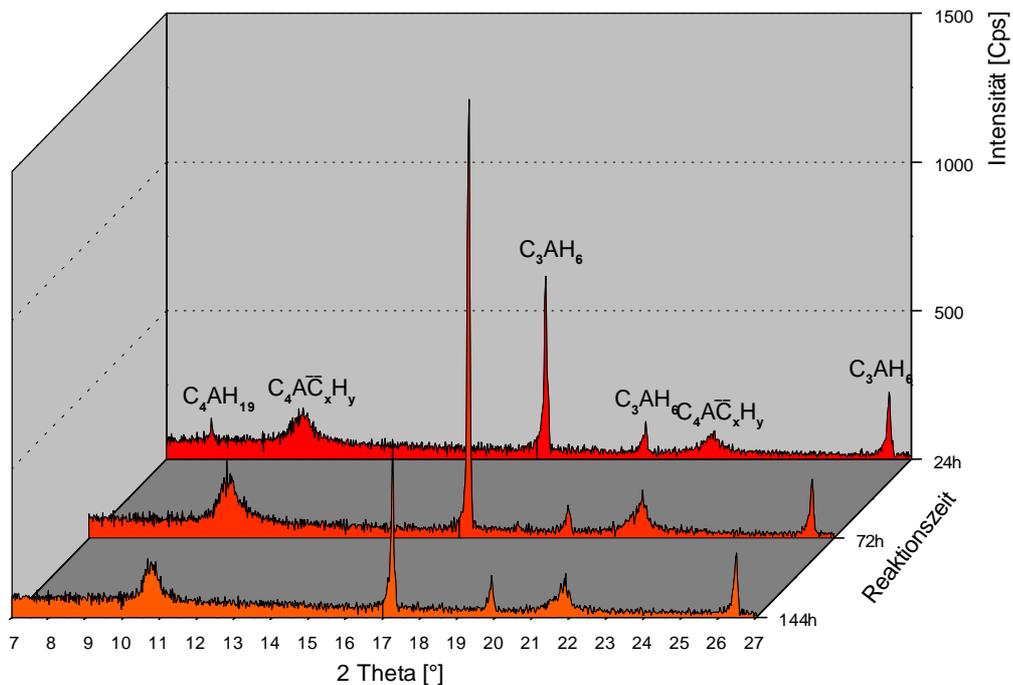


Abb. 3-122. Phasenentwicklung bei Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O bei einem W/F-Wert von 300; bei $20^\circ C$; geröntgt bei 100 % r.F..

In Bodensätzen bei W/F-Werten von 350 und 400 ist bereits nach 24 h kein TCAH mehr nachzuweisen. Auch hier zeigt sich trotz gleichbleibenden Phasenbestands das Ansteigen der Ca/Al-Verhältnisse in den Lösungen. Das kann auf Hydrogrossular-Bildung aus den Lösungen zurückgeführt werden, da eine Abnahme beider Element-Konzentrationen zu beobachten ist.

Bei Verwendung von C_3A ist also in den Bodenkörpern bei gleicher Reaktionszeit mit steigenden W/F-Werten eine zunehmende Bildung von Hydrogrossular aus TCAH festzustellen.

Ab einer Reaktionszeit von 24 h zeigen die Präzipitate der Ansätze mit niedrigen W/F-Werten (50 und 100) keine Änderungen ihres Phasenbestands (TCAH und Hydrogrossular), während die Ca- und Al-Gehalte im Bereich des TCAH-Gleichgewichts schwanken. Bei höheren W/F-Werten ist in den Bodenkörpern im Laufe der Zeit eine Zunahme des Hydrogrossular-Anteils zu erkennen. Nach Umwandlung des gesamten TCAH bei W/F-Werten ab 250 setzt sich die Hydrogrossular-Präzipitation aus der Lösung fort, wie die Entwicklung der Ca- und Al-Gehalte zeigt.

3.5.2. CA als Ausgangsmaterial

Analoge Untersuchungen wurden an TCAH durchgeführt, das aus CA, CaO und H₂O in entsprechenden Verhältnissen synthetisiert wurde.

Auch hier soll zunächst das für die weiteren Versuche als Ausgangsmaterial bei einem W/F-Wert von 20 hergestellte TCAH untersucht werden.

Im Bodensatz lassen sich nach einstündiger Reaktionszeit röntgenographisch neben dem in Spuren vorhandenen TCAH Portlandit und der Ausgangsstoff CA nachweisen (Abb. 3-123). Nach einer Reaktionszeit von 3 h ist die Abnahme der Intensitäten der Reflexe von CA und Portlandit bei Zunahme der Intensitäten der TCAH-Reflexe festzustellen. Im Präzipitat nach 24 h Reaktionszeit ist weder CA noch Portlandit zu identifizieren. Auch hier zeigt sich im Laufe der Zeit eine Intensivierung der (001)-Reflexe des TCAH im Verhältnis zu den übrigen, was mit dem Kristallwachstum im Zusammenhang steht.

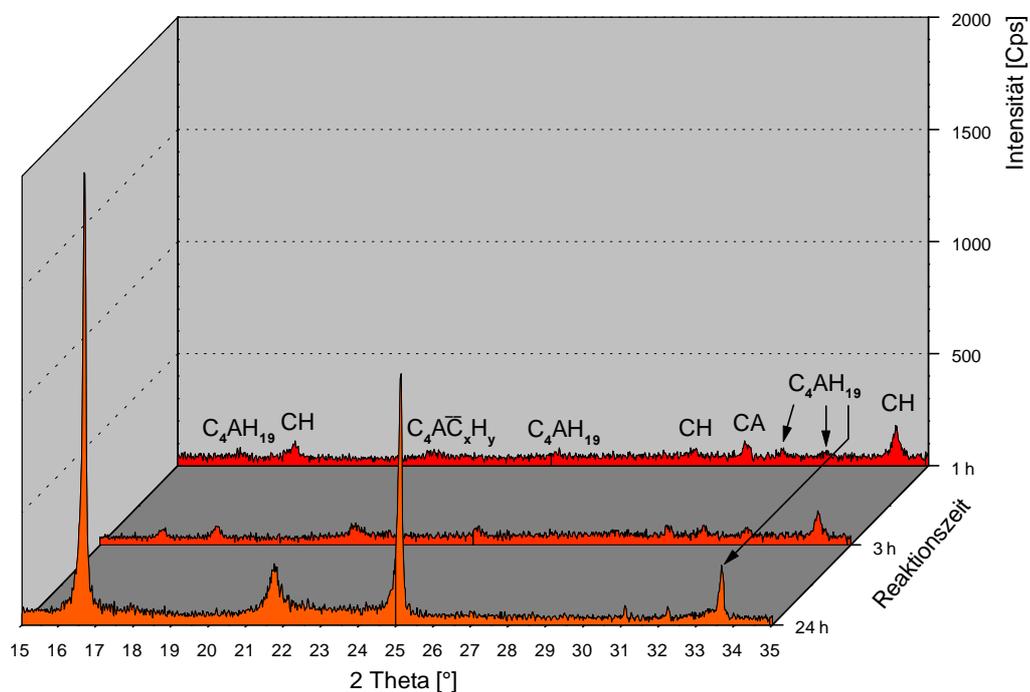


Abb. 3-123. Phasenentwicklung bei Reaktion von aus CA, CaO und H₂O bei einem W/F-Wert von 20; bei 20°C; geröntgt bei 100 % r.F.; Si als interner Standard.

Dieses aus CA, CaO und H₂O hergestellte TCAH wurde durch Zugabe von weiterem H₂O W/F-Werten von 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 und 400 ausgesetzt.

Nach 24-stündiger Reaktionszeit lässt sich in den Röntgendiffraktogrammen der Bodensätze aus Ansätzen mit geringen W/F-Werten (50 und 100) TCAH erkennen (Abb. 3-124). Bei W/F-Werten ab 150 entwickelt sich zusätzlich zum TCAH C₂AH₈. In den Diffraktogrammen nehmen die Intensitäten der Peaks des C₂AH₈ bei steigenden W/F-Werten relativ zu denen des TCAH zu. Hydrogrosular tritt in Spuren in allen Bodenkörpern auf.

Unabhängig davon, mit welchem W/F-Wert die Versuche angesetzt wurden, liegen alle Ca- und Al-Gehalte der Filtrate sowohl im Bereich der TCAH- als auch der Hydrogrosular-Übersättigung (Abb. 3-125). Ab W/F-Werten von 100 entsprechen die Konzentrationen zudem einer C₂AH₈-Übersättigung.

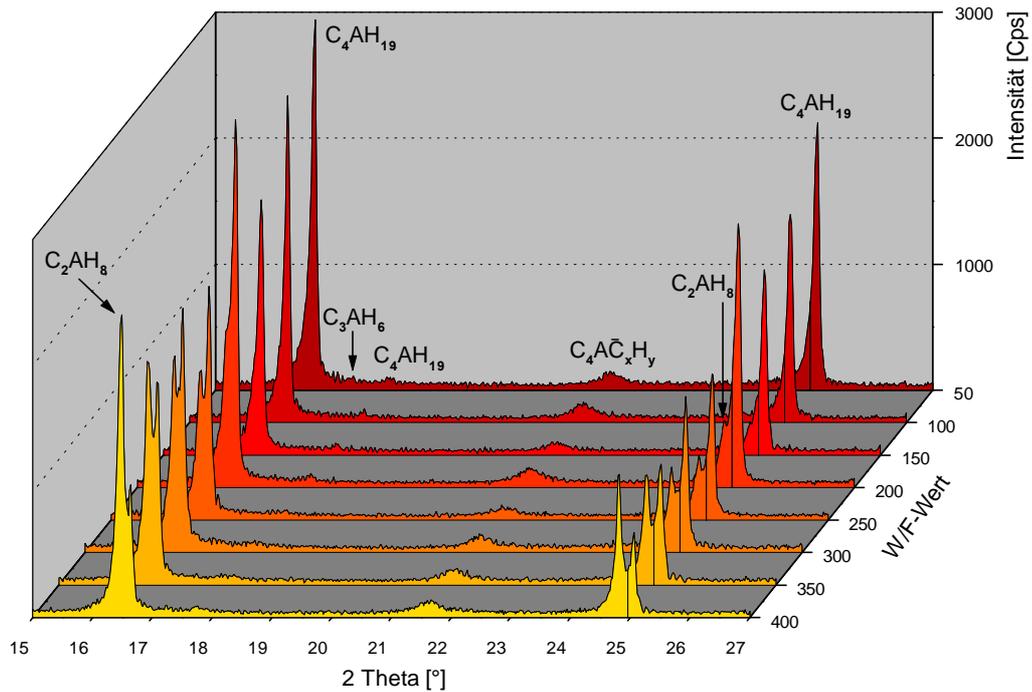


Abb. 3-124. Phasenbestand nach 24 h Reaktion von aus CA, CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O im angegebenen Verhältnis; bei $20^\circ C$; geröntgt bei 100 % r.F..

Nach 72 h Reaktionszeit zeigen sich in den Diffraktogrammen der Bodenkörper bei niedrigen W/F-Werten (50 bis 150) TCAH und Hydrogrossular (Abb. 3-126). Die Intensitäten der Hydrogrossular-Peaks nehmen bei steigenden W/F-Werten bis 200 relativ zu denen des TCAH zu. Bei Reaktionszeiten von 72 h ist C_2AH_8 erst bei W/F-Werten ab 200 mit steigenden Intensitäten relativ zu denen des TCAH röntgenographisch in den Präzipitaten nachzuweisen. Die Intensitäten der Hydrogrossular-Peaks nehmen mit steigenden W/F-Werten ab 200 dagegen ab.

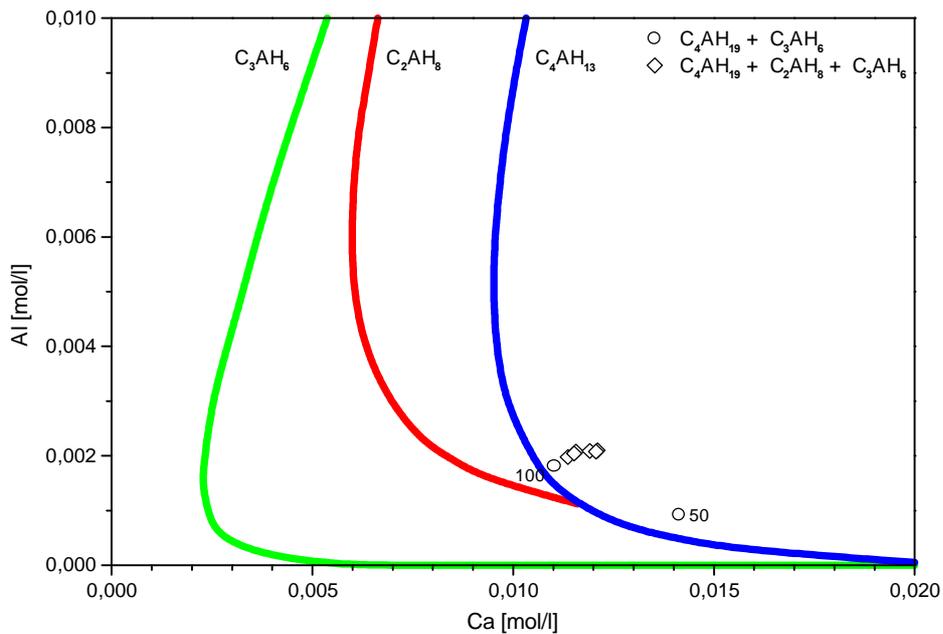


Abb. 3-125. Ca- und Al-Konzentrationen in Filtraten nach 24 h Reaktion von aus CA, CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O ; Löslichkeitsgleichgewichtskurven für C_4AH_{13} , C_2AH_8 und C_3AH_6 ; Zahlen: W/F-Wert; Symbole: Phasenbestand des Rückstands.

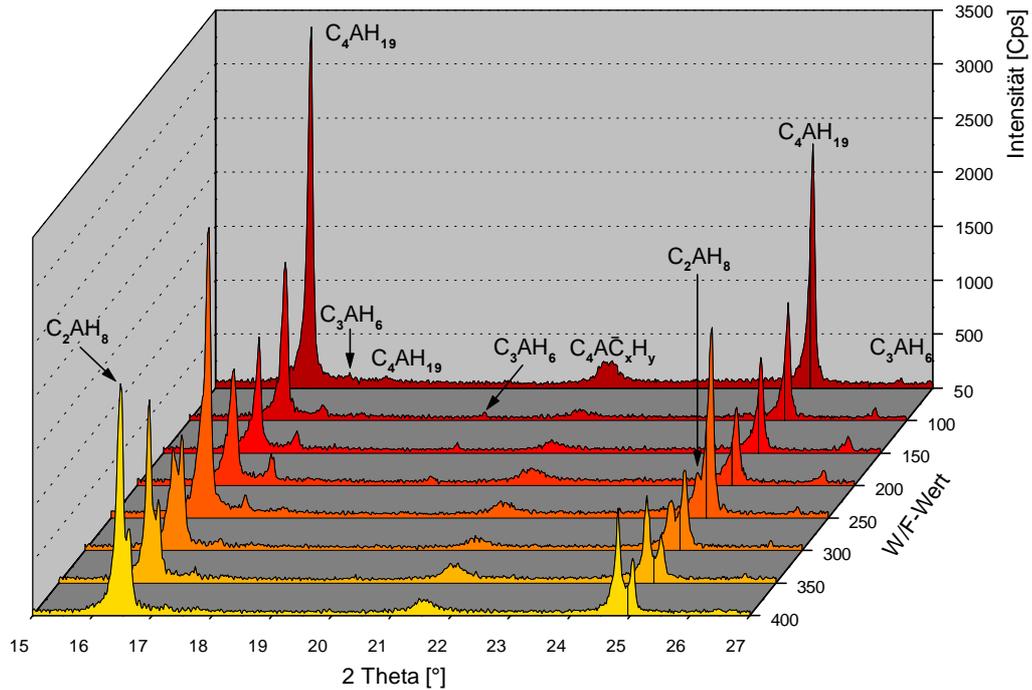


Abb. 3-126. Phasenbestand nach 72 h Reaktion von aus CA, CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O im angegebenen Verhältnis; bei $20^\circ C$; geröntgt bei 100 % r.F..

Die Ca/Al-Verhältnisse der Filtrate, deren Rückstände kein C_2AH_8 enthalten, liegen im Bereich der TCAH- und Hydrogrossular-Übersättigung oder auf der Gleichgewichtskurve von TCAH (Abb. 3-127). Alle anderen liegen zudem im Bereich der C_2AH_8 -Übersättigung.

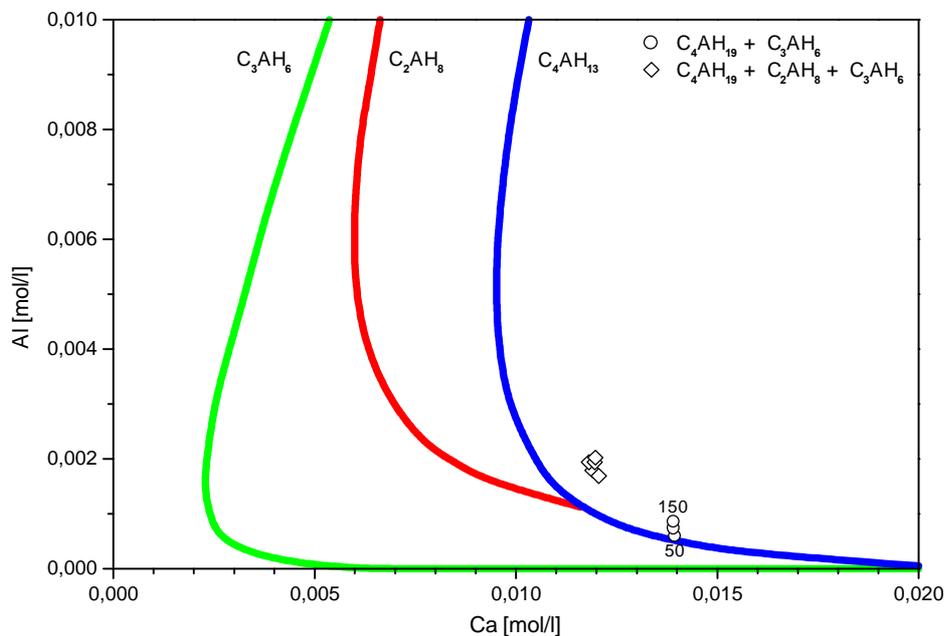


Abb. 3-127. Ca- und Al-Konzentrationen in Filtraten nach 72 h Reaktion von aus CA, CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O ; Löslichkeitsgleichgewichtskurven für C_4AH_{13} , C_2AH_8 und C_3AH_6 ; Zahlen: W/F-Wert; Symbole: Phasenbestand des Rückstands.

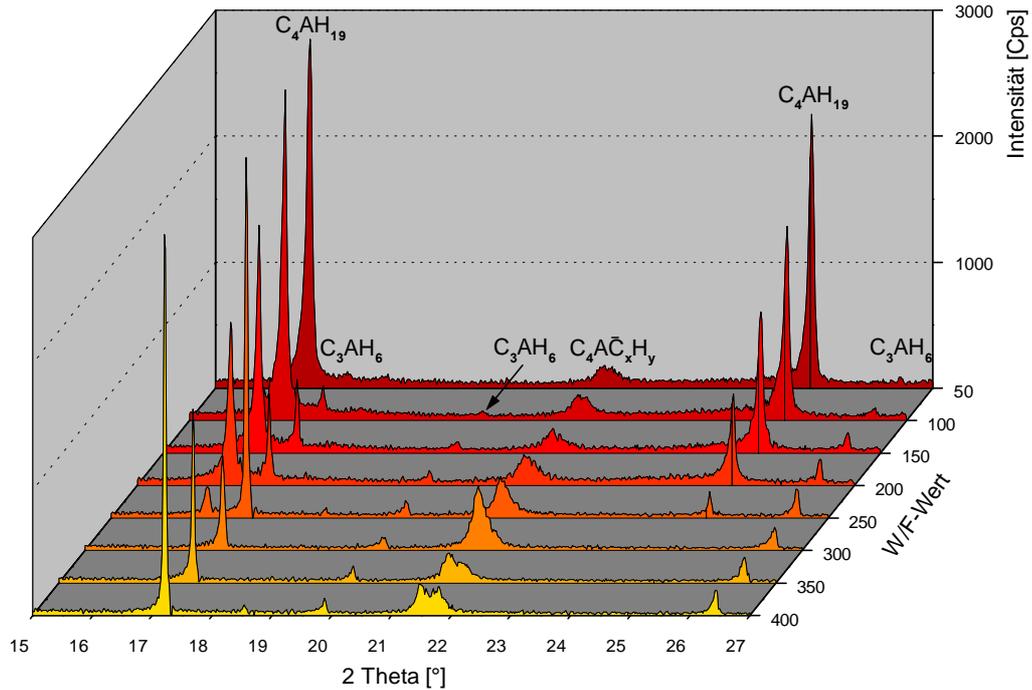


Abb. 3-128. Phasenbestand nach 144 h Reaktion von aus CA, CaO und H₂O synthetisiertem C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O mit H₂O im angegebenen Verhältnis; bei 20°C; geröntgt bei 100 % r.F..

In den Röntgendiffraktogrammen der Bodenkörper nach 144 h Reaktionszeit lässt sich bei steigenden W/F-Werten eine Abnahme der Intensitäten der TCAH-Peaks im Verhältnis zu denen der Hydrogrossular-Peaks feststellen (Abb. 3-128). Bei W/F-Werten von 300 und mehr ist das TCAH röntgenographisch nicht mehr nachzuweisen. In keinem Fall lässt sich nach 144 h C₂AH₈ feststellen.

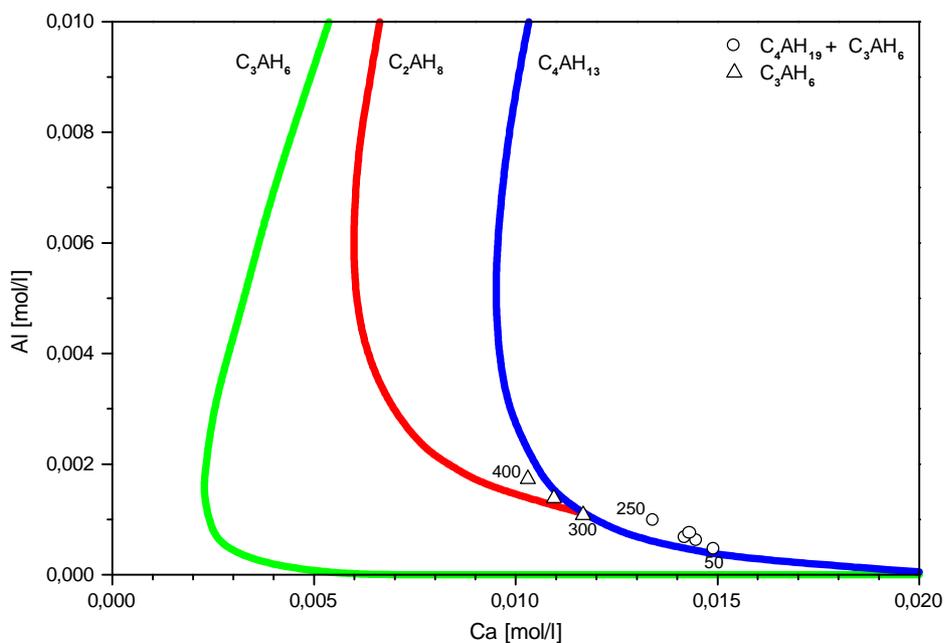


Abb. 3-129. Ca- und Al-Konzentrationen in Filtraten nach 144 h Reaktion von aus CA, CaO und H₂O synthetisiertem C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O mit H₂O; Löslichkeitsgleichgewichtskurven für C₄AH₁₃, C₂AH₈ und C₃AH₆; Zahlen: W/F-Wert; Symbole: Phasenbestand des Rückstands.

Entsprechend dem Phasenbestand der zugehörigen Bodenkörper liegen die Ca/Al-Verhältnisse der Filtrate aus Ansätzen mit W/F-Werten von 50-250 im Bereich der Hydrogrosular- und TCAH-Übersättigung oder auf der Gleichgewichtskurve von TCAH (Abb. 3-129). Die Konzentrationen in Lösungen aus Ansätzen mit W/F-Werten von 300 bis 400 liegen im Bereich der Hydrogrosular- und C_2AH_8 -Übersättigung oder auf der C_2AH_8 - Gleichgewichtskurve.

Phasenbestände und Konzentrationen nach 144 h Reaktionszeit entsprechen, mit Ausnahme des Ansatzes mit einem W/F-Wert von 250, den Ergebnissen aus den Untersuchungen, bei denen C_3A als Ausgangsmaterial diente, nach nur 72-stündiger Reaktionszeit.

Die Betrachtung der Phasenentwicklung in den Bodenkörpern in Abhängigkeit der Reaktionszeit zeigt, dass mit zunehmender Reaktionszeit bei W/F-Werten von 50 bis 100 die Peak-Intensitäten des Hydrogrosulars im Verhältnis zu denen des TCAH ansteigen (Abb. 3-130). Die Ca/Al-Verhältnisse in den Lösungen zeigen zunächst ein starkes Anwachsen, das sich bei Verlängerung der Reaktionszeit abschwächt (Abb. 3-131). Dies ist auf die Umwandlung von TCAH in Hydrogrosular zurückzuführen, durch die Ca freigesetzt wird.

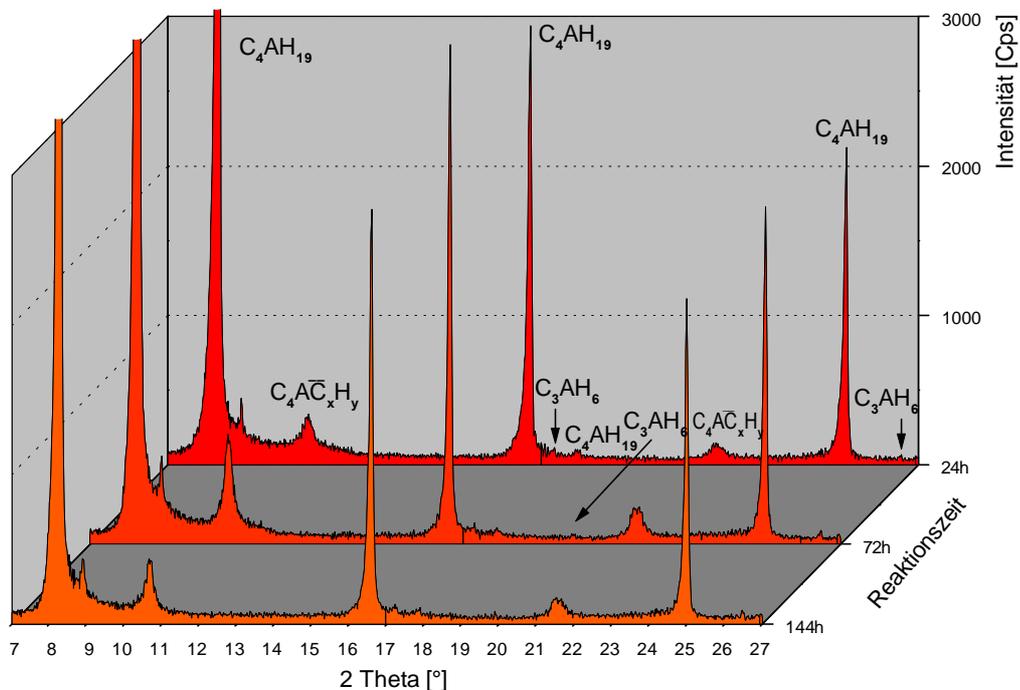


Abb. 3-130. Phasenentwicklung bei Reaktion von aus CA, CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O bei einem W/F-Wert von 50; bei $20^\circ C$; geröntgt bei 100 % r.F..

In Bodenkörpern der Versuche bei einem W/F-Wert von 150 treten nach 24 h neben TCAH in Spuren Hydrogrosular und auch C_2AH_8 auf. Letzteres kann sich nach BARRET & BERTRANDIE (1981) aus TCAH entsprechend folgender Gleichung bilden:



Das C_2AH_8 verschwindet nach 72 h zugunsten des Hydrogrosulars (Abb. 3-132). Hierzu führt die Reaktion von TCAH und C_2AH_8 zu Hydrogrosular nach der Gleichung (BARRET & BERTRANDIE 1981):



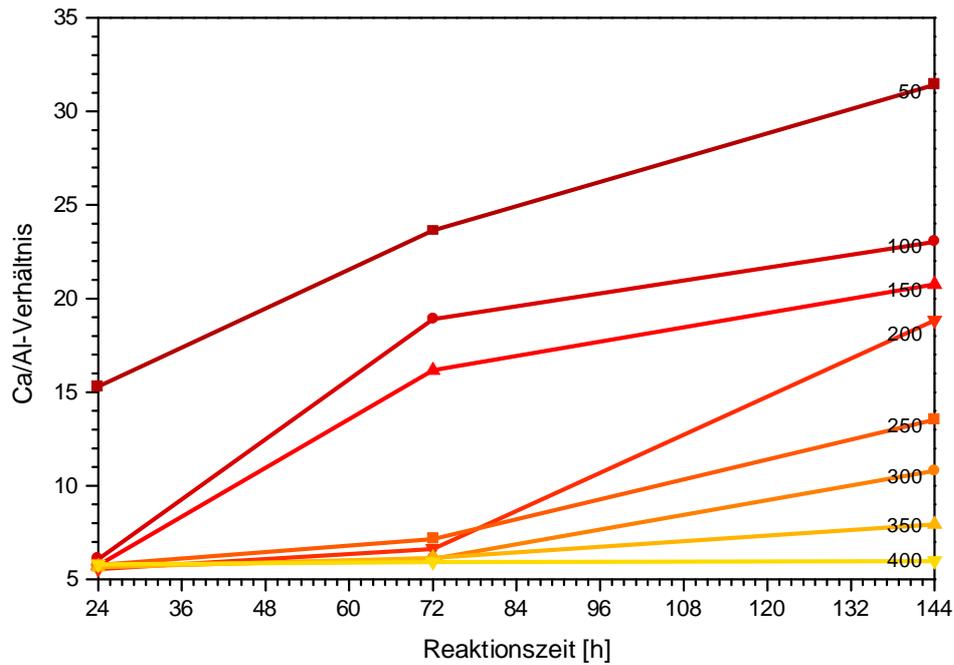


Abb. 3-131. Ca/Al-Verhältnisse in den Filtraten nach Reaktion von aus CA, CaO und H₂O synthetisiertem C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O mit H₂O; Zahlen entsprechen dem W/F-Wert.

die jedoch keinen Einfluss auf das Ca/Al-Verhältnis in der Lösung hat. In diesem Intervall ist jedoch ein Ansteigen des Ca/Al-Verhältnisses in der Lösung festzustellen (Abb. 3-131), das mit der Umsetzung von TCAH zu Hydrogrossular in Zusammenhang stehen kann. Auch das weniger steile Ansteigen des Ca/Al-Verhältnisses bis zur Reaktionszeit von 144 h kann hierauf zurückgeführt werden, da in den Bodenkörpern die Peak-Intensitäten des Hydrogrossulars im Verhältnis zu denen des TCAH zunehmen.

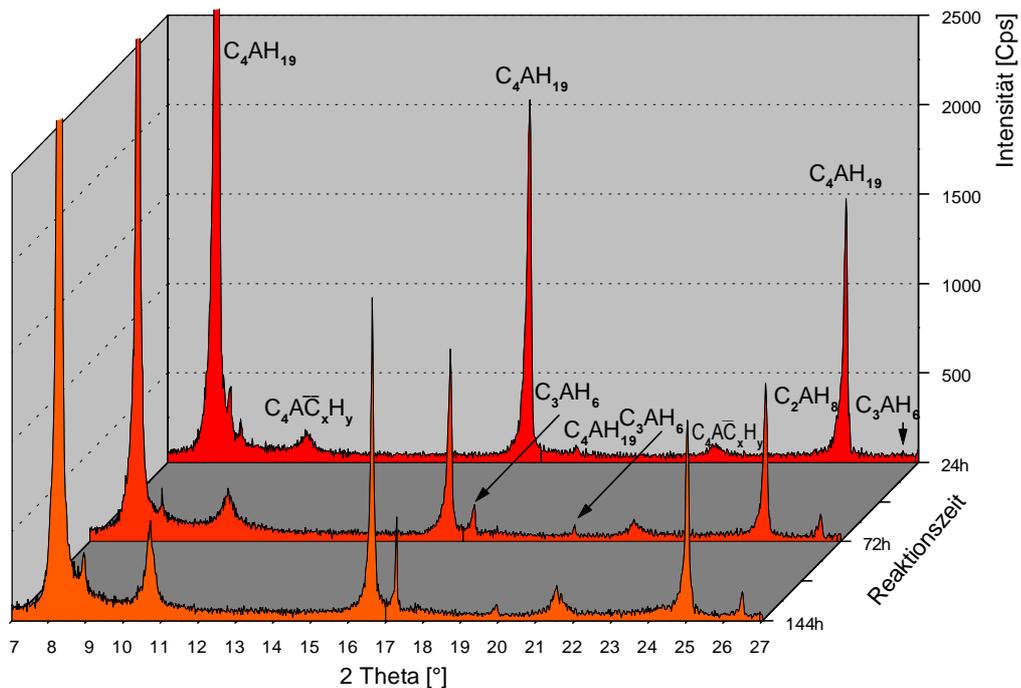


Abb. 3-132. Phasenentwicklung bei Reaktion von aus CA, CaO und H₂O synthetisiertem C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O mit H₂O bei einem W/F-Wert von 150; bei 20°C; geröntgt bei 100 % r.F..

Bei W/F-Werten von 200 und 250 sind in den Bodensätzen nach 24 h Reaktionszeit neben TCAH C_2AH_8 und Hydrogrosular nachzuweisen (Abb. 3-133). Nach einer Reaktionszeit von 72 h vergrößert sich der Anteil des Hydrogrosulars. Da sich in diesem Zeitraum das Ca/Al-Verhältnis in den überstehenden Lösungen nur geringfügig ändert (Abb. 3-131), dürfte sich der Hydrogrosular aus TCAH und C_2AH_8 bilden, da hierbei kein Ca freigesetzt wird. Nach verlängerter Reaktionszeit von 144 h ist in den Bodensätzen kein C_2AH_8 mehr nachzuweisen und eine Intensivierung der Hydrogrosular-Peaks im Verhältnis zu den TCAH-Peaks festzustellen, während das Ca/Al-Verhältnis stark ansteigt. Dieses Verhalten steht mit der vollständigen Umsetzung von C_2AH_8 mit TCAH zu Hydrogrosular und der weiteren Reaktion des verbliebenen TCAH zu Hydrogrosular unter Ca-Freisetzung in Zusammenhang.

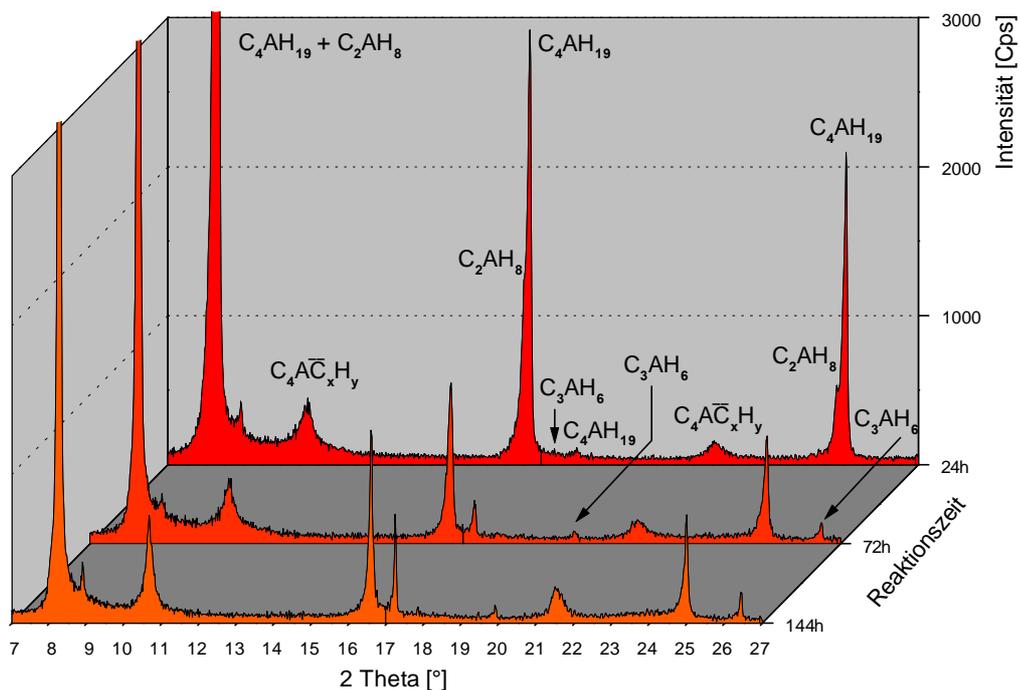


Abb. 3-133. Phasenentwicklung bei Reaktion von aus CA, CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O bei einem W/F-Wert von 200; bei $20^\circ C$; geröntgt bei 100 % r.F..

In Bodenkörpern, die unter W/F-Werten von 300 bis 400 gebildet werden, ist nach 24 h TCAH, C_2AH_8 und in Spuren Hydrogrosular vorhanden, dessen Intensitäten nach 72 h im Verhältnis zu denen des TCAH und C_2AH_8 angestiegen sind (Abb. 3-134). Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 144 h verschwinden TCAH und C_2AH_8 . Auch hier ist zunächst nur ein schwaches Ansteigen der Ca/Al-Verhältnisse in den Lösungen festzustellen, das sich im zweiten Intervall verstärkt (Abb. 3-131). So ist auch hier zunächst von einer Umsetzung von C_2AH_8 mit TCAH zu Hydrogrosular auszugehen, bis C_2AH_8 verbraucht ist, da sich durch diese Reaktion das Ca/Al-Verhältnis der Lösungen nicht ändert. Im Anschluss daran bildet sich das übrige TCAH vollständig zu Hydrogrosular um, wodurch das Ca/Al-Verhältnis ansteigt.

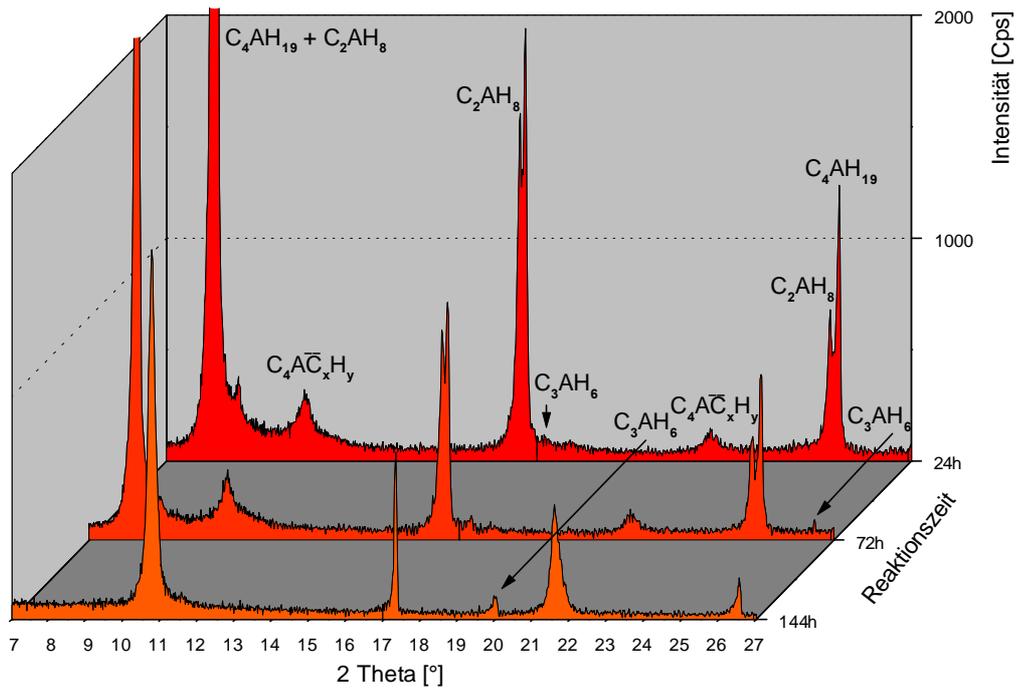


Abb. 3-134. Phasenentwicklung bei Reaktion von aus CA, CaO und H₂O synthetisiertem C₃A·Ca(OH)₂·18H₂O mit H₂O bei einem W/F-Wert von 300; bei 20°C; geröntgt bei 100 % r.F..

Zusammenfassend ist bei Einsatz von CA als Ausgangsmaterial mit steigendem W/F-Wert zunächst eine zunehmende Bildung von C₂AH₈ zu verzeichnen. Bei längerer Reaktionszeit zeigt sich mit zunehmendem W/F-Wert eine vermehrte Präzipitation von Hydrogrosular.

Die Bildung des Hydrogrosulars erfolgt bei niedrigen W/F-Werten (50 und 100) durch Umwandlung von TCAH, wobei Ca freigesetzt wird. Liegt neben TCAH auch C₂AH₈ vor (W/F-Wert 150-400), wird der Hydrogrosular aus diesen beiden Komponenten gebildet bis das C₂AH₈ verbraucht ist. Erst im Anschluss daran entsteht der Hydrogrosular durch Umwandlung von TCAH.

4 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Diskussion

Tetracalciumaluminathydrat ist aufgrund seiner Bildung durch Hydratation von Calciumaluminaten bei Abbindeprozessen von Zementen von Bedeutung. Darüber hinaus ist Tetracalciumaluminathydrat wegen seiner Fähigkeit, Zwischenschichtanionen gegen andere anorganische sowie organische Ionen auszutauschen, für den Einsatz zur Speichermineralbildung von Interesse.

In der vorliegenden Arbeit sollten anhand der Untersuchungen an lamellaren Calciumaluminatalkylsulfonathydraten Kenntnisse über deren strukturelle Eigenschaften, Mischkristallbildung, Fixierung und Stabilität in Abhängigkeit der Kettenlänge der eingebauten Alkylsulfonate gewonnen werden. Zudem wurde die Reaktionskinetik von TCAH bei Variation des Ausgangsmaterials und des W/F-Werts hinsichtlich der Stabilität des TCAH untersucht.

Die Verwendung von Alkylsulfonaten mit steigenden Kettenlängen erlaubte hierbei eine systematische Betrachtung der gebildeten Calciumaluminatalkylsulfonathydrate und ihrer Eigenschaften.

Die Synthese reinphasiger Calciumaluminatalkylsulfonathydrate war Voraussetzung für die sich anschließenden Analysen. Für die zu den Untersuchungen herangezogenen Verbindungen wurden anhand der Ergebnisse der ICP-OES, TG und TOC-Analysen folgende Strukturformeln errechnet (RT, 35 % r.F.):

Calciumaluminatpentansulfonathydrat:	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Calciumaluminathexansulfonathydrat:	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Calciumaluminatheptansulfonathydrat:	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3)_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Calciumaluminatoctansulfonathydrat:	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3)_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Calciumaluminatnonansulfonathydrat:	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Calciumaluminatdecansulfonathydrat:	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Calciumaluminatundecansulfonathydrat:	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Calciumaluminatdodecansulfonathydrat:	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Das Entwässerungsverhalten der reinen Calciumaluminatalkylsulfonathydrate erwies sich bei den thermoanalytischen Untersuchungen als sehr einheitlich. Übereinstimmungen sind sowohl in den Temperaturen der Phasenübergänge als auch in den gebildeten Hydratstufen zu finden.

Die Calciumaluminatalkylsulfonathydrate entwässern in fünf Schritten (Tab. 4-1). Bei Temperaturen zwischen 28°C und 121°C entweicht schwach gebundenes Zwischenschichtwasser. Ab 121°C setzt zudem die Entwässerung der Hauptschichten ein. Die Entwässerung der Haupt- und Zwischenschichten ist anhand der vorliegenden Daten nicht zu trennen.

Tab. 4-1: Temperaturen der Phasenübergänge der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate nach Trocknung bei 35 % r.F. samt zugeordneten Reaktionen und Produkten

Onset-T [°C]	H ₂ O-Verlust	Hydratstufe
		$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}_3\text{S})_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$
28 (±3)	↑ 1,5 (±0,8)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 10,2 (\pm 0,5)\text{H}_2\text{O}$
66 (±3)	↑ 3,8 (±0,2)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}_3\text{S})_2\cdot 6,4 (\pm 0,3)\text{H}_2\text{O}$
121 (±4)		Entwässerung des restlichen
181 (±6)		Zwischenschichtwassers und
234 (±4)		der Hauptschicht
353 (±4)		Pyrolyse des organischen Anteils

Mittels IR-Spektroskopie konnten, auf der Basis von Literaturdaten, neben den Komponenten der Calciumaluminathydrate wie den einzelnen Bestandteilen der $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ -Komplexe der Hauptschicht und dem Zwischenschicht- H_2O auch die Bestandteile der Alkylsulfonate wie die Sulfonat-Gruppen und die CH_2 - und CH_3 -Gruppen der aliphatischen Reste identifiziert werden.

Die reinen Calciumaluminatalkylsulfonathydrate kristallisieren ausnahmslos in Form hexagonaler Plättchen im trigonalen Kristallsystem und besitzen Drei- oder Sechsschichtstruktur. Unter definierten Bedingungen konnten ihre Gitterparameter bestimmt werden. Die Daten erlauben es, aufgrund systematischer Änderungen Rückschlüsse auf den Aufbau der Verbindungen zu ziehen.

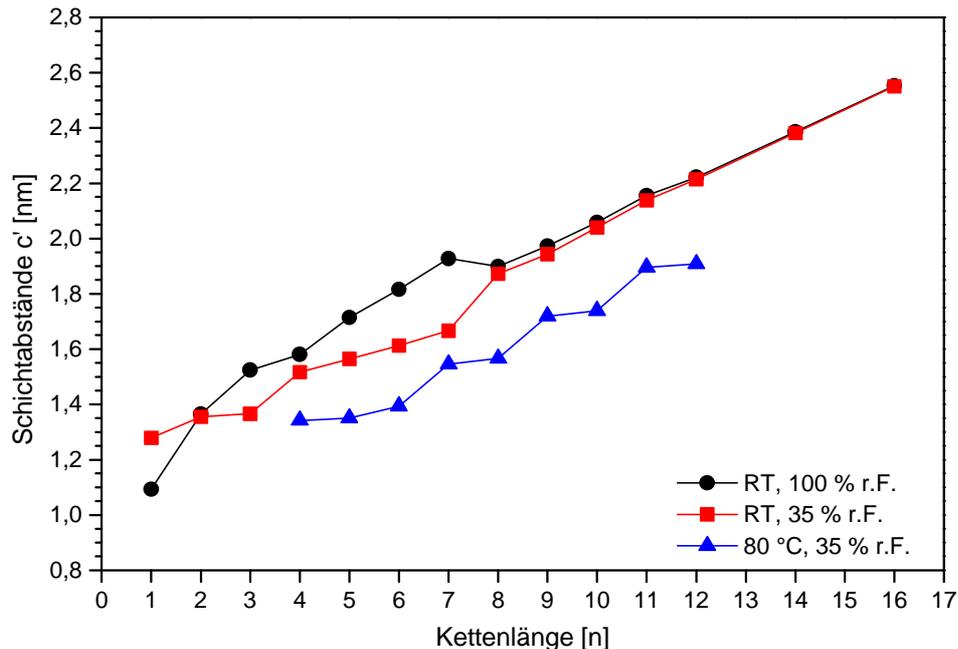


Abb. 4-1. Schichtabstände c' der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge des fixierten Alkylsulfonat-Ions $[\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{SO}_3]$; Werte für $n = 1 - 4$ stammen aus STÖBER (1999), Werte für $n = 5 - 12$, $n = 14$ und $n = 16$ aus dieser Arbeit.

Auf Basis des Strukturmodells für die Hauptschichten von Calciumaluminathydraten von ALLMANN (1977) und der Daten, Formeln und Anordnungsvorschläge für die Zwischenschichten von DOSCH (1967), KOPKA (1988) und MEYN *et al.* (1990) lassen sich anhand der Zunahme der Schichtabstände der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate Aussagen zur Anordnung der Zwischenschichten treffen.

Für die Bereiche, in denen die Schichtabstände linear mit der Kettenlänge ansteigen, konnten unter der Voraussetzung, dass sich die Orientierung der Sulfonate und des Wassers in den Zwischenschichten nicht systematisch ändert, die Winkel ermittelt werden, in denen die Ketten zu den Zwischenschichtebenen geneigt sind (Abb. 4-1).

Bei 100 % r.F. ergeben sich für die Kettenlängen $n = 4 - 7$ Inklinationswinkel von $64,3^\circ$ und für $n = 8 - 16$ Winkel von $40,1^\circ$ zu den Zwischenschichtebenen. Ausgehend von diesen Winkeln muss mit einer Schicht zusätzlich in die Zwischenschicht eingelagerter Wassermoleküle gerechnet werden, um sich den experimentell ermittelten Schichtabständen zu nähern.

Inklinationswinkel von 56° , wie sie von KOPKA (1988) und MEYN *et al.* (1990) als häufig für aliphatische Zwischenschichtanionen "in Lösungen" angegeben werden, konnten in dieser Arbeit nicht festgestellt werden.

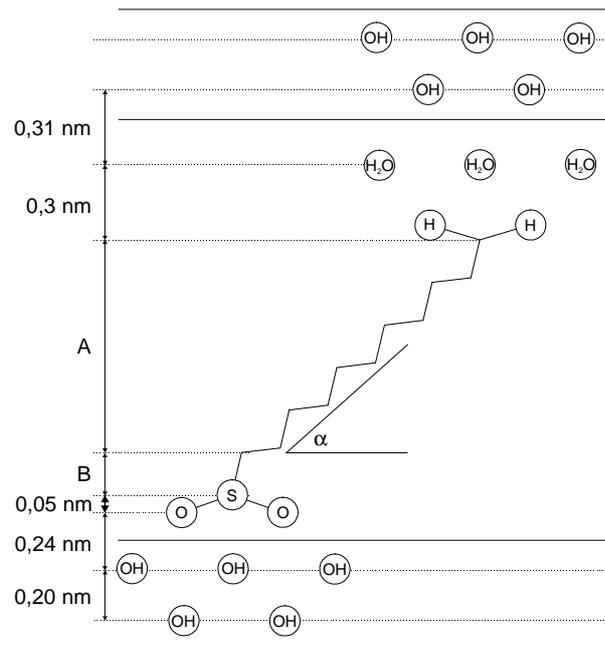


Abb. 4-2. Anordnung der Alkylsulfonate in den Zwischenschichten; modifiziert nach MEYN *et al.* (1990); $A = (n - 1) 0,127 \sin \alpha$; $B = 0,18 \sin (\alpha + 35^\circ)$.

Der für den Bereich der Kettenlängen $n = 4 - 7$ nach Trocknung bei 35 % r.F. ermittelte Inklinationwinkel der Alkylketten in den Zwischenschichten beträgt $23,1^\circ$. Demnach geht die Trocknung dieser Calciumaluminatalkylsulfonathydrate mit einem massiven Absinken der Inklinationwinkel einher. Diese Umorientierung der Ketten kann durch das Entweichen von H_2O -Molekülen ermöglicht werden, die bei 100 % r.F. zusätzlich in den Zwischenschichten vorhanden sind und sich nach DOSCH (1967) zwischen den organischen Molekülen "verkeilen" können.

Für den Bereich mit Kettenlängen von $n = 8 - 16$ bei 35 % r.F. ergeben sich aus der Zunahme der Schichtabstände Inklinationwinkel von $42,3^\circ$. Die geringen Änderungen sowohl der Orientierung der Alkylketten in den Zwischenschichten wie auch der Schichtabstände dieser Calciumaluminatalkylsulfonathydrate bei Trocknung lassen keinen Schluss auf bei 100 % r.F. zusätzlich vorhandenes Zwischenschichtwasser zu.

Diese unterschiedlichen Orientierungen der Alkylketten in den Calciumaluminatsulfonathydraten mit kürzeren und längeren Ketten müssen mit dem Einfluss des polaren Teils in Zusammenhang stehen, der bei kurzkettigen Alkylsulfonaten größer als bei langkettigen ist, sodass Wechselwirkungen sowohl innerhalb der Zwischenschichten als auch zwischen Haupt- und Zwischenschichten stärker sind.

Bei 80°C , einer Temperatur, bei der das Zwischenschichtwasser nahezu vollständig ausgetrieben ist, ist die Zunahme der Schichtabstände mit zunehmender Kettenlänge nicht streng linear. Vielmehr verläuft sie ab $n = 6$ alternierend, abhängig davon, ob die Anzahl der C-Atome gerade oder ungerade ist (Abb. 4-1).

Aus den einzelnen Differenzen zwischen den Schichtabständen der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate mit gerader und ungerader Anzahl an C-Atomen ist abzuleiten, dass die Alkylketten in den Zwischenschichten diejenige Orientierung einnehmen, die den größtmöglichen Schichtabstand erzeugt. Mit einem Inklinationwinkel von 43° zu den Zwischenschichtebenen wurden Schichtabstände errechnet, die um $0,06 \text{ nm}$ unter den experimentell ermittelten liegen, was durch das restliche Zwischenschichtwasser verursacht werden kann.

Tab. 4-2: Ergebnisse der Berechnungen

Kettenlänge [n]	Bedingungen	Inklinationswinkel α [°]	$\Delta c'_{\text{exp}} - c'_{\text{cal}}$ [nm]	Zwischenschicht- H ₂ O
4 - 7	RT, 100 % r.F.	64,3	-0,033	+
8 - 16	RT, 100 % r.F.	40,1	0,051	+
4 - 7	RT, 35 % r.F.	23,1	0,113	+
8 - 16	RT, 35 % r.F.	42,3	-0,004	+
6 - 12	80°C, 35 % r.F.	43	0,059	-

Weder bei 100 % r.F. noch bei 35 % r.F. lässt sich anhand der Zunahme der Schichtabstände mit der Kettenlänge eine Abhängigkeit davon feststellen, ob das eingelagerte Sulfonat-Ion eine gerade oder ungerade Anzahl an C-Atomen besitzt. Dies mag daran liegen, dass dieser Effekt durch das zusätzliche Zwischenschichtwasser maskiert wird, oder daran, dass die C-Ketten in die Richtung geneigt sind, die senkrecht zur Ebene der C-Atome liegt.

Die Systeme $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ wurden bei 100 % r.F. und 35 % r.F. röntgenographisch auf Mischkristallbildung untersucht. Mit Ausnahme der Heptansulfonatverbindungen ist in diesen Systemen bei 100 % r.F. anhand von Änderungen der Schichtabstände keine Mischkristallbildung festzustellen. Da jedoch TCAH in den Systemen mit $n = 8$ und $n = 12$ nur bis zu einem Anteil von 66 Mol-% der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate und in den Systemen mit $n = 5$, $n = 6$ und $n = 10$ bis zu einem Anteil von 75 Mol-% röntgenographisch nachzuweisen ist, kann Mischkristallbildung für diese Systeme nicht ausgeschlossen werden. Liegt Mischkristallbildung vor, so äußert sie sich nicht in der Änderung der Schichtabstände. Besteht Unmischbarkeit der Endglieder, könnten ab Anteilen von über 66 Mol-% bzw. 75 Mol-% der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate die von PÖLLMANN (1989) und STÖBER (1999) als gelartige Strukturen bezeichnete Phasen vorhanden sein.

Im System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot nH_2O$ wurde bei 100 % r.F. und bei 35 % r.F. neben den Endgliedern eine weitere Phase nachgewiesen. Der Konzentrationsbereich ihres Auftretens und das Verhältnis der drei Phasen zueinander spricht für die folgende Zusammensetzung dieser Phase: $C_3A \cdot Ca(OH)_{1,34}(C_7H_{15}SO_3)_{0,66} \cdot nH_2O$. Damit wären 2/3 der Plätze der Zwischenschichtanionen durch OH-Ionen und 1/3 durch Alkylsulfonat-Ionen besetzt. Dies entspricht der Regel, dass Mischkristalle von Calciumaluminathydraten bevorzugt bei einem Verhältnis der Endglieder gebildet werden, das ein Vielfaches von 1/6 darstellt (KELLER 1971; KOESTEL 1975; PÖLLMANN 1984).

Keine Mischbarkeit zwischen den Endgliedern besteht in den Systemen mit $n = 9$ bei 100 % r.F. und bei 35 % r.F. und mit $n = 11$ bei 35 % r.F.. In den Systemen mit $n = 5$ und $n = 10$ ist bei Anteilen von über 75 Mol-% mit dem Verschwinden des TCAH eine Änderung der Schichtabstände zu verzeichnen und daher von Mischkristallbildung auszugehen. Für die übrigen Systeme ($n = 6, 8, 12$) liegt bis zu Anteilen von 75 Mol-% bzw. 80 Mol-% keine Mischkristallbildung vor. Bei höheren Anteilen ist röntgenographisch jeweils nur eine Phase nachzuweisen, deren Schichtabstände jedoch nicht von denen der Endglieder abweichen. Auch hier wie schon bei 100 % r.F. handelt es sich entweder um Mischkristallbildung oder um das Vorliegen röntgenamorpher Gele.

Tab. 4-3: Mischkristallbildung in den Systemen $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O - C_3A \cdot Ca(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot nH_2O$

Kettenlänge [n]	$C_3A \cdot 1-xCa(OH)_2 \cdot xCa(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot mH_2O$	
	100 % r.F.	35 % r.F.
5	$x = 0,75 - 1 ?$	$x = 0,75 - 1$
6	$x = 0,75 - 1 ?$	$x = 0,75 - 1 ?$
7	$x = 0,33$	$x = 0,33$
8	$x = 0,66 - 1 ?$	$x = 0,75 - 1 ?$
9	keine	keine
10	$x = 0,75 - 1 ?$	$x = 0,75 - 1$
11	?	keine
12	$x = 0,66 - 1 ?$	$x = 0,8 - 1 ?$

Auch die binären Systeme, deren Endglieder Calciumaluminatalkylsulfonathydrate darstellen, die sich um ein C-Atom in der Kette des eingebauten Alkylsulfonat-Ions unterscheiden, wurden röntgenographisch auf Mischkristallbildung untersucht. In allen diesen Systemen konnten sowohl bei 100 % r.F. als auch bei 35 % r.F. Mischkristalle nachgewiesen werden, die im trigonalen System kristallisieren und entsprechend den Reinphasen Schichtstruktur besitzen. Anhand der ermittelten Schichtabstände lassen sich bei diesen Systemen drei Fälle von Mischbarkeiten unterscheiden.

A. Die Mischbarkeit für die Systeme ist vollständig und die ermittelten Schichtabstände liegen zwischen denen der Endglieder, ändern sich dazwischen jedoch nicht linear, wie es der Vegardschen Regel entsprechen würde. Hierbei kann im Einzelfall eines der beteiligten Alkylsulfonat-Ionen einen größeren Einfluss auf den Schichtabstand besitzen als das andere.

B. Die Schichtabstände der intermediären Phasen liegen über denen der Endglieder, was auf ein Aufrichten der C-Ketten und/oder eine Einlagerung zusätzlichen Wassers in die Zwischenschichten hindeutet, womit es sich nicht mehr um Mischkristalle im engeren Sinne handeln würde.

C. Es tritt eine Mischungslücke bei einem Anteil von 50 mol-% auf, die möglicherweise einen größeren Bereich umfasst, dessen Grenzen hier jedoch nicht untersucht wurden.

In folgender Tabelle sind für die einzelnen Systeme die Bereiche der Mischkristallbildungen und der jeweils auftretenden Fälle angegeben.

Tab. 4-4: Mischkristallbildung in den Systemen $C_3A \cdot Ca(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot pH_2O - C_3A \cdot Ca(C_mH_{2m+1}SO_3)_2 \cdot qH_2O$; Erläuterungen siehe Text

Kettenlänge [n - m]	$C_3A \cdot 1-xCa(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot xCa(C_mH_{2m+1}SO_3)_2 \cdot oH_2O$			
	100 % r.F.		35 % r.F.	
	Bereich	Fall	Bereich	Fall
5 - 6	$x = 0 - 1$	A	$x = 0 - 1$	A
6 - 7	$x = 0 - 1$	A	$x = 0 - 1$	A
7 - 8	$x = 0 - 1$	B	$x = 0 - 1$	A und B
8 - 9	$x = 0 - 1$	B	$x = 0 - 1$	B
9 - 10	$x \neq 0,5$	B und C	$x \neq 0,5$	A und C
10 - 11	$x = 0 - 1$	A	$x = 0 - 1$	A
11 - 12	$x = 0 - 1$	A	$x = 0 - 1$	A

Die Untersuchungen zur Fixierung der Alkylsulfonate mittels TCAH aus wässrigen Lösungen lassen neben Rückschlüssen auf die Reaktionskinetik auch solche auf die Löslichkeit der Reaktionsprodukte zu.

Bei einem geringen Angebot an Alkylsulfonat erfolgt der Einbau zum größten Teil (48 % - 98 %) innerhalb der ersten Stunde (Abb. 4-3). Der darauf folgende Anstieg in Lösungen mit kürzeren Ketten ($n = 5 - 7$), verbunden mit der Abnahme des Anteils der Calciumaluminatalkylsulfonathydrat-Phasen in

den Bodenkörpern, ist mit der Auflösung dieser Phasen zu erklären. Mit steigenden Kettenlängen nehmen die nach 72 Stunden ermittelten Konzentrationen in den Lösungen ab. Diesen Ergebnissen zufolge nimmt die Löslichkeit der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate mit zunehmender Kettenlänge ab.

Auch dies muss mit dem Einfluss des hydrophilen polaren Teils der Alkylsulfonat-Ionen, der mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, in Zusammenhang stehen. HOFFMAN & ULBRICHT (1993) erklären das unterschiedliche Lösungsverhalten reiner Tenside mit der Energiebilanz, die sich aus dem durch Lösung des hydrophilen Teils erzeugten Energiegewinn und dem Energieverlust, der dadurch entsteht, dass der hydrophobe Rest in eine polare Umgebung gezwungen wird, ergibt. Diese Energiebilanz ist von der Länge des hydrophoben Rests abhängig. Entsprechend dürfte das Lösungsverhalten der hier untersuchten Calciumaluminatalkylsulfonathydrate zu erklären sein.

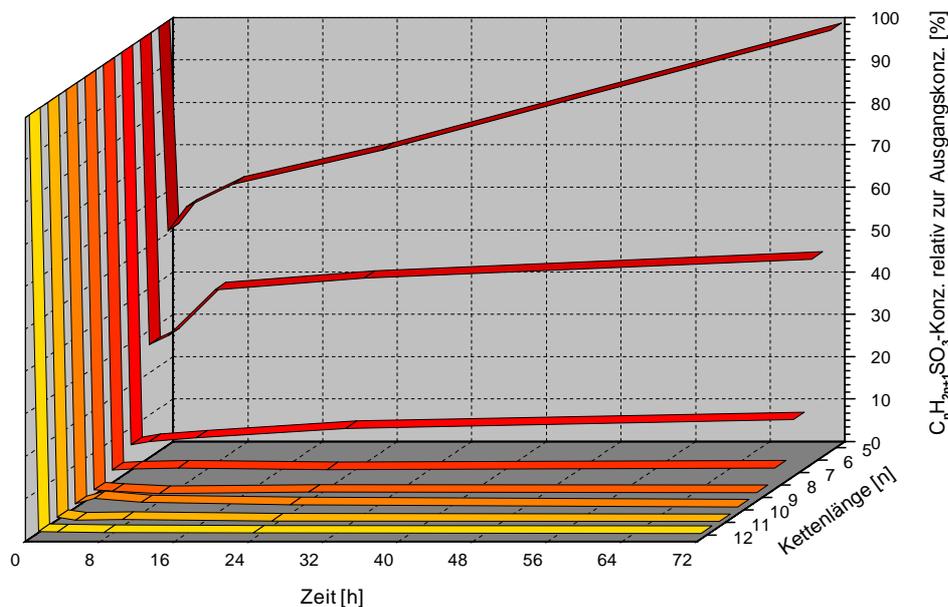


Abb. 4-3. Alkylsulfonat-Konzentrationen im Verhältnis zur Ausgangskonzentration von Lösungen zum Umsatz mit 10 % des $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; W/F-Wert: 200.

Auch höher konzentrierten Alkylsulfonat-Lösungen wird der überwiegende Teil der Sulfonate (61 - 83 %) innerhalb der ersten Stunde mittels TCAH entzogen (Abb 4-4). In der Folgezeit sinken die Konzentrationen der Lösungen nur noch geringfügig, wobei die Änderung der Konzentrationen mit fortschreitender Reaktionszeit abnimmt. Nach 72 Stunden Reaktionszeit nehmen die Sulfonat-Konzentrationen mit zunehmender Kettenlänge von $n = 5$ bis $n = 9$ ab, was mit der abnehmenden Löslichkeit der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate in Einklang steht. Dagegen nehmen die Konzentrationen mit steigenden Kettenlängen von $n = 9$ bis $n = 11$ wieder zu. Dies kann nicht mit der Löslichkeit der Reaktionsprodukte zusammenhängen, da in dem Fall die Konzentrationszunahme auch bei geringerem Sulfonatangebot festzustellen wäre, sondern ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Reaktion noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Augenfällig im Vergleich zu den übrigen Alkylsulfonaten ist die geringere Reaktionsgeschwindigkeit des Decansulfonats, die sich auch in der Präsenz des TCAH noch nach acht Stunden zeigt, während bei Reaktion mit anderen Alkylsulfonaten TCAH bereits nach einer Stunde nicht mehr nachzuweisen ist.

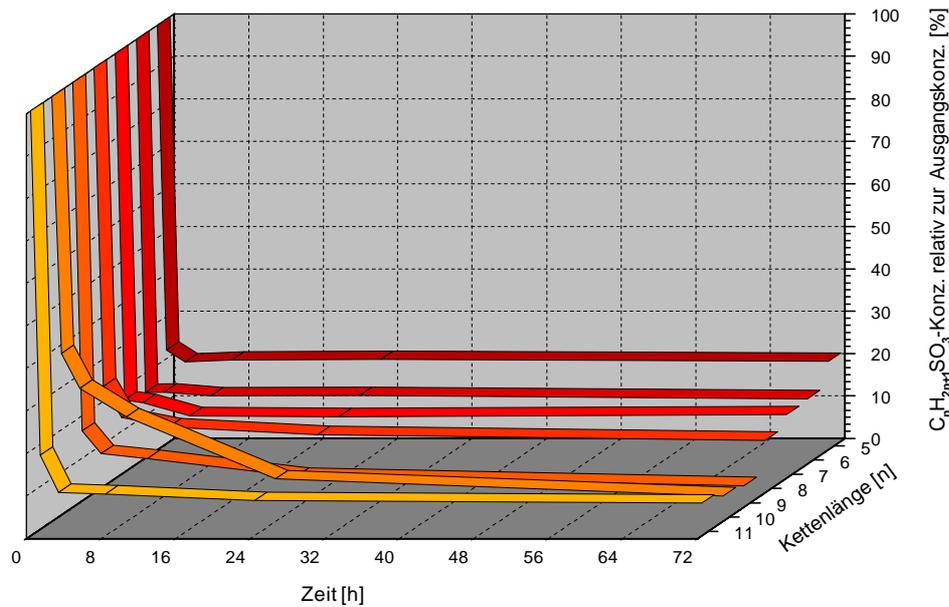


Abb. 4-4. Alkylsulfonat-Konzentrationen im Verhältnis zur Ausgangskonzentration von Lösungen zum Umsatz mit 100 % des $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$; W/F-Wert: 200.

Die erhöhte Fixierung des Hexansulfonats bei niedrigerem W/F-Wert und gleicher zum Einbau angebotener Stoffmenge ist auf die Löslichkeit des Calciumaluminat-hexansulfonathydrats zurückzuführen. Dies zeigen auch die ermittelten absoluten Konzentrationen, die jeweils im Bereich der gleichen Größenordnung liegen.

Anhand der Untersuchungen des TCAH in Suspensionen sind Unterschiede der Reaktionen in Abhängigkeit davon festzustellen, welches Ausgangsmaterial verwendet wurde.

Bei Verwendung von C_3A und CaO ist bei Raumtemperatur mit steigenden W/F-Werten bei gleicher Reaktionszeit eine zunehmende Bildung von Hydrogrosular auf Kosten des TCAH in den Bodenkörpern festzustellen.

Bei niedrigen W/F-Werten (50 und 100) zeigen sich ab einer Reaktionszeit von 24 Stunden keine Änderungen der Phasenbestände der Präzipitate (TCAH und Hydrogrosular), während die Ca- und Al-Gehalte der Lösungen dem Löslichkeitsgleichgewicht von TCAH entsprechen. Bei höheren W/F-Werten sind in den Bodenkörpern im Laufe der Zeit zunehmende Hydrogrosular-Anteile zu erkennen. Nach Umwandlung des gesamten TCAH (W/F-Werte ≥ 250) setzt sich die Hydrogrosular-Präzipitation aus den Lösungen fort, wie aus der Entwicklung der Ca- und Al-Gehalte zu schließen ist. Bei Einsatz von CA als Ausgangsmaterial dagegen ist mit steigendem W/F-Wert zunächst eine zunehmende Bildung von C_2AH_8 zu verzeichnen. Bei längeren Reaktionszeiten zeigt sich mit zunehmendem W/F-Wert eine vermehrte Präzipitation von Hydrogrosular.

Aus der Entwicklung der Ca/Al-Verhältnisse folgt, dass die Bildung des Hydrogrosulars bei niedrigen W/F-Werten (50 und 100) durch Umwandlung von TCAH erfolgt, wobei Ca freigesetzt wird. Liegt neben TCAH auch C_2AH_8 vor (W/F-Wert 150-400), wird der Hydrogrosular so lange aus diesen beiden Komponenten gebildet, bis das C_2AH_8 verbraucht ist und erst im Anschluss daran durch Umwandlung von TCAH.

Die unterschiedlichen Reaktionen von TCAH bei Verwendung verschiedener Ausgangssubstanzen müssen mit dem unterschiedlichen Hydratationsverhalten von C_3A und CA in Zusammenhang stehen. Während reines C_3A unmittelbar auf den Kontakt mit Wasser unter Bildung hexagonaler Calciumaluminat-hydrate (C_2AH_8 und C_4AH_{13}) reagiert (YOUNG 1970; BREVAL 1976; COLLEPARDI et al. 1978; TRETTIN & WIEKER 1992; DAMIDOT & SORRENTINO 1997), beginnt bei Hydratation von reinem

CA dagegen die Präzipitation der Hydratphasen (CAH_{10} und/oder C_2AH_8) erst nach einer Induktionsphase (TRETTIN et al. 1987; RETTEL et al. 1997; NEUMANN 2001). In Gegenwart von CaO erfolgt die Hydratation von C_3A mit einer minimalen Verzögerung, die von CA dagegen stark beschleunigt (COLLEPARDI et al. 1978; COTTIN 1992). Wie die Untersuchungsergebnisse der Hydratationsprodukte nach einer und drei Stunden zeigen, reagiert C_3A auch bei Anwesenheit von CaO schneller zu TCAH als CA. Daher ist damit zu rechnen, dass nach 24 Stunden gebildetes TCAH je nach Ausgangsmaterial Unterschiede in Korngröße und Kristallinität aufweist, die zu einer unterschiedlichen Reaktivität führen.

Unabhängig davon, welches Ausgangsmaterial verwendet wurde, konnte mit steigenden W/F-Werten eine Abnahme der Ca/Al-Verhältnisse in den Lösungen festgestellt werden, die mit der Zunahme des Anteils der Ca-ärmeren Phase C_3AH_6 in den Präzipitaten einhergeht. Demnach erweist sich das TCAH mit abnehmenden W/F-Werten bei steigendem Ca/Al-Verhältnis als zunehmend stabil.

Diese Eigenschaften des TCAH sind auch bei der Fixierung der Alkylsulfonate aus wässrigen Lösungen zu berücksichtigen, da durch Umwandlung des TCAH zu Hydrogrossular entsprechend weniger Alkylsulfonat eingebunden werden kann. Anhand der röntgenographischen Untersuchungen ist diese Umwandlung bei Verwendung von Lösungen mit geringen Konzentrationen nachzuweisen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Löslichkeit der gebildeten Calciumaluminathydrate und damit der W/F-Wert von maßgeblichem Einfluss auf die Fixierung der Anionen sind. Übertragen auf einen Einsatz zur Speichermineralbildung bedeutet dies, dass hierfür Kenntnisse über das jeweilige Einsatzmilieu wie Wassergehalt und vorliegende Ionen, über die potentiell zu bildenden Calciumaluminathydrat-Phasen und insbesondere über deren Stabilität erforderlich sind. Zementtechnisch spielen die lamellaren Calciumaluminathydrate wie TCAH und C_2AH_8 bei Abbindeprozessen eine Rolle. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass bei Bedingungen, unter denen TCAH nicht stabil ist, mit abnehmenden W/F-Werten bei steigenden Ca/Al-Verhältnissen die Stabilität von TCAH zunimmt. Unter welchen definierten Bedingungen TCAH stabil ist, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

5 Literaturverzeichnis

- Adam, W. & Heusch, R. (1993):** Tenside in Industrie und Technik. - In: Die Tenside, Kosswig, K. & Stache, H. Hrsg., 1. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien, 357-408
- Ahmed, S. J., Dent Glasser, L. S. & Taylor, H. F. W. (1968):** Crystal structures and reactions of C_4AH_{12} and derived basic salts. - 5th ISCC, Tokyo, II-77, 118-126
- Ahmed, S. J. & Taylor, H. F. W. (1967):** Crystal structure of the lamellar calcium aluminate hydrates. - Nature, **215**, 622-623
- Allmann, R. (1968):** Die Doppelschichtstruktur der plättchenförmigen Calcium-Aluminium-Hydroxisalze am Beispiel des $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. - N. Jb. Min. Mh., **5**, 140-144
- Allmann, R. (1977):** Refinement of the hybrid layer structure $[Ca_2Al(OH)_6]^+ \cdot [1/2SO_4 \cdot 3H_2O]^-$. - N. Jb. Min. Mh., **3**, 136-144
- Aruja, E. (1961):** The unit cell and space group of $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$ polymorphs. - Acta Cryst., **14**, 1213-1216
- Auer, S. (1992):** Bindung umweltrelevanter Ionen in Ettringit und in Schichtstrukturen vom Typus TCAH. - Dissertation, Erlangen, 240 S.
- Auer, S. & Pöllmann, H. (1994):** Synthesis and characterization of lamellar cadmium aluminium hydroxide salts with SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- and NO_3^- . - J. Solid State Chem, **108**, 1-10
- Barret, P. & Bertrandie, D. (1981):** Hydratation de C_3A en presence d'eau de chaux. - 7th ICC, Paris, IV, 443-448
- Breval, E. (1976):** C_3A Hydratation. - Cem. Concr. Res., **6**, 129-138
- Buttler, F. G., Dent Glasser, L. S. & Taylor, H. F. W. (1959):** Studies on $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ and the related natural mineral Hydrocalumite. - J. Am. Ceram. Soc., **42**, 121-126
- Buttler, F.G. & Taylor, H. F. W. (1978):** Monocalcium aluminate decahydrate: Unit cell and dehydration behaviour. - Il Cemento, **75**, 3, 147-152
- Colleparidi, M., Baldini, G., Pauri, M. & Corradi, M. (1978):** Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate. - Cem. Concr. Res., **12**, 271-277
- Cottin, B. (1992):** The first reactions in cement hydration. - RILEM Proc., Dijon, 1991, **16**, - In: Hydration and Setting of Cements., Nonat, A. & Mutin, J.C. (eds.), E & FN Spon, London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 89-100
- Damidot, D. & Barret, P. (1997):** Calculation of the maximum supersaturation curve of C_2AH_8 in the $CaO-Al_2O_3-H_2O$ system at 20 C. - 10th ICC, Göteborg, II, 2ii024
- Damidot, D. & Sorrentino, F. (1997):** Modification of the hydration process from $C_{12}A_7$ to C_3A at 20 C. - 10th ICC, Göteborg, II, 2ii025
- DIN 38 409 - H 23 -1 (1980):** Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen. Bestimmung der methylenblauaktiven und der bismutaktiven Substanzen (H23). - DEV
- DIN EN 903 (1994):** Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Messung des Methylenblau-Index MBAS. - DEV
- Dosch, W. (1967):** Die innerkristalline Sorption von Wasser und organischen Substanzen an Tetracalciumaluminathydrat. - N. Jb. Miner. Abh., **106**, 2, 200-239
- Dosch, W. (1978):** Mineralogische Adsorber für Ultragifte. - Fortschr. Miner. Beih., **56**, 1, 15-16

- Dosch, W. & zur Strassen, H. (1965):** Untersuchung von Tetracalciumaluminathydraten. I. Die verschiedenen Hydratstufen und der Einfluß von Kohlensäure. - ZKG, **5**, 233-237
- Dosch, W., Keller, H. & zur Strassen, H. (1968):** Written Discussion. - 5th ISCC, Tokyo, **II**, 72-77
- Ecker, M. (1998):** Diadochiebeziehungen in Calciumaluminatferraten und deren Hydratationsprodukten - Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften, **Reihe B**, **3**, Dissertation, Halle (Saale), 100 S.
- Ecker, M. & Pöllmann, H. (1994):** Investigations on lamellar calciumaluminatferratehydrate at different atmospheres and temperatures by in situ X-ray powder diffraction. - Mat. Sci. Forum, **166-169**, 565-570
- Edmonds, R.N. & Majumdar, A.J. (1988):** The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures. - Cem. Concr. Res, **18**, 311-320
- Faucon, P., Charpentier, T., Bertrandie, D., Nonat, A., Virlet, J. & Petit, J.C. (1998):** Characterization of calcium aluminate hydrates and related hydrates of cement pastes by ^{27}Al MQ-MAS NMR. - Inorg. Chem., **37**, 3726-3733
- Fischer, R. (1977):** Über den Einbau von CO_3^{2-} in laminare Erdalkalialuminathydrate. - Dissertation, Erlangen, 101 S.
- Fischer, R. & Kuzel, H.-J. (1982):** Reinvestigation on 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., **12**, 517-526
- 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 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})\cdot 12\text{H}_2\text{O}$? - N. Jb. Min. Mh., **7**, 322-334
- Geke, I., Jakobi, G., Kihn-Botulinski, M. & Speckmann, H.-D. (1993):** Tenside zum Reinigen von Textilien und harten Oberflächen im Haushalt und im industriellen Bereich. - In: Die Tenside, Kosswig, K. & Stache, H. Hrsg., 1. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien, 281-338
- Glasser, F.P., Kindness, A. & Stronach, S.A. (1999):** Stability and solubility relationships in AFm phases. Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. - Cem. Concr. Res., **29**, 861-866
- Göske, J. (1998):** Die mineralogisch-chemische Barriere. - Dissertation, Halle (Saale), 139 S.
- Göske, J. & Pöllmann, H. (1995):** Fixierung von Schadstoffen in lamellaren Metall-Metall-Hydroxisalzen. - Eur. J. Mineral. Beih., **7**, 1, 87
- Götz-Neunhoeffler, F. (1996):** Synthese und mineralogische Charakterisierung von Calciumferrathydraten - Speicherminerale für die Anwendung in Reststoffdeponien. - Dissertation, Erlangen, 170 S.
- Hauthal, H. G. (1985):** Alkansulfonate im Ensemble der Tenside. - In: Alkansulfonate, Hauthal, H. G. Hrsg., 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 7-11
- Hesse, M., Meier, H. & Zeeh, B. (1987):** Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. - 3. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York
- Hoffmann, H. & Ulbricht, W. (1993):** Physikalische Chemie der Tenside. - In: Die Tenside, Kosswig, K. & Stache, H. Hrsg., 1. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1-114
- Houtepen, C.J.M. & Stein, H.N. (1976a):** The enthalpies of formation and of dehydration of some AFm phases with singly charged anions. - Cem. Concr. Res., **6**, 651-658
- Houtepen, C.J.M. & Stein, H.N. (1976b):** An i.r. investigation on some calcium aluminate hydrates, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6^+\text{X}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($=3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaX}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, X^- = univalent anion). - Spectrochim. Acta, **32A**, 1409-1414

- Hummel, D. O. (1996):** Atlas der Tensidanalyse. FTIR-Spektren und ihre Interpretation. - 2. neu bearb. Aufl., Carl Hanser Verlag München, Wien
- Keller, H. (1971):** Anorganische Austauschreaktionen an $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \cdot [\text{OH} \cdot \text{aq}]^-$ und davon abgeleitete Mischkristalle. - Dissertation, Mainz
- Koestel, H. C. (1975):** Anionenaustauschreaktionen an Calciumaluminathydraten. - Dissertation, Mainz
- Kopka, H., Beneke, K. & Lagaly, G. (1988):** Anionic surfactants between double metal hydroxide layers. - J. Colloid Interface Sci., **123**, 2, 427-436
- Kosswig, K. (1993):** Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Tensiden. - In: Die Tenside, Kosswig, K. & Stache, H. Hrsg., 1. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien, 115-178
- Kuzel, H.-J. (1968):** X-ray investigation of some complex calcium aluminate hydrates and related compounds. - 5th ISCC, Tokyo, **II-19**, 92-97
- Kuzel, H.-J. (1969):** Beitrag zur Kristallchemie der Calciumaluminathydrate. - Habilitationsschrift, Frankfurt a. M.
- Kuzel, H.-J. & Pöllmann, H. (1991):** Hydration of C_3A in the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 . - Cem. Concr. Res., **21**, 885-895
- Löns, J.F., Pöllmann, H., Auer, S. & Fröhlich, R. (1998):** Über den Einbau von Cl- und CrO_4 -Ionen in lamellare Calcium-Aluminathydrate $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{CrO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]]$. - Z. Krist. Suppl., **15**, 44
- Meyn, M., Beneke, K. & Lagaly, G. (1990):** Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. - Inorg. Chem., **29**, 26, 5201-5207
- Milestone, N. B. (1976):** The effect of lignosulphonate fractions on the hydration of tricalcium aluminate. - Cem. Concr. Res., **6**, 89-102
- Nakamoto, K. (1986):** Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. - 4th ed., John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore
- Neumann, A. (2001):** Hydratationsversuche an eisendotiertem Monocalciumaluminat. - Diplomarbeit, Erlangen, 84 S.
- Pöllmann, H. (1984):** Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel. - Dissertation, Erlangen, 346 S.
- Pöllmann, H. (1987):** Über den Einbau von Carbonsäureanionen in laminare Schichtstrukturen vom Typ des Tetracalciumaluminathydrats. - Fortschr. Miner. Beih., **65**, 1, 155
- Pöllmann, H. (1989):** Mineralogisch-kristallographische Untersuchungen an Hydratationsprodukten der Aluminatphase hydraulischer Bindemittel. - Habilitationsschrift, Erlangen, I: 285 S., II: 236 S.
- Pöllmann, H. (1993):** Immobilisation von Schadstoffen durch Speichermineralbildung. - Das Konzept der Inneren Barriere. - BMI, Fachtagung Innsbruck, Dez. 1993?, 51-59?
- Pöllmann, H. (1994):** Immobile Fixierung von Schadstoffen in Speichermineralen. - Geowissenschaften und Umwelt, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 331-340
- Pöllmann, H. (1998):** Eigenschaften von lamellaren Schichtstrukturen mit Chromat, Sulfat und Chlorid. - Eur. J. Mineral. Beih., **10**, 1, 219
- Renaudin, G. (1998):** Christallochemie des aluminates calciques hydrates. - Dissertation, Nancy, **III**, 99-266

- Renaudin, G., Francois, M. & Evrad, O. (1999):** Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound. - *Cem. Concr. Res.*, **29**, 63-69
- Rettel, A., Damidot, D. & Scriver, K. (1997):** Study of the hydration of mixtures of CA and α - Al_2O_3 at different temperatures. - 10th ICCO, Göteborg, II, 2ii026
- Riedmiller, J. (1991):** Die Bestimmung von Austauschgleichgewichten umweltrelevanter Anionen an Tetracalciumaluminathydrat mit Ionenchromatographie und Röntgenanalyse. - Diplomarbeit, Erlangen, 94 S.
- Roberts, M.H. (1957):** New calcium aluminates hydrates. - *J. Appl. Chem.*, **7**, 543-546
- Roberts, M.H. (1968):** Calcium aluminate hydrates and related basic salt solid solutions. - 5th ISCC, Tokyo, II-29, 104-117
- Scheller, T. & Kuzel, H.-J. (1974):** Studies on dicalcium aluminate hydrates. - 6th ICCO, Moskau, Suppl. Pap., II
- Smirnoff, G.S., Chatterjee, A.K. & Zhmoidin, G.I. (1973):** The phase equilibrium diagram of the ternary sub-system $\text{CaO-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaF}_2$. - *J. Mater. Sci.*, **8**, 1278-1282
- Sowada, R. (1985):** Tensidchemische Korrelationen in der Alkylsulfonat-Reihe. - In: Alkylsulfonate, Hauthal, H. G. Hrsg., 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 113-142
- Stöber, S. (1995):** Kristallchemische und kristallographische Untersuchungen an Alkali- und Erdalkalisalzen der Benzolsulphonsäure hinsichtlich der Verwendung als Zementzusatzstoffe. - Diplomarbeit, Halle (Saale), 144 S.
- Stöber, S. (1999):** Einfluß von Sulfonsäuren und deren Natriumverbindungen auf die Hydratation eines Portlandzementes (CEM I 32,5 R) unter Berücksichtigung der Kristallisation lamellarer Calciumaluminathydrate. - Dissertation, Halle (Saale), 233 S.
- Taylor, H. F. W. (1973):** Crystal structure of some double hydroxide minerals. - *Min. Mag.*, **39**, 377-389
- Taylor, H. F. W. (1990):** Cement Chemistry. - ACADEMIC PRESS LIMITED, London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto
- Terzis, A., Filippakis, 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.*, **181**, 29-34
- Trettin, R. (1997):** Reactivity and mechanism of hydration of cement phases. - 10th ICCO, Göteborg, III, 2ii050
- Trettin, R., Rettel, A. & Gessner, W. (1987):** Zum Verlauf der Hydratation von $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ in den Primärstadien. - *Z. anorg. allg. Chem.*, **547**, 133-141
- Trettin, R. & Wieker, W. (1992):** Zum Verlauf der Hydratation von $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ in den Primärstadien. - *Z. anorg. allg. Chem.*, **613**, 113-118
- Wenda, R. (1984):** Untersuchungen zur Kristallchemie der Hydratationsprodukte borathaltiger Zemente. - Dissertation, Erlangen, 292 S.
- Young, J. F. (1970):** Effect of organic compounds on the interconversions of calcium aluminate hydrates: hydration of tricalcium aluminate. - *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 2, 65-69
- Young, J. F. (1971):** Effect of organic compounds on the interconversions of calcium aluminate hydrates: hydration of monocalcium aluminate. - *Cem. Concr. Res.*, **1**, 113-122

6 Anhang

6.1 Gitterparameter der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate	A1
6.2 Messergebnisse der chemischen Analysen	A8
6.3 Zuordnungen der IR-Absorptionsbanden	A10
6.4 Gitterkonstanten in Systemen $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot oH_2O$	A15
6.5 Gitterkonstanten in Systemen mit zwei Calciumaluminatalkylsulfonathydraten	A20
6.6 Messergebnisse der TOC-Analysen der Lösungen	A22
6.7 Röntgendiffraktogramme - Fixierung aus wässrigen Lösungen	A26
6.8 Messergebnisse der Ca- und Al-Analysen	A29

6.1 Gitterparameter der Calciumaluminatalkylsulfonathydrate

Calciumaluminatpentansulfonathydrate

3CaO · Al₂O₃ · Ca(C₅H₁₁SO₃)₂ · nH₂O						
$a_0 = 0,577(6)$ nm		$c_0 = 10,285(7)$ nm		$V = 2,972(1)$ nm ³		
$F_{14} = 19,3(0,006, 127)$		RG: R3?, R $\bar{3}$?				
2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5,15	100	1,7142	0	0	6	0,000
10,31	11	0,8576	0	0	12	-0,006
15,49	7	0,5715	0	0	18	-0,002
20,70	14	0,4286	0	0	24	-0,003
25,96	3	0,3429	0	0	30	-0,006
30,94	1	0,2888	1	1	0	0,005
31,29	1	0,2856	0	0	36	0,008
36,65	1	0,2450	0	0	42	-0,014
37,76	1	0,2380	1	0	38	0,004
39,35	1	0,2288	1	0	40	-0,012
40,82	1	0,2209	1	1	30	-0,002
42,67	1	0,2117	1	0	44	0,015
44,34	1	0,2041	1	0	46	0,002
55,02	1	0,1668	3	0	0	-0,001

3CaO · Al₂O₃ · Ca(C₅H₁₁SO₃)₂ · 11H₂O						
$a_0 = 0,575(1)$ nm		$c_0 = 9,386(0)$ nm		$V = 2,688(4)$ nm ³		
$F_{12} = 12,5(0,006, 158)$		RG: R3?, R $\bar{3}$?				
2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5,64	100	1,5657	0	0	6	-0,005
11,30	15	0,7825	0	0	12	-0,005
16,99	13	0,5215	0	0	18	-0,002
22,72	18	0,3911	0	0	24	0,002
31,11	3	0,2873	1	1	0	0,031
34,37	4	0,2607	0	0	36	-0,003
36,09	1	0,2487	2	0	2	0,000
36,36	4	0,2469	2	0	5	-0,004
48,34	1	0,1881	2	1	2	-0,006
52,61	1	0,1738	0	0	54	0,003
55,29	2	0,1660	3	0	0	-0,002
64,80	2	0,1438	2	2	0	0,010

Calciumaluminat hexansulfonathydrate

$a_0 = 0,577(8) \text{ nm}$

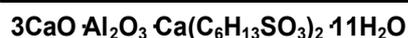
$c_0 = 10,892(4) \text{ nm}$

$V = 3,149(3) \text{ nm}^3$

$F_{12} = 49,2(0,003, 77)$

RG: R3?, R $\bar{3}$?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4,87	100	1,8134	0	0	6	0,005
9,74	14	0,9075	0	0	12	0,002
14,63	6	0,6050	0	0	18	0,003
19,54	19	0,4540	0	0	24	-0,004
24,50	7	0,3631	0	0	30	-0,002
30,93	1	0,2889	1	1	0	-0,000
34,55	1	0,2594	0	0	42	-0,009
35,90	1	0,2500	2	0	2	-0,003
36,08	1	0,2487	0	1	38	0,003
36,83	1	0,2438	0	2	10	0,001
40,63	1	0,2219	0	1	44	0,001
42,19	1	0,2140	1	0	46	0,005



$a_0 = 0,574(1) \text{ nm}$

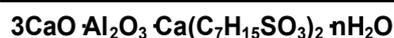
$c_0 = 9,675(6) \text{ nm}$

$V = 2,761(5) \text{ nm}^3$

$F_{16} = 18,2(0,005, 167)$

RG: R3?, R $\bar{3}$?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5,48	100	1,6116	0	0	6	0,003
10,96	19	0,8066	0	0	12	-0,004
16,48	18	0,5373	0	0	18	0,006
22,03	21	0,4031	0	0	24	0,002
27,64	1	0,3225	0	0	30	0,002
31,12	1	0,2872	1	1	0	-0,015
31,28	2	0,2857	1	1	3	0,021
33,31	3	0,2688	0	0	36	-0,002
36,15	3	0,2483	2	0	2	-0,002
36,86	6	0,2437	1	1	21	-0,004
37,32	1	0,2408	2	0	10	0,001
39,06	1	0,2304	0	0	42	-0,009
50,92	1	0,1792	0	0	54	0,000
55,41	4	0,1657	3	0	0	0,010
64,92	2	14,3520	2	2	0	-0,001
65,26	1	14,2850	2	1	44	0,001

Calciumaluminatheptansulfonathydrate

$a_0 = 0,577(0) \text{ nm}$

$c_0 = 11,568(1) \text{ nm}$

$V = 3,335(4) \text{ nm}^3$

$F_{13} = 24,5(0,004, 147)$

RG: R3?, R3?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4,59	100	1,9244	0	0	6	0,009
9,17	12	0,9640	0	0	12	-0,000
13,77	4	0,6428	0	0	18	-0,003
18,39	11	0,4821	0	0	24	-0,002
23,04	8	0,3856	0	0	30	-0,002
30,96	1	0,2886	1	1	0	-0,007
31,33	1	0,2853	1	1	6	0,002
32,48	1	0,2754	0	0	42	-0,001
35,95	1	0,2496	2	0	2	-0,003
36,27	1	0,2475	1	1	24	0,008
36,46	1	0,2462	2	0	8	-0,004
55,09	1	0,1666	3	0	0	0,004
55,31	1	0,1660	3	0	6	-0,002



$a_0 = 0,573(9) \text{ nm}$

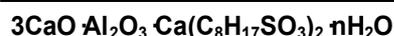
$c_0 = 10,000(1) \text{ nm}$

$V = 2,852(3) \text{ nm}^3$

$F_{10} = 11,1(0,005, 168)$

RG: R3?, R3?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5,29	100	1,6685	0	0	6	-0,006
10,61	15	0,8334	0	0	12	0,000
15,94	18	0,5557	0	0	18	-0,003
21,30	21	0,4167	0	0	24	-0,003
26,71	4	0,3334	0	0	30	-0,008
31,25	16	0,2860	1	1	3	-0,011
36,13	9	0,2484	2	0	1	-0,001
36,69	9	0,2447	2	0	7	0,018
55,41	14	0,1657	3	0	0	-0,002
64,62	5	0,1441	1	1	60	0,001

Calciumaluminatoctansulfonathydrate

$a_0 = 0,574(0) \text{ nm}$

$c_0 = 11,389(0) \text{ nm}$

$V = 3,249(7) \text{ nm}^3$

$F_9 = 19,1(0,004, 106)$

RG: R3?, R3?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4,66	100	1,8947	0	0	6	0,009
9,31	13	0,9496	0	0	12	-0,005
13,99	2	0,6326	0	0	18	0,003
18,68	8	0,4746	0	0	24	-0,002
23,41	6	0,3796	0	0	30	0,001
33,00	< 1	0,2712	0	0	42	-0,008
40,21	< 1	0,2241	0	2	22	-0,005
42,85	< 1	0,2109	0	0	54	0,004
48,75	< 1	0,1866	2	1	7	0,003

3CaO Al₂O₃ Ca(C₈H₁₇SO₃)₂ · 13H₂O $a_0 = 0,574(6)$ nm $c_0 = 11,232(2)$ nm $V = 3,211(0)$ nm³ $F_{11} = 12,5(0,005, 190)$ RG: R3?, R $\bar{3}$?

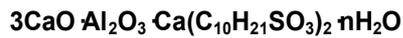
2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4,70	100	1,8770	0	0	6	-0,012
9,44	16	0,9365	0	0	12	-0,005
14,18	4	0,6241	0	0	18	-0,002
18,94	8	0,4682	0	0	24	-0,008
23,74	5	0,3745	0	0	30	-0,006
31,21	4	0,2864	1	1	3	0,005
33,48	1	0,2674	0	0	42	0,003
36,08	3	0,2487	0	2	1	-0,001
38,44	2	0,2340	0	0	48	0,001
55,34	3	0,1659	3	0	0	-0,005
64,86	2	0,1436	2	2	0	0,003

Calciumaluminatnonansulfonathydrate**3CaO Al₂O₃ Ca(C₉H₁₉SO₃)₂ · nH₂O** $a_0 = 0,575(4)$ nm $c_0 = 5,920(1)$ nm $V = 1,697(6)$ nm³ $F_8 = 92,8(0,003, 29)$ RG: R3?, R $\bar{3}$?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4,49	100	1,9673	0	0	3	0,014
8,96	20	0,9867	0	0	6	0,000
13,45	5	0,6578	0	0	9	0,000
17,97	8	0,4934	0	0	12	0,000
22,51	10	0,3958	0	0	15	-0,004
27,09	1	0,3289	0	0	18	0,000
31,06	<1	0,2877	1	1	0	0,000
31,73	1	0,2818	0	0	21	0,011
36,39	<1	0,2667	0	0	24	0,000

3CaO Al₂O₃ Ca(C₉H₁₉SO₃)₂ · 12H₂O (JCPDS-ICDD 49-2352) $a_0 = 0,574(1)$ nm $c_0 = 5,832(3)$ nm $V = 1,664(8)$ nm³ $F_{12} = 32,2(0,004, 99)$ RG: R3?, R $\bar{3}$?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4,54	100	1,9435	0	0	3	0,001
9,09	18	0,9719	0	0	6	0,002
13,65	5	0,6481	0	0	9	0,000
18,24	8	0,4860	0	0	12	0,001
22,85	7	0,3889	0	0	15	-0,005
31,13	4	0,2870	1	1	0	0,002
32,21	1	0,2777	0	0	21	0,000
36,12	1	0,2485	2	0	1	-0,020
36,96	1	0,2430	0	0	24	0,001
38,45	1	0,2339	1	0	22	0,000
55,39	3	0,1657	3	0	0	-0,001
64,93	1	0,1435	2	2	0	0,011

Calciumaluminatdecansulfonathydrate

$a_0 = 0,575(1) \text{ nm}$

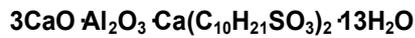
$c_0 = 12,335(4) \text{ nm}$

$V = 3,532(8) \text{ nm}^3$

$F_9 = 30,9(0,002, 154)$

RG: R3?, R3?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4,29	100	2,0561	0	0	6	0,000
8,59	12	1,0281	0	0	12	-0,001
12,91	1	0,6851	0	0	18	0,004
17,24	4	0,5139	0	0	24	0,003
21,59	6	0,4112	0	0	30	0,000
25,98	2	0,3426	0	0	36	0,001
34,81	<1	0,2575	0	1	41	0,005
55,06	<1	0,1667	0	2	55	-0,002
55,29	<1	0,1660	3	0	0	0,001



$a_0 = 0,574(5) \text{ nm}$

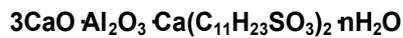
$c_0 = 12,240(6) \text{ nm}$

$V = 3,499(1) \text{ nm}^3$

$F_{11} = 12,3 (0,005, 208)$

RG: R3?, R3?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4,33	100	2,0414	0	0	6	-0,003
8,66	23	1,0208	0	0	12	-0,006
13,01	7	0,6800	0	0	18	0,000
17,37	9	0,5101	0	0	24	-0,004
21,77	10	0,4079	0	0	30	0,005
31,12	5	0,2872	1	1	0	0,008
31,43	4	0,2844	1	1	6	0,004
35,85	2	0,2503	1	1	24	-0,002
36,11	6	0,2486	2	0	2	0,002
36,58	2	0,2455	2	0	8	0,011
55,33	2	0,1659	3	0	0	-0,014
55,43	6	0,1656	1	2	35	-0,001
65,05	2	0,1433	2	2	6	0,006

Calciumaluminatundecansulfonathydrate

$a_0 =$

$c_0 = 2,155(5) \text{ nm}$

$V =$

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4,11	100	2,1491	0	0	1	0,012
8,20	14	1,0774	0	0	2	0,003
12,31	2	0,7184	0	0	3	0,002
16,43	3	0,5390	0	0	4	-0,002
20,58	4	0,4312	0	0	5	-0,004
24,76	2	0,3593	0	0	6	-0,005
33,23	1	0,2694	0	0	8	0,003

3CaO Al₂O₃ Ca(C₁₁H₂₃SO₃)₂ · 11H₂O $a_0 = 0,575(1)$ nm $c_0 = 12,800(1)$ nm $V = 3,666(6)$ nm³ $F_{10} = 19,9(0,003, 157)$ RG: R3?, R $\bar{3}$?

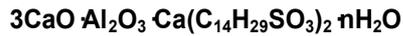
2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4,13	100	2,1356	0	0	6	-0,004
8,28	24	1,0670	0	0	12	-0,002
12,44	6	0,7110	0	0	18	0,002
16,61	8	0,5334	0	0	24	-0,002
20,81	15	0,4266	0	0	30	0,004
25,02	6	0,3556	0	0	36	-0,003
31,08	4	0,2875	1	1	0	0,003
33,58	2	0,2667	0	0	48	0,001
36,07	2	0,2488	2	0	2	0,008
55,28	2	0,1660	3	0	0	-0,003

Calciumaluminatdodecansulfonathydrate**3CaO Al₂O₃ Ca(C₁₂H₂₅SO₃)₂ · nH₂O** $a_0 = 0,574(1)$ nm $c_0 = 13,323(6)$ nm $V = 3,803(3)$ nm³ $F_8 = 50,8(0,003, 63)$ RG: R3?, R $\bar{3}$?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
3,99	100	2,2138	0	0	6	0,012
7,96	22	1,1102	0	0	12	0,001
11,95	2	0,7400	0	0	18	0,003
15,95	4	0,5553	0	0	24	-0,003
19,98	10	0,4441	0	0	30	-0,001
24,03	5	0,3701	0	0	36	-0,000
32,18	<1	0,2779	1	1	12	0,000
36,38	<1	0,2467	0	0	54	0,000

3CaO Al₂O₃ Ca(C₁₂H₂₅SO₃)₂ · 12H₂O $a_0 = 0,574(4)$ nm $c_0 = 13,285(0)$ nm $V = 3,796(2)$ nm³ $F_{17} = 22,2(0,004, 176)$ RG: R3?, R $\bar{3}$?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
3,99	100	2,2127	0	0	6	0,003
7,98	23	1,1069	0	0	12	0,002
11,98	3	0,7382	0	0	18	-0,002
17,00	4	0,5213	0	0	24	-0,002
20,04	10	0,4427	0	0	30	0,005
23,58	1	0,3770	0	1	23	-0,001
24,09	5	0,3691	0	0	36	-0,001
31,11	3	0,2873	1	1	0	-0,009
32,32	1	0,2767	0	0	48	0,004
35,92	1	0,2498	1	0	46	-0,009
36,39	2	0,2467	0	2	7	-0,009
37,28	1	0,2410	1	1	30	-0,001
37,93	1	0,2370	2	0	17	-0,001
39,62	1	0,2273	1	0	52	-0,003
40,00	1	0,2252	0	2	25	0,012
55,10	2	0,1666	2	1	37	0,007
55,36	2	0,1658	3	0	0	-0,003

Calciumaluminattetradecansulfonathydrate

$a_0 = 0,576(4) \text{ nm}$

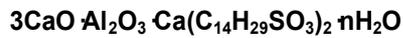
$c_0 = 14,312(9) \text{ nm}$

$V = 4,118(9) \text{ nm}^3$

$F_9 = 9,3(0,005, 177)$

RG: R3?, R $\bar{3}$?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
3,73	100	2,3675	0	0	6	0,028
7,41	29	1,1924	0	0	12	0,003
11,12	3	0,7950	0	0	18	0,002
14,84	2	0,5963	0	0	24	0,002
18,58	9	0,4772	0	0	30	-0,002
22,35	10	0,3975	0	0	36	0,005
26,12	1	0,3408	0	0	42	-0,003
31,00	2	0,2882	1	1	0	0,003
55,15	1	0,1664	3	0	0	-0,001



$a_0 = 0,576(8) \text{ nm}$

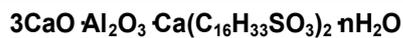
$c_0 = 14,291(5) \text{ nm}$

$V = 4,117(5) \text{ nm}^3$

$F_{17} = 12,9(0,004, 176)$

RG: R3?, R $\bar{3}$?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
3,71	100	2,3828	0	0	6	-0,001
7,42	30	1,1909	0	0	12	0,000
11,14	4	0,7939	0	0	18	0,001
14,87	2	0,5953	0	0	24	0,005
18,61	13	0,4764	0	0	30	-0,001
22,37	15	0,3971	0	0	36	-0,005
26,17	2	0,3402	0	0	42	0,003
31,23	4	0,2862	1	1	6	0,012
36,19	7	0,2480	0	2	7	-0,014
55,12	9	0,1665	3	0	0	0,002

Calciumaluminathexadecansulfonathydrate

$a_0 = 0,575(5) \text{ nm}$

$c_0 = 15,312(5) \text{ nm}$

$V = 4,391(5) \text{ nm}^3$

$F_7 = 16,6(0,006, 67)$

RG: R3?, R $\bar{3}$?

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
6,92	100	1,2758	0	0	12	0,002
10,39	18	0,8506	0	0	18	0,001
17,35	24	0,5108	0	0	30	-0,015
20,86	43	0,4255	0	0	36	-0,009
24,39	20	0,3647	0	0	42	-0,006
31,05	15	0,2878	1	1	0	-0,003
35,91	10	0,2499	0	1	53	0,008

3CaO Al₂O₃ Ca(C₁₆H₃₃SO₃)₂ nH₂O						
a ₀ = 0,574(8) nm		c ₀ = 15,282(1) nm		V = 4,372(7) nm ³		
F ₁₇ = 24,2(0,006, 85)		RG: R3?, R3?				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3,46	100	2,5507	0	0	6	-0,005
6,94	39	1,2734	0	0	12	0,001
10,41	7	0,8491	0	0	18	-0,001
13,90	2	0,6366	0	0	24	0,003
20,91	21	0,4245	0	0	36	-0,002
24,44	8	0,3640	0	0	42	-0,009
31,08	19	0,2875	1	1	0	-0,015
31,31	6	0,2855	1	1	6	0,011
34,22	5	0,2618	1	1	24	0,020
35,85	13	0,2503	1	1	30	0,002
36,06	12	0,2489	0	2	1	-0,002
36,64	7	0,2451	2	0	11	-0,011
37,81	8	0,2378	0	2	19	0,000

6.2 Messergebnisse der chemischen Analysen

Elementgehalte der Reinphasen

Kettenlänge n	Al ₂ O ₃ -Gehalt [Masse-%]	CaO-Gehalt [Masse-%]	Na ₂ O-Gehalt [Masse-%]	H ₂ O-Gehalt [Masse-%]	TOC-Gehalt [Masse-%]
5	12,52	27,55	0,07	24,61	13,56
6	12,25	26,96	0,08	23,29	15,61
7	11,61	25,73	0,15	22,41	18,95
8	10,70	23,37	0,14	24,08	20,18
9	10,32	22,58	0,14	21,50	22,65
10	9,88	21,62	0,23	23,21	24,06
11	9,94	22,73	0,18	20,13	25,85
12	9,69	21,11	0,36	20,81	27,97

Al₂O₃-Gehalte der Reinphasen bestimmt mittels ICP-OES

Kettenlänge n	1. Al-Best. [Masse-%]	2. Al-Best. [Masse-%]	Al-Gehalt [Masse-%]	Al ₂ O ₃ -Gehalt [Masse-%]	Stdabw.
5	6,64	6,61	6,63	12,52	±0,04
6	6,47	6,50	6,48	12,25	±0,05
7	6,16	6,13	6,15	11,61	±0,04
8	5,69	5,63	5,66	10,70	±0,08
9	5,45	5,47	5,46	10,32	±0,02
10	5,20	5,26	5,23	9,88	±0,08
11	5,25	5,27	5,26	9,94	±0,03
12	5,13	5,12	5,13	9,69	±0,01

CaO-Gehalte der Reinphasen bestimmt mittels ICP-OES

Kettenlänge n	1. Ca-Best. [Masse-%]	2. Ca-Best. [Masse-%]	Ca-Gehalt [Masse-%]	CaO-Gehalt [Masse-%]	Stdabw.
5	19,89	19,49	19,69	27,55	±0,40
6	19,43	19,11	19,27	26,96	±0,32
7	18,76	18,01	18,39	25,73	±0,74
8	16,79	16,62	16,70	23,37	±0,17
9	16,12	16,16	16,14	22,58	±0,04
10	15,38	15,53	15,45	21,62	±0,15
11	16,21	16,28	16,25	22,73	±0,07
12	15,12	15,06	15,09	21,11	±0,05

Na₂O-Gehalte der Reinphasen bestimmt mittels ICP-OES

Kettenlänge n	1. Na-Best. [Masse-%]	2. Na-Best. [Masse-%]	Na-Gehalt [Masse-%]	Na ₂ O-Gehalt [Masse-%]	Stdabw
5	0,05	0,06	0,05	0,07	±0,01
6	0,06	0,07	0,06	0,08	±0,01
7	0,07	0,15	0,11	0,15	±0,08
8	0,09	0,12	0,10	0,14	±0,02
9	0,09	0,11	0,10	0,14	±0,03
10	0,16	0,18	0,17	0,23	±0,01
11	0,13	0,13	0,13	0,18	±0,00
12	0,26	0,28	0,27	0,36	±0,02

H₂O-Gehalte der Reinphasen bestimmt mittels ICP-OES

Kettenlänge n	1. H ₂ O -Best. [Masse-%]	2. H ₂ O -Best. [Masse-%]	H ₂ O -Gehalt [Masse-%]	Stdabw
5	24,61		24,61	
6	23,71	22,88	23,29	±0,59
7	23,06	21,76	22,41	±0,92
8	24,08		24,18	
9	21,50	21,50	21,50	±0,00
10	23,21		23,21	
11	19,96	20,30	20,13	±0,24
12	21,28	20,33	20,81	±0,67

TOC-Gehalte der Reinphasen bestimmt mittels IR (1. Best.) und EA (2. Best.)

Kettenlänge n	1. TOC -Best. [Masse-%]	2. TOC -Best. [Masse-%]	TOC -Gehalt [Masse-%]	Stdabw
5	13,68	13,44	13,56	±0,17
6	15,32	15,90	15,61	±0,41
7	18,76	19,13	18,95	±0,26
8	20,01	20,35	20,18	±0,24
9	22,63	22,67	22,65	±0,03
10	23,85	24,28	24,06	±0,30
11	25,46	26,25	25,85	±0,56
12	27,53	28,42	27,97	±0,63

6.3 Zuordnungen der IR-Absorptionsbanden

IR-Absorptionsbanden von $C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3645	$\nu(OH)$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3480-3450	$\nu_{1,3}(H_2O)$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2960	$\nu_{as}(CH_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2935	$\nu_{as}(CH_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2875-2860	$\nu_s(CH_2, CH_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1625	$\nu_2(H_2O)$	H_2O -Valenzschwingung
1470	$\delta(CH_2), \delta_{as}(CH_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1420		
1385	$\delta_s(CH_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1190	$\nu_{as}(SO_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_s(SO_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
790	$\nu(C-S), \delta(Me-OH)$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
730	$\rho(CH_2)_n$	Rocking-Schwingung
590	$\delta_{as}(SO_3^-), (AlO_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen Al^{VI} -O Schwingung
535	$\delta_s(SO_3^-), (AlO_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, Al^{VI} -O Schwingung
420	CaO	Ca-O Schwingung

IR-Absorptionsbanden von $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3645	$\nu(OH)$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490-3445	$\nu_{1,3}(H_2O)$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2960	$\nu_{as}(CH_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2935	$\nu_{as}(CH_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2860	$\nu_s(CH_2, CH_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1625	$\nu_2(H_2O)$	H_2O -Valenzschwingung
1470	$\delta(CH_2), \delta_{as}(CH_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1420		
1380	$\delta_s(CH_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1190	$\nu_{as}(SO_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_s(SO_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
790	$\nu(C-S), \delta(Me-OH)$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
730	$\rho(CH_2)_n$	Rocking-Schwingung
590	$\delta_{as}(SO_3^-), (AlO_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen Al^{VI} -O Schwingung
530	$\delta_s(SO_3^-), (AlO_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, Al^{VI} -O Schwingung
420	CaO	Ca-O Schwingung

IR-Absorptionsbanden von $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3640	$\nu(OH)$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490-3480	$\nu_{1,3}(H_2O)$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2960	$\nu_{as}(CH_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2925	$\nu_{as}(CH_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2855	$\nu_s(CH_2, CH_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1625	$\nu_2(H_2O)$	H_2O -Valenzschwingung
1470	$\delta(CH_2), \delta_{as}(CH_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1415		
1380	$\delta_s(CH_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1190	$\nu_{as}(SO_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_s(SO_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
790	$\nu(C-S), \delta(Me-OH)$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
725	$\rho(CH_2)_n$	Rocking-Schwingung
585	$\delta_{as}(SO_3^-), (AlO_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen Al^{VI} -O Schwingung
530	$\delta_s(SO_3^-), (AlO_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, Al^{VI} -O Schwingung
425	CaO	Ca-O Schwingung

IR-Absorptionsbanden von $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3640	$\nu(OH)$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3480-3460	$\nu_{1,3}(H_2O)$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2960	$\nu_{as}(CH_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2925	$\nu_{as}(CH_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2855	$\nu_s(CH_2, CH_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1640	$\nu_2(H_2O)$	H_2O -Valenzschwingung
1470	$\delta(CH_2), \delta_{as}(CH_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1420		
1380	$\delta_s(CH_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1190	$\nu_{as}(SO_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_s(SO_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
790	$\nu(C-S), \delta(Me-OH)$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
725	$\rho(CH_2)_n$	Rocking-Schwingung
595	$\delta_{as}(SO_3^-), (AlO_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen Al^{VI} -O Schwingung
530	$\delta_s(SO_3^-), (AlO_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, Al^{VI} -O Schwingung
420	CaO	Ca-O Schwingung

IR-Absorptionsbanden von $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3640	$\nu(OH)$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3485-3460	$\nu_{1,3}(H_2O)$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2960	$\nu_{as}(CH_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2920	$\nu_{as}(CH_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2855	$\nu_s(CH_2, CH_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1635	$\nu_2(H_2O)$	H_2O -Valenzschwingung
1470	$\delta(CH_2), \delta_{as}(CH_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1415		
1380	$\delta_s(CH_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1190	$\nu_{as}(SO_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_s(SO_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
790	$\nu(C-S), \delta(Me-OH)$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
725	$\rho(CH_2)_n$	Rocking-Schwingung
595	$\delta_{as}(SO_3^-), (AlO_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen Al^{VI} -O Schwingung
530	$\delta_s(SO_3^-), (AlO_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, Al^{VI} -O Schwingung
420	CaO	Ca-O Schwingung

IR-Absorptionsbanden von $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3640-3620	$\nu(OH)$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3480-3450	$\nu_{1,3}(H_2O)$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2960	$\nu_{as}(CH_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2920	$\nu_{as}(CH_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2850	$\nu_s(CH_2, CH_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1630	$\nu_2(H_2O)$	H_2O -Valenzschwingung
1470	$\delta(CH_2), \delta_{as}(CH_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1420		
1380	$\delta_s(CH_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1195	$\nu_{as}(SO_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_s(SO_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
790	$\nu(C-S), \delta(Me-OH)$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
725	$\rho(CH_2)_n$	Rocking-Schwingung
595	$\delta_{as}(SO_3^-), (AlO_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen Al^{VI} -O Schwingung
530	$\delta_s(SO_3^-), (AlO_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, Al^{VI} -O Schwingung
425	CaO	Ca-O Schwingung

IR-Absorptionsbanden von $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{21}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3640-3620	$\nu(OH)$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3480-3455	$\nu_{1,3}(H_2O)$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2960	$\nu_{as}(CH_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2920	$\nu_{as}(CH_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2855	$\nu_s(CH_2, CH_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1625	$\nu_2(H_2O)$	H_2O -Valenzschwingung
1470	$\delta(CH_2), \delta_{as}(CH_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1415		
1380	$\delta_s(CH_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1180	$\nu_{as}(SO_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_s(SO_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
795	$\nu(C-S), \delta(Me-OH)$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
725	$\rho(CH_2)_n$	Rocking-Schwingung
600	$\delta_{as}(SO_3^-), (AlO_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen Al^{VI} -O Schwingung
530	$\delta_s(SO_3^-), (AlO_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, Al^{VI} -O Schwingung
425	CaO	Ca-O Schwingung

IR-Absorptionsbanden von $C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3640-3600	$\nu(OH)$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3480-3445	$\nu_{1,3}(H_2O)$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2950	$\nu_{as}(CH_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2920	$\nu_{as}(CH_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2850	$\nu_s(CH_2, CH_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1635	$\nu_2(H_2O)$	H_2O -Valenzschwingung
1475	$\delta(CH_2), \delta_{as}(CH_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1415		
1380	$\delta_s(CH_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1185	$\nu_{as}(SO_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_s(SO_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
790	$\nu(C-S), \delta(Me-OH)$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
725	$\rho(CH_2)_n$	Rocking-Schwingung
595	$\delta_{as}(SO_3^-), (AlO_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen Al^{VI} -O Schwingung
530	$\delta_s(SO_3^-), (AlO_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, Al^{VI} -O Schwingung
420	CaO	Ca-O Schwingung

IR-Absorptionsbanden des Reaktionsprodukts aus $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O + 2NaC_{14}H_{29}SO_3$ nach Trocknung bei 35 % r.F. und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3640-3600	$\nu(OH)$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3475-3405	$\nu_{1,3}(H_2O)$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2955	$\nu_{as}(CH_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2920	$\nu_{as}(CH_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2850	$\nu_s(CH_2, CH_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1655	$\nu_2(H_2O)$	H_2O -Valenzschwingung
1470	$\delta(CH_2), \delta_{as}(CH_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1415		
1375	$\delta_s(CH_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1185	$\nu_{as}(SO_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_s(SO_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
795	$\nu(C-S), \delta(Me-OH)$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
720	$\rho(CH_2)_n$	Rocking-Schwingung
600	$\delta_{as}(SO_3^-), (AlO_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen Al^{VI} -O Schwingung
535	$\delta_s(SO_3^-), (AlO_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, Al^{VI} -O Schwingung
420	CaO	Ca-O Schwingung

IR-Absorptionsbanden des Reaktionsprodukts aus $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O + 2NaC_{16}H_{33}SO_3$ nach Trocknung bei 35 % r.F. und deren Zuordnungen

Wellenzahl [1/cm]	Art der lokalisierten Schwingung	
3640-3595	$\nu(OH)$	(O-H)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3425	$\nu_{1,3}(H_2O)$	(H-O-H)-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers
2950	$\nu_{as}(CH_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppen
2915	$\nu_{as}(CH_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen
2850	$\nu_s(CH_2, CH_3)$	sym. (C-H)-Valenzschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1635	$\nu_2(H_2O)$	H_2O -Valenzschwingung
1475	$\delta(CH_2), \delta_{as}(CH_3)$	(C-H)- Deformationsschwingungen d. CH_2 - u. CH_3 -Gruppen
1415		
1380	$\delta_s(CH_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppen
1180	$\nu_{as}(SO_3^-)$	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
1050	$\nu_s(SO_3^-)$	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO_3^-) -Gruppen
795	$\nu(C-S), \delta(Me-OH)$	(C-S)-Valenzschwingung, Me-OH-Deformationsschwingung
720	$\rho(CH_2)_n$	Rocking-Schwingung
600	$\delta_{as}(SO_3^-), (AlO_6)$	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen Al^{VI} -O Schwingung
535	$\delta_s(SO_3^-), (AlO_6)$	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der (SO_3^-) -Gruppen, Al^{VI} -O Schwingung
425	CaO	Ca-O Schwingung

6.4 Gitterkonstanten in Systemen $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot mH_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_nH_{2n+1}SO_3)_2 \cdot oH_2O$

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot mH_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,578(2)	6,392(9)	1,065(5)			
10	0,578(4)	6,395(9)	1,066(0)	--	10,295(3)	1,715(9)
25	0,578(6)	6,395(4)	1,065(9)	0,577(1)	10,294(8)	1,715(8)
50	0,577(9)	6,399(8)	1,066(6)	0,577(2)	10,296(5)	1,716(2)
75	0,579(0)	6,397(7)	1,066(3)	0,577(8)	10,295(5)	1,715(9)
85				0,577(5)	10,288(6)	1,714(8)
90				0,577(4)	10,287(8)	1,714(6)
100				0,577(6)	10,285(7)	1,714(3)
110				0,577(6)	10,284(9)	1,714(2)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,575(0)	9,504(0)	0,792(0)			
10	0,575(3)	9,501(6)	0,791(8)	--	9,314(9)	1,552(5)
25	0,575(4)	9,491(3)	0,790(9)	0,576(3)	9,310(6)	1,551(8)
50	--	9,509(4)	0,792(5)	0,574(9)	9,313(7)	1,552(3)
75	--	9,505(8)	0,792(2)	0,575(2)	9,301(0)	1,550(2)
85				0,575(4)	9,406(6)	1,567(8)
90				0,575(4)	9,405(3)	1,567(6)
100				0,575(1)	9,386(0)	1,564(3)
110				0,574(6)	9,340(0)	1,556(7)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ - $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot mH_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,576(9)	6,388(1)	1,064(7)			
10	0,576(9)	6,396(0)	1,066(0)	--	10,894(3)	1,815(7)
25	0,576(4)	6,393(5)	1,065(6)	--	10,893(1)	1,815(5)
50	0,576(9)	6,395(2)	1,065(9)	--	10,891(0)	1,815(2)
66,6	0,577(4)	6,397(4)	1,066(2)	0,576(9)	10,893(6)	1,815(6)
75	0,575(8)	6,398(8)	1,066(5)	0,577(4)	10,891(9)	1,815(3)
85				--	10,893(1)	1,815(6)
90				0,576(2)	10,893(3)	1,815(6)
100				0,577(8)	10,892(4)	1,815(4)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,575(0)	9,504(0)	0,792(0)			
10	0,575(7)	9,505(7)	0,792(1)	--	9,670(9)	1,611(8)
25	0,574(9)	9,509(9)	0,792(5)	--	9,669(7)	1,611(6)
50	0,574(9)	9,508(5)	0,792(4)	0,574(9)	9,670(3)	1,611(7)
66,6	--	9,508(4)	0,792(4)	0,575(0)	9,672(3)	1,612(1)
75	--	9,506(9)	0,792(2)	0,575(1)	9,672(8)	1,612(1)
85				0,574(7)	9,673(1)	1,612(2)
90				0,574(1)	9,674(5)	1,612(4)
100				0,574(1)	9,675(6)	1,612(6)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot mH_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,578(8)	6,393(5)	1,065(6)			
10	0,575(0)	6,396(1)	1,066(0)			
25	0,575(8)	6,396(3)	1,066(0)			
33,33	--	6,393(5)	1,065(6)	--	--	--
37				--	11,561(3)	1,926(9)
50				--	11,563(3)	1,927(2)
66,6				--	11,568(2)	1,928(0)
75				0,578(8)	11,566(7)	1,927(8)
90				0,576(4)	11,562(3)	1,927(1)
100				0,577(0)	11,568(1)	1,928(0)
110				0,578(2)	11,587(1)	1,931(2)

--: nicht bestimmbar

Mol-%	$C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot (1-n)Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot mH_2O$		
	a_0	c_0	c'
0			
10	--	17,955(2)	2,992(5)
25	--	17,959(5)	2,993(3)
33,33	0,575(7)	17,960(5)	2,993(4)
37	0,577(5)	17,964(2)	2,994(0)
50	--	17,967(7)	2,994(6)
66,6	--	17,967(0)	2,994(5)
75	--	17,967(6)	2,994(6)
90			
100			
110			

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,575(0)	9,504(0)	0,792(0)			
10	0,575(6)	9,507(6)	0,792(3)			
25	0,575(7)	9,505(4)	0,792(1)	--	--	--
33,33	--	9,510(9)	0,792(6)	--	--	--
37				--	10,005(3)	1,667(5)
50				0,575(2)	9,997(9)	1,666(3)
66,6				0,574(7)	9,999(0)	1,666(5)
75				0,574(6)	10,002(6)	1,667(1)
90				0,574(3)	10,000(3)	1,666(7)
100				0,573(9)	10,000(1)	1,666(7)
110				0,574(3)	10,007(6)	1,667(9)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot (1-n)Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot mH_2O$

Mol-%	$C_3A \cdot nCa(OH)_2 \cdot (1-n)Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot mH_2O$		
	a_0	c_0	c'
0			
10	--	14,773(3)	2,462(2)
25	--	14,768(1)	2,461(4)
33,33	--	14,769(8)	2,461(6)
37	--	14,764(8)	2,460(8)
50	--	--	--
66,6	--	--	--
75	--	--	--
90			
100			
110			

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot mH_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,575(4)	6,397(9)	1,066(3)			
10	0,578(7)	6,393(1)	1,065(5)	--	11,378(3)	1,896(4)
25	0,578(0)	6,393(5)	1,065(6)	--	11,379(0)	1,896(5)
50	--	6,392(7)	1,065(5)	--	11,379(3)	1,896(5)
66,6	--	6,393(1)	1,065(5)	--	11,384(3)	1,897(4)
70				--	11,384(4)	1,897(4)
75				0,574(1)	11,387(1)	1,897(8)
90				0,574(1)	11,392(0)	1,898(7)
100				0,574(0)	11,389(0)	1,898(2)
125				0,577(3)	11,399(1)	1,899(8)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,575(0)	9,504(0)	0,792(0)	--	--	--
10	0,575(4)	9,506(0)	0,792(2)	--	11,099(2)	1,849(9)
25	0,575(4)	9,505(3)	0,792(1)	--	11,151(8)	1,858(1)
50	0,575(3)	9,510(1)	0,792(5)	0,574(6)	11,207(3)	1,868(5)
66,6	--	9,502(8)	0,791(9)	0,574(5)	11,255(5)	1,876(4)
70	--	--	--	0,574(1)	11,215(8)	1,869(3)
75	--	--	--	0,575(3)	11,285(4)	1,880(9)
90	--	--	--	0,573(6)	11,283(0)	1,880(5)
100	--	--	--	0,574(6)	11,232(2)	1,872(0)
125	--	--	--	0,574(9)	11,170(1)	1,861(7)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot mH_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,577(4)	6,394(4)	1,065(7)	--	--	--
10	0,576(3)	6,393(5)	1,065(6)	--	5,919(5)	1,973(2)
25	0,576(6)	6,393(7)	1,065(6)	0,575(5)	5,919(9)	1,973(3)
50	0,576(6)	6,392(9)	1,065(5)	0,575(5)	5,920(2)	1,973(4)
66,6	--	6,392(3)	1,065(4)	0,575(6)	5,919(8)	1,973(3)
75	--	--	--	0,575(6)	5,919(8)	1,973(3)
90	--	--	--	0,575(8)	5,920(4)	1,973(5)
100	--	--	--	0,575(4)	5,920(1)	1,973(4)
110	--	--	--	0,575(3)	5,920(4)	1,973(5)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,576(6)	9,508(0)	0,792(3)	--	--	--
10	0,575(4)	9,506(6)	0,792(2)	--	5,817(3)	1,939(1)
25	--	9,507(4)	0,792(3)	0,573(7)	5,818(5)	1,939(5)
50	--	9,509(4)	0,792(4)	0,574(3)	5,842(8)	1,947(6)
66,6	--	--	--	0,573(8)	5,836(1)	1,945(4)
75	--	--	--	0,574(1)	5,821(9)	1,940(6)
90	--	--	--	0,574(0)	5,831(5)	1,943(8)
100	--	--	--	0,574(1)	5,832(3)	1,944(1)
110	--	--	--	0,574(6)	5,831(3)	1,943(8)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot mH_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,575(6)	6,394(7)	1,065(8)	--	--	--
10	0,575(6)	6,394(2)	1,065(7)	--	12,334(9)	2,055(8)
25	--	6,393(9)	1,065(7)	--	12,332(6)	2,055(4)
50	--	6,394(2)	1,065(7)	0,575(6)	12,336(3)	2,056(0)
75	--	6,393(5)	1,065(6)	0,575(4)	12,335(8)	2,056(0)
90	--	--	--	0,574(9)	12,342(4)	2,057(1)
100	--	--	--	0,575(1)	12,335(4)	2,055(9)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,575(2)	9,501(9)	0,791(8)			
10	0,575(3)	9,505(2)	0,792(1)	--	12,150(1)	2,025(0)
25	--	9,504(7)	0,792(1)	--	12,152(0)	2,025(3)
50	--	9,508(0)	0,792(3)	--	12,132(7)	2,022(1)
75	--	--	--	--	12,153(8)	2,025(6)
90				--	12,313(5)	2,052(3)
100				0,574(5)	12,240(6)	2,040(1)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot mH_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,575(6)	6,396(2)	1,066(0)			
10	0,578(5)	6,392(4)	1,065(4)	--	--	2,155(2)
25	--	6,392(4)	1,065(4)	--	--	2,155(2)
50	--	--	--	--	--	2,155(3)
66,6	--	--	--	--	--	2,155(1)
75				--	--	2,155(5)
90				--	--	2,154(9)
100				--	--	2,155(8)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,576(6)	9,508(0)	0,792(3)			
10	0,575(6)	9,505(7)	0,792(1)	--	12,758(0)	2,130(8)
25	--	9,508(2)	0,792(4)	0,575(0)	12,825(7)	2,137(6)
50	--	--	--	0,575(2)	12,842(0)	2,140(3)
66,6	--	--	--	0,575(3)	12,825(4)	2,137(6)
75	--	--	--	0,574(8)	12,845(0)	2,140(8)
90	--	--	--	0,575(2)	12,833(3)	2,138(9)
100				0,575(2)	12,800(1)	2,133(4)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot mH_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,578(1)	6,393(4)	1,065(6)			
10	0,577(1)	6,394(1)	1,065(7)	--	13,319(7)	2,219(9)
25	--	6,394(6)	1,065(8)	--	13,319(8)	2,220(0)
50	--	6,394(4)	1,065(7)	--	13,321(5)	2,220(3)
66,6	--	6,394(7)	1,065(8)	--	13,321(3)	2,220(2)
70				--	13,323(4)	2,220(6)
80				--	13,322(3)	2,220(4)
90				0,573(2)	13,323(8)	2,220(6)
100				0,574(1)	13,323(6)	2,220(6)
110				0,574(5)	13,329(8)	2,221(6)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ [nm].

Mol-%	$C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$			$C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,576(6)	9,508(0)	0,792(3)	--	--	--
10	0,575(8)	9,507(5)	0,792(3)	--	13,296(5)	2,216(1)
25	--	9,507(4)	0,792(3)	--	13,299(8)	2,216(6)
50	--	9,507(1)	0,792(3)	--	13,299(1)	2,216(5)
66,6	--	9,505(7)	0,792(1)	0,574(2)	13,289(7)	2,215(0)
70	--	--	--	0,574(1)	13,289(8)	2,215(0)
80	--	--	--	0,574(0)	13,288(1)	2,214(7)
90	--	--	--	0,574(3)	13,291(0)	2,215(2)
100	--	--	--	0,574(4)	13,285(0)	2,214(2)
110	--	--	--	0,574(3)	13,285(7)	2,214(3)

--: nicht bestimmbar

6.5 Gitterkonstanten in Systemen mit zwei Calciumaluminatalkylsulfonathydraten

System $C_3A \cdot Ca(C_5H_{11}SO_3)_2 \cdot 18H_2O - C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot mH_2O$ [nm].

Mol-%	100 % r.F.			35 % r.F.		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,577(6)	10,285(7)	1,714(3)	0,575(1)	9,386(0)	1,564(3)
25	0,578(3)	10,415(3)	1,735(9)	0,574(0)	9,505(0)	1,584(2)
50	--	10,623(4)	1,770(6)	0,573(8)	9,518(6)	1,586(4)
75	--	10,796(0)	1,799(3)	--	--	--
100	0,577(8)	10,892(4)	1,815(4)	0,574(1)	9,675(6)	1,612(6)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(C_6H_{13}SO_3)_2 \cdot 11H_2O - C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ [nm].

Mol-%	100 % r.F.			35 % r.F.		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,577(8)	10,892(4)	1,815(4)	0,574(1)	9,675(6)	1,612(6)
25	--	11,116(8)	1,852(8)	0,571(1)	9,844(0)	1,640(7)
50	--	11,379(1)	1,896(5)	0,573(9)	9,920(0)	1,653(3)
75	--	11,506(8)	1,917(8)	0,571(8)	9,962(1)	1,660(4)
100	0,577(0)	11,568(1)	1,928(0)	0,573(9)	10,000(1)	1,666(7)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(C_7H_{15}SO_3)_2 \cdot 11H_2O - C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ [nm].

Mol-%	100 % r.F.			35 % r.F.		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,577(0)	11,568(1)	1,928(0)	0,573(9)	10,000(1)	1,666(7)
25	0,577(4)	11,646(0)	1,941(0)	--	10,520(6)	1,753(4)
25	--	--	--	--	11,451(5)	1,908(6)
50	0,576(9)	11,733(8)	1,955(6)	--	10,753(7)	1,792(3)
50	--	--	--	--	11,442(4)	1,907(1)
75	0,575(6)	11,838(3)	1,973(1)	--	11,073(7)	1,845(6)
75	--	--	--	--	11,421(3)	1,903(5)
100	0,574(0)	11,389(0)	1,898(2)	0,574(6)	11,232(2)	1,872(0)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(C_8H_{17}SO_3)_2 \cdot 13H_2O - C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ [nm].

Mol-%	100 % r.F.			35 % r.F.		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,574(0)	11,389(0)	1,898(2)	0,574(6)	11,232(2)	1,872(0)
25	0,573(5)	12,034(1)	2,005(7)	0,573(0)	11,378(3)	1,896(4)
50	--	12,175(8)	2,029(3)	0,573(5)	11,545(4)	1,924(2)
50	--	11,757(6)	1,959(6)			
75	--	12,315(0)	2,052(5)	0,574(4)	11,708(4)	1,951(4)
75	--	11,807(2)	1,967(9)			
100	0,575(4)	5,920(1)	1,973(4)	0,574(1)	5,832(3)	1,944(1)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(C_9H_{19}SO_3)_2 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 13H_2O$ [nm].

Mol-%	100 % r.F.			35 % r.F.		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,575(4)	5,920(1)	1,973(4)	0,574(1)	5,832(3)	1,944(1)
25	0,577(1)	6,329(6)	2,109(9)	0,575(0)	11,816(5)	1,969(4)
50	--	6,344(8)	2,114(9)	--	11,824(6)	1,970(8)
50	--	6,175(1)	2,058(4)	--	11,990(2)	1,997(5)
75	--	6,170(1)	2,056(7)	0,574(5)	12,076(3)	2,012(7)
100	0,575(1)	12,335(4)	2,055(9)	0,574(5)	12,240(6)	2,040(1)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(C_{10}H_{21}SO_3)_2 \cdot 13H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot 11H_2O$ [nm].

Mol-%	100 % r.F.			35 % r.F.		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	0,575(1)	12,335(4)	2,055(9)	0,574(5)	12,240(6)	2,040(1)
25	--	12,440(4)	2,073(4)	0,574(7)	12,624(2)	2,104(0)
50	--	12,540(6)	2,090(1)	0,574(0)	12,694(9)	2,115(8)
75	--	12,674(9)	2,112(5)	0,574(1)	12,746(9)	2,124(5)
100	--	12,934(6)	2,155(8)	0,575(2)	12,800(1)	2,133(4)

--: nicht bestimmbar

System $C_3A \cdot Ca(C_{11}H_{23}SO_3)_2 \cdot 11H_2O - C_3A \cdot Ca(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ [nm].

Mol-%	100 % r.F.			35 % r.F.		
	a_0	c_0	c'	a_0	c_0	c'
0	--	12,934(6)	2,155(8)	0,575(2)	12,800(1)	2,133(4)
25	--	12,994(4)	2,165(7)	0,575(0)	12,874(2)	2,145(7)
25	--	13,299(2)	2,216(5)			
50	--	13,308(1)	2,218(0)	0,574(5)	13,062(8)	2,177(1)
75	--	13,309(1)	2,218(2)	0,574(5)	13,282(7)	2,213(8)
100	0,574(1)	13,323(6)	2,220(6)	0,574(4)	13,285(0)	2,214(2)

--: nicht bestimmbar

6.6 Messergebnisse der TOC-Analysen der Lösungen

TOC-Gehalte der Pentansulfonat-Lösungen nach Reaktion mit TCAH bei W/F=200

a) Konzentration der Ausgangslösung zum vollständigen Umsatz des TCAH

Reaktionszeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₅ H ₁₁ SO ₃] ⁻ Gehalt [mg/l]	[C ₅ H ₁₁ SO ₃] ⁻ Konzentration [mmol/l]
0	1792,09	± 7,62	± 0,43	4512,13	29,841
1	420,86	± 1,18	± 0,28	1059,64	7,008
3	370,13	± 1,19	± 0,32	931,92	6,163
8	377,96	± 0,36	± 0,10	951,62	6,294
24	389,78	± 1,70	± 0,44	981,39	6,490
72	372,45	± 0,80	± 0,21	937,75	6,202

b) Konzentration der Ausgangslösung zum 10%-igen Umsatz des TCAH

Reaktionszeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₅ H ₁₁ SO ₃] ⁻ Gehalt [mg/l]	[C ₅ H ₁₁ SO ₃] ⁻ Konzentration [mmol/l]
0	178,37	± 0,90	± 0,50	449,11	2,970
1	92,99	± 0,00	± 0,00	234,13	1,548
3	102,93	± 0,46	± 0,44	259,16	1,714
8	112,46	± 0,33	± 0,29	283,16	1,873
24	126,81	± 0,57	± 0,45	319,27	2,112
72	177,15	± 0,53	± 0,30	446,02	2,950

TOC-Gehalte der Hexansulfonat-Lösungen nach Reaktion mit TCAH bei W/F=200

a) Konzentration der Ausgangslösung zum vollständigen Umsatz des TCAH

Reaktionszeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₆ H ₁₃ SO ₃] ⁻ Gehalt [mg/l]	[C ₆ H ₁₃ SO ₃] ⁻ Konzentration [mmol/l]
0	2177,85	± 12,83	± 0,59	4993,38	30,220
1	366,84	± 1,34	± 0,36	841,09	5,090
3	368,23	± 3,15	± 0,85	844,28	5,110
8	350,25	± 0,55	± 0,16	803,06	4,860
24	352,54	± 0,16	± 0,04	808,30	4,892
72	340,10	± 1,58	± 0,46	779,78	4,719

b) Konzentration der Ausgangslösung zum 10%-igen Umsatz des TCAH

Reaktionszeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₆ H ₁₃ SO ₃] ⁻ Gehalt [mg/l]	[C ₆ H ₁₃ SO ₃] ⁻ Konzentration [mmol/l]
0	214,30	± 0,57	± 0,27	491,36	2,974
1	60,23	± 0,56	± 0,92	138,10	0,836
3	64,89	± 0,48	± 0,73	148,79	0,900
8	87,96	± 0,80	± 0,91	201,67	1,221
24	94,06	± 0,24	± 0,25	215,67	1,305
72	103,47	± 0,04	± 0,04	237,23	1,436

TOC-Gehalte der Hexansulfonat-Lösungen nach Reaktion mit TCAH bei W/F=120

a) Konzentration der Ausgangslösung zum vollständigen Umsatz des TCAH

Reaktions-zeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₆ H ₁₃ SO ₃] ⁻ -Gehalt [mg/l]	[C ₆ H ₁₃ SO ₃] ⁻ -Konzentration [mmol/l]
0	3595,00	± 24,05	± 0,67	8242,64	49,885
3	611,55	± 0,16	± 0,03	1402,16	8,486
8	464,84	± 0,08	± 0,02	1065,78	6,450
24	334,82	± 0,00	± 0,00	767,69	4,646
72	457,81	± 1,32	± 0,29	1049,67	6,353

b) Konzentration der Ausgangslösung zum 10%-igen Umsatz des TCAH

Reaktions-zeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₆ H ₁₃ SO ₃] ⁻ -Gehalt [mg/l]	[C ₆ H ₁₃ SO ₃] ⁻ -Konzentration [mmol/l]
0	353,76	± 1,58	± 0,45	811,10	4,909
3	72,86	± 0,08	± 0,11	167,05	1,011
8	81,53	± 1,64	± 2,01	186,94	1,131
24	82,89	± 0,68	± 0,82	190,06	1,150
72	83,40	± 0,44	± 0,53	191,23	1,157

TOC-Gehalte der Heptansulfonat-Lösungen nach Reaktion mit TCAH bei W/F=200

a) Konzentration der Ausgangslösung zum vollständigen Umsatz des TCAH

Reaktions-zeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₇ H ₁₅ SO ₃] ⁻ -Gehalt [mg/l]	[C ₇ H ₁₅ SO ₃] ⁻ -Konzentration [mmol/l]
0	2534,87	± 11,72	± 0,46	5404,59	30,149
1	469,09	± 1,34	± 0,28	1000,16	5,579
3	452,07	± 0,62	± 0,14	963,85	5,377
8	373,12	± 0,04	± 0,01	795,52	4,438
24	367,88	± 0,26	± 0,07	784,35	4,375
72	379,96	± 1,06	± 0,28	810,11	4,519

b) Konzentration der Ausgangslösung zum 10%-igen Umsatz des TCAH

Reaktions-zeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₇ H ₁₅ SO ₃] ⁻ -Gehalt [mg/l]	[C ₇ H ₁₅ SO ₃] ⁻ -Konzentration [mmol/l]
0	252,90	± 0,57	± 0,22	539,20	3,008
1	18,56	± 0,25	± 1,35	39,58	0,221
3	20,43	± 0,12	± 0,57	43,56	0,243
8	22,41	± 0,10	± 0,43	47,78	0,267
24	28,07	± 0,02	± 0,07	59,85	0,334
72	33,29	± 0,25	± 0,75	70,98	0,396

TOC-Gehalte der Octansulfonat-Lösungen nach Reaktion mit TCAH bei W/F=200

a) Konzentration der Ausgangslösung zum vollständigen Umsatz des TCAH

Reaktions-zeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₈ H ₁₇ SO ₃] ⁻ -Gehalt [mg/l]	[C ₈ H ₁₇ SO ₃] ⁻ -Konzentration [mmol/l]
0	2854,79	± 8,90	± 0,31	5742,59	29,710
1	712,65	± 1,98	± 0,28	1433,54	7,417
3	506,53	± 1,02	± 0,20	1018,91	5,271
8	441,85	± 0,69	± 0,16	888,81	4,598
24	390,71	± 1,91	± 0,49	785,94	4,066
72	350,23	± 0,96	± 0,27	704,51	3,645

b) Konzentration der Ausgangslösung zum 10%-igen Umsatz des TCAH

Reaktionszeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₈ H ₁₇ SO ₃] ⁻ - Gehalt [mg/l]	[C ₈ H ₁₇ SO ₃] ⁻ - Konzentration [mmol/l]
0	290,19	± 2,34	± 0,80	583,73	3,020
1	12,68	± 0,38	± 2,96	25,50	0,132
3	13,34	± 0,11	± 0,84	26,84	0,139
8	13,92	± 0,10	± 0,68	28,00	0,145
24	12,74	± 0,17	± 1,35	25,62	0,133
72	13,95	± 0,02	± 0,14	28,06	0,145

TOC-Gehalte der Nonansulfonat-Lösungen nach Reaktion mit TCAH bei W/F=200

a) Konzentration der Ausgangslösung zum vollständigen Umsatz des TCAH

Reaktionszeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₉ H ₁₉ SO ₃] ⁻ - Gehalt [mg/l]	[C ₉ H ₁₉ SO ₃] ⁻ - Konzentration [mmol/l]
0	3122,10	± 0,00	± 0,00	5987,62	28,882
1	554,46	± 0,22	± 0,04	1063,35	5,129
3	385,57	± 0,68	± 0,18	739,46	3,567
8	351,38	± 0,15	± 0,04	673,88	3,251
24	221,88	± 0,00	± 0,00	425,52	2,053
72	152,89	± 1,16	± 0,76	293,21	1,414

b) Konzentration der Ausgangslösung zum 10%-igen Umsatz des TCAH

Reaktionszeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₉ H ₁₉ SO ₃] ⁻ - Gehalt [mg/l]	[C ₉ H ₁₉ SO ₃] ⁻ - Konzentration [mmol/l]
0	314,08	± 0,48	± 0,15	602,36	2,906
1	8,49	± 1,13	± 13,25	16,29	0,079
3	6,41	± 0,17	± 2,69	12,29	0,059
8	5,23	± 0,02	± 0,30	10,02	0,048
24	6,47	± 0,08	± 1,21	12,40	0,060
72	6,00	± 0,17	± 2,87	11,51	0,056

kursiv: außerhalb des Eichbereichs

TOC-Gehalte der Decansulfonat-Lösungen nach Reaktion mit TCAH bei W/F=200

a) Konzentration der Ausgangslösung zum vollständigen Umsatz des TCAH

Reaktionszeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₁₀ H ₂₁ SO ₃] ⁻ - Gehalt [mg/l]	[C ₁₀ H ₂₁ SO ₃] ⁻ - Konzentration [mmol/l]
0	3780,43	± 27,47	± 0,73	6966,64	31,475
1	1485,65	± 4,43	± 0,30	2737,78	12,369
3	1181,77	± 5,08	± 0,43	2177,78	9,839
8	927,56	± 0,08	± 0,01	1709,33	7,723
24	376,28	± 0,85	± 0,23	693,42	3,133
72	224,85	± 0,00	± 0,00	414,37	1,872

b) Konzentration der Ausgangslösung zum 10%-igen Umsatz des TCAH

Reaktionszeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₁₀ H ₂₁ SO ₃] ⁻ - Gehalt [mg/l]	[C ₁₀ H ₂₁ SO ₃] ⁻ - Konzentration [mmol/l]
0	358,66	± 9,72	± 2,71	660,94	2,986
1	8,43	± 0,07	± 0,79	15,54	0,070
3	12,74	± 0,13	± 1,04	23,48	0,106
8	9,37	± 0,02	± 0,24	17,27	0,078
24	7,60	± 0,04	± 0,58	14,01	0,063
72	5,45	± 0,16	± 2,85	10,04	0,045

kursiv: außerhalb des Eichbereichs

TOC-Gehalte der Undecansulfonat-Lösungen nach Reaktion mit TCAH bei W/F=200

a) Konzentration der Ausgangslösung zum vollständigen Umsatz des TCAH

Reaktions-zeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₁₁ H ₂₃ SO ₃] ⁻ -Gehalt [mg/l]	[C ₁₁ H ₂₃ SO ₃] ⁻ -Konzentration [mmol/l]
0	3950,68	± 70,07	± 1,77	7037,96	29,902
1	757,16	± 1,37	± 0,18	1348,85	5,731
3	409,08	± 0,99	± 0,24	728,76	3,096
8	392,44	± 0,31	± 0,08	699,11	2,970
24	329,69	± 0,70	± 0,21	587,32	2,495
72	306,51	± 1,21	± 0,40	546,03	2,320

b) Konzentration der Ausgangslösung zum 10%-igen Umsatz des TCAH

Reaktions-zeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₁₁ H ₂₃ SO ₃] ⁻ -Gehalt [mg/l]	[C ₁₁ H ₂₃ SO ₃] ⁻ -Konzentration [mmol/l]
0	397,90	± 2,38	± 0,60	708,84	3,012
1	8,39	± 0,55	± 6,53	14,94	0,063
3	5,85	± 0,34	± 5,76	10,43	0,044
8	6,15	± 0,13	± 2,06	10,96	0,047
24	4,85	± 0,23	± 4,78	8,65	0,037
72	4,44	± 0,06	± 1,43	7,90	0,034

kursiv: außerhalb des Eichbereichs

TOC-Gehalte der Dodecansulfonat-Lösungen nach Reaktion mit TCAH bei W/F=200

a) Konzentration der Ausgangslösung zum 10%-igen Umsatz des TCAH

Reaktions-zeit [h]	TOC- Gehalt [ppm]	Stdabw. [ppm]	Stdabw. [%]	[C ₁₂ H ₂₅ SO ₃] ⁻ -Gehalt [mg/l]	[C ₁₂ H ₂₅ SO ₃] ⁻ -Konzentration [mmol/l]
0	417,12	± 4,53	± 1,09	721,75	2,894
1	7,06	± 1,10	± 15,61	12,21	0,049
3	6,80	± 0,18	± 2,72	11,77	0,047
8	5,95	± 0,40	± 6,77	10,29	0,041
24	5,58	± 0,38	± 6,73	9,65	0,039
72	5,05	± 0,46	± 9,17	8,73	0,035

kursiv: außerhalb des Eichbereichs

6.7 Röntgendiffraktogramme - Fixierung aus wässrigen Lösungen

Pentansulfonat

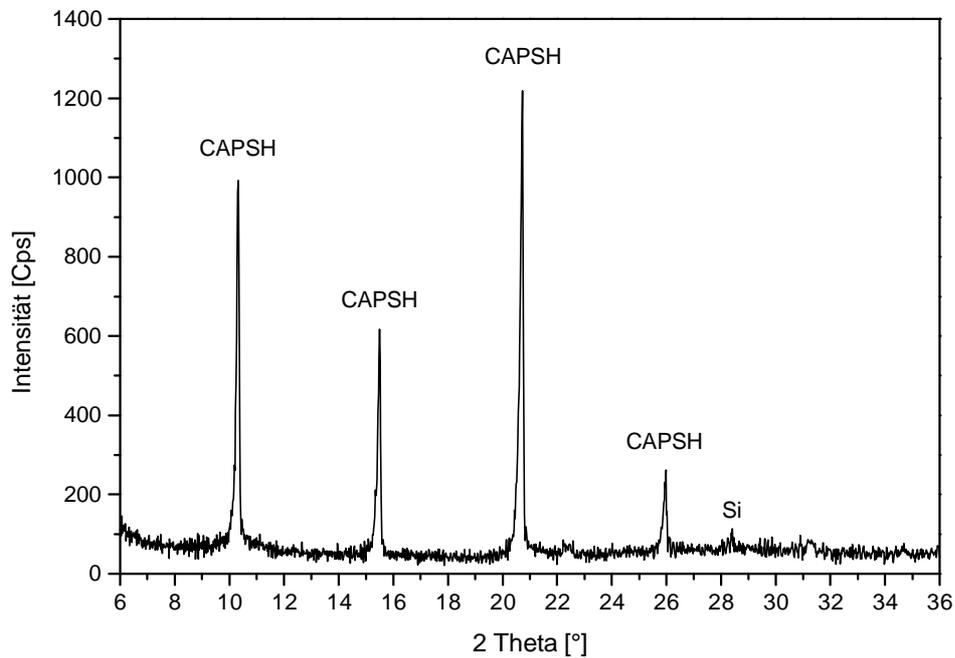


Abb. A-1. Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm des Präzipitats bei Zugabe von $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 100 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ nach 1 Stunde Reaktionszeit; geröntgt bei 100 % r.F.; CAPSH: Calciumaluminatpentasulfonathydrat.

Hexansulfonat

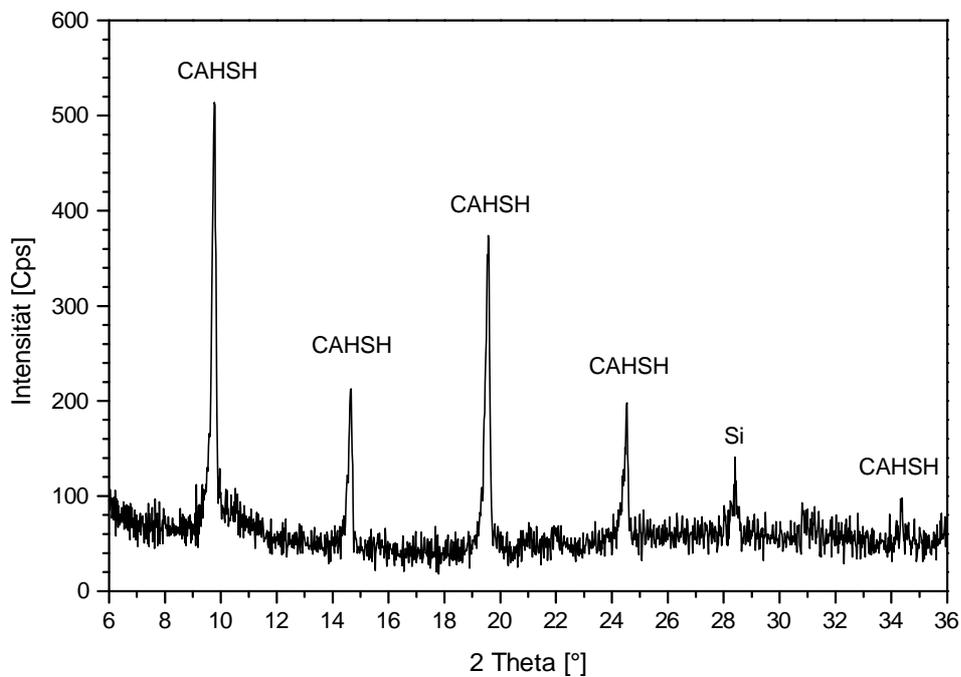


Abb. A-2. Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm des Präzipitats bei Zugabe von $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 100 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ nach 1 Stunde Reaktionszeit; W/F-Wert=200; geröntgt bei 100 % r.F..

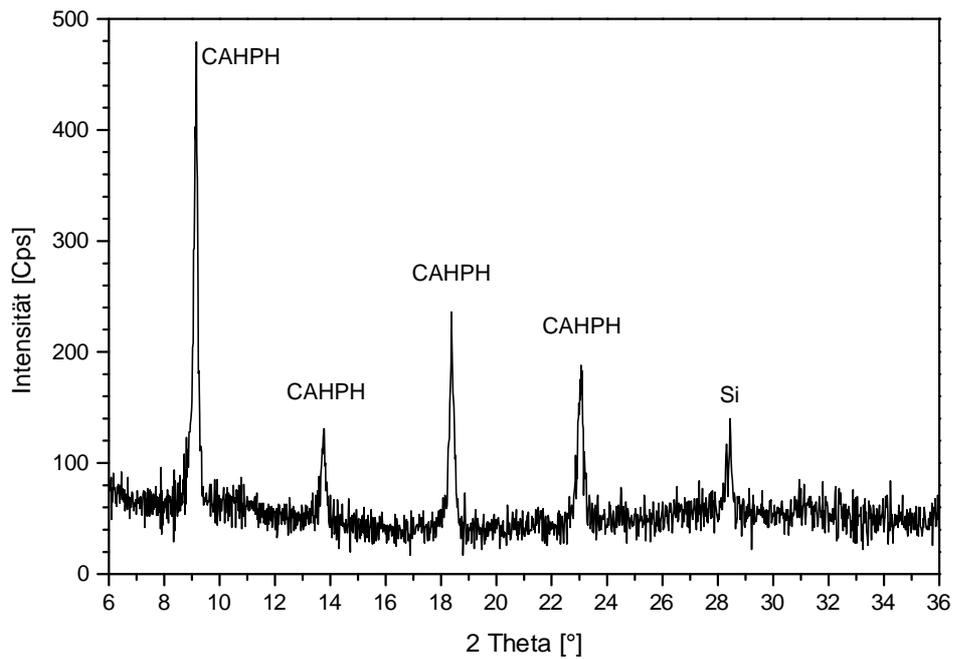
Heptansulfonat

Abb. A-3. Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm des Präzipitats bei Zugabe von $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 100 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ nach 1 Stunde Reaktionszeit; geröntgt bei 100 % r.F..

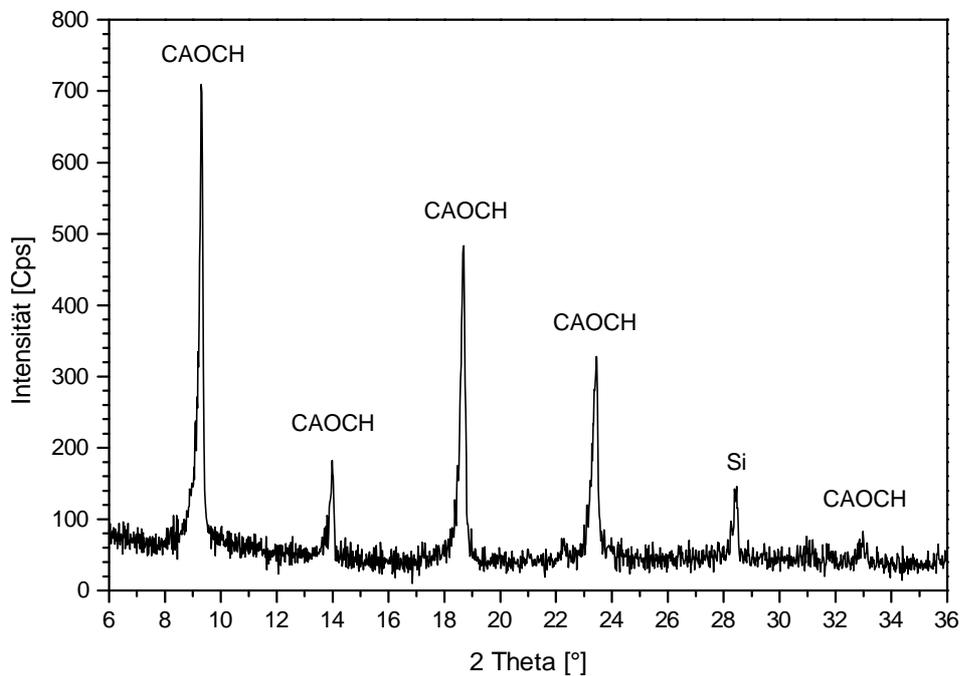
Octansulfonat

Abb. A-4. Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm des Präzipitats bei Zugabe von $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 100 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ nach 1 Stunde Reaktionszeit; geröntgt bei 100 % r.F..

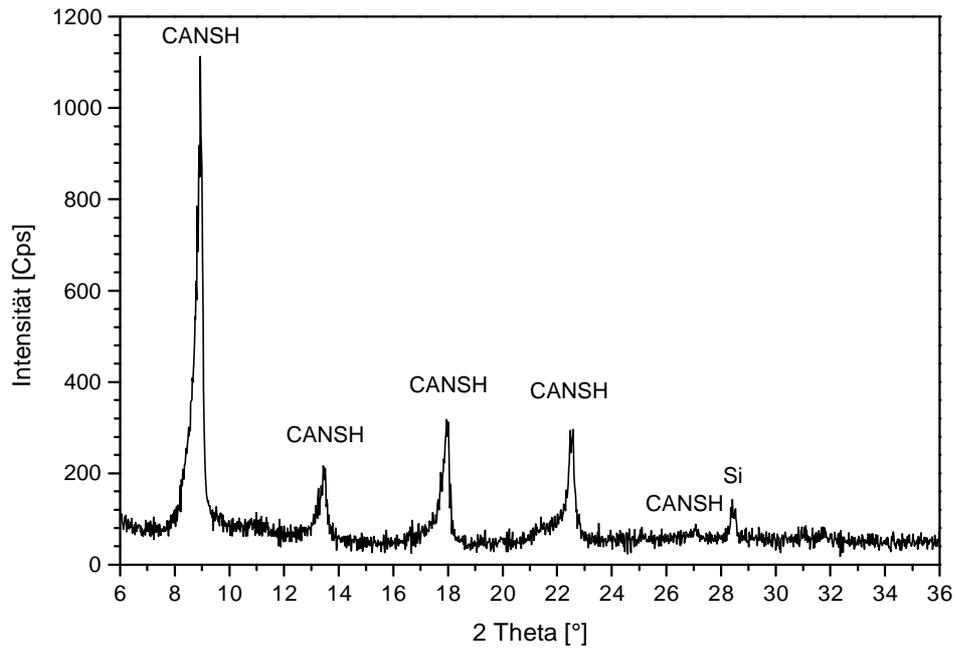
Nonansulfonat

Abb. A-5. Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm des Präzipitats bei Zugabe von $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SO}_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 100 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ nach 1 Stunde Reaktionszeit; geröntgt bei 100 % r.F..

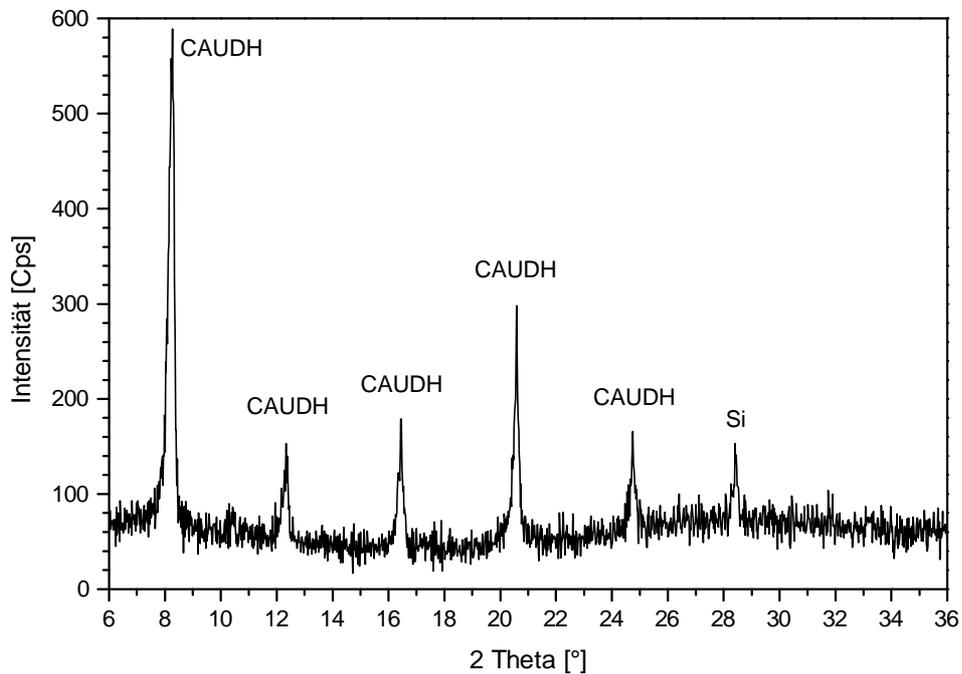
Undecansulfonat

Abb. A-6. Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm des Präzipitats bei Zugabe von $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SO}_3]$ -Lösung zur Reaktion mit 100 % des $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ nach 1 Stunde Reaktionszeit; geröntgt bei 100 % r.F..

6.8 Messergebnisse der Ca- und Al-Analysen

Ca- und Al-Gehalte der Filtrate der Reaktion von aus C_3A , CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O bestimmt mittels ICP-OES.

a) Reaktionszeit 24 Stunden

W/F-Wert	Ca-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]	Al-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]
50	627	± 0,78	11	± 0,90
100	572	± 0,26	18	± 0,50
150	542	± 0,65	23	± 0,28
200	517	± 0,93	27	± 0,55
250	513	± 0,15	28	± 0,13
300	474	± 0,44	32	± 0,35
350	446	± 0,51	39	± 0,55
400	429	± 1,24	48	± 0,22

b) Reaktionszeit 72 Stunden

W/F-Wert	Ca-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]	Al-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]
50	596	± 0,72	12	± 0,30
100	571	± 0,15	18	± 0,26
150	575	± 0,29	19	± 0,43
200	572	± 0,36	21	± 0,82
250	538	± 1,10	20	± 0,44
300	479	± 0,77	28	± 0,61
350	445	± 0,74	35	± 0,92
400	419	± 0,33	44	± 0,24

c) Reaktionszeit 144 Stunden

W/F-Wert	Ca-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]	Al-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]
50	646	± 0,78	9	± 0,52
100	571	± 1,42	16	± 0,06
150	582	± 0,62	18	± 0,31
200	570	± 0,62	19	± 0,63
250	539	± 0,02	16	± 0,28
300	470	± 0,56	24	± 0,40
350	428	± 0,15	31	± 0,32
400	402	± 0,48	40	± 0,61

Ca- und Al-Gehalte der Filtrate der Reaktion von aus CA, CaO und H_2O synthetisiertem $C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ mit H_2O bestimmt mittels ICP-OES.

a) Reaktionszeit 24 Stunden

W/F-Wert	Ca-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]	Al-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]
50	566	± 0,77	25	± 0,35
100	442	± 0,25	49	± 0,27
150	455	± 0,41	53	± 0,90
200	464	± 0,43	56	± 0,18
250	485	± 0,81	57	± 0,31
300	477	± 0,27	57	± 0,45
350	462	± 0,59	55	± 0,22
400	484	± 0,42	56	± 0,45

b) Reaktionszeit 72 Stunden

W/F-Wert	Ca-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]	Al-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]
50	559	± 0,93	16	± 0,13
100	558	± 0,11	20	± 0,17
150	557	± 0,90	23	± 0,34
200	477	± 0,39	48	± 0,61
250	483	± 0,28	46	± 0,35
300	473	± 0,83	52	± 0,99
350	479	± 0,86	52	± 0,53
400	480	± 0,76	55	± 0,72

c) Reaktionszeit 144 Stunden

W/F-Wert	Ca-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]	Al-Gehalt [ppm]	Stdabw. [%]
50	598	± 0,09	13	± 0,36
100	580	± 1,13	17	± 0,57
150	568	± 0,58	18	± 0,13
200	574	± 0,49	21	± 0,33
250	537	± 0,15	27	± 0,29
300	468	± 0,70	29	± 0,37
350	439	± 0,27	37	± 0,91
400	413	± 0,42	47	± 0,25

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Zuname Edda Ida Anna Stern
Geburtsdatum 03.09.1966
Geburtsort Hilten
Familienstand ledig

Schulbildung

1972 - 1974 Grundschule Schüttorf
1974 - 1977 Grundschule Löningen
1977 - 1979 Orientierungsstufe Löningen
1979 - 1986 Gymnasium Löningen
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulstudium

1986 - 1994 Universität Hannover
Studienfach: Mineralogie
Abschluß: Diplom
1994 - 1998 Friedrich- Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Studienfach: Mineralogie
Promotionsstudium

Berufliche Tätigkeit

01.08.1994 - 31.03.1996 wissenschaftliche Angestellte
Universität Erlangen-Nürnberg
Inst. f. Geologie u. Mineralogie
09.03.1998 – 08.03.2000 Angestellte
Noris-Arbeit gGmbH
Stiftung Stadtökologie
15.03.2001 - 14.03.2002 wissenschaftliche Angestellte
Universität Leipzig
Inst. f. Mineralogie, Kristallographie u. Materialwissenschaft
seit 01.05.2002 wissenschaftliche Angestellte
Universität Leipzig
Inst. f. Mineralogie, Kristallographie u. Materialwissenschaft

Leipzig, den 03.02.2003

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Leipzig, den 03.02.2003

Edda Stern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Geologie und Mineralogie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und am Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg erstellt.

Ganz herzlich möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. H. Pöllmann für die Anregung zum Thema der vorliegenden Arbeit, die wissenschaftliche Betreuung, seine Unterstützung und Diskussionsbereitschaft danken.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Kuzel (+) danke ich besonders für seine Unterstützung in der Anfangsphase dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Tobschall möchte ich für vorübergehende Übernahme der Betreuung vor Ort, seine ermunternden Worte und die Begutachtung dieser Arbeit herzlich danken.

Für die weiterführende Betreuung in Erlangen und bereitwillige Unterstützung bin ich Herrn Prof. Dr. M. Göbbels sehr dankbar.

Desweiteren danke ich besonders:

Herrn Prof. Dr. R. Wenda für die Begutachtung dieser Arbeit,

Herrn Dr. S. Stöber für die Durchsicht der Arbeit, die Unterstützung bei den DSC-Analysen und der IR-Spektroskopie, die fachlichen Diskussionen und Anregungen,

Herrn Dipl. Phys. H. Kohler für seine permanente Einsatzbereitschaft und technische Unterstützung an den Röntgengeräten,

Frau A. Helwin für die Durchführung der ICP-Analysen am Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,

Herrn Prof. Dr. T. Neeße, Herrn Dr. R. Breiter, Herrn Dipl. Ing. K.-H. Lambert und Frau S. Lessig, die die Durchführung der TOC-Analysen der Flüssigkeiten am Institut für Chemie- und Bioingenieurwesen der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg erst ermöglichten,

Herrn Dr. C. Ostertag-Henning für die TOC-Bestimmung an Festkörpern mittels Elementaranalysator,

Herrn Dipl. Ing. M. Reif für die Durchführung der TOC-Analysen der Festkörper am Institut für Chemie- und Bioingenieurwesen der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg,

Herrn Prof. Dr. H. Strunk, der die REM-Untersuchungen am Institut für Werkstoffwissenschaften der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ermöglichte und Herrn Dipl. Ing. J. Krinke, der mich hierbei unterstützte,

Herrn Dr. Möderl, Herrn Dipl. Chem. H. Schukow, Frau D. Lutz, Frau I. Nickolson und Herrn S. Werthner für ihre Unterstützung bei analytischen Arbeiten,

den Kolleginnen und Kollegen Frau Dr. M. Hoch, Herrn Dipl. Min. D. Schmitt, Herrn Dipl. Min. P. Schwesig, Herrn Dipl. Min. A. Neumann, Frau Dipl. Min. U. Hörmann, Frau Dipl. Mus. K. Dörner, Herrn Dr. R. Schmidt, Herrn Dr. A. Risch, Herrn Dipl. Min. P. Gäberlein, Frau Dr. F. Götz-Neunhoeffler und Herrn Dr. habil. J. Neubauer für die fachlichen Diskussionen, wertvolle Anregungen und ihre Zusammenarbeit,

Frau I. Henne, die für einen reibungslosen Informationsfluss sorgte,

Herrn Prof. Dr. K. Bente für sein großes Verständnis in der Endphase dieser Arbeit.

Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern und Christian für die von ihnen aufgebrachte Geduld, für ihre Motivation und dafür, dass sie mich unterstützten, wo sie nur konnten.