

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.