

# Untersuchung zum Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und zu deren Sorptions- und Elutionsverhalten

## Investigation into the detection of plasticizing concrete admixtures and into their sorption and elution behaviour

Gerhard Spanka, Gerd Thielen; Düsseldorf

### Übersicht

Mit Betonzusatzmitteln lassen sich je nach Art des eingesetzten Stoffs die Eigenschaften sowohl des frischen als auch des erhärteten Betons gezielt verändern. Die heutige Betontechnologie ist in starkem Maße auf den Einsatz von Betonzusatzmitteln ausgerichtet. Für ihre gesicherte Anwendung sind qualifizierte Nachweisverfahren von großem Nutzen. Die am häufigsten verwendeten Betonzusatzmittel sind Verflüssiger und Fließmittel. In umfassenden Untersuchungen wurden erweiterte Erkenntnisse zur qualitativen und quantitativen Bestimmung dieser Zusatzmittel durch Infrarot- und Ultraviolett-Spektroskopie sowie zur Anwendung dieser Verfahren für die Identifizierung dieser Stoffe und für die Bestimmung ihrer Konzentration in Zementleimen oder in Porenwässern und Eluaten von Zementsteinen erarbeitet. Diese Nachweisverfahren können somit einerseits zur Qualitätssicherung bei Herstellung und Anwendung verflüssigender Betonzusatzmittel herangezogen werden, andererseits schaffen sie eine wesentliche Voraussetzung zur Klärung der Wirkungszusammenhänge dieser Substanzen im Zementleim und Frischbeton. Sie ermöglichen damit auch die Beurteilung der Zusammenhänge der Bindungsarten zwischen Zusatzmitteln und Zementleimen bzw. Zementsteinen und tragen dazu bei, daß sich die Umweltverträglichkeit und Recyclingfähigkeit von Betonen, die mit Zusatzmitteln hergestellt wurden, sachgerecht abschätzen läßt.

### 1 Einleitung

Die Fortschritte in der modernen Betontechnologie und die dadurch geschaffenen Möglichkeiten der Bauausführung sind ohne die Entwicklung und den Einsatz von Betonzusatzmitteln nicht denkbar. So sind zahlreiche Betoneigenschaften ohne Betonzusatzmittel nicht zu erzielen und viele Bauaufgaben lassen sich nur durch den Einsatz von Zusatzmitteln bewältigen. Nach ihrer Wirkung sowohl auf den frischen als auch den erhärteten Beton werden Betonzusatzmittel gemäß den Zulassungsrichtlinien [1] des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) den insgesamt acht Wirkungsgruppen – Betonverflüssiger, Fließmittel, Luftporenbildner, Dichtungsmittel, Verzögerer, Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger, Einpreßhilfen und Stabilisierer – zugeordnet. Bild 1 gibt einen Überblick über die Entwicklung der Produktion von Betonzusatzmitteln und ähnlichen Produkten, wie sie sich aufgrund der Angaben des statistischen Bundesamts darstellt. Entsprechend dem stetigen Zuwachs in der Betonzusatzmittelproduktion werden nach Schätzungen derzeit 80 bis 90 % aller Betone mit Zusatzmitteln und dabei mit dem Schwerpunkt auf Betonverflüssiger und Fließmittel hergestellt.

Die Wirkungsweise von verflüssigenden und von luftporenbildenden Betonzusatzmitteln im Zementleim und Frischbeton sowie die stoffliche Einbindung dieser Zusatzmittel im Zementstein und Beton sind im Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ) durch mehrere, von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen

### Abstract

Depending on the type of substance used, concrete admixtures can make specific changes in the properties of both unset and hardened concrete. Modern concrete technology is to a great extent orientated towards the use of concrete admixtures, and suitable methods of detection are of great benefit for their safe application. The most frequently used concrete admixtures are plasticizers and superplasticizers. Comprehensive investigations have resulted in increased knowledge about the qualitative and quantitative determination of these admixtures by infrared and ultraviolet spectroscopy and about the application of these methods for identifying these substances and determining their concentrations in cement paste or in pore water and eluates from hardened cement paste. Not only can these methods of detection be used for quality assurance when manufacturing and using plasticizing concrete admixtures but they also provide an essential requirement for clarifying the interactions of these substances in the cement paste and unset concrete. They therefore also make it possible to assess the relationships of the types of bonding between admixtures and cement pastes or hardened cement pastes and contribute to a proper assessment of the environmental compatibility and recyclability of concretes made with admixtures.

### 1 Introduction

The progress in modern concrete technology and the scope which this has created in construction work are inconceivable without the development and use of concrete admixtures. Many concrete properties cannot be achieved without concrete admixtures and many construction problems can only be overcome by their use. The Guidelines for Approval [1] issued by the DIBt (German Institute of Construction Technology) assigns concrete admixtures to a total of eight functional groups – plasticizers, superplasticizers, air entraining admixtures, waterproofing compounds, retarders, setting and hardening accelerators, grouting aids, and stabilizers – according to their effect on both unset and hardened concrete. Fig. 1 summarizes the development in the production of concrete admixtures and similar products based on data from the Federal Statistics Office. Matching the steady increase in the production of concrete admixtures it is estimated that 80 to 90% of all concretes are now produced with admixtures, the majority being plasticizers and superplasticizers.

The mode of operation of plasticizing and air-entraining concrete admixtures in cement paste and unset concrete, and the material retention of these admixtures in hardened cement paste and concrete, have been investigated at the FIZ (Research Institute of the Cement Industry) in several research projects supported financially by the AiF (Syndicate of Industrial Research Associations). A considerable part of these investigations concerns qualitative and quantitative de-

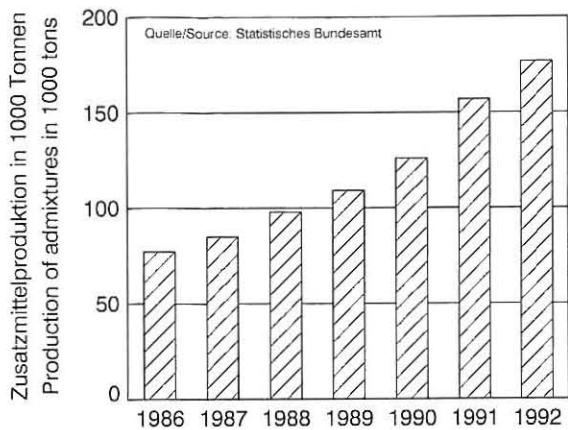


Bild 1 Entwicklung der Produktion von Betonzusatzmitteln und ähnlichen Stoffen in den Jahren 1986 bis 1992

Fig. 1 Development of the production of concrete admixtures and similar materials in 1986 till 1992

(AiF) finanziell geförderte Forschungsvorhaben untersucht worden. Ein wesentlicher Teil dieser Untersuchungen betrifft die qualitative und quantitative Bestimmung von Betonverflüssigern und Fließmitteln und die Erprobung von Methoden zur Konzentrationsbestimmung dieser Zusatzmittel im Zementleim bzw. Frischbeton sowie in Porenwässern und Eluaten von Zementstein und Beton. Dazu wurden die Verfahren Infrarot(IR)- und Ultraviolett(UV)-Spektroskopie eingesetzt und auf ihre Aussagefähigkeit hin untersucht.

## 2 Spektroskopische Untersuchungen

### 2.1 Aufgabenstellung

Bei den Untersuchungen zur stofflichen Beschreibung der verflüssigenden Betonzusatzmittel stand einerseits die Frage nach zuverlässigen Verfahren zur qualitativen Analyse dieser Zusatzmittel, d. h. der Identifizierung der verwendeten Grundstoffe in handelsüblichen Betonzusatzmitteln, im Vordergrund. Daneben galt es, zuverlässige Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Zusatzmitteln in wässriger Lösung und insbesondere in Porenwässern von Zementsteinen oder in Eluaten bereitzustellen. Die Arbeiten zur quantitativen Bestimmung erlauben nicht nur Aufschlüsse über die Wirkungsweise dieser Zusatzmittel, sondern schaffen auch weiter eine Voraussetzung für die Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Betonen, die mit Zusatzmitteln hergestellt wurden, und der Recyclingfähigkeit solcher Betone.

Um die auf dem Markt angebotenen verflüssigenden Betonzusatzmittel in ihrer stofflichen Zusammensetzung beurteilen zu können und um festzustellen, inwieweit sich die verwendeten Zusatzmittelgrundstoffe durch spektroskopische Verfahren identifizieren lassen, wurden in einem etwa halbjährlichen Abstand drei Lieferungen von zehn handelsüblichen Verflüssigern und zwölf Fließmitteln bezüglich ihrer IR- und UV-Spektren sowie weiterer Stoffkenndaten wie pH-Wert, Dichte, Feststoffgehalt, Oberflächenspannung und Brechungsindex analysiert.

Einflüsse stofflicher Beimengungen in Handelsprodukten konnten in den Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Zusatzmitteln in wässriger Lösung oder in Porenwässern dadurch ausgeschlossen bzw. getrennt erfaßt werden, daß nicht die Handelsprodukte selbst, sondern die für verflüssigende Betonzusatzmittel wichtigsten Grundstoffe Calciumlignin-, Natriummelamin- und Natriumnaphthalinsulfonat für die Untersuchungen verwendet wurden.

### 2.2 IR-Spektroskopie

#### 2.2.1 Allgemeine Grundlagen

Die Infrarot-Spektroskopie beruht auf folgendem Prinzip: Durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums werden in Molekülen Schwingungs- und Rotationsübergänge angeregt, die als Infrarot-Spektrum gemessen werden können. Komplexe organische Moleküle, zu denen auch verflüssigende Betonzusatzmittel gehören, weisen eine große Zahl von Schwingungsmöglichkeiten auf. Neben Schwingungen, die das ge-

termination of plasticizers and superplasticizers, as well as testing methods for determining the concentrations of these admixtures in cement paste or unset concrete and in pore water and eluates from hardened cement paste and concrete. Infrared (IR) and ultraviolet (UV) spectroscopy techniques were used for this purpose and investigated for their informative value.

## 2 Spectroscopic investigations

### 2.1 Definition of the problem

In the investigations into describing the nature of plasticizing concrete admixtures some of the emphasis was placed on the problem of reliable methods for qualitative analyses of these admixtures, i.e. on identifying the basic substances used in commercial concrete admixtures. Methods also had to be provided for quantitative determination of admixtures in aqueous solution, and in particular in the pore water from hardened cement paste or in eluates. The work on quantitative determination not only provides information about the mode of operation of these admixtures but also provides requirements for assessing the environmental compatibility of concretes which have been produced with admixtures and the recyclability of such concretes.

In order to be able to assess the material compositions of the plasticizing concrete admixtures available on the market and to establish the extent to which the basic substances in the admixtures used can be identified by spectroscopic methods three consignments of ten commercial plasticizers and twelve superplasticizers at approximately half-year intervals were analyzed for their IR and UV spectra and other characteristic data such as pH, density, solids content, surface tension and refractive index.

In the investigations into quantitative determination of admixtures in aqueous solution or in pore water the effects of material impurities in commercial products were eliminated or measured separately by not using the commercial products themselves for the investigations. The most important basic substances for plasticizing concrete admixtures, namely calcium lignosulfonate, sodium melaminesulfonate and sodium naphthalenesulfonate, were used instead.

### 2.2 IR spectroscopy

#### 2.2.1 General basic principles

Infrared spectroscopy is based on the following principle: absorption of radiation in the infrared range of the electromagnetic spectrum stimulates vibrational and rotational transitions in the molecules which can be measured as an infrared spectrum. Complex organic molecules, which include plasticizing concrete admixtures, exhibit a large number of possible vibrations. In addition to vibrations which affect the entire molecule and cause absorption bands at relatively low energy levels (wave lengths below  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ) – so-called skeletal vibrations – many functional groups of organic molecules exhibit characteristic vibrations on top of these skeletal vibrations which are largely localized on the particular functional groups. Such functional groups can be identified with the aid of their absorption bands. This makes IR spectroscopy a very simple, very fast and often sufficiently reliable method for allocating a substance to its class of compounds.

What is more, because of the generally large number of absorption bands in the skeletal vibration range and because of the fact that the position and intensity of the absorption bands are to a great extent specific to the material, IR spectra can be used like, for example, finger prints as a characteristic property for identification. It is often possible to classify unknown substances unambiguously with the aid of their IR spectra alone, by comparing the spectra with those from catalogues or data bases. However, it is not always possible to establish slight structural differences in complex molecules or slight impurities of other materials [2-4].

#### 2.2.2 IR spectroscopy on plasticizing concrete admixtures

Fig. 2 shows the IR spectra of the basic materials, calcium lignosulfonate, sodium melaminesulfonate and sodium naphthalenesulfonate, recorded as pressed potassium bromide disks over a wave number range of  $4000 \text{ cm}^{-1}$  to  $450 \text{ cm}^{-1}$ . Vibration bands which are characteristic of these substances are indicated by arrows in the diagram. Fig. 3 shows the IR spectrum of a commercial superplasticizer.

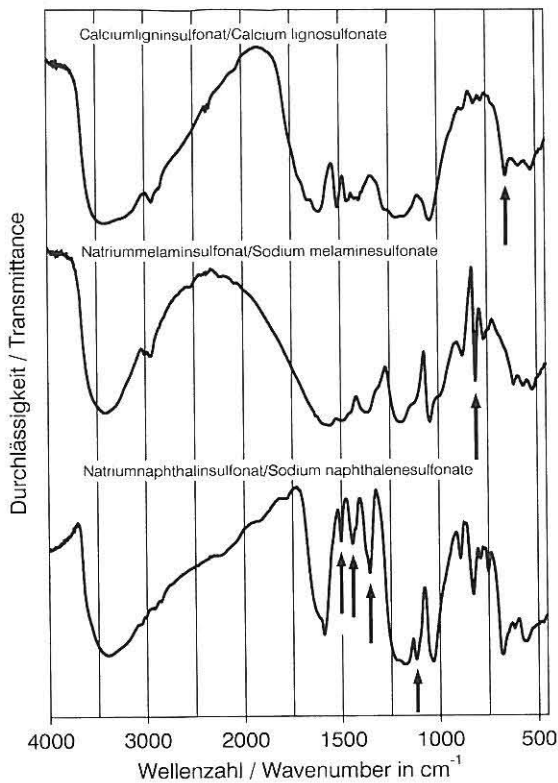


Bild 2 Typische IR-Spektren eines Calciumlignin-, eines Natriummelamin- und eines Natriumnaphthalinsulfonates

Fig. 2 Typical IR-spectra of a calcium ligno-, a sodium melamine- and a sodium naphthalenesulfonate

samte Molekül betreffen und Absorptionsbanden bei relativ geringer Energie (Wellenzahlen unterhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) hervorrufen – die sogenannten Gerüstschnwingungen –, zeigen viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen charakteristische Schwingungen oberhalb dieser Gerüstschnwingungen, die weitgehend auf die jeweilige funktionelle Gruppe lokalisiert sind. Anhand ihrer Absorptionsbanden können solche funktionellen Gruppen identifiziert werden. Dies macht die IR-Spektroskopie zum einfachsten, schnellsten und häufig ausreichend zuverlässigen Verfahren, um eine Substanz ihrer Verbindungsklasse zuzuordnen.

Des Weiteren können IR-Spektren aufgrund der im allgemeinen hohen Anzahl von Absorptionsbanden im Bereich der Gerüstschnwingungen und wegen der Tatsache, daß Lage und Intensität der Absorptionsbanden in starkem Maße stoffspezifisch sind, in ähnlicher Weise wie z. B. der Fingerabdruck eines Menschen als charakteristische Eigenschaft zur Identifizierung genutzt werden. So ist es häufig möglich, durch einen Spektrenvergleich mit Spektren aus Katalogen oder Datenbanken unbekannte Substanzen allein anhand ihrer IR-Spektren eindeutig zuzuordnen. Geringfügige strukturelle Änderungen an komplexen Molekülen oder geringe Beimengungen anderer Stoffe sind dabei jedoch nicht immer sicher festzustellen [2–4].

### 2.2.2 IR-Spektroskopie an verflüssigenden Betonzusatzmitteln

Bild 2 zeigt die IR-Spektren der Grundstoffe Calciumlignin-, Natriummelamin- und Natriumnaphthalinsulfonat, aufgenommen als Kaliumbromid-Preßling über einen Wellenzahlbereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $450\text{ cm}^{-1}$ . In dem Bild sind für diese Substanzen charakteristische Schwingungsbanden mit Pfeilen gekennzeichnet. Bild 3 zeigt das IR-Spektrum eines handelsüblichen Fließmittels, dessen Hauptkomponente über einen Spektrenvergleich als Melaminsulfonat identifiziert wurde. Insgesamt hat die Auswertung der IR-Spektren der bei diesen Untersuchungen eingesetzten zehn Betonverflüssiger und zwölf Fließmittel ergeben, daß deren Hauptkomponenten meistens eindeutig identifiziert und größere Veränderungen in ihrer Zusammensetzung erkannt werden können.

Für eine genauere Beschreibung der Betonzusatzmittel, insbesondere zur Quantifizierung von Stoffgemischen, sind jedoch Methoden

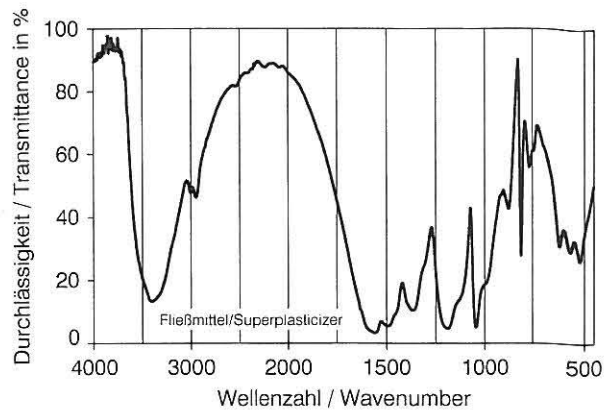


Bild 3 IR-Spektrum eines handelsüblichen Fließmittels

Fig. 3 IR-spectrum of a commercial superplasticizer

zer, the main component which was identified as melaminesulfonate by comparison of the spectra. As a whole, the evaluation of the IR spectra of the ten plasticizers and twelve superplasticizers used in these investigations has shown that their main components can in most cases be identified unambiguously, and fairly large changes in their compositions can be recognized.

However, a more precise description of the plasticizer, especially for quantifying mixtures of substances, requires methods which make it possible to separate out individual basic substances or their components [5–8]. Chromatographic methods, as high-performance liquid chromatography (HPLC) or gel permeation chromatography (GPC), are suitable for this purpose [9–14]. Investigations with these methods are currently being carried out at the Research Institute of the Cement Industry and will be reported in a later article.

## 2.3 UV spectroscopy

### 2.3.1 General basic principles

Ultraviolet spectroscopy is based on the following principle: absorption of radiation in the ultraviolet range of the electromagnetic spectrum stimulates electron transitions in the molecules which can be measured as an ultraviolet spectrum. The excitation of the electrons is accompanied by vibrational and rotational transitions, so that a wide band with vibrational and rotational fine structure is produced. With measurements in solutions the fine structure is usually obscured by interactions between the solvent and the substance to be measured, and only an envelope curve of the individual effects is observed.

In the majority of cases it is not possible to identify organic substances unambiguously by UV spectroscopy alone. The intensities of the bands, and the band positions, especially of the principal maximum and of the maximum at the longest wavelength as well as the described influence on the bands by solvent effects can, however, give valuable indications about the class of the substance and, in conjunction with an IR spectroscopic investigation, lead to improved information [4, 15].

### 2.3.2 UV spectroscopy on plasticizing concrete admixtures

Fig. 4 shows the UV spectra of the basic substances, calcium lignosulfonate, sodium melaminesulfonate and sodium naphthalenesulfonate, recorded in aqueous solution over a wavelength range from 400 to 190 nm. The UV spectra have substantially simpler structures than the IR spectra. Two bands at about 200 and 280 nm and a shoulder at 240 nm can be recognized for calcium lignosulfonate. Only one band at about 220 nm is observed for sodium melaminesulfonate, and sodium naphthalenesulfonate shows three bands at about 230, 290 and 330 nm. The UV spectra shown are typical of these substances [6, 16–20] and, as already mentioned, can support the result of an IR spectroscopic investigation.

In addition to providing qualitative information, UV spectroscopy also enables small quantities of admixtures dissolved in water, for example, to be determined quantitatively. This is because the absorbance, i.e. the optical density of the signal  $E = \log I_0/I$  ( $I_0$  = intensity of the



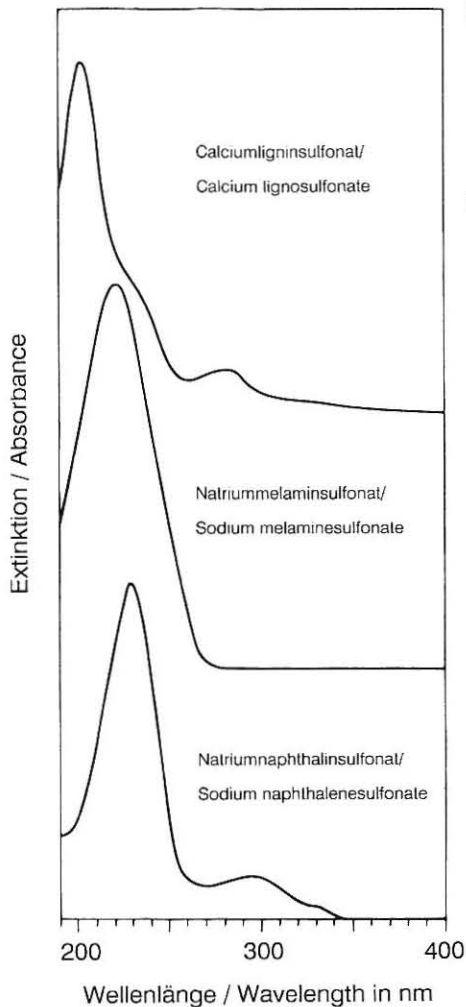


Bild 4 Typische UV-Spektren eines Calciumlignin-, eines Natriummelamin- und eines Natriumnaphthalinsulfonates

Fig. 4 Typical UV-spectra of a calcium ligno-, a sodium melamine- and a sodium naphthalenesulfonate

incident ray,  $I$  = intensity of the transmitted ray), is a sensitive measure of the concentration of a substance. Fig. 5 shows how the absorbance of selected UV bands of aqueous solutions of the three basic substances, calcium lignosulfonate, sodium melaminesulfonate and sodium naphthalenesulfonate, depend on the concentrations of these substances. These absorbances relate to the bands at about 280 nm for calcium lignosulfonate, 220 nm for sodium melaminesulfonate, and 290 nm for sodium naphthalenesulfonate.

It can be seen from Fig. 5 that there are linear relationships between the absorbance and the concentration in the selected concentration ranges [6, 18, 20]. This means that the experimentally determined absorbance of a solution which contains one of these basic substances can be used to determine the content provided there is no interference caused by other substances contained in the solution. Such interference can be caused in pore water or eluates from hardened cement pastes, mortars and concretes by the inorganic substances contained in them which come from the cement. This is particularly true of melaminesulfonate. Unlike the ligno- and naphthalenesulfonates this basic substance has only one UV band in the range of about 220 nm, in which the inorganic substances occurring in the pore solutions or eluates may also appear.

In order to find the accuracy of determination in representative pore water samples investigations were carried out into the influence of the pH of aqueous solutions on the UV spectra of calcium lignosulfonate, sodium melaminesulfonate and sodium naphthalenesulfonate. Aqueous solutions of these substances at constant concentration were adjusted to pH values of 6, 7, 8, 10 and 12 with calcium hydroxide or hydrochloric acid, and the UV spectra were recorded. The table shows the absorbances measured for the three substances at the different pH values at the wave lengths already given. It can be seen from the table that for calcium lignosulfonate and sodium naphthalenesulfonate there is no major dependence of the measured absorbance on the pH which could distort the result (see also [19]).

For sodium melaminesulfonate, on the other hand, there is a constant increase in absorbance with increasing pH. An analysis of the complete spectra shows that for calcium lignosulfonate and sodium naphthalenesulfonate the band shapes and intensities of the absorption bands chosen for the determinations are substantially identical for all pH values. For sodium melaminesulfonate, however, superimposition of the absorption bands occurs at pH 12, presumably due to interaction with the OH- ions from the solution, so that no band maximum appears. The result is therefore more or less random. This is also apparent in the standard deviation given in the table for this point. Fig. 6 shows the UV spectra for sodium melaminesulfonate at different pH values.

It can be seen from Fig. 6 that the absorbance values given in the table are heavily influenced by the calcium hydroxide concentration, at least at the pH value of 12. pH values of 12 to 14 are normally found in the pore water or eluates from hardened cement pastes, mortars and concretes, so sodium melaminesulfonate cannot be de-

erforderlich, die eine Auftrennung einzelner Grundstoffe oder Grundstoffkomponenten ermöglichen [5–8]. Dafür sind chromatografische Methoden wie z. B. die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatografie (HPLC) oder die Gelpermeationschromatografie (GPC) geeignet [9–14]. Über Untersuchungen mit diesen Methoden, die zur Zeit im Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführt werden, soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

### 2.3 UV-Spektroskopie

#### 2.3.1 Allgemeine Grundlagen

Die Ultraviolett-Spektroskopie beruht auf folgendem Prinzip: Durch Absorption von Strahlung im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums werden in Molekülen Elektronenübergänge angeregt, die als Ultraviolett-Spektrum gemessen werden können. Die Anregung der Elektronen ist von Schwingungs- und Rotationsübergängen begleitet, so daß eine breite Bande mit Schwingungs- und Rotationsfeinstruktur auftritt. Bei Messungen in Lösungen wird die Feinstruktur durch Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem zu bestimmenden Stoff meistens verwischt und nur eine umhüllende Kurve der Einzelwirkungen beobachtet.

Eine eindeutige Identifizierung organischer Substanzen allein durch UV-Spektroskopie ist in den meisten Fällen nicht möglich. Die Intensität der Banden und die Bandenlage insbesondere des Hauptmaximums und des Maximums bei größter Wellenlänge sowie die beschriebene Beeinflussung der Banden durch Lösungsmittelleffekte können jedoch wertvolle Hinweise auf die Substanzklasse geben und in Verbindung mit einer IR-spektroskopischen Untersuchung zu einer verbesserten Aussage führen [4, 15].

#### 2.3.2 UV-Spektroskopie an verflüssigenden Betonzusatzmitteln

Bild 4 zeigt die UV-Spektren der Grundstoffe Calciumlignin-, Natriummelamin- und Natriumnaphthalinsulfonat, aufgenommen in wäs-

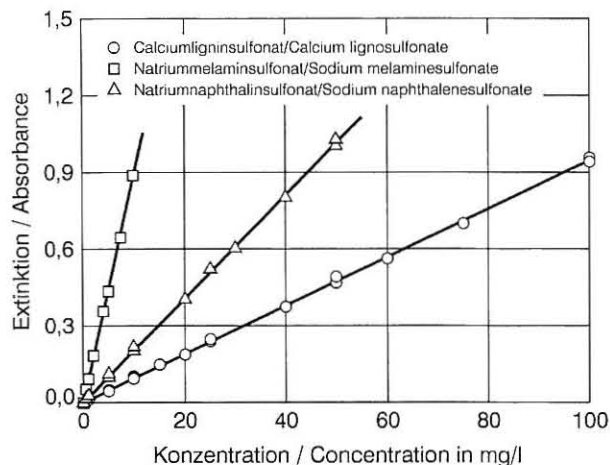


Bild 5 Abhängigkeit der Extinktion wässriger Calciumlignin-, Natriummelamin- und Natriumnaphthalinsulfonatlösungen von der Konzentration

Fig. 5 UV-absorbance of aqueous calcium ligno-, sodium melamine- and sodium naphthalenesulfonate solutions in relation to the concentration

seriger Lösung über einen Wellenlängenbereich von 400 bis 190 nm. Im Gegensatz zu den IR-Spektren sind die UV-Spektren wesentlich einfacher aufgebaut. Man erkennt für Calciumligninsulfonat zwei Banden bei etwa 200 und 280 nm sowie eine Schulter bei 240 nm. Für Natriummelaminsulfonat wird nur eine Bande bei etwa 220 nm beobachtet. Natriumnaphthalinsulfonat zeigt drei Banden bei etwa 230, 290 und 330 nm. Die abgebildeten UV-Spektren sind für diese Substanzen typisch [6, 16-20] und können, wie bereits erwähnt, das Ergebnis einer IR-spektroskopischen Untersuchung absichern.

Neben den qualitativen Aussagen bietet die UV-Spektroskopie die Möglichkeit, z. B. geringe in Wasser gelöste Zusatzmittelmengen quantitativ zu bestimmen, da die Extinktion, d. h. die optische Dichte des Signals  $E = \log I_0/I$  ( $I_0$  = Intensität des einfallenden Strahls,  $I$  = Intensität des austretenden Strahls), ein empfindliches Maß für die Konzentration eines Stoffes ist. Bild 5 zeigt, wie die Extinktion ausgewählter UV-Banden von wässrigen Lösungen der drei Grundstoffe Calciumlignin-, Natriummelamin- und Natriumnaphthalinsulfonat von der Konzentration dieser Stoffe abhängt. Diese Extinktionen beziehen sich auf die Banden bei etwa 280 nm für Calciumligninsulfonat, 220 nm für Natriummelaminsulfonat und 290 nm für Natriumnaphthalinsulfonat.

Aus Bild 5 geht hervor, daß für die gewählten Konzentrationsbereiche lineare Beziehungen zwischen der Extinktion und der Konzentration bestehen [6, 18, 20]. Damit läßt sich aus der experimentell ermittelten Extinktion einer Lösung, die einen dieser Grundstoffe enthält, dessen Gehalt ermitteln, wenn keine Störungen durch zusätzliche in der Lösung enthaltene Substanzen auftreten. Solche Störungen können in Porenwässern oder Eluaten von Zementsteinen, Mörteln und Betonen durch die darin enthaltenen anorganischen Substanzen hervorgerufen werden, die aus dem Zement stammen. Dies gilt insbesondere für Melaminsulfonat. Dieser Grundstoff weist im Gegensatz zu Lignin- und Naphthalinsulfonaten nur eine UV-Bande im Bereich von etwa 220 nm auf, in dem sich auch die in den Porenlösungen oder Eluaten vorkommenden anorganischen Substanzen abbilden können.

Um die Bestimmungsgenauigkeit in repräsentativen Porenwässern zu erfassen, wurde der Einfluß des pH-Werts wässriger Lösungen auf die UV-Spektren von Calciumlignin-, Natriummelamin- und Natriumnaphthalinsulfonat untersucht. Dazu wurden wässrige Lösungen bei konstanter Konzentration dieser Stoffe mit Calciumhydroxid oder Salzsäure auf pH-Werte von 6, 7, 8, 10 und 12 eingestellt und die UV-Spektren aufgenommen. In der Tafel sind die bei den verschiedenen pH-Werten für die drei Stoffe gemessenen Extinktionen bei den bereits angeführten Wellenlängen angegeben. Aus der Tafel geht hervor, daß für Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonat keine größere, das Ergebnis verfälschende, Abhängigkeit der gemessenen Extinktion vom pH-Wert besteht (siehe auch [19]).

Für Natriummelaminsulfonat ergibt sich dagegen mit steigendem pH-Wert eine stetige Zunahme der Extinktion. Eine Analyse der voll-

Tafel: Extinktion wässriger Calciumlignin- (50 mg/l), Natriummelamin- (5 mg/l) und Natriumnaphthalinsulfonatlösungen (25 mg/l) in Abhängigkeit vom pH-Wert, angegeben als Mittelwert aus  $\geq 10$  Messungen

Table: UV-absorbance of aqueous calcium ligno- (50 mg/l), sodium melamine- (5 mg/l) and sodium naphthalenesulfonate solutions (25 mg/l) in relation to the pH-value, specified as mean value of  $\geq 10$  measurements

Substanz/substance	Extinktion in Abhängigkeit vom pH-Wert UV-absorbance in relation to the pH-value				
	6	7	8	10	12
Calciumligninsulfonat calcium lignosulfonate	0,444	0,445	0,444	0,438	0,458
Standardabweichung standard deviation	0,011	0,013	0,014	0,013	0,014
Natriummelaminsulfonat sodium melaminesulfonate	0,455	0,482	0,490	0,525	0,537
Standardabweichung standard deviation	0,012	0,012	0,008	0,009	0,039
Natriumnaphthalinsulfonat sodium naphthalenesulfonate	0,471	0,469	0,470	0,466	0,460
Standardabweichung standard deviation	0,006	0,007	0,007	0,007	0,008

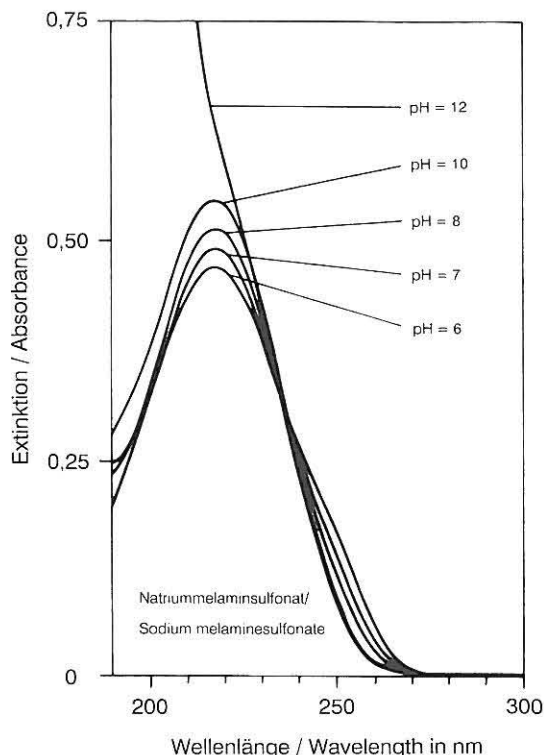


Bild 6 UV-Spektren eines Natriummelaminsulfonates (5mg/l) bei verschiedenen pH-Werten

Fig. 6 UV-spectra of a sodium melaminesulfonate (5mg/l) at different pH-values

terminated quantitatively in such solutions. If such solutions are neutralized with acids then interactions occur between melaminesulfonate and the acid anions which can also affect the UV spectra and have to be taken into account in the evaluation. Yilmaz et al. [21] came to the conclusion that UV spectroscopy does not provide satisfactory results for determining melaminesulfonates in alkaline solutions.

Intensive investigations are currently being carried out into the influence of inorganic components on the UV spectra of melaminesulfonates and the suitability of HPLC methods for alkaline melaminesulfonate solutions in order to provide methods for quantitative determination of melaminesulfonates. It is not yet possible to report on the confirmed findings of these investigations, so only the investigations with calcium lignosulfonate and sodium naphthalenesulfonate are examined below.

As a whole it can be said of UV spectroscopy that this method has proved suitable for quantitative determination of calcium lignosulfonate, sodium melaminesulfonate and sodium naphthalenesulfonate in aqueous solutions. For calcium lignosulfonate and sodium naphthalenesulfonate this also applies to determinations in alkaline solutions such as are found in eluates or pore water from hardened cement pastes, mortars or concretes. On the other hand, quantitative determinations of melaminesulfonates in such solutions using UV spectroscopy produce unsatisfactory results because of the pronounced dependency on pH, as explained above.

### 3 Sorption of plasticizing concrete admixtures in cement paste and hardened cement paste

#### 3.1 Current situation

Although at present there are still many unanswered questions about the mode of operation of plasticizing concrete admixtures there is extensive agreement in the literature that plasticizing concrete admixtures in cement paste and hardened cement paste are strongly sorbed in the solid cement particles and, under some circumstances, also in other very fine substances [22-24].

Depending on the nature of the basic substance in the concrete admixture and on the nature of the cement and of the concrete addition, and depending on the quantity and time of addition of the plasticizer

ständigen Spektren zeigt, daß für Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonat die Bandenformen und -intensitäten der zur Bestimmung ausgewählten Absorptionsbanden für alle pH-Werte weitgehend übereinstimmen. Für Natriummelaminsulfonat tritt dagegen beim pH-Wert 12, vermutlich durch eine Wechselwirkung mit den OH<sup>-</sup>-Ionen der Lösung, eine Überlagerung der Absorptionsbanden auf, so daß kein Bandenmaximum zu erkennen ist. Das Ergebnis ist damit mehr oder weniger zufällig. Dies äußert sich auch bei der in der Tafel angegebenen Standardabweichung für diesen Meßpunkt. In Bild 6 sind die UV-Spektren von Natriummelaminsulfonat bei den verschiedenen pH-Werten gezeigt.

Aus Bild 6 geht hervor, daß die in der Tafel angegebenen Extinktionen zumindest für den pH-Wert von 12 in starkem Maße von der Calciumhydroxidkonzentration beeinflusst sind. Da in Porenwässern oder Eluaten von Zementsteinen, Mörteln und Betonen üblicherweise pH-Werte von 12 bis 14 auftreten, ist eine quantitative Bestimmung von Natriummelaminsulfonat in solchen Lösungen nicht möglich. Werden solche Lösungen mit Säuren neutralisiert, treten Wechselwirkungen zwischen Melaminsulfonat und den Säureanionen auf, die das UV-Spektrum ebenfalls beeinflussen können und bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen. So kommen Yilmaz et al. [21] zu dem Schluß, daß die UV-Spektroskopie zur Bestimmung von Melaminsulfonaten in alkalischen Lösungen zu keinen befriedigenden Ergebnissen führt.

Um Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Melaminsulfonaten bereitstellen zu können, wird z. Z. der Einfluß anorganischer Komponenten auf die UV-Spektren von Melaminsulfonaten sowie die Eignung der HPLC-Methode für alkalische Melaminsulfonatlösungen intensiv untersucht. Über abgesicherte Ergebnisse dieser Untersuchungen kann noch nicht berichtet werden. Deshalb werden im weiteren nur die Untersuchungen mit Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonat weiter betrachtet.

Insgesamt läßt sich zur UV-Spektroskopie feststellen, daß sich diese Methode zur quantitativen Bestimmung von Calciumlignin-, Natriummelamin- und Natriumnaphthalinsulfonaten in wässrigen Lösungen als geeignet erwiesen hat. Für Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonate gilt dies auch für Bestimmungen in alkalischen Lösungen, wie sie in Eluaten oder Porenwässern von Zementsteinen, Mörteln oder Betonen vorzufinden sind. Quantitative Bestimmungen von Melaminsulfonaten in solchen Lösungen mit Hilfe der UV-Spektroskopie führen dagegen, wie oben erläutert, wegen der ausgeprägten pH-Wertabhängigkeit zu nicht befriedigenden Ergebnissen.

### 3 Sorption verflüssigender Betonzusatzmittel in Zementleim und Zementstein

#### 3.1 Sachstand

Obwohl derzeit noch viele Fragen zur Erklärung der Wirkungsweise verflüssigender Betonzusatzmittel unbeantwortet sind, besteht in der Literatur weitgehende Übereinkunft darin, daß verflüssigende Betonzusatzmittel in Zementleim und Zementstein stark an die Feststoffpartikel von Zement und u. U. auch an andere Feinststoffe sorbiert werden [22–24].

Je nach Art des Betonzusatzmittelgrundstoffs, des Zements bzw. des Betonzusatzstoffs und je nach Zugabemenge und Zugabezeit des Betonverflüssigers oder Fließmittels bzw. des Zements und eventuell anderer Feinststoffe sowie abhängig vom Wasserzementwert, wurde festgestellt, daß innerhalb von wenigen Minuten bis hin zu einigen Stunden 30 bis 100 % der zugegebenen Zusatzmittelmengen sorbiert werden [13–21, 25–33]. Ein besonders großes Sorptionsvermögen für die Grundstoffe von Betonverflüssigern und Fließmitteln weisen dabei die Klinkerphasen C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF des PZ-Klinkers oder deren Hydratationsprodukte auf [34–37].

Während über das Sorptionsverhalten von verflüssigenden Betonzusatzmitteln an Portlandzementen unmittelbar nach dem Mischen bereits relativ viele Ergebnisse vorliegen, gibt es nur wenige Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung des Sorptionsverhaltens z. B. bis zu 28 Tagen.

Von Costa und Massazza [25] wurde an Portlandzementmörteln beobachtet, daß Natriummelamin-, Natriumnaphthalin- und Calciumnaphthalinsulfonate bei Ausgangskonzentrationen von 20 g/l im Zugabewasser – das entspricht einer für die Praxis relativ hohen Dosierung – innerhalb von 15 Minuten zu ca. 90 % sorbiert werden.

or superplasticizer and of the cement and possibly of other very fine substances, and depending on the water/cement ratio, it was established that within a period from a few minutes to some hours 30 to 100% of the admixtures added are sorbed [13-21, 25-33]. The clinker phases C<sub>3</sub>A and C<sub>4</sub>AF of the Portland cement clinker, or their hydration products, exhibit a particularly great sorption capacity for the basic substances in plasticizers and superplasticizers [34-37].

There are a relatively large number of available results relating to the sorption behaviour of plasticizing concrete admixtures in Portland cement immediately after mixing, but there have been only few investigations into the development of the sorption behaviour with time up to, for example, 28 days.

Costa and Massazza [25] observed that sodium melaminesulfonate, sodium naphthalenesulfonate and calcium naphthalenesulfonate at initial concentrations of 20 g/l in the mixing water – this corresponds to a relatively high level of addition in practical terms – are about 90% sorbed in Portland cement mortars within 15 minutes. After a few days the pore solution reached a concentration of about 0.5 g admixture per litre, which remained approximately constant up to a test period of 90 days.

Yilmaz et al. [38] observed during investigations on mortars that for melaminesulfonate, naphthalenesulfonate and calcium lignosulfonate the pore solutions reached concentrations for test periods of 30 to 90 days which were less than 10% of the initial concentrations. The initial concentrations selected were 1.5 vol.% for melaminesulfonate, 0.75 vol.% for naphthalenesulfonate and 0.40 vol.% for calcium lignosulfonate, in each case as liquid admixture relative to the cement weight.

#### 3.2 Sorption trials

For test durations of 7 days, Fig. 7 shows the dependence on time of the quantities of calcium lignosulfonate and sodium naphthalenesulfonate sorbed in a 35 F Portland cement in percent of the initial quantity. In these trials the water/cement ratio was about 5, the quantities of the basic sulfonate substances were approximately 0.75% as dry mass relative to the cement weight. The cements were added to the water which contained the basic substances. The sorbed quantities were determined by UV spectroscopy, and for that the bands were evaluated at approximately 280 for calcium lignosulfonate and 290 nm for sodium naphthalenesulfonate.

It can be seen from Fig. 7 that more than 50% of the two basic substances are sorbed in this cement within a short time. Under the chosen test conditions the sorption capacity for sodium naphthalenesulfonate is initially greater than for calcium lignosulfonate. More than 80% of the sodium naphthalenesulfonate is sorbed within 2 hours, while for the calcium lignosulfonate there is an initially approximately constant level of the quantity sorbed of about 60% after 2 hours. In both cases the sorption increases steadily with advancing hydration of the cement. After 7 days more than 90% of both basic materials are sorbed.

#### 4 Pore water investigations and elution trials

##### 4.1 Present situation, and test procedure

To assess the environmental compatibility and the recyclability of concretes which had been made with admixtures not only is the sorption behaviour important but also, and in particular, the desorption behaviour, i.e. the possible release of material components which are introduced into the concrete by the admixture. Zhang et al. [39] established that lignosulfonates in alkaline media can be broken down into byproducts like vanillin and slowly eluted. Naphthalenesulfonates are more stable, but also remain in solution in small quantities and can then be eluted, while melaminesulfonates are rapidly broken down into insoluble byproducts (see also [40, 41]) and are not eluted, at least in the short term.

Desorption trials (elution trials) were carried out at the Research Institute at hardened cement paste with water/cement ratios of 0.40. The quantities of the basic substances used, expressed as dry weight relative to the weight of cement, were about 1.5% for calcium lignosulfonate and 1.2% for sodium lignosulfonate. The basic substances were dissolved in water. The cement was added to the mixing water within 2 minutes, and the cement paste was mixed with a high-speed laboratory mixer. The cement paste was then filled into tightly sealed tins where it remained until the predetermined testing



Nach einem Tag stellte sich in der Porenlösung eine Konzentration von etwa 0,5 g Zusatzmittel je Liter ein, die bis zu einer Versuchszeit von 90 Tagen in etwa konstant blieb.

Yilmaz et al. [38] beobachteten bei Untersuchungen an Mörteln, daß sich für Melamin-, Naphthalin- und Calciumligninsulfonate in der Porenlösung für Versuchszeiten von 30 bis 90 Tagen Konzentrationen einstellen, die weniger als 10 % der Ausgangskonzentration betragen. Als Ausgangskonzentrationen wurden dabei 1,5 Vol.-% für Melamin-, 0,75 Vol.-% für Naphthalin- und 0,40 Vol.-% für Calciumligninsulfonat, jeweils als flüssiges Zusatzmittel bezogen auf das Zementgewicht, gewählt.

### 3.2 Sorptionsversuche

In Bild 7 ist für Versuchszeiten von 7 Tagen die zeitliche Abhängigkeit der sorbierten Menge von Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonat an einem Portlandzement 35 F in Prozent der Ausgangsmenge dargestellt. Der Wasserzementwert betrug bei diesen Versuchen rd. 5, die Grundstoffmengen der Sulfonate etwa 0,75 % als Trockenmasse bezogen auf das Zementgewicht. Die Zemente wurden dem Wasser, das die Grundstoffe enthielt, zugegeben. Die Bestimmung der sorbierten Mengen erfolgte UV-spektroskopisch, dazu wurden die Banden bei etwa 280 nm für Calciumlignin- und 290 nm für Natriumnaphthalinsulfonat ausgewertet.

Aus Bild 7 geht hervor, daß beide Grundstoffe innerhalb kurzer Zeit an diesem Zement zu mehr als 50 % sorbiert werden. Dabei ist das Sorptionsvermögen von Natriumnaphthalinsulfonat unter den gewählten Versuchsbedingungen zunächst größer als für Calciumligninsulfonat. So wird Natriumnaphthalinsulfonat innerhalb von 2 Stunden zu mehr als 80 % sorbiert, während sich für Calciumligninsulfonat nach einer Zeit von 2 Stunden ein zunächst in etwa gleichbleibendes Niveau der sorbierten Menge von etwa 60 % ergibt. Mit fortschreitender Hydratation des Zements nimmt die Sorption in beiden Fällen stetig zu. Nach 7 Tagen sind beide Grundstoffe zu mehr als 90 % sorbiert.

## 4 Porenwasseruntersuchungen und Elutionsversuche

### 4.1 Sachstand und Versuchsdurchführung

Zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit und der Recyclingfähigkeit von Betonen, die mit Zusatzmitteln hergestellt wurden, ist nicht nur das Sorptionsverhalten, sondern besonders das Desorptionsverhalten, d. h. die mögliche Freisetzung von Stoffkomponenten, die durch die Zusatzmittel in den Beton eingetragen werden, von Bedeutung. Von Zhang et al. [39] wurde festgestellt, daß Ligninsulfonate in alkalischen Medien zu Nebenprodukten wie Vanillin abgebaut und langsam eluiert werden können. Naphthalinsulfonate sind stabiler, verbleiben aber ebenfalls in geringen Mengen in Lösung und können dann eluiert werden, während Melaminsulfonate schnell zu unlöslichen Nebenprodukten abgebaut (siehe auch [40, 41]) und zumindest kurzfristig nicht eluiert werden.

Im FIZ wurden Desorptionsversuche (Elutionsversuche) an Zementsteinen mit Wasserzementwerten von 0,40 durchgeführt. Die eingesetzten Grundstoffmengen, als Trockenmasse bezogen auf das Zementgewicht, betragen rd. 1,5 % für Calciumligninsulfonat und 1,2 % für Natriumnaphthalinsulfonat. Die Grundstoffe wurden gelöst in Wasser vorgelegt. Der Zement wurde dem Zugabewasser innerhalb von 2 Minuten zugegeben und der Zementleim mit einem hochtourigen Labormischer gemischt. Anschließend wurde der Leim in dicht schließende Dosen gefüllt, in denen er bis zum vorgesehenen Prüfzeitpunkt von 28 Tagen verblieb. Die Konzentrationen der Grundstoffe wurden UV-spektroskopisch ermittelt.

Zum Prüfzeitpunkt wurde ein Teil der Zementsteinzylinder (Durchmesser 100 mm) auf eine Korngröße < 10 mm gebrochen und das Porenwasser in einer speziellen Apparatur [42] unter einem Druck von bis zu 5000 bar ausgepreßt. Ein weiterer Teil der Zementsteinzylinder wurde trocken auf eine Höhe von 100 mm geschnitten. Mit diesen Probekörpern wurden Auslaugversuche nach dem Trogverfahren [43] durchgeführt. Daneben wurden an dem zerkleinerten Material Auslaugversuche nach dem DEV-S4-Verfahren [44] durchgeführt, um den Einfluß der dadurch wesentlich vergrößerten volumenbezogenen Oberfläche auf die Ergebnisse dieser praxisfremden Probekörpervorbereitung zu zeigen.

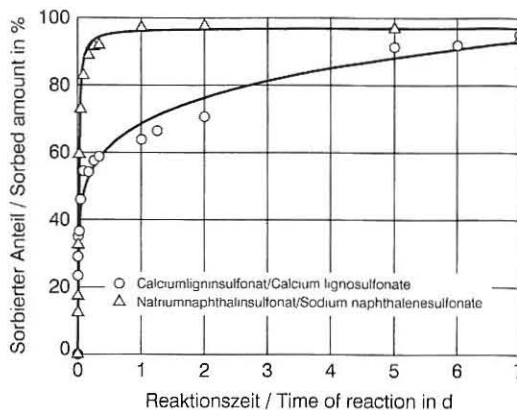


Bild 7 Zeitliche Abhängigkeit der sorbierten Anteile von Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonat an einem Portlandzement 35 F für Ausgangsmengen der Sulfonate von etwa 0,75 % als Trockenmasse bezogen auf das Zementgewicht bei einem Wasserzementwert von rd. 5

Fig. 7 Dependence by time of the sorbed amount of calcium ligno- and sodium naphthalenesulfonate at a Portland cement type 35 F for starting quantities of the sulfonates from about 0,75 % calculated as dry mass of the cement weight at a water/cement ratio of about 5

time of 28 days. The concentrations of the basic substances were measured by UV spectroscopy.

At the time of testing, one part of the hardened cement paste cylinder (diameter 100 mm) was crushed to a particle size < 10 mm and the pore water was forced out in a special apparatus [42] under pressures of up to 5000 bar. Another part of the hardened cement paste cylinder was cut under dry conditions to a height of 100 mm. Leaching trials using the trough method [43] were carried out on these test pieces. Leaching trials in accordance with the DEV-S4 method [44] were also carried out on the crushed material in order to demonstrate the effect of the substantially enlarged surface area per unit volume on the results from this method of preparing the test piece which bears no resemblance to practical conditions.

### 4.2 Results

The concentrations, measured by UV spectroscopy, of calcium lignosulfonate and sodium naphthalenesulfonate in the mixing water, the pore water and in the elutes obtained by the DEV-S4 method and the trough method are summarized in Figs. 8 and 9. The two bars on the left of the diagrams confirm the results of the sorption trials (Fig. 7). After 28 days the concentration of the basic materials in the pore water which was forced out had fallen to about 10% of the quantity originally added. This proved to be the only fraction which could be mobilized in the investigations.

The marked sorption of these basic materials differed significantly from the other organic substances. In trials with phenol, which dissolves well in water, there was even an increase in concentration in the pore water which was forced out [45]. Such an increase in concentration is only possible with readily soluble substances which are not sorbed and are therefore present in full quantity dissolved in the pore water remaining after the hydration of the cement.

In contrast, the drastic reduction of the concentration of the basic substances of the plasticizing concrete admixtures in the remaining pore water confirms that large proportions of the basic substances present in the mixing water are sorbed in the solid hydration products. With leaching trials on hardened cement paste which, after a hydration time of 28 days, was crushed to a particle size smaller than 10 mm and exposed to the leaching medium for 24 hours in accordance with the recommendations of the DEV-S4 method, the concentrations of calcium lignosulfonate and sodium naphthalene sulfonate in the eluates were less than 50 mg per litre.

With cylinders of hardened cement paste which were leached in an uncrushed state for 24 hours in the trough trial after a hydration time of 28 days, the amounts of both basic materials eluted were reduced significantly to less than 5 mg per litre. Fig. 10 shows the behaviour with time of the quantities of the basic substances, calcium lignosulfonate and sodium naphthalene sulfonate, leached out in the trough trial as percentage of the quantities of the basic substances used, for

## 4.2 Ergebnisse

In den Bildern 8 und 9 sind die UV-spektroskopisch ermittelten Konzentrationen für Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonat im Zugabewasser, im Porenwasser sowie in den Eluaten, die nach dem DEV-S4-Verfahren und dem Trogverfahren gewonnen wurden, zusammengefaßt. Die beiden linken Balken in den Bildern bestätigen die Ergebnisse der Sorptionsversuche (Bild 7). Die Konzentration der Grundstoffe im ausgepreßten Porenwasser hat sich nach 28 Tagen auf etwa 10 % der ursprünglich zugegebenen Menge verringert. Nur dieser Anteil hat sich bei den Untersuchungen als mobilisierbar erwiesen.

Die ausgeprägte Sorption dieser Grundstoffe unterscheidet sich signifikant von der anderer organischer Substanzen. So wurde in Versuchen mit dem gut wasserlöslichen Phenol sogar eine Konzentrationserhöhung im ausgepreßten Porenwasser beobachtet [45]. Eine solche Konzentrationserhöhung ist nur bei gut löslichen Stoffen möglich, die nicht sorbiert werden und deshalb in voller Menge in dem nach der Hydratation des Zements verbleibenden Porenwasser gelöst vorliegen.

Demgegenüber belegt die drastische Verringerung der Konzentration von Grundstoffen verflüssigender Betonzusatzmittel im verbleibenden Porenwasser die Sorption großer Anteile der im Zugabewasser vorgelegten Grundstoffe an die Feststoffe der Hydratationsprodukte. Bei Auslaugversuchen an Zementstein, der nach einer Hydratationszeit von 28 Tagen entsprechend den Empfehlungen des DEV-S4-Verfahrens auf eine Korngröße kleiner 10 mm gebrochen und 24 Stunden dem auslaugenden Medium ausgesetzt wurde, betragen die Konzentrationen an Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonat in den Eluaten weniger als 50 mg je Liter.

Bei Zementsteinzylindern, die unzerkleinert nach 28tägiger Hydratationszeit im Trogversuch 24 Stunden lang ausgelaugt wurden, reduzieren sich die eluierten Mengen für beide Grundstoffe noch einmal deutlich auf weniger als 5 mg je Liter. Bild 10 zeigt den zeitlichen Verlauf der im Trogversuch ausgelaugten Mengen der Grundstoffe Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonat in Prozent, bezogen auf die eingesetzten Grundstoffmengen, für Versuchszeiten bis zu 3 Tagen. Aus dem Bild geht hervor, daß innerhalb der ersten 24 Stunden zunächst eine relativ schnelle Auslaugung erfolgt, die dann jedoch im weiteren Verlauf stark abklingt. Die anfänglich relativ schnelle Freisetzung kann auf das Auswaschen der unmittelbar zugänglichen Oberflächen und der oberflächennahen Porenräume zurückgeführt werden. Die dann einsetzende stark verminderte Freisetzung wird durch den diffusionskontrollierten Transport der lediglich in geringer Konzentration im Porenwasser und damit mobilisierbar vorliegenden Grundstoffmengen aus dem Inneren des Zylinders bestimmt.

## 4.3 Diskussion der Ergebnisse

Bei einem Wasserzementwert von 0,40 enthalten 140 g Zementstein 100 g Zement und 40 g Wasser, wenn während der Lagerung keine Wasserverluste auftreten. Unter der Voraussetzung, daß der Zement vollständig hydratisiert, werden rd. 25 g (= 25 Gew.-%) dieses Wassers chemisch in den Hydratphasen gebunden [46]. Die restlichen 15 g verbleiben als Porenwasser, welches gelöste Bestandteile enthalten kann. Von diesen 15 g sind etwa zwei Drittel als Kristallwasser und Zwischenschichtwasser weitgehend physikalisch fixiert und stehen als Depot für diffusionskontrollierte Transporte nur begrenzt zur Verfügung. Wird für eine Hydratationszeit von 28 Tagen für den Zementstein mit  $w/z = 0,40$  von einem durchaus realistischen Hydratationsgrad von 80 % ausgegangen, liegen in 140 g Zementstein 20 g Wasser chemisch gebunden und 20 g als Porenwasser vor. Von letzterem wird etwa die Hälfte von Diffusionsvorgängen unmittelbar erfaßt.

Bei einer Konzentration von 38000 mg Calciumligninsulfonat je Liter Zugabewasser (Bild 8), entsprechend 38 mg/ml, enthalten 140 g Zementstein insgesamt  $38 \text{ mg/ml} \cdot 40 \text{ ml}$  Zugabewasser = 1520 mg Calciumligninsulfonat. Im ausgepreßten Porenwasser wurde eine Konzentration von 4500 mg Calciumligninsulfonat je Liter, entsprechend 4,5 mg/ml, ermittelt. Im gesamten Porenwasser von 20 g im 140 g schweren Zementstein liegen damit  $4,5 \text{ mg/ml} \cdot 20 \text{ ml}$  Porenwasser = 90 mg Calciumligninsulfonat gelöst vor, d. h. nur noch ca. 5 % der mit dem Zugabewasser eingebrachten Grundstoffmenge, die restlichen ca. 95 % sind an der Zementsteinmatrix sorbiert.

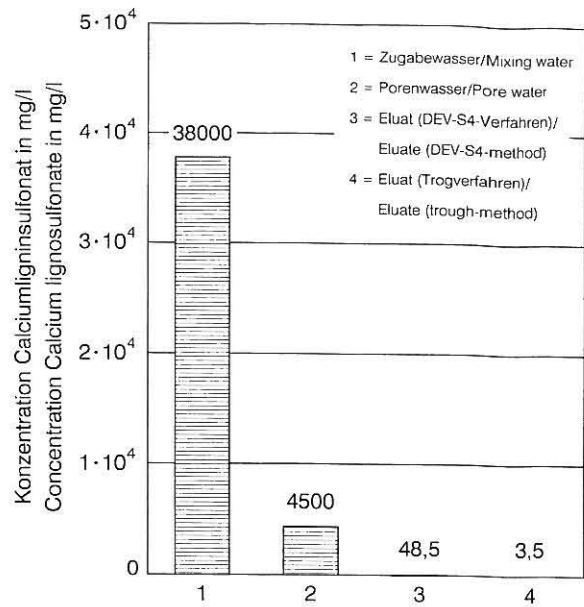


Bild 8 Konzentration von Calciumligninsulfonat im Zugabewasser, im Porenwasser sowie in Eluaten nach dem DEV-S4-Verfahren und dem Trogverfahren für Zementsteine mit einem Wasserzementwert von 0,40

Fig. 8 Concentration of calcium lignosulfonate in the mixing water, in the pore water and in eluates obtained by the DEV-S4 method and the trough-method for hardened cement pastes with a water/cement ratio of 0,40

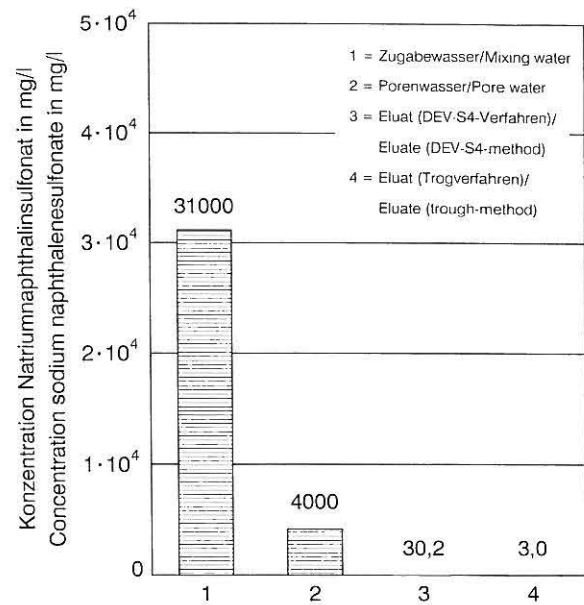


Bild 9 Konzentration von Natriumnaphthalinsulfonat im Zugabewasser, im Porenwasser sowie in Eluaten nach dem DEV-S4-Verfahren und dem Trogverfahren für Zementsteine mit einem Wasserzementwert von 0,40

Fig. 9 Concentration of sodium naphthalenesulfonate in the mixing water, in the pore water and in eluates obtained by the DEV-S4 method and the trough-method for hardened cement pastes with a water/cement ratio of 0,40

lest periods up to 3 days. It can be seen from the diagram that within the first 24 hours there is initially a relatively rapid elution, which then dies away sharply. The initially relatively rapid release can be attributed to the washing out of the immediately accessible surfaces and the pore voids close to the surface. The greatly reduced release which then takes place is governed by the diffusion-controlled transport from inside the cylinder of the quantities of basic substances which are present in only low concentration in the pore water and can therefore be mobilized.



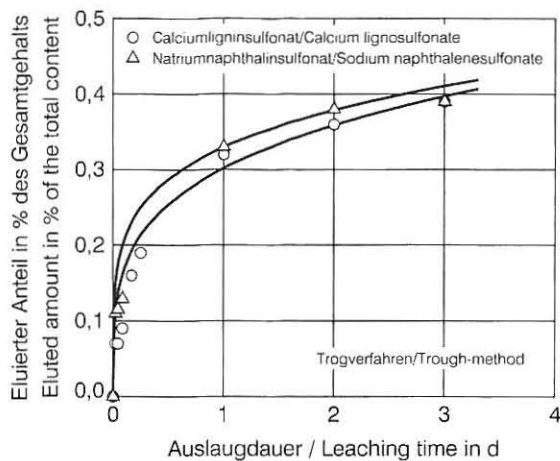


Bild 10 Abhängigkeit der aus unzerkleinerten Zementsteinzylindern mit einem Wasserzementwert von 0,40 eluierten Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonatmenge von der Auslaugdauer

Fig. 10 Dependence of the quantity of calcium ligno- and sodium naphthalenesulfonate eluted from uncrushed hardened cement paste cylinders with a water/cement ratio of 0,40 on leaching time

Bei den Elutionsversuchen nach dem DEV-S4-Verfahren wurden 100 g Probenmaterial, das auf eine Korngröße kleiner 10 mm zerkleinert wurde, mit 1 Liter demineralisiertem Wasser für 24 Stunden eluiert. Entsprechend den zuvor durchgeführten Berechnungen enthalten 100 g Zementstein insgesamt 1085 mg Calciumligninsulfonat, von denen etwa 65 mg gelöst im gesamten Porenwasser vorliegen. Die im Eluat ermittelte Konzentration von weniger als 50 mg Calciumligninsulfonat je Liter bedeutet, daß innerhalb von 24 Stunden weniger als 5 % der im Zementstein insgesamt enthaltenen Grundstoffmenge eluiert werden. Bezogen auf die im gesamten Porenwasser gelöste Grundstoffmenge werden etwa 80 % ausgelaugt.

Das zerkleinerte Probenmaterial enthält relativ viele kleine Bestandteile. Die dadurch geschaffenen Partikeloberflächen werden in dem Versuch unmittelbar dem Auslaugwasser ausgesetzt und von diesem ausgewaschen. Weiterhin werden die in diesen Partikeln vorhandenen Porenräume innerhalb von 24 Stunden weitgehend von dem Auslaugwasser erschlossen. Aus dem Ergebnis kann gefolgert werden, daß während des 24stündigen Auslaugversuchs die im gesamten Porenwasser gelöste vorliegende Grundstoffmenge durch Auswaschen weitgehend, d. h. zu etwa 80 %, eluiert wird und daß dabei die am Zementstein sorbierten Anteile nicht ausgelaugt werden (siehe auch [28, 35]).

Bei der Auslaugung nach dem Troglverfahren wurden die bereits beschriebenen Zementsteinzylinder eingesetzt. Die gewonnenen Ergebnisse können unmittelbar mit denen der Auslaugversuche an zerkleinertem Probenmaterial verglichen werden, da in beiden Fällen das Verhältnis von Feststoff zu Eluent gleich ist. Die im Troglversuch nach 24 Stunden gemessene Konzentration von weniger als 5 mg Calciumligninsulfonat je Liter Eluat bedeutet, daß weniger als 0,5 % der mit dem Zugabewasser eingebrachten Grundstoffmenge eluiert worden sind. Die deutliche Reduzierung der ausgelaugten Grundstoffmenge – etwa um den Faktor 10 – ist beim Übergang vom zerkleinerten Material zum unzerstörten Zementsteinzylinder darauf zurückzuführen, daß der Zementsteinzylinder eine, bezogen auf das Volumen, wesentlich geringere Oberfläche aufweist als das gebrochene Material. Die vorhandenen inneren Porenräume werden bei weitgehend dichten Probekörpern während Versuchszeiten von einigen Tagen vom Eluenten nicht vollständig erschlossen. Da weiterhin die Auslaugung innerer Oberflächen nur durch Diffusionsvorgänge in der flüssigen Phase erfolgen kann, nehmen die eluierten Zusatzmittelmengen nach einem anfänglichen „wash-off-Effekt“ mit zunehmender Zeit immer mehr ab (siehe Bild 10) und erfassen, wie zuvor erläutert, aufgrund der Feststoffbindung von Zwischenschicht- und Kristallwasser u.U. nur Teile des nicht in die Hydratphasen eingebundenen Wassers.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß bei den üblicherweise im Betonbau eingesetzten Mengen an verflüssigenden Betonzusatzmitteln – in der Regel weniger als 1 %, als Trockenmasse bezogen auf das

### 4.3 Discussion of the results

140 g hardened cement paste contains 100 g cement and 40 g water for a water/cement ratio of 0.40 provided no water losses occur during storage. On the presumption that the cement is fully hydrated about 25 g (= 25 wt.%) of this water is chemically combined in the hydrate phases [46]. The other 15 g remain as pore water which can contain dissolved constituents. Of these 15 g about two thirds are largely physically fixed as crystal water and interlayer water and are only available to a limited extent as a reservoir for diffusion-controlled transport. If an entirely realistic degree of hydration of 80% is assumed for the hardened cement paste with  $w/c = 0.40$  for a hydration time of 28 days then the 140 g of hardened cement paste contains 20 g chemically combined water and 20 g pore water. About half of the latter is directly involved with diffusion processes.

At a concentration of 38000 mg calcium lignosulfonate per litre of mixing water (Fig. 8), corresponding to 38 mg/ml, 140 g hardened cement paste contains a total of 38 mg/ml · 40 ml mixing water = 1520 mg calcium lignosulfonate. A concentration of 4500 mg calcium lignosulfonate per litre, corresponding to 4.5 mg/ml, was measured in the pore water which was forced out. In the total 20 g of pore water in the hardened cement paste weighing 140 g there is therefore 4.5 mg/ml · 20 ml pore water = 90 mg calcium lignosulfonate present in a dissolved state, i.e. only approximately 5% of the quantity of basic substance introduced with the mixing water, the remaining approximately 95% are sorbed in the matrix of the hardened cement paste.

In the elution trials using the DEV-S4 method, 100 g sample material, which had been crushed to a particle size smaller than 10 mm, were eluted for 24 h with 1 litre of demineralized water. As shown by the calculations carried out above, 100 g hardened cement paste contains a total of 1085 mg calcium lignosulfonate, of which about 65 mg is present in a dissolved state in the total pore water. The concentration measured in the eluate of less than 50 mg calcium lignosulfonate per litre means that less than 5% of the total quantity of basic material contained in the hardened cement paste is eluted in 24 hours. About 80% of the basic material dissolved in the total pore water is leached out.

The crushed sample material contains a relatively large number of small components. The particle surface areas which this produces are exposed directly to the leaching water in the trial and are washed out by it. The pore voids present in these particles are also extensively opened up by the leaching water within 24 hours. From the result it can be deduced that during the 24-hour leaching trial the quantity of basic material present in dissolved state in the total pore water is largely, i.e. about 80%, eluted by washing out, and that during this period the fraction sorbed in the hardened cement paste is not leached out (see also [28, 35]).

The cylinders of hardened cement paste already described were used during the leaching by the trough method. The results obtained can be compared directly with those from the leaching trial on crushed sample material as the ratio of solids to eluent is the same in both cases. The concentration of less than 5 mg calcium lignosulfonate per litre of eluate measured in the trough trial after 24 hours means that less than 0.5% of the quantity of basic substance introduced with the mixing water has been eluted. The significant reduction – by a factor of about 10 – in the quantity of basic substance eluted out on changing from the crushed material to the undisturbed cylinder of hardened cement paste can be attributed to the fact that the cylinder of hardened cement paste has a substantially smaller surface area per unit volume than the crushed material. With substantially impermeable test pieces the internal pore voids present are not completely opened up by the eluent during trial periods of a few days. The leaching of internal surfaces can only take place by diffusion processes in the liquid phase so, after an initial „wash-off effect“ (see Fig. 10), the quantities of eluted admixture drop continuously with increasing time. Under some circumstances this only involves some of the water not combined in the hydrated phases due, as already explained, to retention of interlayer and crystal water by the solids.

As a whole the results show that with the quantities of plasticizing concrete admixtures normally used in concrete construction – as a rule less than 1% expressed as dry weight relative to the cement weight – only extremely small fractions of these quantities can be eluted under real leaching conditions. Because of the diffusion-controlled rate of elution this results in extremely low release rates.

Zementgewicht – unter realen Auslaugbedingungen nur äußerst geringe Anteile der eingesetzten Mengen eluiert werden können. Wegen der diffusionskontrollierten Elutionsgeschwindigkeit ergeben sich dabei extrem geringe Freisetzungsraten.

## 5 Zusammenfassung

Zusammenfassend lassen sich aus den vorgestellten Untersuchungsergebnissen zum qualitativen und quantitativen Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln sowie zu deren Sorptions- und Desorptionsverhalten in Zementleim, Zementstein und Beton die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

5.1 Die IR-Spektroskopie ist als Routinemethode geeignet, um die Hauptkomponenten von verflüssigenden Betonzusatzmitteln zu erkennen. Zur Quantifizierung von Stoffgemischen oder zum Nachweis von Beimengungen in geringen Konzentrationen sind jedoch Methoden notwendig, die, wie z. B. die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatografie, eine Auftrennung einzelner Grundstoffe oder Grundstoffkomponenten ermöglicht.

5.2 Die UV-Spektroskopie kann das Ergebnis einer qualitativen IR-spektroskopischen Untersuchung absichern. Darüber hinaus ist diese Methode zur quantitativen Bestimmung der für verflüssigende Betonzusatzmittel wichtigsten Grundstoffe Calciumlignin-, Natriummelamin- und Natriumnaphthalinsulfonat in wässrigen Lösungen geeignet. Dies gilt auch für den quantitativen Nachweis von Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonaten in alkalischen Porenwässern oder Eluaten von beispielsweise Zementsteinen. Für die quantitative Bestimmung von Natriummelaminsulfonat in solchen alkalischen Lösungen führt die UV-Spektroskopie aufgrund der Abhängigkeit vom pH-Wert nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

5.3 Die durchgeführten Untersuchungen und die intensive Literaturauswertung haben gezeigt, daß verflüssigende Betonzusatzmittel innerhalb kurzer Zeit in hohem Maße in Zementleim und Zementstein sorbiert werden und daß die Sorption mit fortschreitender Hydratation weiter zunimmt. Nach einer Zeit von 7 Tagen sind mehr als 90 % der eingesetzten Grundstoffmengen sorbiert.

5.4 Analysen an unter hohem Druck aus 28 Tage alten Zementsteinen ausgepreßten Porenwässern bestätigen das Ergebnis der Sorptionsversuche. Die im Porenwasser bestimmten Konzentrationen von Calciumlignin- und Natriumnaphthalinsulfonat betragen nur noch etwa 10 % der im Zugabewasser vorgegebenen Grundstoffmengen. Das bedeutet, daß unter Berücksichtigung eines Hydratationsgrades von rund 80 % etwa 95 % des Grundstoffes am Zement sorbiert sind.

5.5 Die Elutionsversuche an zerkleinerten Zementsteinproben nach dem DEV-S4-Verfahren haben ergeben, daß wegen der dadurch wesentlich vergrößerten volumenbezogenen Oberfläche innerhalb von 24 Stunden rd. 80 % der gelöst im Porenwasser vorliegenden Grundstoffmengen eluiert werden. Dies entspricht einer Auslaugung von weniger als 5 % der eingesetzten Grundstoffmengen.

5.6 Die Elutionsversuche an unzerkleinerten Zementsteinproben nach dem Trogverfahren haben ergeben, daß innerhalb von 24 Stunden nur etwa 0,5 % der eingesetzten Grundstoffmenge eluiert werden. Aus der mit der Zeit zunehmend geringer werdenden Freisetzungsraten kann gefolgert werden, daß aus gefügedichten Betonbauteilen, wie sie in der Praxis vorkommen, nur äußerst geringe Mengen verflüssigender Betonzusatzmittel eluiert werden können.

## SCHRIFTTUM/LITERATUR

- [1] Richtlinien für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Zulassungsrichtlinien), Fassung Juni 1993. „Mitteilungen“ Deutsches Institut für Bautechnik 24 (1993) Nr. 5, S. 162/173.
- [2] Schrader, B.: Infrarot- und Ramanspektroskopie. In: „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie“. Bd. 5, Analysen und Meßverfahren, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Basel 1980, S. 303/372.
- [3] Günzler, H., und H. Böck: IR-Spektroskopie. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [4] Hesse, M., H. Meier und B. Zehe: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1991.

## 5 Summary

To summarize, the following conclusions can be drawn from the described results of investigations into the qualitative and quantitative detection of plasticizing concrete admixtures and into their sorption and desorption behaviour in cement paste, hardened cement paste and concrete:

5.1 IR spectroscopy is suitable as a routine method for detecting the main constituents of plasticizing concrete admixtures. However, methods like high-performance liquid chromatography, which make it possible to separate individual basic substances or components of basic substances, are needed to quantify mixtures of substances or to detect additions in small concentrations.

5.2 UV spectroscopy can confirm the result of a qualitative IR spectroscopic investigation. This method is also suitable for quantitative determination of the most important basic substances for plasticizing concrete admixtures, namely calcium lignosulfonate, sodium melaminesulfonate and sodium naphthalenesulfonate, in aqueous solutions. This is also true for quantitative detection of calcium lignosulfonate and sodium naphthalenesulfonate in alkaline pore water or eluates from, for example, hardened cement pastes. Because of the dependence on the pH-value UV spectroscopy does not give satisfactory results for quantitative determination of sodium melaminesulfonate in such alkaline solutions.

5.3 The investigations carried out, and intensive evaluation of the literature, have shown that within a short time plasticizing concrete admixtures are heavily sorbed in cement paste and hardened cement paste, and that the sorption increases further with progressive hydration. After a period of 7 days more than 90% of the quantity of basic substances used is sorbed.

5.4 Analyses carried out on pore water forced under high pressure from 28-day-old hardened cement pastes confirm the result of the sorption trials. The concentrations of calcium lignosulfonate and sodium naphthalenesulfonate measured in the pore water only constitute about 10% of the quantity of basic substances added to the mixing water. This means that, bearing in mind a degree of hydration of about 80%, approximately 95% of the basic substance is sorbed in the cement.

5.5 The elution trials on ground samples of hardened cement paste using the DEV-S4 method have shown that because of the recently increased volume related surface about 80% of the quantity of basic substances dissolved in the pore water is eluted within 24 hours. This corresponds to a leaching of less than 5% of the basic substances used.

5.6 The elution trials on unground samples of hardened cement paste using the through method have shown that only about 0,5% of the basic substances used were eluated within 24 hours. It follows from the continual decrease of the release rate by time that for light structure concretes in practice only very small quantities of plasticizing concrete admixtures can be eluted.

- [5] Diem, P., und K. Krehl: Identifizierung und Klassifizierung von Betonzusatzmitteln mit der Infrarot-Analyse und anderen physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden. Betonwerk + Fertigteiltechnik (1975) H. 6, S. 299/302, und H. 7, S. 341/345.
- [6] Halstead, W. J., und B. Chaiken: Potential Applications of Spectroscopy in the Highway Testing Laboratory. Public Roads 32 (1963) Nr. 8, S. 186/199.
- [7] Ista, E., und A. Verhassell: Chemical Characterization of Plasticizers and Superplasticizers. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Proceedings Third International Conference Ottawa, 1989. American Concrete Institut, Detroit, SP 119-5, S. 99/116.
- [8] Dahlhoff, U., und E. Scholl: Qualitätsüberwachung von Betonzusatzmitteln. Beton 44 (1994) H. 9, S. 516/519.

- [9] Simatupang, M. H.: Zur Charakterisierung von Zementzusatzmitteln mit Hilfe der Gelchromatographie. *Zement-Kalk-Gips* (1975) Nr. 10, S. 427/431.
- [10] Groß, D., und H. Roof: HPLC-Untersuchungen von Betonzusatzmitteln. *Betonwerk + Fertigteiltechnik* 49 (1983) H. 5, S. 312/317.
- [11] Roy, D. M.: Application of GPC for the Analysis of the Oligomer Distribution of Naphthalene-Based Superplasticizers. *Cement and Concrete Research* 14 (1984), S. 439/442.
- [12] Costa, U., M. Goisis und G. Guerra: Application of HPLC in the Characterisation of Naphthalene Sulphonate-Based Superplasticizers. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Dehli 1992, Volume IV, S. 619/626.
- [13] Ferrari, G., F. Basile, A. Dal Bo' und A. Mantoni: The Influence of the Molecular Weight of Beta-Naphthalenesulfonate Based Polymers on the Rheological Properties of Cement Mixes. *il cemento* (1986) H. 4, S. 445/454.
- [14] Cunningham, J. C., B. L. Dury und T. Gregory: Adsorption Characteristics of Sulphonated Melamine Formaldehyde Condensates by High Performance Size Exclusion Chromatography. *Cement and Concrete Research* 19 (1989), S. 919/926.
- [15] Perkampus, H.-H.: Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich. In: „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie“. Bd. 5, Analysen und Meßverfahren, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Basel 1980, S. 269/302.
- [16] Diamond, S., und L. J. Struble: Interaction Between Naphthalene Sulfonate and Silica Fume in Portland Cement Pastes. *Mat. Res. Symp. Proc., Mat. Res. Soc., Pittsburgh*, 114, 1988, S. 117/126.
- [17] Daimon, M., und D. M. Roy: Rheological Properties of Cement Mixes: I. Methods, Preliminary Experiments, and Adsorption Studies. *Cement and Concrete Research* 8 (1978), S. 753/764.
- [18] Andersen, P. J., und D. M. Roy: The Effects of Adsorption of Superplasticizers on the Surface of Cement. *Cement and Concrete Research* 17 (1987), S. 805/813.
- [19] Yilmaz, V. T., A. Kindness und F. P. Glasser: Determination of Sulphonated Naphthalene Formaldehyde Superplasticizer in Cement: A New Spectrofluorimetric Method and Assessment of the UV Method. *Cement and Concrete Research* 22 (1992), S. 663/670.
- [20] Uchikawa, H., S. Uchida und K. Ogawa: Measurement of the Amount of Adsorbed Organic Admixture Using Ultra Violet Spectrophotometry. *il cemento* 4 (1985), S. 211/220.
- [21] Yilmaz, V. T., A. Kindness und F. P. Glasser: Quantitative Analysis of Sulphonated Formaldehyde Superplasticizer in Cement. *Advances in Cement Research* 2 (1989) Nr. 7, S. 107/110.
- [22] Rixom, M. R., und N. P. Mailvaganam: *Chemical Admixtures for Concrete*. Second Edition, E. & F. N. Spon Ltd, London, New York 1986.
- [23] Aitcin, P. C., C. Joliceur und J. G. MacGregor: Superplasticizers: How They Work and Why They Occasionally Don't. *Concrete International* (1994), S. 45/52.
- [24] Ramachandran, V. S.: *Concrete Admixtures Handbook. Properties, Science, and Technology*. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1984.
- [25] Costa, U., und F. Massazza: Influence of Superplasticizers on the Pore Solution Composition of Portland Cement Mortars. *il cemento* 4 (1986), S. 415/426.
- [26] Ernsberger, F. M., und W. G. France: Portland Cement Dispersion by Adsorption of Calcium Lignosulfonate. *Industrial and Engineering Chemistry* 37 (1945) Nr. 6, S. 598/600.
- [27] Uchikawa, H., S. Hanehara, T. Shirasaka und D. Sawaki: Effect of Admixture on Hydration of Cement, Adsorptive Behavior of Admixture and Fluidity and Setting of Fresh Cement Paste. *Cement and Concrete Research* 22 (1992), S. 1115/1129.
- [28] Michaux, M., R. Oberste-Padtberg und C. Defosse: Oil Well Cement Slurries II. Adsorption Behaviour of Dispersants. *Cement and Concrete Research* 16 (1986), S. 921/930.
- [29] Singh, N. B., R. Sarvahi und N. P. Singh: Effect of Superplasticizers on the Hydration of Cement. *Cement and Concrete Research* 22 (1992), S. 725/735.
- [30] Vidick, B., P. Flechter und M. Michaux: Evolution at Early Hydration Times of the Chemical Composition of Liquid Phase of Oil-Well Cement Pastes with and without Additives. Part II. Cement Pastes Containing Additives. *Cement and Concrete Research* 19 (1989), S. 567/578.
- [31] Chiocchio, G., und A. E. Paolini: Optimum Time for Adding Superplasticizers to Portland Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* 15 (1985), S. 901/908.
- [32] Colleparidi, M.: The Influence of Admixtures on Concrete Rheological Properties. *il cemento* 4 (1982), 289/316.
- [33] Krstulovik, R., A. Zmikić und P. Dabić: Examination of Reaction Between the NSF Superplasticizer and Cement. *Cement and Concrete Research* 24 (1994), S. 948/958.
- [34] Rossington, D. R., und E. J. Runk: Adsorption of Admixtures on Portland Cement Hydration Products. *Journal of The American Ceramic Society* 51 (1968) Nr. 1, S. 46/50.
- [35] Ramachandra, V. S.: Interaction of Calcium Lignosulfonate with Tricalcium Silicate, Hydrated Tricalcium Silicate and Calcium Hydroxide. *Cement and Concrete Research* 2 (1972), S. 179/194.
- [36] Blank, B., D. R. Rossington und L. A. Weinland: Adsorption of Admixtures on Portland Cement. *Journal of The American Ceramic Society* 46 (1963) Nr. 8, S. 395/399.
- [37] Costa, U., und F. Massazza: Adsorption of Superplasticizers on  $\beta$ -C<sub>2</sub>S-Changes in Zeta potential of Particles and the Rheology of Pastes. *il cemento* 3 (1984), S. 127/140.
- [38] Yilmaz, V. T., K. K. Sagoe-Crentsil und F. P. Glasser: The Effect of Commercial Superplasticizers on Cl<sup>-</sup> Ion Partitioning in OPC Mortar and Its Implication for the Corrosion of Steel Embedded in Concrete. *Advances in Cement Research* 4 (1991/92) Nr. 14, S. 75/80.
- [39] Zhang, M., P. Leroy, J. Danjou und S. Rauzy: Degradation and Migration of Additives Cementitious Materials. *Journal Francais d'Hydrologie* 24 (1993), S. 155/171.
- [40] Yilmaz, V. T., M. Odabasoglu, H. Icbudak und H. Ölmez: The Degradation of Cement Superplasticizers in a High Alkaline Solution. *Cement and Concrete Research* 23 (1993), S. 152/156.
- [41] Rauen, A.: Zum Wirkungsmechanismus von Betonverflüssigern auf der Basis von wasserlöslichen Melaminharzen. *Cement and Concrete Research* 6 (1976), S. 57/61.
- [42] Longuet, P., L. Burglen und A. Zelwer: La Phase liquide du Ciment hydrate'. *Rev. Materiaux* 676 (1973), S. 35/41.
- [43] Bericht des AK 6.4.1 „Elutionsverfahren für Mineralstoffe“ der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen: Trogverfahren zur Auslaugung von Mineralstoffen. *Straße + Autobahn* 44 (1993) H. 5, S. 297/300.
- [44] DIN 38 414, Teil 4 (10.84): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4). 13. Lieferung, Beuth-Verlag, Berlin, Köln.
- [45] Rechenberg, W., G. Spanka und G. Thielen: Einbinden organischer Schadstoffe durch Zementverfestigung. *Beton* 43 (1993) H. 2, S. 72/76, und H. 3, S. 122/125.
- [46] Locher, F.W.: Volumenänderung bei der Zementerhärtung. *Zement und Beton* (1975) H. 85/86, S. 22/25.