

Betonzusatzmittel in Beton – Untersuchungen zum Nachweis von Zusatzmitteln und deren mobiler Reaktions- bzw. Abbauprodukte in Betonen nach Extraktion mittels polarer Lösemittel mit Hilfe der Kernresonanzspektrometrie

T 3032

T 3032

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

Im Originalmanuskript enthaltene Farbvorlagen, wie z.B. Farbfotos, können nur in Grautönen wiedergegeben werden. Liegen dem Fraunhofer IRB Verlag die Originalabbildungen vor, können gegen Berechnung Farbkopien angefertigt werden. Richten Sie Ihre Anfrage bitte an die untenstehende Adresse.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2004, ISBN 3-8167-6536-X

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69

70504 Stuttgart

Nobelstraße 12

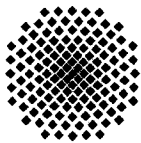
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00

Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.IRBbuch.de



OTTO-GRAF-INSTITUT, UNIVERSITÄT STUTTGART
FORSCHUNGS- UND MATERIALPRÜFUNGSANSTALT FÜR DAS BAUWESEN (FMPA)

Abteilung 3: Bauchemie und Bautenschutz

Referat 31: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Umweltschutz



Abschlussbericht

DIBt – Forschungsvorhaben

Betonzusatzmittel in Beton – Untersuchungen zum Nachweis von Zusatzmitteln und deren mobiler Reaktions- bzw. Abbauprodukte in Betonen nach Extraktion mittels polarer Lösemittel mit Hilfe der Kernresonanzspektrometrie

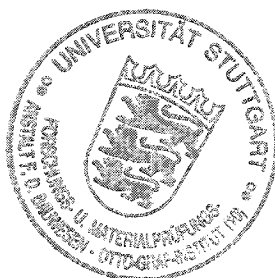
Geschäftszeichen 32-5-20.37-1027/02

V/202 0044 / 847 032 000

Stuttgart den 14.04.2003

Bearbeiter

Dr. G. Volland

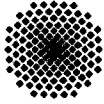


Dr. U. Herterich

Seitenzahl 43

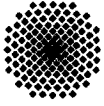
Anhang

Rohdaten und Spektrensammlung (¹H-NMR-Spektren)



Gliederung

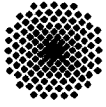
- 1 Kurzfassung
- 2 Summary
- 3 Einleitung
- 4 Aufgabenstellung
- 5 Ziele des Vorhabens
- 6 Eingesetzte Betonzusatzmittel
- 7 Untersuchung der Betonzusatzmittel
- 7.1 Untersuchung zur Stabilität von Naphthalinsulfonat und Ligninsulfonat
- 8 Untersuchung an Zementmörtel (ohne Zuschlag)
- 8.1 Herstellung der Zementsteinproben
- 8.2 Extraktion der Zementsteinproben
- 8.3 $^1\text{H-NMR}$ – Untersuchungen der Extrakte
- 8.4 Quantitative und semiquantitative Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren
- 8.5 Untersuchung der flüchtigen Anteile in den Dichlormethanextrakten der Zementsteinproben
- 8.6 Untersuchungen zur Extraktion bzw. Eluation von Betonproben
- 9 Diskussion
- 9.1 Betonzusatzmittel mit dem Wirkstoff Naphthalinsulfonat
- 9.2 Betonzusatzmittel mit dem Wirkstoff Polycarboxylatether
- 9.3 Betonzusatzmittel mit dem Wirkstoff Ligninsulfonat
- 9.4 Begleitstoffe und Verarbeitungshilfsstoffe
- 9.5 Extrahierbare bzw. eluierbare Stoffe aus Betonzusatzmitteln in Abhängigkeit von der dosierten Menge an Betonzusatzmitteln



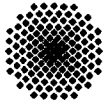
1 Kurzfassung

Mit den vorliegenden Untersuchungen soll ein Beitrag geleistet werden, zu klären, welche organischen Einzelverbindungen und/oder typische Verbindungsklassen in Betonen mit Zusatzmitteln vorhanden sowie in organischen Extrakten und wässrigen Eluaten prinzipiell mobilisierbar sind. Dazu wurden zuerst die charakteristischen Inhaltsstoffe in 5 marktüblichen Betonzusatzmitteln identifiziert und mögliche Hilfsstoffe und Verunreinigungen nachgewiesen. Die vorliegende Arbeit beschreibt ein Verfahren zur Identifizierung der im Betonen tatsächlich verarbeiteten Zusatzmittel durch die Identifizierung charakteristischer Inhaltsstoffe nach Extraktion mit organischen Lösemitteln bzw. Eluation mit Wasser. Die Identifizierung und Quantifizierung der relevanten Verbindungen in Zusatzmitteln und Extrakten wurden mit Kernresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$) sowie Gaschromatographie/Massenspektrometrie durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden Betonzusatzmittel mit den Wirkstoffen Polyacrylat bzw. Acrylat-copolymer, Ligninsulfonat, Naphthalinsulfonat und Polycarboxylatether ausgewählt. Die Betonzusatzmittel wurden jeweils in zwei verschiedenen Konzentrationen (0,5 und 2 % bezogen auf den Zementgehalt) eingesetzt. Bei Betonzusatzmitteln, die Naphthalinsulfonat enthalten, können in den Extrakten bzw. Eluaten chemisch unterscheidbare charakteristische Naphthalinsulfonatderivate nachgewiesen werden. Die in den Wasser-, Methanol und Aceton/ H_2O -Extrakten nachweisbaren Naphthalinsulfonatverbindungen (Derivate des Naphthalinsulfonats) sind gegenüber dem Naphthalinsulfonat der Ausgangsverbindungen chemisch modifiziert. In den Dichlormethanextrakten der Zementsteinproben kann zusätzlich eine weitere Verbindung auf Basis von Naphthalinsulfonaten nachgewiesen werden. Dieses Naphthalinsulfonatderivat ist in sämtlichen untersuchten naphthalinsulfonathaltigen Betonzusatzmitteln nachweisbar und unterscheidet sich chemisch von den Naphthalinsulfonatderivaten der wässrigen (polaren) Extrakte. Dieser relativ unpolare Anteil ist in den wässrigen Eluaten nicht nachweisbar und damit über den Wasserpfad de facto nicht mobilisierbar. Die vorliegenden Betonzusatzmittel auf der Basis von Polycarboxylatethern bestehen aus einem Polyacrylsäuregrundgerüst, dessen Säurekomponente mit Polyolen, im vorliegenden Fall Polyethylenglykol verschiedener Kettenlänge verestert ist. Dabei kann methodenbedingt nicht unterschieden werden, ob neben den veresterten Polyethylenglykolderivaten nicht verestertes „freies“ Polyethylenglykol in den Originalprodukten vorhanden ist. Beide Komponenten, das Polyacrylatgrundgerüst und die Polyethylenglykolseitenkette sind in den Ausgangsprodukten gut nachweisbar. Bei Zusatzmitteln, die Polyacrylat/Polycarboxylat enthalten, treten bei den Wasser-Extrakten ausschließlich charakteristische Ethoxyverbindungen (z.B. Methylether des Polyethylenglykols) auf. Methodenbedingt kann nicht zwischen Polyethylenglykolen unterschiedlicher Kettenlänge unterschieden werden. Das in den Originalproben der entsprechenden Betonzusatzmittel nachweisbare Polycarboxylat (Polyacrylat)- Grundgerüst ist in den Eluaten nicht mehr nachweisbar. Ein Vergleich der verschiedenen Eluenten zeigt, dass die modifizierten Eluenten Methanol bzw. Aceton/ H_2O keine weiteren Inhaltsstoffe aufweisen, die nicht bereits im Wasser- bzw. Dichlormethanextrakt identifiziert werden konnten. Trotz Einschränkungen in Bezug auf die Genauigkeit bei der Auswertung von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf Wasserbasis sind folgende Feststellungen möglich:

- 1) Eine Erhöhung der Dosierung des Betonzusatzmittels (um das Vierfache) korreliert bei sämtlichen Inhaltsstoffen mit einer Erhöhung der jeweils eluierbaren/extrahierbaren Mengen an Wirkstoff (Faktor 2 – 6).
- 2) Neben den wirkstoffspezifischen Komponenten der Betonzusatzmittel sind über den Wasserpfad nur das als Entschäumer verwendete Tributylphosphat, sowie die allgegenwärtigen Mineralölkohlenwasserstoffe, Formiat und Acetat mobilisierbar. Andere organische Inhaltsstoffe sind weder mit polaren (Wasser) noch unpolaren (Dichlormethan) Lösungsmitteln mobilisierbar. Die mobilisierbaren Mengen liegen in der Regel zwischen < 5 mg/kg (für Tributylphosphat) und 20 – 30 mg/kg für Formiat und Acetat.



Insgesamt liegen die über NMR erfassbaren, eluierten maximalen Wirkstoffmengen für Betonzusatzmittel auf Basis von Naphthalinsulfonat bei 20 – 35 % der Menge an eingesetztem Wirkstoff. Anders ist die Situation für Betonzusatzmittel mit dem Wirkstoff Polycarboxylatether. Zwar gilt auch für diesen Wirkstoff, dass eine Erhöhung der Wirkstoffmenge zu einer Erhöhung der eluierbaren Anteile führt. Die entsprechenden Wiederfindungsraten sind jedoch wesentlich vom eingesetzten Betonzusatzmittel abhängig. Hier schwanken die Wiederfindungsraten zwischen 50 und 5 %, wobei die Absolutmengen 350 mg/kg Zementstein nicht überschreiten.



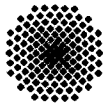
2 Summary

With the available investigations it should be clarified which mobilizable organic compounds and/or typical groups of organic compounds in cement bound building materials with additives are detectable. Within this project the typical ingredients in 5 usual concrete additives were identified and possible decomposition products and impurities were detected. In organic extracts and/or aqueous solutions of cement-bound building materials with and without additives the amount of mobilizable parts of the additives and/or mobile reaction products were determined. The available work describes a technique for the identification of the additives actually used in cement-bound building products, by the identification of typical ingredients after extraction with organic solvents and/or dissolving with water. The identification and quantification of the relevant compounds in additives and extracts were carried out with became with Nuclear- Mass- Resonance- Spectrometry ($^1\text{H-NMR}$) as well as gas chromatography/mass spectrometry. Concrete additives with the following active agents polyacrylate resp. acrylate - copolymer, ligninsulfonate, naphthalensulfonate and polycarboxylatether were tested. The concrete additives were used in two different concentrations (0.5 and 2 % related to the cement content).

For concrete additives, which contain naphthalensulfonate, chemically different typical naphthalensulfonate-derivatives can be detected in the organic extracts and/or aqueous solutions (pure water or methanol- and acetone/water-mixtures). These detected naphthalensulfonate compounds (derivatives of the naphthalensulfonates) are chemically modified compared to the naphthalensulfonate contained in original additives. In extracts with dichlormethane of the hardened cement paste samples additionally an other compound on basis of naphthalensulfonate is proven. This naphthalensulfonate-derivative is detectable in all tested concrete additives containing naphthalensulfonate and differs chemically from the naphthalinsulfonat-derivatives found in the aqueous (polar) solutions. This relatively nonpolar part is not detectable in aqueous solutions and thus not mobilizable over the water path. Concrete additives on the basis of polycarboxylatethern consist of a polyacrylacid matrix, whose acid component is esterified with a polyol, in the present cases polyethylene glycol (mostly polyethylenglycol - methylether) of different chain length. With the chosen method it can not be differentiated whether some parts of polyethylene glycol derivatives are non esterified "free" polyethylene glycol -derivatives which may be originally compounds in commercial available products. Both compounds, the polyacrylate-matrix and the polyethylene glycol side chain are detectable in the tested commercial products. For additives, which contain polyacrylat/polycarboxylat, typical ethoxi-compounds (e.g. methylether of the polyethylene glycol) are mobilizable in aqueous solutions. The chosen method doesn't give any information about the chain length of these mobile polyethylenglycols. A comparison of different solvents used for extraction shows that these modified aqueous solvents like methanol/water or acetone/water mixtures don't improve the mobility of characteristic compounds. Despite limitations regarding the accuracy of $^1\text{H NMR}$ spectra on water basis the following statements are possible:

- 1) An increase of the dosage of the concrete additive (factor 4) correlates for nearly all mobile compounds with an increase of the mobilized amounts (factor 2 - 6).
- 2) Besides the active agent-specific compounds of the concrete additives only tributyl phosphate, used as antifoaming agent, as well as the ubiquitous mineral oil hydrocarbons, formiate and acetate, are mobile. Other organic compounds are not detectable neither with polar (water) nor non-polar (dichlormethane) solvents.

Altogether, the maximum amounts of active agents of concrete additives, detectable over NMR, are about 20 - 35 % of the amount of used active agent for additives based on naphthalinsulfonate. For concrete additives based on the active agent Polycarboxylatether only polyethylen glycol (resp. methylether derivatives of polyethylene glycol) is mobile in aqueous solutions. The suitable regaining rates differ however substantial from the used concrete additive and vary between 50 and 5 %, whereby the maximum amount of mobile polyethylen glycol reaches 350 mg/kg hardened cement paste.



3 Einleitung

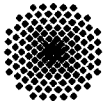
Betonzusatzmittel werden Beton und Mörtel zugegeben, um bestimmte Eigenschaften des Frischbetons und/oder Festbetons zu beeinflussen. Beispielsweise werden beim Frischbeton die Verarbeitbarkeit und das Abbindeverhalten gesteuert und Festbetoneigenschaften wie Festigkeit, Dichtigkeit, Dauerhaftigkeit und Frost/Taumittelbeständigkeit verbessert. Betonzusatzmittel wirken chemisch und/oder physikalisch und werden nur in geringen Mengen zugegeben. Die zulässige Gesamtmenge an Zusatzmitteln beträgt nach DIN 1045 für unbewehrten Beton

- bis 50 g(ml) / kg Zement, bei Zugabe eines Zusatzmittels und
- bis 60 g(ml) / kg Zement bei Zugabe mehrerer Zusatzmittel.

Betonzusatzmittel werden entsprechend ihrer Wirkung in acht Wirkungsgruppen eingeteilt, die in der folgenden Übersicht zusammengestellt sind.

Tabelle1: Übersicht über Wirkung und Anwendung von Betonzusatzmitteln

Art	Wirkung	Anwendung
Betonverflüssiger	Verflüssigen durch Herabsetzen der Oberflächenspannung des Wassers; besseres Benetzen	Verbesserung der Verarbeitbarkeit Verringerung des Wasserzementwertes
Fließmittel	zwei- bis dreifach stärker als Betonverflüssiger	Erzeugung einer fließfähigen Konsistenz
Luftporenbildner	Bildung in sich abgeschlossener, gleichmäßig verteilter Feinstporen	Erzielen eines hohen Frost-/Tausalzwidestandes
Dichtungsmittel	Verminderung der Wasseraufnahme von Beton durch Hydrophobierung des Kapillarporensystems oder Verstopfen der Poren	Herstellung von wasserundurchlässigen Betonen
Verzögerer	Verzögerung des Erstarrens,	Verlängerung der Verarbeitbarkeit um mehrere Stunden
Beschleuniger	Beschleunigen die Entwicklung der Frühfestigkeit und meist auch das Erstarren des Frischbetons	Abdichten von Wassereinbrüchen, für Spritzbeton, Betonieren bei kalter Witterung
Einpreßhilfen	Verbesserung der Fließfähigkeit Quellwirkung	Verfüllen von Kanälen und Hohlräumen
Stabilisierer	Entmischen des Frischbetons sowie das Absondern von Wasser mindern	für Spritzbeton, Unterwasserbeton



Im Rahmen dieses Vorhabens werden ausschließlich die als Betonverflüssiger, Fließmittel bzw. als Verzögerer eingesetzten Substanzen/Wirkstoffe betrachtet. Die Rohstoffe für die in Deutschland im wesentlichen verwendeten Betonverflüssiger und Fließmittel sind in der folgenden Tabelle 2 charakterisiert.

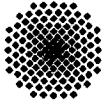
Tabelle 2: Übersicht Betonverflüssiger und Fließmittel

Rohstoffe	Einordnung gem. GefStoffV	Wassergefährdungsklasse
Ligninsulfonate, Melaminsulfonate, Naphthalinsulfonate Polyacrylate /Polycarboxylatether	nicht giftig, nicht gesundheitsschädlich, nicht reizend, nicht ätzend	WGK 1, schwach wassergefährdend

Betonverflüssiger enthalten Ligninsulfonate, Fließmittel bestehen im wesentlichen aus Melaminsulfonat, Naphthalinsulfonat und Polyacrylaten /Polycarboxylaten. Die Mehrzahl der Zusatzmittel kommen als Lösungen auf Wasserbasis in den Handel und enthalten keine organischen Lösemittel. Die Dosierung von Betonverflüssigern liegt üblicherweise im Bereich von 0,2 - 0,5 Masse-% vom Zementgewicht. Die Dosierung der Fließmittel ist mit 0,8 - 2 Masse-% vom Zementgewicht etwas höher. Alle eingesetzten Rohstoffe gelten als biologisch nicht leicht abbaubar und dürfen nicht direkt dem Vorfluter zugeführt werden oder in Gewässer und Kanalisation eingeleitet werden.

Zur Steuerung besonderer Eigenschaften werden den Beschleunigern und Fließmitteln Entschäumer und Konservierungsmittel (Biozide) zugesetzt. Die Konzentrationen im fertigen Beton sind jedoch niedrig, so dass sie allgemein als unbedeutend für eine mögliche Umweltgefährdung angesehen werden [1-4].

Im Sachstandsbericht – Analyse des Forschungsbedarfs zur Bewertung des Auslaugverhaltens von Beton [5] wird jedoch darauf hingewiesen, dass das Auslaugverhalten bis dato im wesentlichen in Bezug auf anorganische Betoninhaltsstoffe untersucht wurde. Im Bereich Auslaugung organischer Stoffe (Schadstoffe) fehlen noch vergleichbare Grundlagenuntersuchungen. Weiterführende Untersuchungen [6-8] zeigen, dass Anteile der Betonzusatzmittelwirkstoffe in Eluaten (S4 und Trogtest) sowohl in originärer, als auch in modifizierter Form auftreten. Die emittierbaren (eluierbaren) Anteile liegen im Regelfall bei weniger als 0,5 % der ursprünglich eingesetzten Menge an Betonzusatzmittel. Für den bis dato am besten untersuchten Zusatzmittelwirkstoff, das Naphthalinsulfonat ist die Emission der wasserlöslichen monomeren und dimeren Anteile nachgewiesen. Zusätzlich wurden monomere Naphthalinsulfonate in Deponieabwässern und in Grundwasserfahnen gefunden [7,8]. Der Nachweis eines Zusammenhangs zwischen aromatischen Sulfonaten in Grundwässern und beispielsweise Betonabbruchmaterial konnte

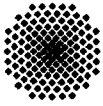


jedoch bis heute nicht geführt werden. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass eine Reihe von potentiellen Quellen für derartige aromatische Sulfonate bekannt sind, wie beispielsweise als Begleit- bzw. Hilfsstoffe in der Textil- und Lederindustrie oder als Dispergierungsmittel im Zuge von Flotationsprozessen [2,8].

Mit dem Merkblatt 1 der Reihe M des DIBt zu Fragen der Bewertung der Auswirkung von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser liegen nun Grundregeln zur Bewertung der aquatischen Wirkung von Beton vor, die eine Bewertung der stofflichen Parameter ermöglicht (Punkt 3.2.2 – Ermittlung und Bewertung der stofflichen Parameter) [9]. Die vorliegende Untersuchung dient auch dazu zu erkennen, welche Einzelstoffe aus verschiedenen Betonzusatzmitteln über den Wasserpfad prinzipiell mobilisierbar sind. Daneben sollen die Ergebnisse einen Weg aufzeigen, mit welchen Methoden der Nachweis der Verwendung von Betonzusatzmitteln erbracht werden kann.

4 Aufgabenstellung

Im Rahmen von Vorarbeiten zum Eluationsverhalten von Betonen mit Betonzusatzmitteln wurden erste orientierende Untersuchungen zur Identifizierung der in verschiedenen verwendeten Betonzusatzmitteln vorhandenen Inhaltsstoffe nach Extraktion mit verschiedenen Extraktionsmitteln aus Festbetonproben durchgeführt. In den dabei erhaltenen Extrakten konnten mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR) charakteristische Inhaltsstoffe von Betonzusatzmitteln im Beton nachgewiesen werden. Die eingesetzten Zusatzmittel wurden jeweils parallel als Referenzmaterial mit dem gleichen Nachweisverfahren untersucht. Diese vor Beginn des Vorhabens vorliegenden orientierenden Daten zeigten, dass neben den deklarierten Inhaltsstoffen wie z.B. Ligninsulfonat, Polycarboxylat, Phosphorsäureester auch Verunreinigungen wie Lösemittel in den Zusatzmitteln und in der jeweils zugehörigen Betonprobe nachweisbar sind. Daneben ließen sich verschiedene Abbauprodukte einzelner Zusatzmittel nachweisen. Die vorhandenen NMR-Spektren lassen zudem den Schluss zu, dass Teile der eluierten Wirkstoffe beim Wirkstoff Naphthalinsulfonat neben monomeren bzw. oligomeren (di- bis tetrameren) Naphthalinsulfonaten auch als chemisch modifizierte Naphthalinsulfonatverbindungen (Naphthalinsulfonatderivate) im Eluat vorliegen. Die Frage, ob diese Veränderungen (Derivatisierungen) in Bezug auf die Bewertung der Verunreinigung von Grundwasser von Bedeutung ist, kann ohne die Identifikation dieser Reaktionsprodukte nicht beantwortet werden. Weitergehende Untersuchungen zu Inhaltsstoffen von Betonzusatzmitteln mittels Head-Space Gaschromatographie bestätigten, dass in verschiedenen Zusatzmitteln neben den eigentlichen Wirkstoffen weitere



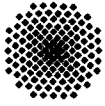
Verbindungen/Verunreinigungen wie z.B. organische Lösemittel enthalten sind, die prinzipiell ebenfalls über den Wasserpfad mobilisierbar sind. Eine Einschätzung der Bedeutung für den Grundwasserschutz ist ebenfalls ohne Kenntnis der mobilisierbaren Anteile nicht möglich.

In entsprechenden Betonen ohne Zusatzmittel (Nullproben) können nur aliphatische Kohlenwasserstoffe in geringen Mengen nachgewiesen werden. Die orientierenden Versuche bestätigen, dass beim Versuch, derartige Zusatzmittel im Beton nachzuweisen, abhängig von Art und chemischer Struktur der Betonzusatzmittel charakteristische Bruchstücke und/oder Reaktions- bzw. Abbauprodukte (Tracersubstanzen) auftreten.

5 Ziele des Vorhabens

Mit den vorliegenden Untersuchungen soll ein Beitrag geleistet werden, zu klären, welche organischen Einzelverbindungen und/oder typische Verbindungsklassen unter realen Bedingungen in Betonen mit Zusatzmitteln nachweisbar sind. Damit kann ein Beitrag zur Identifizierung der über den Wasserpfad grundsätzlich mobilisierbaren organischen Emittenten aus zusatzmittelhaltigen, zementgebundenen Werkstoffen geleistet werden. Ein weiteres Ziel des Vorhabens ist es zu klären, ob mit den gewählten Methoden grundsätzlich der Nachweis von Betonzusatzmitteln in fertigen Betonteilen möglich ist.

Im Rahmen des Vorhabens werden 5 Zusatzmittel mit verschiedenen Wirkstoffen (Wirkstoffe entsprechend der wirtschaftlichen Bedeutung) für die oben genannten Untersuchungen eingesetzt. Durch die Verwendung unterschiedlich polarer Extraktions- bzw. Lösemittel wie Wasser, Wasser/Aceton, Methanol und Dichlormethan bei erhöhten Temperaturen sollen die Eluationsprozesse von Zusatzmitteln bzw. Zusatzmittelbestandteilen unterschiedlicher Polarität aus gebrochenen und gemahlten zementgebundenen Baustoffen so weit beschleunigt werden, dass diese unterschiedlich polaren Anteile der Zusatzmittel mobilisiert und damit erfasst werden können. Neben der Bestimmung der Gesamtmengen wird die Identifizierung von Tracersubstanzen angestrebt. Die Kenntnis der relevanten, tatsächlich in wässrigen Medien mobilisierbaren Verbindungen bzw. Verbindungsklassen, kann als eine Voraussetzung für die Frage der Umweltverträglichkeit von Betonen angesehen werden. Es gilt nicht zu klären, welche Stoffmengen unter den Bedingungen eines monolithischen Betonkörpers in das Grundwasser abgegeben werden können. Das Vorhaben stellt somit, nach unserer Ansicht, eine Ergänzung zu anderen Forschungsvorhaben auf dem Gebiet der Abschätzung der Eluation organischer Verbindungen aus Beton und zementgebundenen Baustoffen dar.



Im Rahmen dieses Projekts sollen für eine Reihe von Zusatzmitteln (insgesamt 5 Zusatzmittel) folgende Fragekomplexe geklärt werden:

- Identifizierung charakteristischer Inhaltsstoffe in 5 ausgewählten, marktüblichen Betonzusatzmitteln, einschließlich der Erfassung von Nebenbestandteilen und Verunreinigungen in diesen Zusatzmitteln.
- Nachweis mobilisierbarer Wirkstoffe bzw. Wirkstoffanteile sowie gegebenenfalls auftretender Abbau- bzw. Reaktionsprodukten von Zusatzmitteln nach Reaktion mit Beton durch Untersuchung der in wässrigen und organischen Lösemitteln extrahierbaren Inhaltsstoffe aus zusatzmittelhaltigen, zementgebundenen Stoffen
- Identifizierung des im Betonen tatsächlich verarbeiteten Zusatzmittels durch Untersuchung von Probekörpern auf charakteristische Inhaltsstoffe nach Extraktion mit wässrigen bzw. organischen Lösemitteln

Die oben genannten Fragestellungen zur Identifizierung der relevanten Verbindungen in Zusatzmitteln und Extrakten sollen mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$) sowie Gaschromatographie/Massenspektrometrie erfolgen. Diese grundsätzlichen Untersuchungen wurden an Zementsteinproben (ohne Zuschläge) durchgeführt und die dabei erhaltenen Ergebnisse an definierten Betonproben überprüft.

6 Eingesetzte Betonzusatzmittel

Für die Untersuchungen wurden 5 marktübliche Betonzusatzmittel ausgewählt. Herstellerangaben der Hauptwirkstoffe dieser Betonzusatzmittel sind in der nachfolgenden Liste angegeben.

Bei diesen Hauptwirkstoffen handelt es sich um Naphthalinsulfonat, Ligninsulfonat bzw. Polyacrylaten/Polycarboxylatether, die in den einzelnen Zusatzmitteln in unterschiedlicher Kombination und Konzentration vorliegen. Strukturvorschläge für die einzelnen Wirkstoffkomponenten finden sich beispielsweise bei Rixom und Mailvaganam [10], Reul [11] und Herb [7] und sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

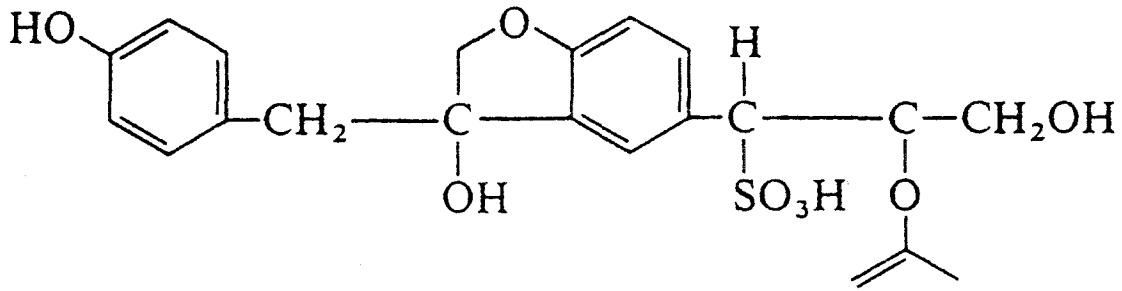
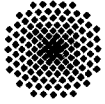


Abb.1: Strukturausschnitt aus Ligninsulfonat

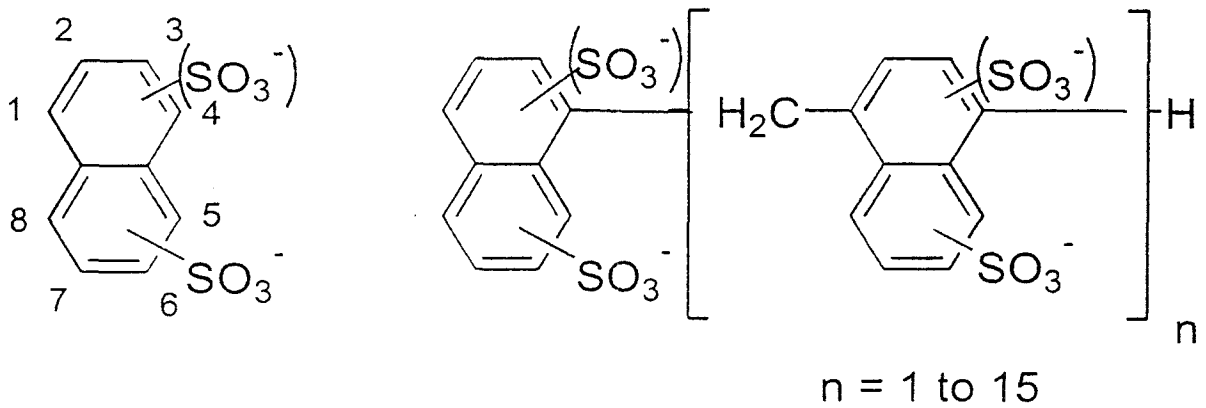


Abb. 2: Monomere und Oligomere einer technischen Naphthalinsulfonatmischung

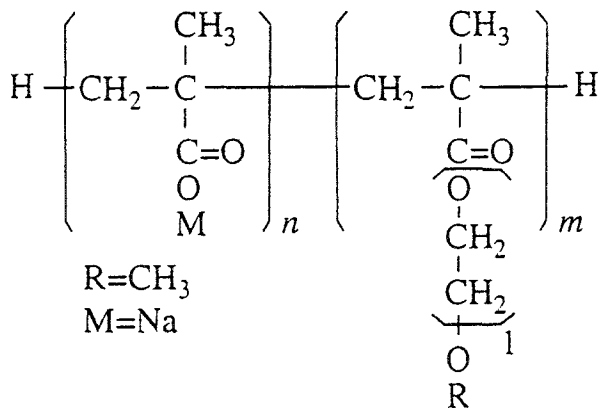
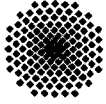


Abb.3: Beispiel für Polyacrylate/Polycarboxylate: Copolymer aus Methacrylsäure und Methacrylsäurepolyethylenglykolester



Die Wirkstoffe auf Basis der Polycarboxylate bestehen wie aus Abbildung 3 ersichtlich aus einem Grundgerüst auf Basis der Polyacrylsäure (Polycarbonsäure) verestert mit mehr oder minder langkettigen Polyolen (z.B. Polyethylenglykol). Diese Struktur kann auch vereinfacht mit der Strukturformel $-(R - O)_n-$ in der Polyolseitenkette beschrieben werden. Damit läge eine typische Etherstruktur vor, so dass diese Verbindungen in der Literatur auch als Polycarboxylatether bezeichnet werden.

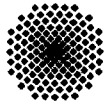
Die Betonzusatzmittel wurden jeweils in zwei verschiedenen Konzentrationen (0,5 und 2 % bezogen auf den Zementgehalt) eingesetzt. Bei diesen Zusatzmitteln liegen die maximal zulässigen Dosierungen im Bereich von 10 ml/kg Zement bei Dichten des Zusatzmittels von ca. 1,1 g/cm³. Eine Dosierung von 2 % entspricht also einer Überdosierung um ca. den Faktor 2 für Betonverflüssiger, stellt jedoch die maximale Konzentration für Fließmittel dar. Zudem erlaubt die gewählte unterschiedliche Konzentration Rückschlüsse auf das konzentrationsabhängige Emissionspotential in den verschiedenen polaren Extraktionsmedien.

Es wurden folgenden Betonzusatzmittel eingesetzt:

Betonzusatzmittel	Wirkstoff (Herstellerangabe)
Betonzusatzmittel A	Acrylat-Co-Polymer + Naphthalinsulfonat
Betonzusatzmittel B	Acrylat + Ligninsulfonat + Naphthalinsulfonat
Betonzusatzmittel C	Naphthalinsulfonat
Betonzusatzmittel D	Polycarboxylatether
Betonzusatzmittel E	Ligninsulfonat + Naphtalinsulfonat

7 Untersuchung der Betonzusatzmittel (BZM)

Die Inhaltsstoffe der vorliegenden Betonzusatzmittel wurden mit ¹H-Kernresonanzspektroskopie bestimmt. Zur Identifikationsanalyse der Ausgangsverbindungen wurde zum einen die Originalproben (verdünnt mit D₂O), zum anderen die bei 50°C getrockneten und anschließend in D₂O wiederaufgenommenen Rückstände eingesetzt. In den ¹H-NMR-Spektren von Originalprobe und Trockenrückstand sind abgesehen von ggf. im Original vorhandenem, im Trockenrückstand dagegen abgedampftem Methanol keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Die ¹H-NMR-Spektren der Trockenrückstände befinden sich im Spektrenanhang. Eine Zuordnung charakteristischer Signale ist in Tab. 6 des Anhangs aufgelistet. Eine Auswertung der Spektren ist in Tab. 3 wiedergegeben. Insgesamt wurden die vom Hersteller angegebenen Hauptwirkstoffe sowie weitere Bestandteile wie Formiat,



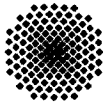
Acetat, Methanol, Isopropanol sowie ggf. Ethoxyverbindungen bzw. p-Toluolsulfonsäure identifiziert. Besonders charakteristisch sind die aromatischen Signale des Naphthalinsulfonats sowie die Ethoxysignale für Polycarboxylatether. Das als Entschäumer in einigen Betonzusatzmittel verwendete Tributylphosphat kann in den Original - Betonzusatzmittel mit ^1H - NMR nicht nachgewiesen werden.

Die in den Betonzusatzmitteln A, B und D nachweisbaren Polyacrylate/Polycarboxylatether unterscheiden sich wesentlich in Bezug auf die Kettenlänge des als alkoholische Komponente eingesetzten Polyethylenglykols. Die Signalintensität der für Polyethylenglykol charakteristischen Banden hier der Ethoxygruppen des Polyethylenglykols der ^1H -NMR-Spektren ist für das Betonzusatzmittel B deutlich geringer als die entsprechende Intensität der Ethoxygruppen im Betonzusatzmittel D. Im ^1H -NMR-Spektrum des Betonzusatzmittels A sind keine Ethoxygruppen als Seitenkette am Polycarboxylatgrundgerüst mehr nachweisbar. Für bestimmte Inhaltsstoffe, vor allem der Wirkstoffe auf Basis von Naphthalinsulfonaten wurde aus den vorliegenden NMR-Spektren- (Wasserbasis) eine Abschätzung der vorliegenden Wirkstoffgehalte bzw. der NMR-aktiven Anteile vorgenommen (vgl. Tab. 3). Zudem wurde mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie mit Headspace als Probenaufgabe eine Erfassung der flüchtigen Inhaltsstoffe durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 3

Identifizierte Inhaltsstoffe der eingesetzten Betonzusatzmittel (BZM) – Ergebnisse der Auswertung der ^1H -Kernresonanzspektren (^1H -NMR)

BZM Hersteller-angabe	Wirkstoffgehalt (Trockenrückstand) in %	Wirkstoffgehalt – Anteil Naphthalinsulfonate (entsprechend ^1H -NMR) in g/kg BZM semiquantitativ	Inhaltsstoffe (Nachweisverfahren ^1H NMR)
A Acrylat-Co-Polymer + Naphthalinsulfonat	26	ca.100	Naphthalinsulfonat Polyacrylat Formiat Acetat Methanol Isopropanol
B Acrylat + Ligninsulfonat + Naphthalinsulfonat	29	ca.65	Naphtalinsulfonat Ligninsulfonat Polyacrylat Polyethylenglykol (Derivat) Formiat Acetat Methanol Isopropanol



Fortsetzung Tabelle 3

BZM Hersteller- angabe	Wirkstoffgehalt (Trockenrückstand) in %	Wirkstoffgehalt – Anteil Naphthalinsulfonate (entsprechend ¹ H-NMR) in g/kg BZM semiquantitativ	Inhaltsstoffe (Nachweisverfahren ¹ H NMR)
C Naphthalin- sulfonat	21	ca.100	Naphtalinsulfonat Formiat Acetat Methanol Isopropanol
D Poly- carboxylat- ether	34	--	Polycarboxylat Polyethylenglykol (Derivat) p-Toluolsulfonsäure
E Lignin- sulfonat + Naphtalin- sulfonat	42	ca.105	Naphthalinsulfonat Formiat Acetat Methanol Isopropanol Ligninsulfonat (Nebenbestandteil)

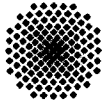
Tabelle 4

**Flüchtige Inhaltsstoffe in den untersuchten Betonzusatzmitteln (Headspace
Gaschromatographie/Massenspektrometrie)**

Betonzusatzmittel	Flüchtige Inhaltsstoffe (Headspace- Technik)
A	Methylcyclopentan, Ethylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylpentan, Xylol, t-Butyl-o-Xylol
B	cis- trans Dekahydronaphthalin (Decalin)
C	cis-, trans Dekahydronaphthalin (Decalin)
D	keine flüchtigen Inhaltsstoffe nachweisbar
E	Methylcyclopentan, Ethylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylpentan
Reinstoffe	
Ligninsulfonat (Wirkstoff rein)	keine flüchtigen Inhaltsstoffe nachweisbar
Naphthalinsulfonat (Wirkstoff rein)	Decan, cis-, trans Dekahydronaphthalin (Decalin)

Die in den Betonzusatzmitteln nachgewiesenen Lösemittel (n- und Cycloalkane) sowie das Dekahydronaphthalin liegen im Durchschnitt in Konzentrationen < 1g/kg Betonzusatzmittel vor.

Ergänzend wurden die Trockenrückstände ausgewählter Betonzusatzmittel, hier die Zusatzmittel A und C, mit Dichlormethan extrahiert und die Extrakte NMR-spektroskopisch analysiert.



Die Elutionsversuche mit Dichlormethan wurden unter Rückfluss durchgeführt. Die Elutionszeit betrug jeweils ca. 5,5 h. Im Anschluss an die Elutionsversuche wurden die unlöslichen Anteile mit Hilfe von Papierfiltern abgetrennt. Die Filtrate wurden dann am Rotationsverdampfer auf ein Restvolumen von 1 – 2 ml eingeeengt und die Konzentrate anschließend in Abdampfschalen bei 42°C bis zur Trockene eingeeengt.

Die Rückstände der eingeeengten Eluate wurden zur NMR-spektroskopischen Untersuchung in CDCl_3 wiederaufgenommen. Die Spektren befinden sich im Spektrenanhang. Eine Zuordnung charakteristischer Signale ist in Tab. 7 der Anlage aufgelistet.

In den Dichlormethanextrakten der Zusatzmittel A und C lassen sich folgende Stoffe mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie nachweisen :

BZM A: Naphthalinsulfonat derivatisiert; aliphatische Kohlenwasserstoffe

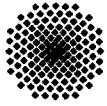
BZM C: Naphthalinsulfonat derivatisiert; aliphatische Kohlenwasserstoffe; Silikonöl (Spuren)

Das identifizierte Naphthalinderivat entspricht chemisch (belegbar mit NMR) dem Naphthalinderivat, das auch in DCM-Extrakten von Zementsteinproben mit den Zusatzmitteln A und C gefunden wird (s.u.).

Die Tatsache, dass einige weitere im Prinzip mit Dichlormethan extrahierbare Inhaltsstoffe in den vorliegenden Betonzusatzmitteln wie z.B. Dekahydronaphthalin oder Tributylphosphat (TBP) nicht in den hier mittels $^1\text{H-NMR}$ untersuchten Zusatzmitteln nachgewiesen werden konnten, liegt in der Art der Probenvorbereitung. Zum einen wurde der Wasseranteil durch Trocknung bei 60 ° C im Trockenschrank (Trockenzeiten ca. 5 Tage) entfernt und zudem das Dichlormethan der Extrakte der Trockenrückstände jeweils in einem Rotationsverdampfer unter Vakuum abgezogen. Bei beiden Probenvorbereitungsschritten ist davon auszugehen, dass flüchtige Verbindungen wie z.B. Dekahydronaphthalin (Decalin) mit einem Siedepunkt von 195 °C sowie auch schwerer flüchtige Verbindungen wie Tributylphosphat mit einem Siedepunkt von 289 °C aus der Originalprobe verdampfen. Dies erklärt, warum diese mit unpolaren Lösemitteln gut extrahierbaren Substanzen nicht in den so vorbereiteten Dichlormethanextrakten nachgewiesen werden können.

7.1 Untersuchungen zur Stabilität von Naphthalinsulfonat und Ligninsulfonat

Versetzt man den Wirkstoff Naphthalinsulfonat mit einer stark alkalischen Lösung (2 g NaOH, 25 g KOH und 0,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro Liter) deren Alkalität einem Porenwasser entspricht und lässt man diese stark alkalische Lösung 14 Tage bei Raumtemperatur stehen, so lassen



sich eine Reihe von Zersetzungsprodukten des Naphthalinsulfonats in dieser Lösung nachweisen.

In diesem so behandelten Betonzusatzmittel sind mittels Head-Space GC/MS cis- und trans Dekahydronaphthalin sowie Decan nachweisbar, die bereits im Originalprodukt enthalten sind. Als Zersetzungsprodukte konnten beispielsweise Pyridinderivate wie Benzopyridin und Di- und Trimethylpyridin sowie Naphthalin in Spuren nachgewiesen werden, die im Originalprodukt nicht enthalten sind. Diese hier nachweisbaren Verbindungen treten, mit Ausnahme von cis- und trans- Dekahydronaphthalin nur in geringen Konzentrationen (< 100 mg/kg Zusatzmittel) in dieser stark alkalischen Lösung auf. Versetzt man technisch reines Ligninsulfonat mit stark alkalischer Lösung können mittels GC-Headspace keine flüchtigen Inhaltsstoffe nachgewiesen werden.

8 Untersuchungen an Zementmörtel (ohne Zuschlag)

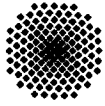
8.1 Herstellung der Zementsteinproben

Für 5 Betonzusatzmittel wurden Zementsteinproben mit Zusatzmittelgehalten von je 0,5 bzw. 2 % bezogen auf den Zementgehalt hergestellt. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Trockengehalte der eingesetzten Betonzusatzmittel von 20,6 – 41,8 % entspricht dies individuellen Wirkstoffgehalten von 0,10 – 0,84 %. (s. Tab. 5,7,9,11,13). Für Vergleichszwecke wurde in gleicher Weise noch eine Referenzprobe ohne Zugabe von Zusatzmitteln hergestellt (s. Tab. 15). Als Zement wurde CEM I 32,5 R eingesetzt, der Wasser/Zementwert betrug stets $w/z = 0,5$. Dabei wurde das Betonzusatzmittel im Anmachwasser vorgelegt und das Zementpulver sukzessive unter Rühren zugegeben. Nach dem Anmachen wurde die Mischung unter Rühren zu Tafeln auf Teflonfolie gegossen. Nach 2 Tagen Aushärtung unter Raumbedingungen wurde die Teflonfolie als Verschalung entfernt und der erhärtete Probekörper noch mindestens 7 Tage bei Raumbedingungen gelagert. Nach der Lagerung wurden die Zementsteintafeln in einer Achatmühle zu Zementsteinpulver zerkleinert.

8.2 Extraktion der Zementsteinproben

Mit den hergestellten Zementsteinpulvern wurden in vier verschiedenen Medien Eluationsversuche durchgeführt. Folgende Eluenten wurden eingesetzt:

a) Dichlormethan, b) Methanol, c) Aceton/VE-Wasser (1:1), d) reines VE-Wasser.



Die Eluationsversuche mit den Eluenten a) bis c) wurden unter Rückfluss durchgeführt. Die Eluationszeit betrug jeweils ca. 5,5 h. Die Eluationsversuche mit reinem VE-Wasser wurden in verschlossenen Erlenmeyerkolben bei 60°C im Trockenschrank durchgeführt. Die Eluationsdauer betrug jeweils ca. 5 Tage. Tagsüber wurden die Proben einmal stündlich geschüttelt. Im Anschluß an die Eluationsversuche wurden die Fest-/Flüssig-Gemische mit Hilfe von Papierfiltern getrennt. Nach Verdampfung des Großteils des Lösungsmittels wurden die Eluate in Abdampfschalen bis zur Trockene eingengt. Die wässrigen Extrakte (Wasser, Wasser/Aceton) und der methanolische Extrakt wurden im Rotationsverdampfer unter Vakuum eingengt, der Dichlormethanextrakt wurde in einem „TurboVap“-Verdampfer-System ohne Vakuum so eingengt, dass immer ein Lösemittelrest (hier ca. 1 ml) zurückgeblieben ist. Unter diesen Bedingungen bleiben schwerer flüchtige Verbindungen wie z.B. Tributylphosphat sicher im Extrakt zurück.

Tabellen 1 bis 4 der Anlage geben die Einwaagen der Zementsteinproben und die daraus eluierten Rückstandsmengen für 5 untersuchte Betonzusatzmittel in jeweils zwei verschiedenen Dosierungen (0,5 bzw. 2%) sowie für die Referenzprobe ohne Betonzusatzmittel an.

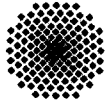
8.3 ¹H-NMR-Untersuchungen der Extrakte

Identifizierung der extrahierbaren bzw. eluierbaren organischen Stoffe aus Zementstein mit und ohne Zusatzmittel

Die Rückstände der eingengten Eluate der Probekörper mit und ohne Zusatzmittel wurden zur NMR-spektroskopischen Untersuchung in CDCl₃ (Dichlormethanextrakte) bzw. D₂O (H₂O-, Aceton/H₂O-, Methanol-Extrakte) wiederaufgenommen. Eine Auswahl der Spektren befindet sich im Spektrenanhang. Eine Zuordnung charakteristischer Signale ist in Tab. 7 (CDCl₃) bzw. Tab. 6 (D₂O) der Anlage aufgelistet. Die Ergebnisse der Auswertungen der NMR-Spektren, hier die Ergebnisse zum Nachweis der in den Eluaten identifizierbaren Stoffe, sind in den folgenden Tabellen 5, 7, 9, 11, 13 und 15a wiedergegeben.

8.4 Quantitative bzw. semiquantitative Auswertung der ¹H-NMR-Spektren der Eluate

Da bei der ¹H-Kernspinresonanz die Signalintensität direkt zur Konzentration des entsprechenden Protons proportional ist, sind über die obigen qualitativen Aussagen hinaus auch quantitative Rückschlüsse grundsätzlich möglich. So wurden die vorliegenden NMR-Spektren der Wasser- bzw. Dichlormethanextrakte der Proben mit Betonzusatzmitteln A – E



sowie der Referenzprobe die Grundlage einer quantitativen bzw. semiquantitativen Auswertung (s. Spektrenanhang). Dazu wurden die in den Zuordnungstabellen für die Lösemittel D₂O (Wasserextrakte) bzw. CDCl₃ (Dichlormethanextrakte) aufgeführten Signale herangezogen. Überlagerte Signale wurden nicht zur Auswertung verwendet, die Berechnung erfolgte dann auf der Grundlage der verbleibenden ungestörten Signale. Zur Kalibrierung der Signalintensitäten wurden die Standards 2-Chloressigsäure (D₂O-Spektren) bzw. 1,1,2,2-Tetrachlorethan (CDCl₃-Spektren) eingesetzt. Dabei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass eine entsprechende Auswertung der ¹H-NMR-Spektren mit D₂O als Lösemittel – auch im Vergleich zur wesentlich höheren Genauigkeit bei CDCl₃ als Lösemittel – prinzipiell mit hohen Ungenauigkeiten verbunden ist. Die Ergebnisse dieser Auswertung für die hier untersuchten Betonzusatzmittel bzw. für die Referenzprobe sind in den Tabellen 6, 8, 10, 12, 14 und 15b wiedergegeben.

Im Rahmen der beschriebenen Ungenauigkeiten des Verfahrens wurden die Konzentrationen der Verbindungen Naphthalinsulfonat (derivatisiert), Formiat, Acetat, Tributylphosphat und Polyethylenglykol (Derivat) für Wasserextrakte bzw. Naphthalinsulfonat (derivatisiert), Tributylphosphat und aliphatische Kohlenwasserstoffe für Dichlormethanextrakte bestimmt. Verbindungen wie derivatisiertes Naphthalinsulfonat oder aliphatische Kohlenwasserstoffe sind hinsichtlich ihrer chemischen Struktur nicht eindeutig spezifiziert. Um dennoch die ermittelten Protonenkonzentrationen mit entsprechenden Stoffmengen korrelieren zu können, wurden für diese Verbindungen Modellsubstanzen formuliert. Die hier gewählte Modellsubstanz für den Wirkstoff Naphthalinsulfonat (derivatisiert) ist ein tetrameres sulfoniertes Naphthalinformatdehydkondensat mit je einer Sulfonsäuregruppe pro Naphthylgruppe (vgl. Abb. 2). Als Modellsubstanz für aliphatische Kohlenwasserstoffe wurde n-Decan angenommen. Die in den nachfolgenden Tabellen 5, 7, 9, 11 und 13 angegebenen Wirkstoffgehalte beziehen sich auf die Trockensubstanz der jeweiligen Betonzusatzmittel.

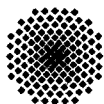


Tabelle 5

Betonzusatzmittel A – Wirkstoffbasis (Herstellerangabe) Acrylat-Co-Polymer mit Naphthalinsulfonat ; Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)
Nachweis extrahierbarer bzw. eluierbarer Verbindungen

Dosierung des BZM in %	0,5	2,0
Wirkstoffgehalt des BZM bezogen auf Zement in %	0,13	0,51
Inhaltsstoffe nachgewiesen Im Eluat		
Eluat mit Wasser	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetate Tributylphosphat
Eluat mit Methanol	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat
Eluat mit Dichlormethan	Naphthalinsulfonat derivatisiert Aliphatische Kohlenwasserstoffe Tributylphosphat	Naphthalinsulfonat derivatisiert Aliphatische Kohlenwasserstoffe Tributylphosphat
Eluat mit Aceton/Wasser	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe

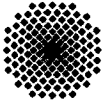


Tabelle 6

Betonzusatzmittel A – Wirkstoffbasis (Herstellerangabe) Acrylat-Co-Polymer mit Naphthalinsulfonat ; Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)

Quantitative bzw. semiquantitative Bestimmung der extrahierbaren bzw. eluierbaren Inhaltsstoffe

	Dosierung BZM-Original 0,5 % entsprechend 5 g/ kg Zement		Dosierung BZM-Original 2 % entsprechend 20 g/kg Zement	
Wirkstoffgehalt (berechnet aus Trockensubstanz) in g/kg Zement	1,3		5,1	
Wirkstoffgehalt (berechnet aus ¹ H-NMR/Wasser) in mg/kg Zement – Anteil Naphthalinsulfonat	150		600	
Eluierte/Extrahierte Gesamtmenge in mg/kg Zementstein (w/z-Wert 0,5)				
Dichlormethan	15		35	
Wasser	7000 *		8800 *	
Wasser/Aceton	4700 *		6400 *	
Methanol (Filtrat trüb – keine Auswertung möglich)	--		--	
Einzelstoff in mg/kg Zementstein	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O
Naphtalinsulfonat (NMR-charakt. Derivat) in mg/kg	5	25	25	40
Tributylphosphat in mg/kg	2	< 5	6	10
Polyethylenglykol (Derivat) in mg/kg	<1	< 20	<1	< 20
Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) in mg/kg	n.b.		3	
Formiat in mg/kg		10		20
Acetat in mg/kg		5		5

* Hauptmenge anorganische Salze wie Ca(OH)₂

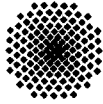


Tabelle 7

Betonzusatzmittel B - Wirkstoffbasis (Herstellerangabe) Acrylat mit Ligninsulfonat und Naphthalinsulfonat ; Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)

Nachweis extrahierbarer bzw. eluierbarer Verbindungen

Dosierung des BZM in %	0,5	2,0
Wirkstoffgehalt des BZM bezogen auf Zement in %	0,15	0,58
Inhaltsstoffe nachgewiesen Im Eluat		
Eluat mit Wasser	Naphthalinsulfonat derivatisiert Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat	Naphthalinsulfonat derivatisiert Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat
Eluat mit Methanol	Naphthalinsulfonat derivatisiert Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat	Naphthalinsulfonat derivatisiert Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat
Eluat mit Dichlormethan	Naphthalinsulfonat derivatisiert Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Naphthalinsulfonat derivatisiert Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe
Eluat mit Aceton/Wasser	Naphthalinsulfonat derivatisiert Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Naphthalinsulfonat derivatisiert Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe

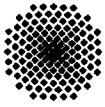


Tabelle 8

Betonzusatzmittel B – Wirkstoffbasis Acrylat mit Ligninsulfonat und Naphthalinsulfonat ; Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)

Quantitative bzw. semiquantitative Bestimmung der extrahierbaren bzw. eluierbaren Inhaltsstoffe

	Dosierung BZM-Original 0,5 % entsprechend 5 g/ kg Zement	Dosierung BZM-Original 2 % entsprechend 20 g/kg Zement		
Wirkstoffgehalt (berechnet aus Trockensubstanz) in g/kg Zement	1,5	5,8		
Wirkstoffgehalt (berechnet aus ¹ H-NMR/Wasser) in mg/kg Zement – Anteil Naphthalinsulfonat	100	400		
Wirkstoffgehalt (berechnet aus ¹ H-NMR/Wasser) in mg/kg Zement – Anteil Polyethylenglykol (Derivat)	50	200		
Eluierte/Extrahierte Gesamtmenge in mg/kg Zementstein (w/z-Wert 0,5)				
Dichlormethan	15	20		
Wasser	7800 *	9100 *		
Wasser/Aceton	5500 *	6200 *		
Methanol (Filtrat trüb – keine Auswertung möglich)	--	--		
Einzelstoff in mg/kg Zementstein	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O
Naphtalinsulfonat (NMR-charakt. Derivat) in mg/kg	< 5	20	10	80
Tributylphosphat in mg/kg	< 1	< 5	2	10
Polyethylenglykol (Derivat) in mg/kg	< 1	50	< 1	70
Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) in mg/kg	4		5	
Formiat in mg/kg		10		20
Acetat in mg/kg		5		30

* Hauptmenge anorganische Salze wie Ca(OH)₂

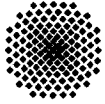


Tabelle 9

Betonzusatzmittel C - Wirkstoffbasis (Herstellerangabe) Naphthalinsulfonat

Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)

Nachweis extrahierbarer bzw. eluierbarer Verbindungen

Dosierung des BZM in %	0,5	2,0
Wirkstoffgehalt des BZM bezogen auf Zement in %	0,10	0,41
Inhaltsstoffe nachgewiesen Im Eluat		
Eluat mit Wasser	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat
Eluat mit Methanol	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe
Eluat mit Dichlormethan	Naphthalinsulfonat derivatisiert Aliphatische Kohlenwasserstoffe Tributylphosphat	Naphthalinsulfonat derivatisiert Aliphatische Kohlenwasserstoffe Tributylphosphat
Eluat mit Aceton/Wasser	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Naphthalinsulfonat derivatisiert Adipinsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe

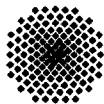


Tabelle 10

Betonzusatzmittel C – Wirkstoffbasis (Herstellerangabe) Naphthalinsulfonat

Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)

Quantitative bzw. semiquantitative Bestimmung der extrahierbaren bzw. eluierbaren Inhaltsstoffe

	Dosierung BZM-Original 0,5 % entsprechend 5 g/ kg Zement		Dosierung BZM-Original 2 % entsprechend 20 g/kg Zement	
Wirkstoffgehalt (berechnet aus Trockensubstanz) in g/kg Zement	1,0		4,1	
Wirkstoffgehalt (berechnet aus ¹ H-NMR/Wasser) in mg/kg Zement	100		400	
Eluierte/Extrahierte Gesamtmenge in mg/kg Zementstein (w/z-Wert 0,5)				
Dichlormethan	15		25	
Wasser	7500 *		8200 *	
Wasser/Aceton	4900 *		5200 *	
Methanol (Filtrat trüb – keine Auswertung möglich)	--		--	
Einzelstoff in mg/kg Zementstein	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O
Naphtalinsulfonat (NMR-charakt. Derivat) in mg/kg	< 5	30	10	80
Tributylphosphat in mg/kg	< 1	< 5	1	< 5
Polyethylenglykol (Derivat) in mg/kg	< 1	< 20	< 1	< 20
Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) in mg/kg	4		4	
Formiat in mg/kg		5		15
Acetat in mg/kg		< 5		5

*Hauptmenge anorganische Salze wie Ca(OH)₂

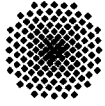


Tabelle 11

Betonzusatzmittel D - Wirkstoffbasis (Herstellerangabe) Polycarboxylatether**Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)****Nachweis extrahierbarer bzw. eluierbarer Verbindungen**

Dosierung des BZM in %	0,5	2,0
Wirkstoffgehalt des BZM bezogen auf Zement in %	0,17	0,68
Inhaltsstoffe nachgewiesen im Eluat		
Eluat mit Wasser	Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure p-Toluolsulfonsäure Formiat Acetat	Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure p-Toluolsulfonsäure Formiat Acetat
Eluat mit Methanol	Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure p-Toluolsulfonsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure p-Toluolsulfonsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe
Eluat mit Dichlormethan	Polyethylenglykol (Derivat) Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Polyethylenglykol (Derivat) Aliphatische Kohlenwasserstoffe
Eluat mit Aceton/Wasser	Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure p-Toluolsulfonsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Polyethylenglykol (Derivat) Adipinsäure p-Toluolsulfonsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe

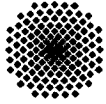


Tabelle 12

Betonzusatzmittel D – Wirkstoffbasis (Herstellerangabe) Polycarboxylatether

Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)

Quantitative bzw. semiquantitative Bestimmung der extrahierbaren bzw. eluierbaren Inhaltsstoffe

	Dosierung BZM-Original 0,5 % entsprechend 5 g/ kg Zement		Dosierung BZM-Original 2 % entsprechend 20 g/kg Zement	
Wirkstoffgehalt (berechnet aus Trockensubstanz) in g/kg Zement	1,7		6,8	
Wirkstoffgehalt (berechnet aus ¹ H-NMR/Wasser) in mg/kg Zement – Anteil Polyethylenglykol(Derivat)	1500		6000	
Eluierte/Extrahierte Gesamtmenge in mg/kg Zementstein (w/z-Wert 0,5)				
Dichlormethan	15		30	
Wasser	8900 **		9500 **	
Wasser/Aceton	6200 **		7500 **	
Methanol (Filtrat trüb – keine Auswertung möglich)	--		--	
Einzelstoff in mg/kg Zementstein				
	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O
Naphtalinsulfonat (NMR-charakt. Derivat) in mg/kg	n.n. *	n.n. *	n.n. *	n.n. *
Tributylphosphat in mg/kg	< 1	< 5	< 1	< 5
Polyethylenglykol (Derivat) in mg/kg	1	130	2	350
Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) in mg/kg	4	n.n.	4	n.n.
Formiat in mg/kg		< 5		Ca. 5
Acetat in mg/kg		< 5		< 5

n.n. = nicht nachweisbar

n.n.* = nicht nachweisbar – im Ausgangsprodukt nicht enthalten

** Hauptmenge anorganische Salze wie Ca(OH)₂

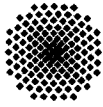


Tabelle 13

**Betonzusatzmittel E - Wirkstoffbasis (Herstellerangabe) Ligninsulfonat und Naphthalinsulfonat; Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)
Nachweis extrahierbarer bzw. eluierbarer Verbindungen**

Dosierung des BZM in %	0,5	2,0
Wirkstoffgehalt des BZM bezogen auf Zement in %	0,21	0,84
Inhaltsstoffe nachgewiesen im Eluat		
Eluat mit Wasser	Naphthalinsulfonat derivatisiert Formiat Acetat Tributylphosphat	Naphthalinsulfonat derivatisiert Formiat Acetat Tributylphosphat
Eluat mit Methanol	Naphthalinsulfonat derivatisiert Formiat Acetat Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Naphthalinsulfonat derivatisiert Formiat Acetat Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe
Eluat mit Dichlormethan	Naphthalinsulfonat derivatisiert Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Naphthalinsulfonat derivatisiert Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe
Eluat mit Aceton/Wasser	Naphthalinsulfonat derivatisiert Formiat Acetat Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Naphthalinsulfonat derivatisiert Formiat Acetat Tributylphosphat Aliphatische Kohlenwasserstoffe

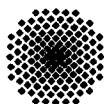


Tabelle 14

Betonzusatzmittel E – Wirkstoffbasis (Herstellerangabe) Ligninsulfonat und
Naphtalinsulfonat ; Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)
Quantitative bzw. semiquantitative Bestimmung der extrahierbaren bzw. eluierbaren Inhaltsstoffe

	Dosierung BZM-Original 0,5 % entsprechend 5 g/ kg Zement		Dosierung BZM-Original 2 % entsprechend 20 g/kg Zement	
Wirkstoffgehalt (berechnet aus Trockensubstanz) in g/kg Zement	2,1		8,4	
Wirkstoffgehalt (berechnet aus ¹ H-NMR/Wasser) in mg/kg Zement – Anteil Naphthalinsulfonat	200		800	
Eluierte/Extrahierte Gesamtmenge in mg/kg Zementstein (w/z-Wert 0,5)				
Dichlormethan	35		60	
Wasser	8600 *		8800 *	
Wasser/Aceton	4100 *		4900 *	
Methanol (Filtrat trüb – keine Auswertung möglich)	--		--	
Einzelstoff in mg/kg Zementstein	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O
Naphtalinsulfonat (NMR-charakt. Derivat) in mg/kg	10	50	25	100
Tributylphosphat in mg/kg	2	< 5	15	Ca. 5
Polyethylenglykol (Derivat) in mg/kg	< 1	< 20	< 1	< 20
Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) in mg/kg	4	n.b.	4	n.b.
Formiat in mg/kg		10		20
Acetat in mg/kg		10		15

*Hauptmenge anorganische Salze wie Ca(OH)₂

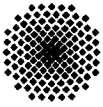


Tabelle 15a

Referenz – Zement (w/z = 0,5) ohne Betonzusatzmittel

Nachweis extrahierbarer bzw. eluierbarer Verbindungen

Dosierung des BZM in %	0
Wirkstoffgehalt des BZM bezogen auf Zement in %	0
Inhaltsstoffe nachgewiesen im Eluat	
Eluat mit Wasser	Formiat Acetat Adipinsäure
Eluat mit Methanol	Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe
Eluat mit Dichlormethan	Aliphatische Kohlenwasserstoffe Tributylphosphat (Spuren)
Eluat mit Aceton/Wasser	Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe Adipinsäure (Spuren)

*Hauptmenge anorganische Salze wie Ca(OH)₂

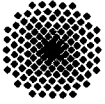
Tabelle 15b

Referenz ohne Betonzusatzmittel; Zementmörtel ohne Zuschläge (w/z = 0,5)

Nachweis extrahierbarer bzw. eluierbarer Verbindungen

	Dosierung BZM-Original 0,5 % entsprechend 5 g/ kg Zement	
Wirkstoffgehalt (berechnet aus Trockensubstanz) in g/kg Zement	0	
Eluierte/Extrahierte Gesamtmenge in mg/kg Zementstein (w/z-Wert 0,5)		
Dichlormethan	12	
Wasser	7500 **	
Wasser/Aceton	2800 **	
Methanol (Filtrat trüb – keine Auswertung möglich)	- -	
Einzelstoff in mg/kg Zementstein	Extraktion mit DCM	Eluation mit H ₂ O
Naphtalinsulfonat (NMR-charakt. Derivat) in mg/kg	n.n.*	n.n.*
Tributylphosphat in mg/kg	< 1	< 5
Polyethylenglykol (Derivat) in mg/kg	< 1 *	< 20 *
Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) in mg/kg	2	n.b.
Formiat in mg/kg		< 5
Acetat in mg/kg		< 5

* nicht im Produkt enthalten **Hauptmenge anorganische Salze wie Ca(OH)₂



8.6 Untersuchung der flüchtigen Anteile in den Dichlormethanextrakten der Zementsteinproben

Aus den Untersuchungen zur Zersetzung von Naphthalinsulfonat mit stark alkalischen Lösungen kann entnommen werden, dass unter anderem Naphthalin als Abbauprodukt in geringen Spuren auftreten kann. Naphthalin als flüchtige unpolare Verbindung ist mit Sicherheit mit Dichlormethan extrahierbar. Es galt daher zu klären, ob in den vorhandenen Dichlormethanextrakten bei Anwendung von Naphthalinsulfonaten als Betonzusatzmittel Naphthalin nachgewiesen werden kann. Im Falle des positiven Nachweises sollte der entsprechende Gehalt ermittelt werden. In der nachfolgenden Tabelle 16 sind daher die vorliegenden Dichlormethanextrakte mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie auf verdampfbare Inhaltsstoffe untersucht worden.

Tabelle 16

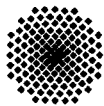
Flüchtige Inhaltsstoffe der Dichlormethanextrakte der untersuchten Betonzusatzmittel (Gaschromatographie/Massenspektrometrie)

Zusatzmittelgehalt 0,5 % w/z-Wert = 0,5

Betonzusatzmittel	Flüchtige Inhaltsstoffe
A	Tributylphosphat
B	Tributylphosphat
C	Tributylphosphat, evtl. Naphtylnaphthalin *
D	Tributylphosphat (in sehr geringen Spuren; eventuell über Probenvorbereitung verschleppt)
E	Tributylphosphat
Referenzprobe	Tributylphosphat (in sehr geringen Spuren; eventuell über Probenvorbereitung verschleppt)

* Auswertung nach MS-Library

Weitere Verbindungen insbesondere Naphthalin sind in den DCM-Extrakten der hier dem Zement zugesetzten Betonzusatzmittel nicht nachweisbar. Damit ist nachgewiesen, dass Naphthalin nicht in nachweisbaren Mengen (> 1 mg/kg) in Zementsteinproben mit Naphthalinsulfonat als Betonzusatzmittel enthalten ist.



8.7 Untersuchungen zur Extraktion bzw. Elution von Betonproben

Ergänzend zu den obigen Untersuchungen an Zementsteinproben wurden drei extern hergestellte, mehrere Monate alte Betonproben mit definierten Gehalten des Betonzusatzmittels Naphthalinsulfonat in analoger Weise analysiert.

Die Betonprobe B1 enthält keine Zusatzmittel, die Betonproben B2 und B3 enthalten 2,3 % bzw. 1,0 % Naphthalinsulfonat. Aus den würfelförmigen Betonproben wurden mit Hammer und Meißel Bruchstücke erzeugt, die anschließend in einer Achatmühle zerkleinert wurden. Um eine homogene Aufmahlung des Bindemittels zu gewährleisten, wurden die grobkörnigsten Zuschläge vor der Mahlung entfernt.

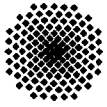
Mit den gemahlten Betonproben wurden Elutionsversuche mit reinem VE-Wasser durchgeführt. Die Versuche wurden in verschlossenen Erlenmeyerkolben bei 60°C im Trockenschrank durchgeführt. Die Elutionsdauer betrug jeweils ca. 3 Tage. Tagsüber wurden die Proben einmal stündlich geschüttelt. Im Anschluß an die Elutionsversuche wurden die Fest-/Flüssig-Gemische mit Hilfe von Papierfiltern getrennt. Nach Verdampfung des Großteils des Lösungsmittels wurden die Eluate in Abdampfschalen bis zur Trockene eingengt. Tab. 5 der Anlage gibt die Einwaagen der gemahlten Betonproben und die daraus eluierten Rückstandsmengen an.

Die Rückstände der eingengten Eluate der Probekörper wurden zur NMR-spektroskopischen Untersuchung in D₂O wiederaufgenommen. Die entsprechenden Spektren befinden sich im Spektrenanhang. Eine Auswertung der ¹H-NMR-Spektren ist in Tabelle 17 bzw. 18 angegeben.

Tabelle 17

Betonproben B2 (w/z = 0,5) und B3 (w/z = 0,6)

Betonprobe	B2	B3
Dosierung des BZM bezogen auf Zement in %	2,3	1,0
Inhaltsstoffe nachgewiesen Im Eluat		
Eluat mit Wasser	Naphthalinsulfonat derivatisiert Triethanolamin Adipinsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Naphthalinsulfonat derivatisiert Triethanolamin Adipinsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe
Extrahierte Menge in g/kg	4,99	5,66

**Tabelle 18****Betonprobe B1 (Referenzprobe ohne Zusatzmittel)****(w/z = 0,5)**

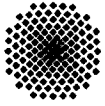
Betonprobe	B1
Dosierung des BZM bezogen auf Zement in %	0
Inhaltsstoffe nachgewiesen im Eluat	
Eluat mit Wasser	Triethanolamin Adipinsäure Formiat Acetat Aliphatische Kohlenwasserstoffe
Extrahierte Menge in g/kg	5,37

Zusätzlich zu den bei den Zementsteinproben ermittelten Komponenten wie derivatisiertes Naphthalinsulfonat, Formiat, Acetat sowie aliphatische Kohlenwasserstoffe tritt hier Triethanolamin auf, das beim eingesetzten Zement als Mahlhilfsmittel fungiert. Adipinsäure ist auch hier auf einen externen Eintrag bei der bei uns durchgeführten Mahlung zurückzuführen und nicht intrinsisch in den Betonproben enthalten. In völlig analoger Weise wie bei den obigen Untersuchungen an Zementsteinproben lassen auch die hier beschriebenen Untersuchungen an Betonproben auf Art und Menge des eingesetzten Betonzusatzmittels schließen. Die Ergebnisse an Zementsteinproben sind also problemlos auf Betonproben übertragbar.

9 Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse belegen generell:

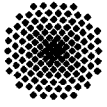
1. Die Inhaltsstoffe der Betonzusatzmittel können mit den angewendeten Methoden (hier $^1\text{H-NMR}$ und GC/MS – Headspace) charakterisiert werden. Die Ergebnisse belegen, dass die Grundstruktur der wesentlichen Wirkstoffe erkannt werden können sowie zusätzliche Inhaltsstoffe wie Lösemittel nachgewiesen werden können.
2. Sowohl in den als Modellsubstanz eingesetzten Zementmörtelproben (ohne Zuschlag), als auch in den untersuchten Betonproben kann der jeweils verwendete Wirkstoff des Betonzusatzmittels an Hand charakteristischer Inhaltsstoffe bzw. Fingerprints im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in den organischen Extrakten bzw. wässrigen Eluaten sicher nachgewiesen werden.



3. Wie bei allen chemisch-analytischen Verfahren gilt auch für die hier im wesentlichen angewandte Kernresonanzspektroskopie, dass stoff- und matrixspezifische Bestimmungsgrenzen gegeben sind. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, dass für viele hier angeführte Stoffe der sichere Nachweis erbracht wurde, die vorliegende Konzentrationen jedoch teilweise unter der Bestimmungsgrenze liegen.
4. Schwierigkeiten treten bei dem Wirkstoff Ligninsulfonat auf, das zwar im Zusatzmittel B enthalten ist und dort auch im Originalprodukt als Inhaltsstoff nachgewiesen werden konnte, jedoch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Extrakte bzw. Eluate nicht mehr nachweisbar ist. Dies liegt unter anderem an den wenig charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Signalen dieses Verbindungstyps.
5. Die gewählte Methode erlaubt bei Zusatzmitteln auf Naphthalinsulfonatbasis keine Unterscheidung, ob monomere oder oligomere Naphthalinsulfonate im Original vorliegen und welche der möglichen Naphthalinsulfonate extrahiert bzw. eluiert werden. Die Methode liefert grundsätzlich nur ein charakteristisches Summensignal bei $\delta = 7,5 - 8,8$ (Lösemittel CDCl_3).
6. Die Eluate bzw. Extrakte der Wirkstoffe auf Polycarboxylatbasis zeichnen sich durch charakteristische Ethoxyverbindungen, in den vorliegenden Fällen Polyethylenglykol (Derivat)e bei $\delta = 3,55 - 3,75$ (Lösemittel CDCl_3) aus. In den Originalprodukten sind in der Regel sowohl das Polyacrylatgrundgerüst als auch die Seitenketten aus Polyethylenglykol(derivat)en (insbesondere Methylether des Polyethylenglykols) nachweisbar.
7. Die extrahierbaren bzw. eluierbaren Anteile der verschiedenen Betonzusatzmittel sind in der Regel proportional abhängig von der zugegebenen Menge an Betonzusatzmittel.

9. 1 Betonzusatzmittel mit dem Wirkstoff Naphthalinsulfonat

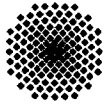
Bei Betonzusatzmitteln, die Naphthalinsulfonat enthalten, treten in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Extrakte und Eluate charakteristische Naphthalinderivate auf. Die in den Wasser-, Methanol- und Aceton/ H_2O -Extrakten nachweisbaren Naphthalinverbindungen (Derivate des Naphthalinsulfonats) sind gegenüber dem Naphthalinsulfonat der Ausgangsverbindungen chemisch modifiziert und unterscheiden sich auch (chemisch) von dem in der Literatur beschriebenen, über dem Wasserpfad mobilisierbaren monomeren Naphthalinsulfonat (Spektrenvergleich mit Aldrich Library of ^{13}C und ^1H FT NMR Spectra, Vol. 2) (s. auch [7]). (vgl. Spektren der Anlage). Eine Strukturaufklärung dieser Verbindungen konnte mit den gewählten Methoden nicht vorgenommen werden.



In den Dichlormethanextrakten der Zementsteinproben kann zusätzlich eine weitere, wegen seiner Löslichkeit in Dichlormethan relativ unpolare Verbindung auf Basis von Naphthalin- bzw. Naphtalinsulfonatderivaten nachgewiesen werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich jedoch eindeutig nicht um Naphthalin. Dieses Naphthalinsulfonatderivat ist bei sämtlichen naphthalinsulfonathaltigen Betonzusatzmitteln identisch und unterscheidet sich chemisch (belegbar über NMR-Spektren – siehe Spektrenanhang) von den Naphthalinsulfonatderivaten der wässrigen (polaren) Extrakte. In den Dichlormethanextrakten der Ausgangsverbindungen ist diese Komponente bereits nachweisbar. Aus dem Vergleich der wässrigen Eluate mit den Dichlormethanextrakten kann der Anteil dieses dichlormethanolöslichen Anteils abgeschätzt werden. Je nach Produkt sind – bezogen auf den mobilisierbaren Anteil - zwischen < 10 % und 20 % dieses Naphtalinsulfonatderivats in den Zementsteinproben enthalten. Hinweise auf Naphthalin konnten weder in den Ausgangsprodukten, noch in den jeweiligen Extrakten gefunden werden. Naphthalin ist jedoch in sehr geringen Mengen nachweisbar, wenn der Wirkstoff Naphthalinsulfonat über längere Zeit mit einer stark alkalischen Lösung, wie sie in Porenwasser gegeben ist, behandelt wird. Die dabei auftretenden Konzentrationen sind jedoch niedrig (< 10 mg/kg Betonzusatzmittel), so dass naphthalinsulfonathaltige Betonzusatzmittel nicht als Quelle für Naphthalin angesehen werden können. In den Betonzusatzmitteln B und C sowie in dem Vergleichswirkstoff ist neben Naphthalinsulfonat das Lösemittel cis- und trans Dekahydronaphthalin (Decalin) nachweisbar. In den naphthalinsulfonathaltigen Betonzusatzmitteln A und E, die kein Dekahydronaphthalin (Decalin) enthalten sind verschiedene n- und Cycloalkane enthalten. Das Betonzusatzmittel A enthält neben den n- und Cycloalkanen noch Xylol(e) sowie t-Butylxylole als Hauptkomponente der flüchtigen Anteile. Die Konzentrationen dieser Lösemittel liegen deutlich unter 5 g /kg des Betonzusatzmittels (wässrige Originallösungen).

9. 2 Betonzusatzmittel mit dem Wirkstoff Polycarboxylatether (Polyacrylat)

Betonzusatzmittel auf Basis von Polycarboxylatethern bestehen aus einem Polyacrylatgrundgerüst dessen Säurekomponente mit Polyolen, im vorliegenden Fall Polyethylenglykolen bzw. aliphatisch substituierten Polyethylenglykolen verschiedener Kettenlänge verestert ist. Dabei kann methodenbedingt nicht unterschieden werden, ob neben den veresterten Polyethylenglykolderivaten nicht verestertes „freies“ Polyethylenglykol in den Originalprodukten vorhanden ist. Beide Komponenten, das Polyacrylatgrundgerüst und die Polyethylenglykolkette sind in den Ausgangsprodukten nachweisbar.

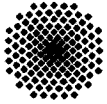


Bei Zusatzmitteln, die Polyacrylat/Polycarboxylat enthalten, treten bei den Wasser-, Methanol- und Aceton/H₂O (1:1)-Extrakten charakteristische Ethoxyverbindungen auf. Dabei handelt es sich im wesentlichen um Methylether des Polyethylenglykols sowie evtl. auch um unsubstituierte Polyethylenglykole. Methodenbedingt kann nicht zwischen Polyethylenglykolen unterschiedlicher Kettenlänge unterschieden werden. Dieses vorliegende Gemisch auf Basis von Polyethylenglykol wurde daher als Polyethylenglykol (Derivat) beschrieben. Diese Verbindungsklasse lässt sich in den Ausgangsprodukten nachweisen und stellt im Falle des Betonzusatzmittels D den Hauptanteil des Wirkstoffs in derartigen Betonzusatzmitteln dar. Das in den Originalproben der entsprechenden Betonzusatzmittel nachweisbare Polycarboxylat (Polyacrylat)- Grundgerüst ist in den wässrigen Eluaten sowie im Dichlormethanextrakt nicht mehr nachweisbar. In den Eluaten treten ausschließlich die charakteristischen Ethoxyverbindungen (Polyethylenglykole) auf. Diese Wirkstoffkomponente kann entweder aus einer alkalischen Verseifung der Ester stammen oder es handelt sich um „freie“ nicht veresterte Polyethylenglykole, die bereits im Ausgangsprodukt enthalten sind. Betrachtet man die erheblich unterschiedlichen Ergebnisse der über die Eluation wiedergefundenen Mengen an Polyethylenglykolen für die Betonzusatzmittel B und D (vgl. Tab. 8 und 12) so wird deutlich, dass die Zusammensetzung der Ausgangsprodukte (Wirkstoffe) für die Freisetzung der Polyethylenglykole entscheidend ist. Neben dem in allen wässrigen Eluaten nachweisbaren Polyethylenglykol (Derivat) kann auch die im Produkt D enthaltene p-Toluolsulfonsäure in den wässrigen Eluaten sicher nachgewiesen werden. Die in den wässrigen Lösungen auftretenden Konzentration sind jedoch so niedrig, dass der lösliche bzw. eluierbare Anteil an p-Toluolsulfonsäure mit < 10 mg/kg Zementstein angegeben werden kann.

9.3 Betonzusatzmittel mit dem Wirkstoff Ligninsulfonat

Ligninsulfonate weisen wenig charakteristische ¹H-NMR Spektren auf. Ligninsulfonat ist in den Ausgangsprodukten B und E bei $\delta = 6,6 - 7,1$ (Lösungsmittel D₂O) nachweisbar. In den vorliegenden Extrakten der Betonzusatzmittel B und E kann kein signifikanter Hinweis auf Ligninsulfonat erkannt werden. Die Tatsache, dass in keinem der Extrakte bzw. Eluate Hinweise auf Ligninsulfonate gefunden werden konnten, kann auf drei Ursachen zurückzuführen sein:

- entweder ist die Empfindlichkeit der angewandten Methode für Verbindungen dieses Typs so gering, dass auch größere eluierte Mengen nicht nachgewiesen werden können



- oder der Gehalt an Ligninsulfonat in den Originalprodukten, der im Vergleich zu den anderen Wirkstoffen dieser Betonzusatzmittel relativ gering ist, ist so gering, dass aus den hier untersuchten Zusatzmitteln de facto kein Ligninsulfonat ausgewaschen wird
- oder die Löslichkeit für den Wirkstoff Ligninsulfonat ist so niedrig, dass Ligninsulfonat praktisch über den Wasserpfad nicht als mobilisierbar anzusehen ist.

9.4 Begleitstoffe und Verarbeitungshilfsstoffe

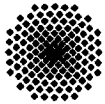
Neben den Wirkstoffen enthalten die untersuchten Betonzusatzmittel produktabhängig eine Reihe weiterer Begleitstoffe bzw. Verarbeitungshilfsmittel (vgl. Tabelle 1 und 2). Neben allgegenwärtigen Substanzen wie Formiat und Acetat, lassen sich Lösemittel (n- und Cycloalkane, aromatische Verbindungen wie Xylol und t-Butyl-Xylol, Methanol und Isopropanol) in den Ausgangsprodukten nachweisen. Dabei handelt es sich zumeist um Verunreinigungen im Spurenbereich (< 100 mg/kg Betonzusatzmittel). Ausnahmen sind dabei t-Butyl-o-Xylol und Dekahydronaphthalin (Decalin). Die de facto allgegenwärtigen Verbindungen Formiat und Acetat sind mit Ausnahme des Zusatzmittels D in allen Produkten in mehr oder minder großen Konzentrationen enthalten.

In allen Eluaten der untersuchten Betonzusatzmittel, aber auch in den Referenzproben (Zementstein und Beton ohne Zusatzmittel) konnten diese leicht löslichen Verbindungen deutlich nachgewiesen werden. Die auftretenden Konzentrationen in dieser Probe sind jedoch etwa um den Faktor 2 – 4 niedriger als in den Proben mit Betonzusatzmitteln, wo Formiatgehalte bis 20 mg/kg und Acetatgehalte bis 30 mg/kg auftreten.

Abgesehen von Betonzusatzmittel D, einem Fließmittel der neuen Generation, ist in sämtlichen untersuchten Zusatzmitteln Tributylphosphat in den Eluaten deutlich nachweisbar. Bedingt durch die Probenvorbereitung sind leicht flüchtige Inhaltsstoffe wie Methanol, Isopropanol, n- und Cycloalkane nicht mehr in den Eluaten nachweisbar. Daneben finden sich in den untersuchten Dichlormethan-Extrakten aliphatische Kohlenwasserstoffe. Letzteres gilt auch für die Referenzprobe, wobei auch hier ein etwas niedrigerer Gehalt festzustellen ist.

Im Falle des Zusatzmittels D auf der Basis von Polycarboxylatether wurde zudem im Dichlormethan-Extrakt Polyethylenglykol (Derivat) in geringen Mengen (1- 2 mg/kg) sowie p-Toluolsulfonsäure in den Wasser-, Methanol- bzw. Aceton/H₂O-Extrakten identifiziert.

Die in den Wasser-, Methanol- und Aceton/Wasser-Extrakten identifizierte Adipinsäure ist entweder auf einen externen Eintrag bei der bei uns durchgeführten Mahlung oder über den



Papierfilter des Filtrationsschrittes eingeschleppt worden und mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht intrinsisch in den Zementsteinproben enthalten. Dies sowie die vermutete Verschleppung von Tributylphosphat (vgl. Tab. 16) zeigt deutlich, dass die Probenvorbereitung für die Eluatherstellung (hier z.B. Mahlen, Filtrieren) zu systematischen Fehlern durch Querkontaminationen führen kann und entsprechende Sorgfalt bei der Probenpräparation erforderlich ist.

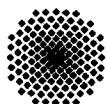
9.5 Extrahierbare bzw. eluierbare Stoffe aus Betonzusatzmitteln in Abhängigkeit von der dosierten Menge an Betonzusatzmittel

Ein Vergleich der verschiedenen Eluenten zeigt, dass die modifizierten Eluenten Methanol bzw. Aceton/H₂O keine weiteren Inhaltsstoffe aufweisen, die nicht bereits im Wasser- bzw. Dichlormethanextrakt identifiziert werden konnten. Die vorliegenden NMR-Spektren geben auch keine Hinweise darauf, dass mit modifizierten Eluenten signifikant größere Mengen eluierbar sind. Für die Erfassung der mobilisierbaren Inhaltsstoffe sind deshalb Untersuchungen mit den Eluenten Wasser bzw. Dichlormethan völlig ausreichend. Die semiquantitative Auswertung der nachgewiesenen Inhaltsstoffe wurde aus diesen Gründen ebenfalls auf Wasser- bzw. Dichlormethanextrakte beschränkt. Dabei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass eine quantitative Auswertung der ¹H-NMR-Spektren mit D₂O als Lösemittel prinzipiell mit hohen Ungenauigkeiten verbunden ist.

Tabelle 19

Wasserlösliche polare Stoffe bzw. Stoffanteile aus verschiedenen Betonzusatzmitteln in Abhängigkeit von der Zusatzmittelmenge

Probe / BZM	Gehalt an BZM (Original) in % im Zement	Wasserlösliche Anteile in mg/kg Zementstein (w/z = 0,5)		
		Naphthalinsulfonat (Derivat)	Polyethylenglykol (Derivat)	Tributylphosphat
A	0,5	25	< 20	< 5
	2	40	< 20	10
B	0,5	20	50	< 5
	2	80	70	10
C	0,5	30	< 20	< 5
	2	80	< 20	< 5



Fortsetzung Tabelle 19

Probe / BZM	Gehalt an BZM (Original) in % im Zement	Wasserlösliche Anteile in mg/kg Zementstein (w/z = 0,5)		
D	0,5	n.n. *	130	n.n. *
	2	n.n. *	350	n.n. *
E	0,5	50	< 20	< 5
	2	100	< 20	ca. 5

n.n. = nicht nachweisbar

* nicht im Ausgangsprodukt enthalten

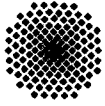
Tabelle 20

Dichlormethanolösliche unpolare Stoffe bzw. Stoffanteile aus verschiedenen Betonzusatzmitteln in Abhängigkeit von der Zusatzmittelmenge

Probe / BZM	Gehalt an BZM (Original) in % im Zement	Dichlormethanolösliche Anteile in mg/kg Zementstein (w/z = 0,5)	
		Naphthalinsulfonat (DCM- lösliches Derivat)	Mineralölkohlenwasserstoffe (aliphatische MKW)
A	0,5	5	n. b.
	2	25	3
B	0,5	< 5	4
	2	10	5
C	0,5	< 5	4
	2	10	4
D	0,5	n.n. *	4
	2	n.n.*	4
E	0,5	10	4
	2	25	4

n. b. = nicht bestimmbar /Störung , n.n. = nicht nachweisbar

* nicht im Ausgangsprodukt enthalten



Wie aus den Tabellen 19 und 20 ersichtlich ist, ist eine Erhöhung der Dosierung des Betonzusatzmittels bei sämtlichen Inhaltsstoffen mit einer Erhöhung der jeweils eluierten/extrahierten Mengen verbunden, nicht jedoch bei den als Verunreinigung auftretenden Mineralölkohlenwasserstoffen. Die Vervierfachung der Dosierung der Betonzusatzmittel von 0,5 auf 2 % führt zu einer Erhöhung der Mengen der eluierten Inhaltsstoffe um Faktoren von ca. 2 – 6. Die eluierte bzw. extrahierte Menge an Wirkstoff korreliert mit der eingesetzten Menge des Wirkstoffs. Interessant ist auch ein Vergleich zwischen den einzelnen Betonzusatzmitteln. Die Wasserextrakte der Proben A, B, C und E weisen bei gleicher Dosierung des Zusatzmittels unterschiedliche Gehalte des Wirkstoffs Naphthalinsulfonat (derivatisiert) auf. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Zusatzmittel unterschiedliche Trockengehalte und darüber hinaus unterschiedliche Naphthalinsulfonatgehalte in der Trockenmasse aufweisen. Es stellt sich nun die Frage, ob die eluierte Menge an Naphthalinderivat mit der tatsächlich eingesetzten Menge des Wirkstoffs korreliert. Hierzu wurden die tatsächlich eingesetzten Mengen des Wirkstoffs für die Betonzusatzmittel A, B, C und E für die Zugabe von 0,5 und 2 % des Betonzusatzmittels anhand der NMR-Spektren der Originalproben ermittelt. Dieser Menge sind die eluierbaren Anteile bezogen auf den Zementstein (hydratisiert) und rückgerechnet auf den Zement (bei einem w/z-Wert von 0,5 wird dabei eine Wasseraufnahme des Zements von 25 % unterstellt) gegenübergestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Abbildung 4 wiedergegeben.

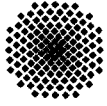
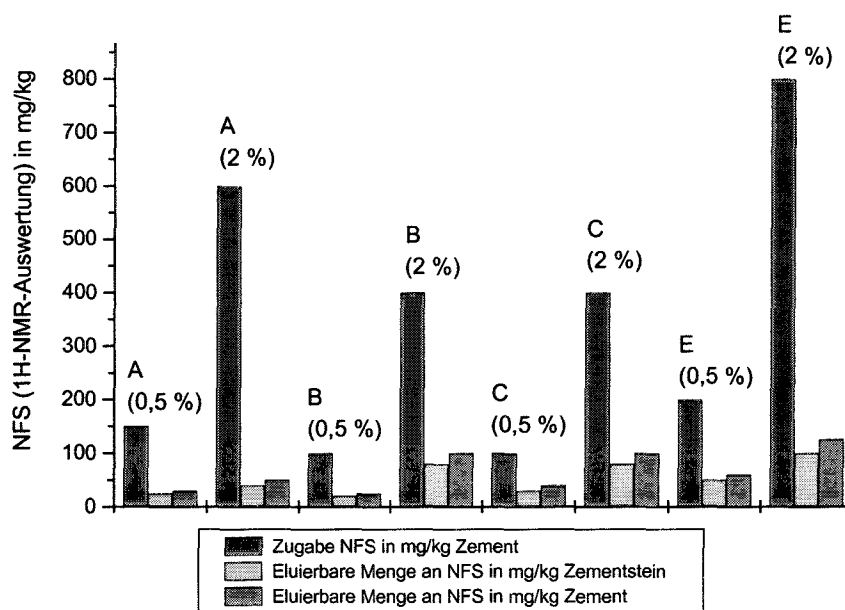
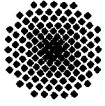


Abbildung 4

Vergleich von zugesetzter Menge an Naphthalinsulfonat (NFS) mit dem in den wässrigen Eluaten ermittelten Konzentrationen bzw. Mengen an eluierbarem Naphtalinsulfonat (NFS) für Zementstein ($w/z=0,5$) für die Zugabe von 0,5 % und 2 % Betonzusatzmittel bezogen auf den Zementstein und Zement



Insgesamt liegen die über NMR erfassbaren, eluierten Wirkstoffmengen für Betonzusatzmittel auf Basis von Naphthalinsulfonat bei 20 – 35 % der Menge an eingesetztem Wirkstoff. Zusatzmittel mit einem höheren Gehalt an Naphthalinsulfonat (z.B. Betonzusatzmittel E) weisen deutlich höhere Wirkstoffmengen im Extrakt auf als Zusatzmittel mit niedrigerem Naphthalinsulfonatgehalt (z. B. Betonzusatzmittel B). Die mit dem hier gewählten Verfahren ermittelbaren Anteile an maximal eluierbaren Zusatzmitteln von 20 – 35 % liegen damit etwa um den Faktor 2 höher als entsprechende Daten aus anderen Arbeiten [6, 7]. Die Unterschiede in den eluierbaren Anteilen an Naphthalinsulfonat sind zum einen auf unterschiedliche Randbedingungen bei den Elutionsversuchen zurückzuführen. Die Auslaugungsversuche an zerkleinerten Zementsteinproben wurden bei 60°C durchgeführt, während in den anderen Arbeiten entsprechende Elutionsversuche bei Raumtemperatur vorgenommen wurden. Die hier vorgestellten Werte stellen nach unserer Ansicht somit eine obere Grenze für die eluierbaren Wirkstoffmengen dar. Außerdem ist zu berücksichtigen,



dass ein direkter Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit der Literatur auf Grund der unterschiedlichen Messverfahren (UV-Spektroskopie Spanka [6]; Size exclusion Chromatographie SEC, Herb [7]) erschwert wird. Während die UV-Spektroskopie wesentlich auf der Absorption der aromatischen Anteile der Betonzusatzmittel-Wirkstoffe wie z.B. des Naphthalinsulfonats beruht und damit quasi einen Summenparameter darstellt, werden mit SEC (size exclusion chromatography) eluierbare Einzelkomponenten (monomere und oligomere Naphthalinsulfonate) erfasst und quantifiziert, sofern definierte Einzelverbindungen dafür vorliegen. Das hier gewählte Verfahren erfasst summarisch definierte Wasserstoffatome an den aromatischen Ringen. Für eine exakte Quantifizierung ist jedoch die genaue Struktur der Zusatzmittelkomponente erforderlich. Diese Strukturaufklärung konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erfolgreich durchgeführt werden. Resultierend aus anderen Arbeiten ist jedoch davon auszugehen, dass ein komplexes Gemisch monomerer und oligomerer Naphthalinsulfonate mit im Prinzip unbekanntem Sulfonierungsgrad als Wirkstoffgemisch eingesetzt werden (Herb [6], Ruckstuhl [12]). Ebenso nicht ausgeschlossen werden kann, dass je nach Hersteller unterschiedliche Wirkstoffzusammensetzungen (unterschiedliche Anteile an monomerem und oligomerem Naphthalinsulfonat) vorliegen. Will man gezielt alle mobilisierbaren Einzelstoffe erfassen, so kann nur eine Kombination von SEC und NMR zu einer Strukturaufklärung dieser Einzelverbindungen den notwendigen Erfolg gewährleisten.

Für Betonzusatzmittel mit dem Wirkstoff Polycarboxylat (Polyacrylat) ist festzustellen, dass eine Wirkstoffkomponente, nämlich das Polycarboxylatgrundgerüst nicht eluierbar ist. Diese Zusatzmittel enthalten jedoch zusätzlich wasserlösliche Komponenten auf Basis von Polyethylenglykol - insbesondere Methylether des Polyethylenglykols - mit unterschiedlicher Kettenlänge. Für diese Komponente kann in Bezug auf die Eluierbarkeit keine generelle Aussage getroffen werden. Der geringe Polyethylenglykolanteil des Betonzusatzmittels B wird etwa zu 50 % ausgewaschen, während die Auswaschung des Polyethylenglykolanteils des Zusatzmittels D nur etwa 5 – 10 % beträgt. Auch für diese Betonzusatzmittelinhaltsstoffe kann gesagt werden, dass der eluierbare Anteil proportional mit der zugegebenen Menge ansteigt.

Für die lösliche Polyethylenglykolkomponente in den Zusatzmitteln B und D ergibt sich das in Abbildung 5 dargestellte Bild.

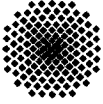
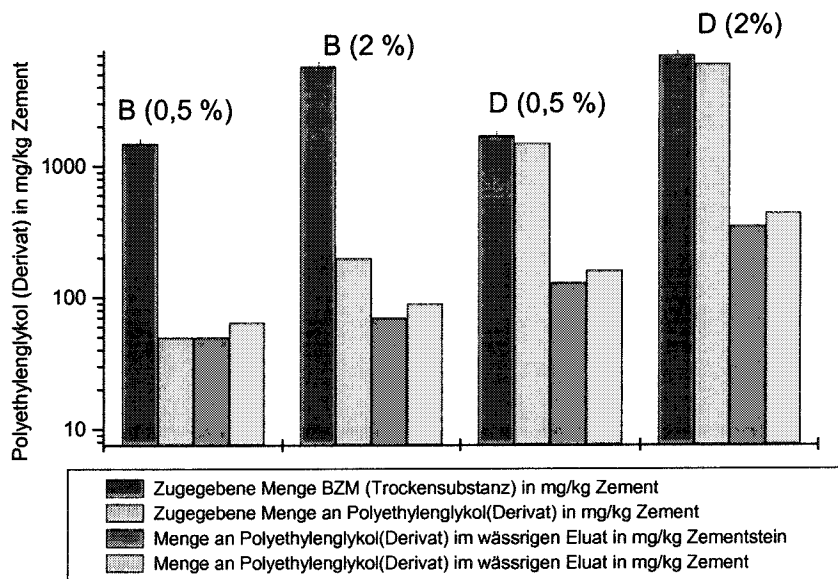
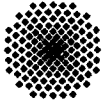


Abbildung 5

Vergleich von zugesetzter Menge an Polyethylenglykol (Derivat) mit dem in den wässrigen Eluaten ermittelten Konzentrationen bzw. Mengen an eluierbarem Polyethylenglykol (Derivat) für Zementstein ($w/z=0,5$) für die Zugabe von 0,5 % und 2 % Betonzusatzmittel

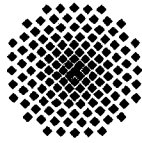


Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen jedoch auch, dass neben den charakteristischen Wirkstoffanteilen (Naphthalinsulfonate, Ethoxyverbindungen wie Polyethylenglykol (Derivat)) ausschließlich Tributylphosphat als über den Wasserpfad mobilisierbar angesehen werden kann. Andere Inhaltsstoffe sind in so geringen Konzentrationen im Betonzusatzmittel enthalten, dass sie auch bei „vollständiger“ Extraktion bzw. Eluation nicht in den Extrakten oder Eluaten nachweisbar sind. Die allgegenwärtigen eluierbaren Anteile an Formiat, Acetat und der Mineralölkohlenwasserstoffe sind bei den hier vorliegenden (intrinsischen) Konzentrationen im Zement bzw. Beton ohne Bedeutung bei der Betrachtung möglicher eluierbarer Stoffe aus Betonen mit Betonzusatzmitteln.



Literatur

- [1] G. Volland, D. Göttges Sachstandsbericht – Umweltverträglichkeit mineralischer Baustoffe - Forschungsbericht für das Wirtschaftsministerium Baden- Württemberg vom 20.10.1998 FMPA Baden-Württemberg V/98 4417.
- [2] Industrieverband Bauchemie und Holzschutzmittel e.V.. ibh – Betonzusatzmittel und Umwelt Sachstandsbericht Mai 1995.
- [3] Deutsche Bauchemie e.V. – Betonzusatzmittel und Umwelt Sachstandsbericht Mai 1999.
- [4] Bauprodukte und –Inhaltsstoffe – Referat VSA-Fachtagung vom 28.Mai 1999 Bauen und Grundwasser – Qualitative Grundwassergefährdung durch Baumassnahmen – Update der Zusammenfassung in BUWAL-SR 245 (1995): Bauprodukte und Zusatzstoffe in der Schweiz.
- [5] ibac – Institut für Bauforschung Aachen RWTH Forschungsbericht F 597 - Analyse des Forschungsbedarfs zur Bewertung des Auslaugverhaltens von Beton – Bestandsaufnahme von Prüf- und Bewertungsmethoden für mineralische Baustoffe aus unterschiedlichen Anwendungsbereichen Aachen 1999 (Az. 83 02 04 – 7.19 – 355.2/96).
- [6] Gerhard Spanka and Gerd Thielen – Untersuchungen zum Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und deren Sorptions- und Eluationsverhalten Beton 45 (1995) S. 320-327.
- [7] H. Herb: Zur Mobilisierung von sulfonathaltigen Betonzusatzmitteln aus Zementstein, Dissertation Universität Karlsruhe, 2001.
- [8] W. Giger, S. Ruckstuhl V.G.Schwoerer, M. J.-F. Suter Bestimmung und Schicksal von sulphonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensaten von Hochleistungsbetonverflüssigern in der aquatischen Umwelt www.eawag.ch/research/chp/sulfonate.
- [9] DIBt Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik Reihe M Heft 1 Merkblatt Bewertung der Auswirkung von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser Deutsches Institut für Bautechnik – DIBt Berlin November 2000.
- [10] M. R. Rixom, N.P. Mailvaganam: Chemical Admixtures for Concrete, E. & F.N. Spon, London, 1999.
- [11] H. Reul: Handbuch Bauchemie – Einführung in die Grundlagen, Rohstoffe, Rezepturen, Verlag für chem. Industrie, Augsburg, 1991.
- [12] S. Ruckstuhl: Environmental exposure assessment of sulfonated naphthalene formaldehyde condensates and sulfonated naphthalenes applied as concrete superplasticizers, Dissertation, Naturwissenschaften ETH Zürich, Nr. 14477, 2002.



OTTO-GRAF-INSTITUT, UNIVERSITÄT STUTTGART
FORSCHUNGS- UND MATERIALPRÜFUNGSANSTALT FÜR DAS BAUWESEN (FMPA)

Abteilung 3: Bauchemie und Bautenschutz

Referat 31: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Umweltschutz

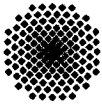


Anhang zu

DIBt – Forschungsvorhaben

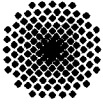
Betonzusatzmittel in Beton – Untersuchungen zum Nachweis von Zusatzmitteln und deren mobiler Reaktions- bzw. Abbauprodukte in Betonen nach Extraktion mittels polarer Lösemittel mit Hilfe der Kernresonanzspektrometrie

Geschäftszeichen 32-5-20.37-1027/02



Tab. 1
Extraktionsrückstände Dichlormethan-Extrakte

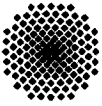
Betonzusatzmittel (Dosierung des BZM in % / Wirkstoffgehalt in %)	Einwaage Zementsteinprobe	Eluierte Menge	Eluierte Menge pro kg Zementstein
A (0,5 % / 0,13 %)	80 g	1,1 mg	13,8 mg
A (2 % / 0,51 %)	80 g	2,9 mg	36,3 mg
B (0,5 % / 0,15 %)	80 g	1,3 mg	16,3 mg
B (2 % / 0,58 %)	80 g	1,5 mg	18,8 mg
C (0,5% / 0,10 %)	80 g	1,4 mg	17,5 mg
C (2 % / 0,41 %)	80 g	1,8 mg	22,5 mg
D (0,5 % / 0,17 %)	70 g	1,1 mg	15,7 mg
D (2 % / 0,70 %)	70 g	2,1 mg	30,0 mg
E (0,5% / 0,21 %)	50 g	1,7 mg	34,0 mg
E (2% / 0,84 %)	40 g	2,3 mg	57,5 mg
Referenz o. BZM	80 g	1,0 mg	12,5 mg



Tab. 2

Extraktionsrückstände H₂O-Extrakte

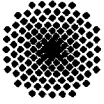
Betonzusatzmittel (Dosierung des BZM in % / Wirkstoffgehalt in %)	Einwaage Zementsteinprobe	Eluierte Menge	Eluierte Menge pro kg Zementstein
A (0,5 % / 0,13 %)	80 g	560,0 mg	7,00 g
A (2 % / 0,51 %)	80 g	700,5 mg	8,76 g
B (0,5 % / 0,15 %)	80 g	627,0 mg	7,84 g
B (2 % / 0,58 %)	70 g	635,5 mg	9,08 g
C (0,5% / 0,10 %)	80 g	598,1 mg	7,48 g
C (2 % / 0,41 %)	80 g	653,6 mg	8,17 g
D (0,5 % / 0,17 %)	70 g	624,0 mg	8,91 g
D (2 % / 0,70 %)	70 g	664,4 mg	9,49 g
E (0,5% / 0,21 %)	50 g	429,0 mg	8,58 g
E (2% / 0,84 %)	40 g	352,0 mg	8,80 g
Referenz ohne BZM	80 g	604,7 mg	7,56 g



Tab. 3

Extraktionsrückstände Aceton/H₂O (1:1)-Extrakte

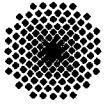
Betonzusatzmittel (Dosierung des BZM in % / Wirkstoffgehalt in %)	Einwaage Zementsteinprobe	Eluierte Menge	Eluierte Menge pro kg Zementstein
A (0,5 % / 0,13 %)	80 g	377,6 mg	4,72 g
A (2 % / 0,51 %)	80 g	508,6 mg	6,36 g
B (0,5 % / 0,15 %)	80 g	431,6 mg	5,40 g
B (2 % / 0,58 %)	70 g	438,7 mg	6,27 g
C (0,5% / 0,10 %)	80 g	392,2 mg	4,90 g
C (2 % / 0,41 %)	80 g	417,9 mg	5,22 g
D (0,5 % / 0,17 %)	70 g	435,3 mg	6,22 g
D (2 % / 0,70 %)	70 g	525,0 mg	7,50 g
E (0,5% / 0,21 %)	50 g	206,1 mg	4,12 g
E (2% / 0,84 %)	30 g	147,0 mg	4,90 g
Referenz o. BZM	80 g	225,7 mg	2,82 g



Tab. 4
Extraktionsrückstände Methanol-Extrakte

Betonzusatzmittel (Dosierung des BZM in % / Wirkstoffgehalt in %)	Einwaage Zementsteinprobe	Eluierte Menge	Eluierte Menge pro kg Zementstein
A (0,5 % / 0,13 %)	80 g	33,2 mg	-----
A (2 % / 0,51 %)	80 g	127,6 mg *	-----
B (0,5 % / 0,15 %)	80 g	26,3 mg	-----
B (2 % / 0,58 %)	70 g	146,4 mg *	-----
C (0,5% / 0,10 %)	80 g	83,5 mg	-----
C (2 % / 0,41 %)	80 g	41,0 mg	-----
D (0,5 % / 0,17 %)	70 g	51,5 mg	-----
D (2 % / 0,70 %)	70 g	41,7 mg	-----
E (0,5% / 0,21 %)	50 g	52,6 mg	-----
E (2% / 0,84 %)	40 g	8,8 mg	-----
Referenz o. BZM	80 g	6,2 mg *	-----

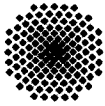
* Filtrückstand wurde vom Filter nicht vollständig zurückgehalten

**Tab. 5: Extraktionsrückstände aus Betonproben mit unterschiedlichen Gehalten des Zusatzmittels Naphthalinsulfonat**

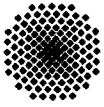
Betonprobe (Dosierung des BZM Naphthalinsulfonat in %)	Einwaage zerkleinerte Betonprobe	Eluierte Menge	Eluierte Menge pro kg Betonprobe
B1 (0 %)	60 g	322,1 mg	5,37 g
B2 (2,3 %)	60 g	339,3 mg	5,66 g
B3 (1 %)	60 g	299,4 mg	4,99 g

Tab. 6: Zuordnung der NMR-Signale für Lösemittel D₂O

Verbindung	Lösemittel D ₂ O: Lage und Art der Signale
Naphthalinsulfonat (derivatisiert)	Gruppe bei $\delta = 7,5 - 8,3$
Ligninsulfonat	Gruppe bei $\delta = 6,6 - 7,1$
Tributylphosphat	$\delta = 0,8$ (t, 9H), $\delta = 1,25$ (m, 6H), $\delta = 1,5$ (m, 6H), $\delta = 3,8$ (q, 6H)
Polyethylenglykol(derivat)	Gruppe bei $\delta = 3,45 - 3,65$
p-Toluolsulfonsäure	$\delta = 2,3$ (s, 3H), $\delta = 7,25$ (d, 2H), $\delta = 7,55$ (d, 2H)
Polycarboxylat	Gruppe bei $\delta = 2,1 - 2,4$
Formiat	$\delta = 8,4$ (s)
Acetat	$\delta = 1,8$ (s)
Methanol	$\delta = 3,2$ (s)
Isopropanol	$\delta = 1,25$ (d, 6H) bzw. $\delta = 4,1$ (m, 1H)
Adipinsäure	$\delta = 1,4$ (4H) bzw. $\delta = 2,1$ (4H)
2-Chloressigsäure (Standard)	$\delta = 3,95$ (s)

**Tab. 7: Zuordnung der NMR-Signale für Lösemittel CDCl_3**

Verbindung	Lösemittel CDCl_3 : Lage und Art der Signale
Naphthalinsulfonat (derivatisiert)	Gruppe bei $\delta = 7,5 - 8,8$
Tributylphosphat	$\delta = 0,95$ (t, 9H), $\delta = 1,4$ (m(Sextett), 6H), $\delta = 1,65$ (m(Quintett), 6H), $\delta = 4,05$ (q, 6H)
Polyethylenglykol(derivat)	Gruppe bei $\delta = 3,55 - 3,75$
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	Gruppe bei $\delta = 0,8 - 1,5$
Methanol	$\delta = 3,4$ (s)
Isopropanol	$\delta = 1,25$ (d, 6H) bzw. $\delta = 4,1$ (m, 1H)
Silikonöl	$\delta = 0,09$ (s)
1,1,2,2-Tetrachlorethan (Standard)	$\delta = 6,0$ (s)



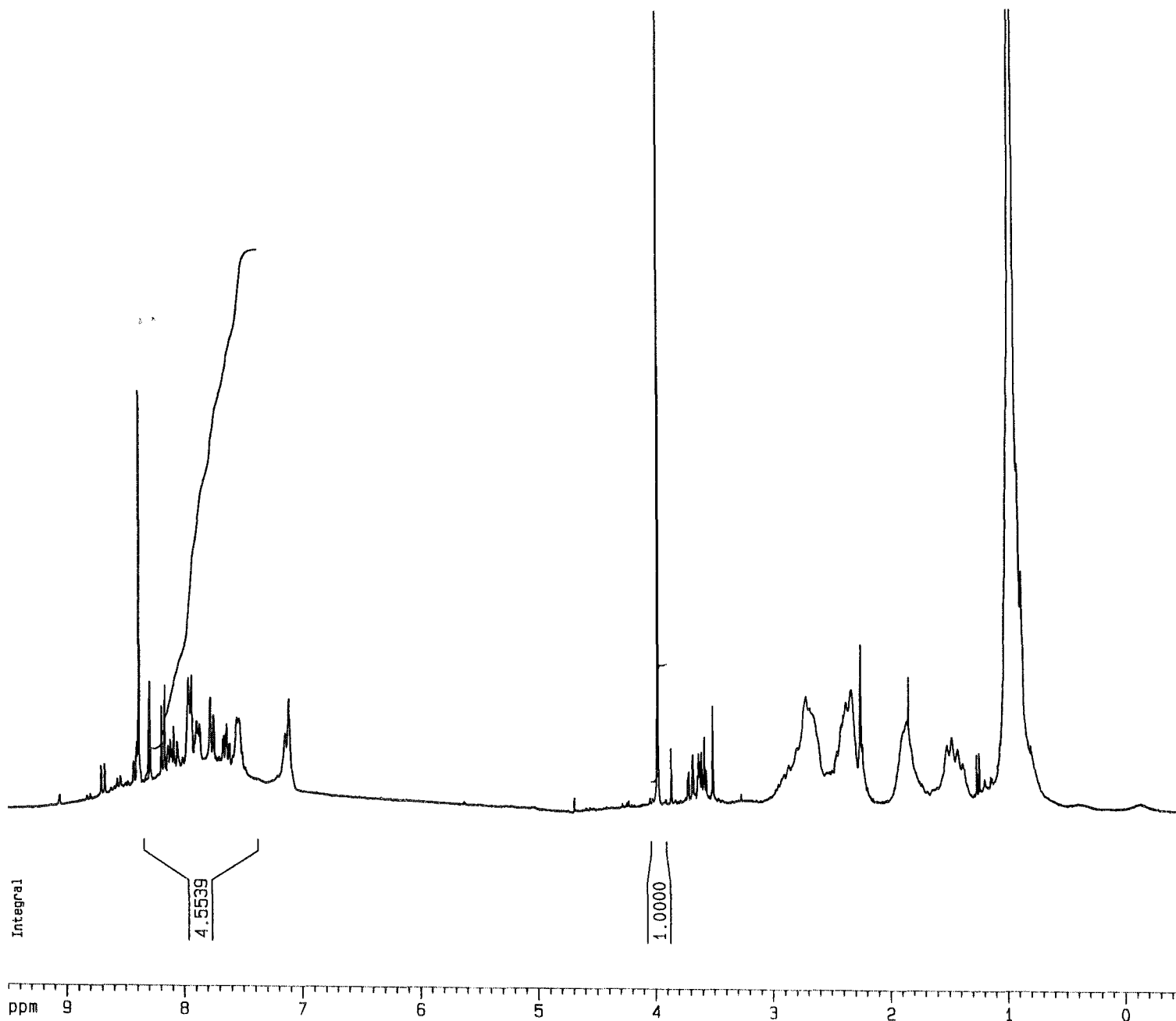
Zum Bericht 32-5-20.37-1027/02

Anhang

Vom 15.04.2003

NMR-Spektrensammlung

BZM A, 19,1 mg/1 ml D2O + 50 ul St., watersup.



Current Data Parameters

NAME P21000
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 18.09
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 512
TD 16384
NS 256
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

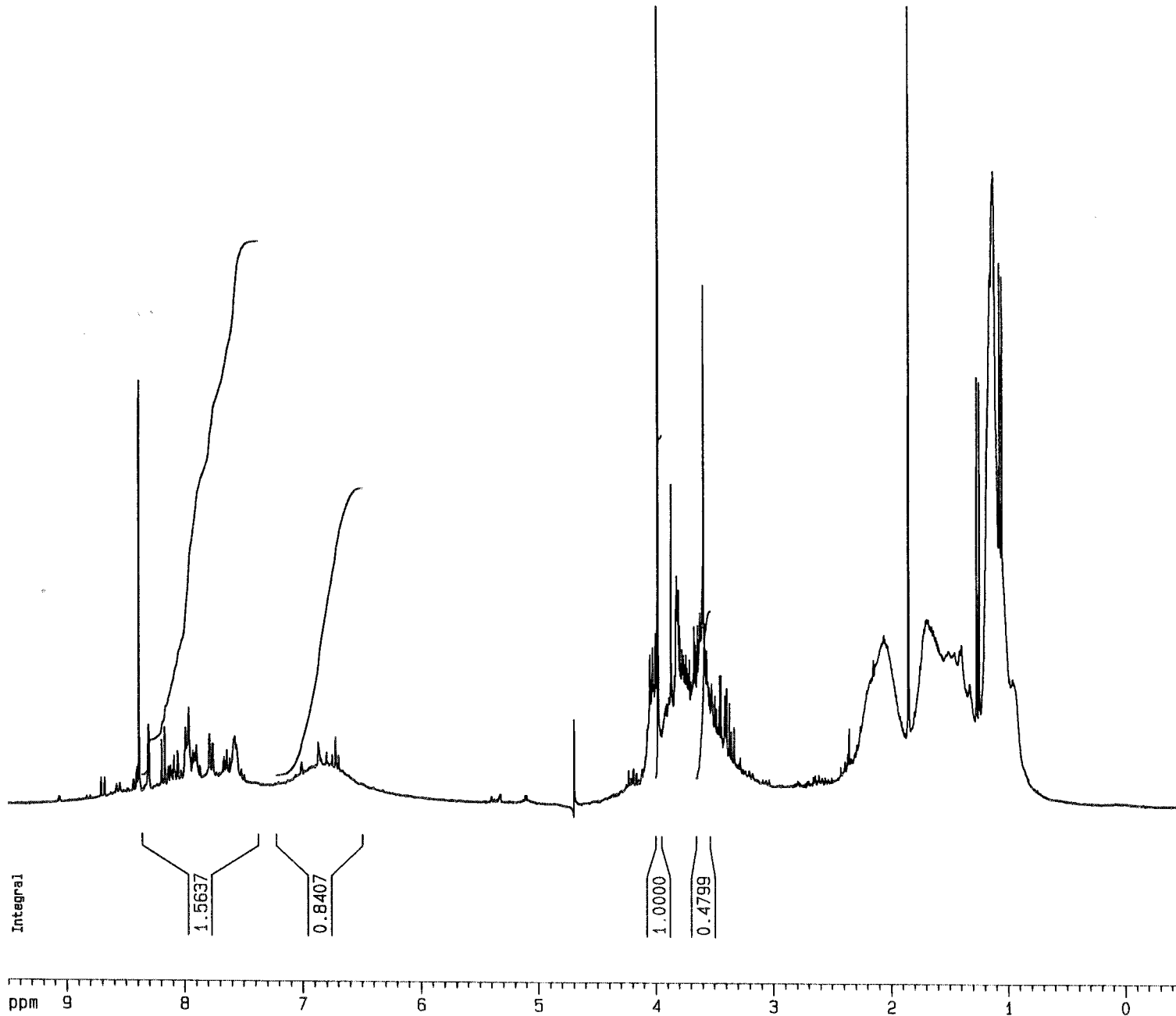
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 16.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

BZM B, 20.2 mg/1 ml D2O + 100 ul St., watersup.



Current Data Parameters

NAME P21003
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 16.16
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 512
TD 16384
NS 256
DS 4
D1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

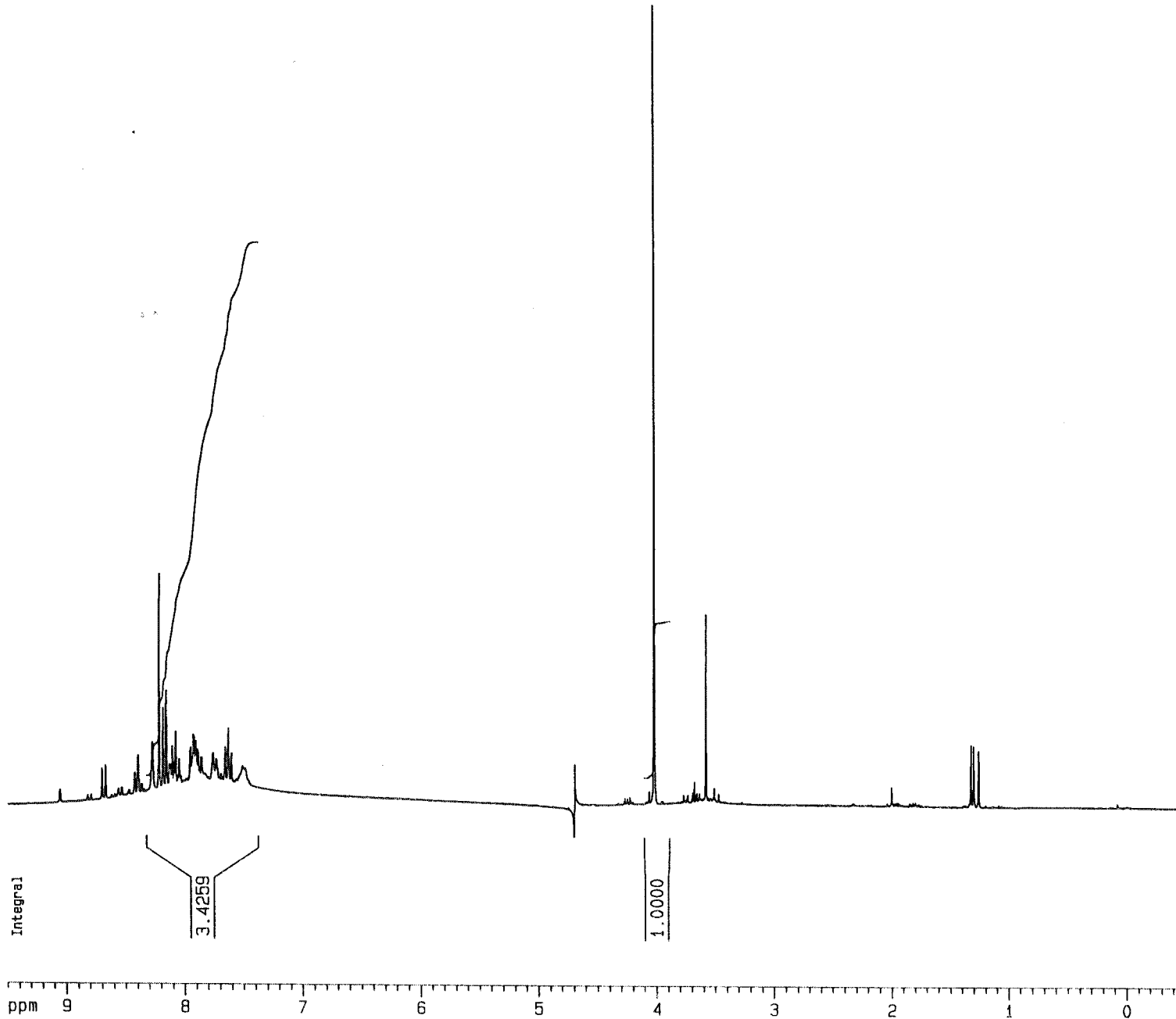
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 50.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

BZM C, 14,4 mg/1 ml D2O + 50 ul St., watersup.



Current Data Parameters

NAME P21001
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 18.54
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 1024
TD 16384
NS 512
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

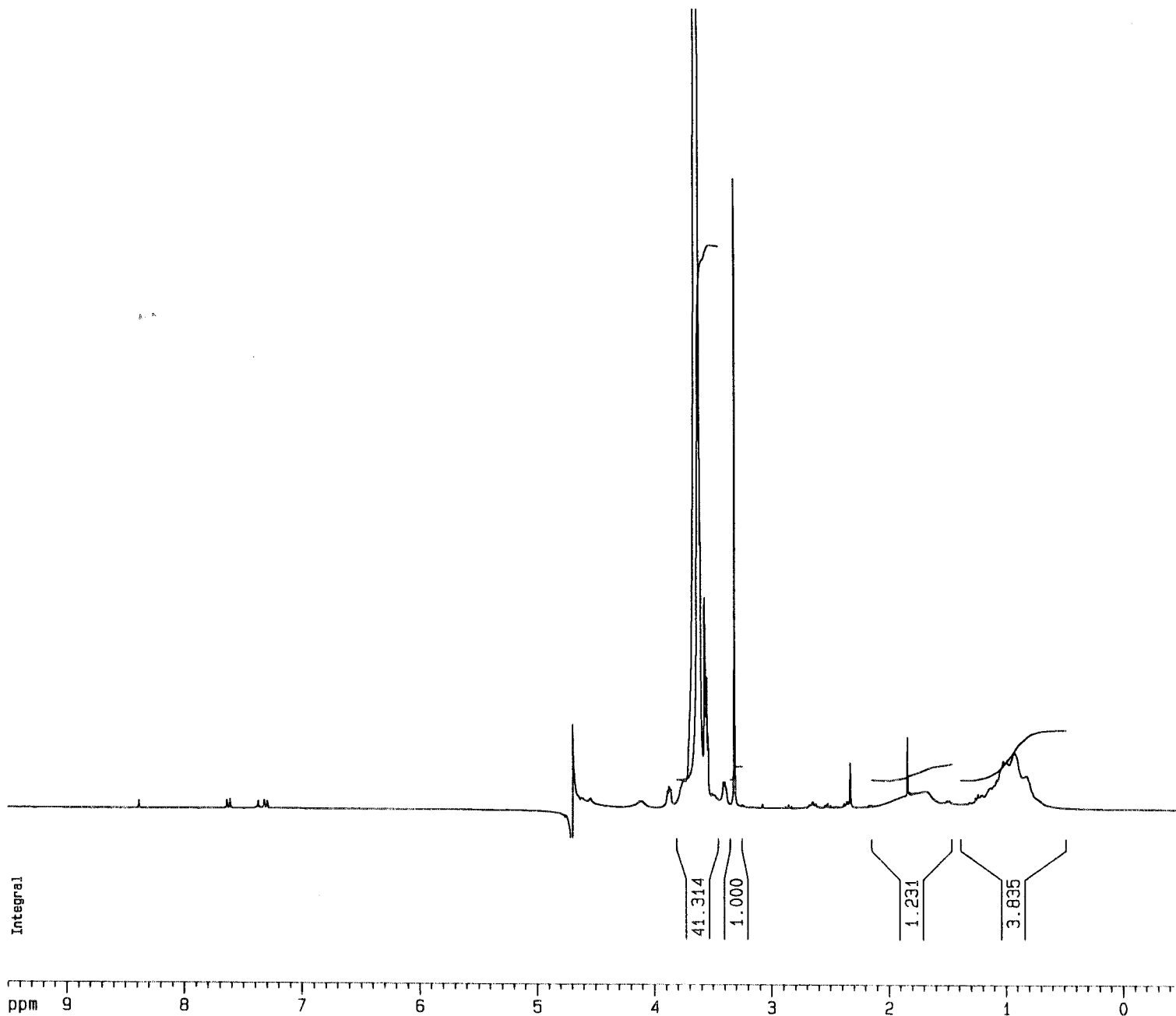
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 16.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

BZM D, 22,8 mg/1ml D2O, watsup.



Current Data Parameters

NAME P21002
EXPNO 4
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 9.36
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 128
TD 16384
NS 256
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

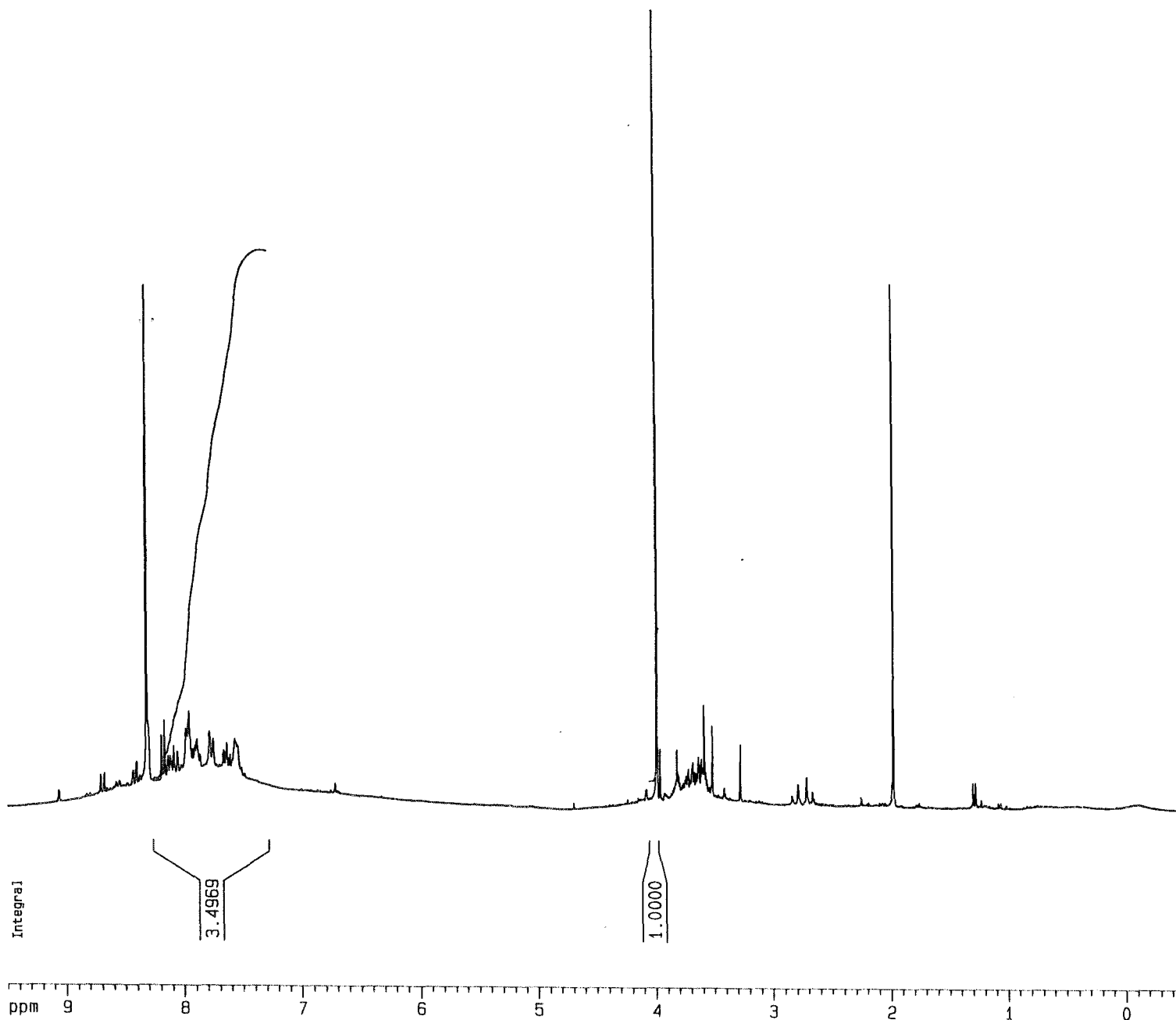
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 200.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

BZM E, 14,0 mg/1 ml D2O + 50 ul St., watersup.



Current Data Parameters

NAME P20999
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 17.24
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 1024
TD 16384
NS 512
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 16.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

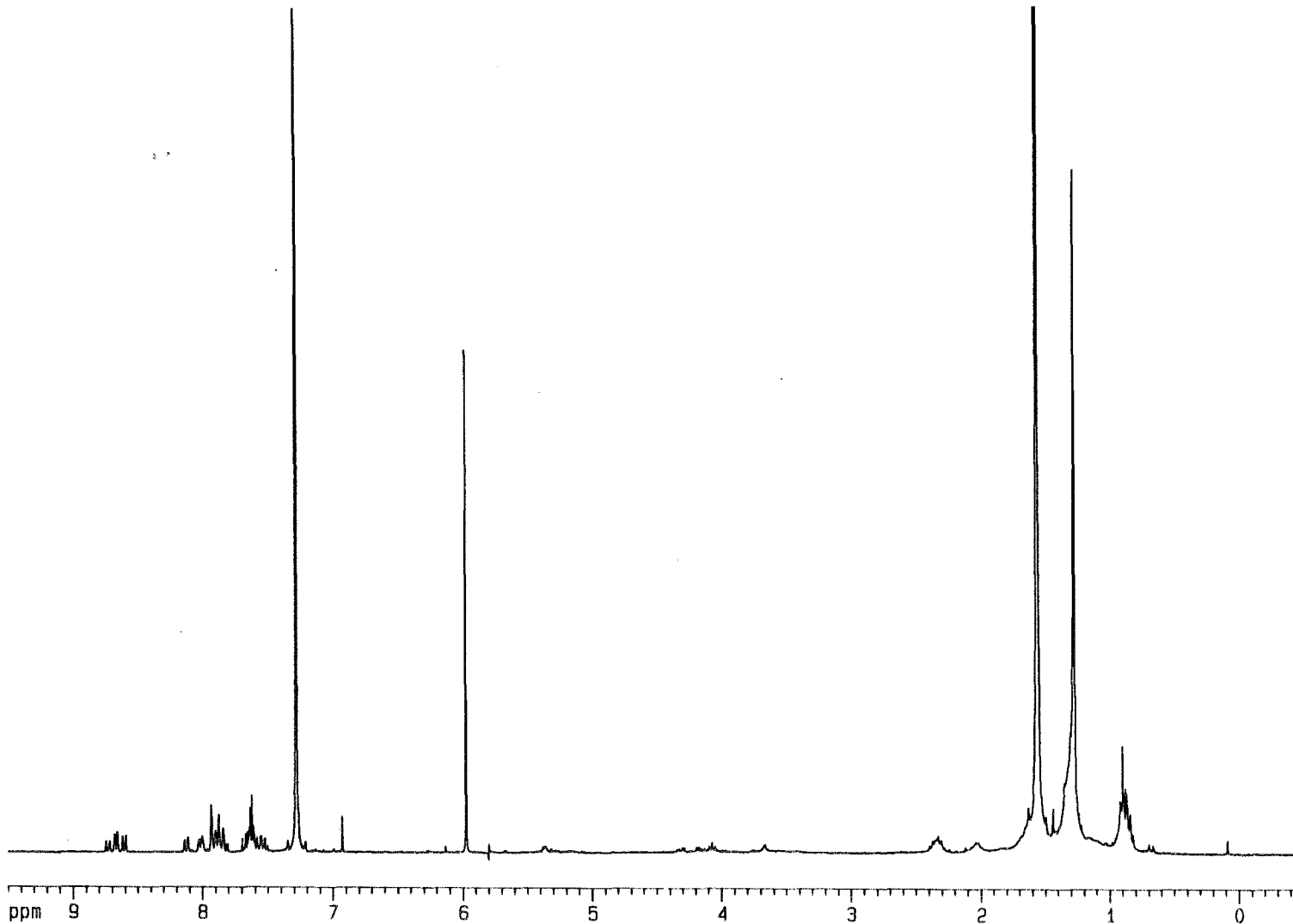
BZM A, DCM Extrakt,
E 0,204 g, R 0,9 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21000
EXPNO 15
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 12.27
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.00000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 100.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



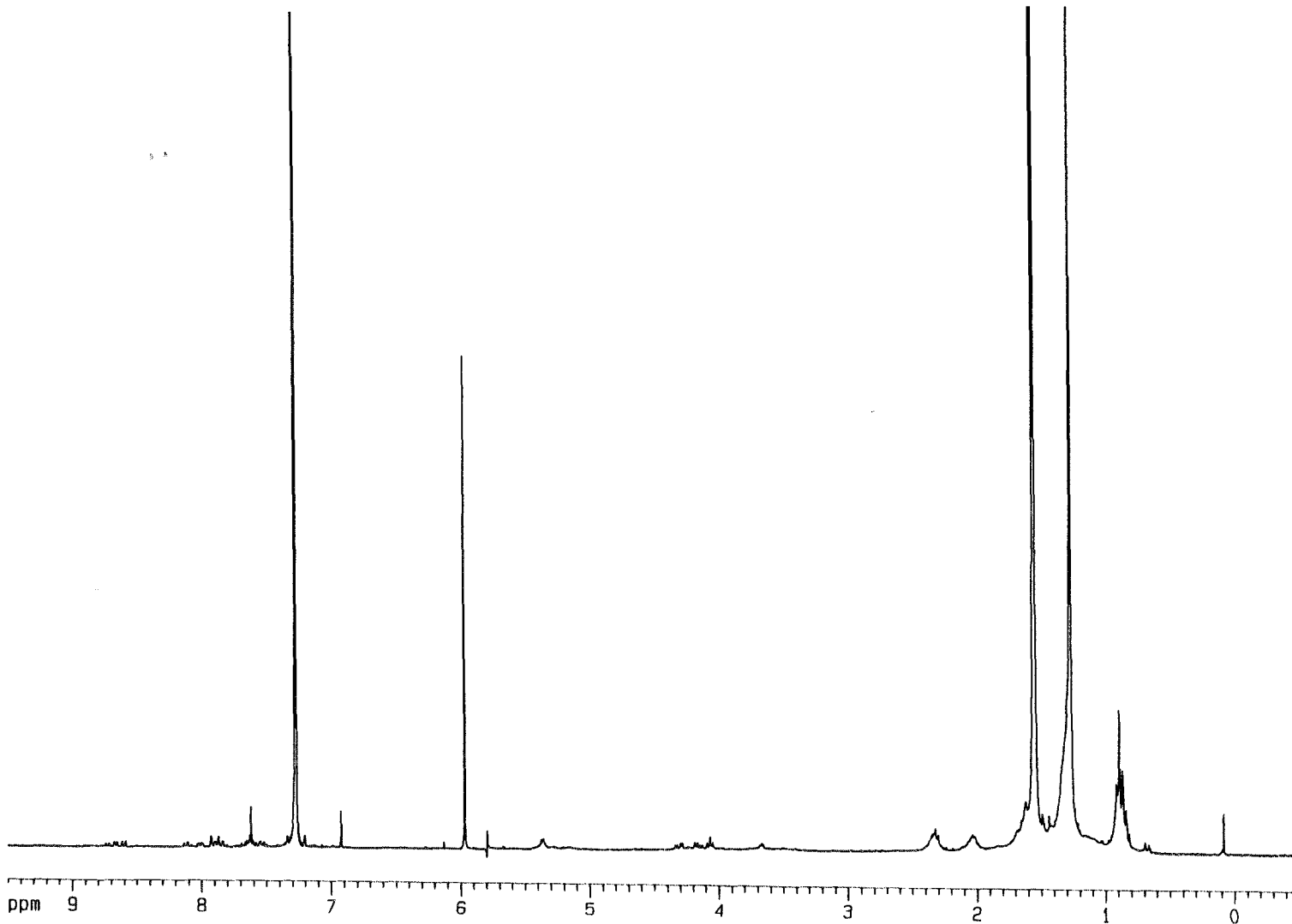
BZM C, DCM Extrakt,
E 0,165 g, R 1,0 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21001
EXPNO 15
PROCNO 1

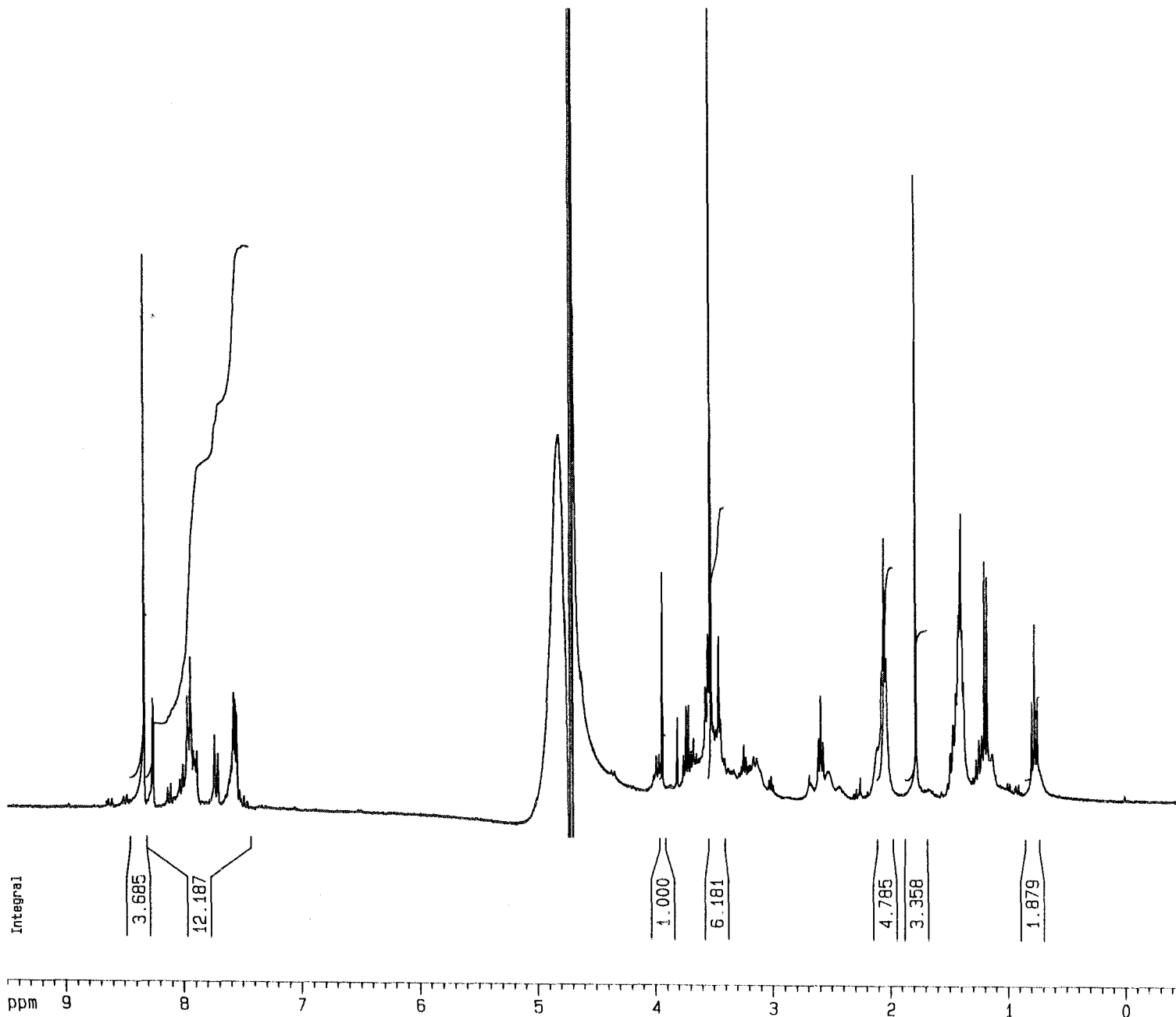
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 14.28
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.00000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 100.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM A 0,5%,
H2O Extrakt, E 80g, R 560,0 mg, 2ml D2O // 1,4 ml + 14 ul St.,
watersup.



Current Data Parameters

NAME P21069
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 12.12
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 1024
TD 16384
NS 512
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

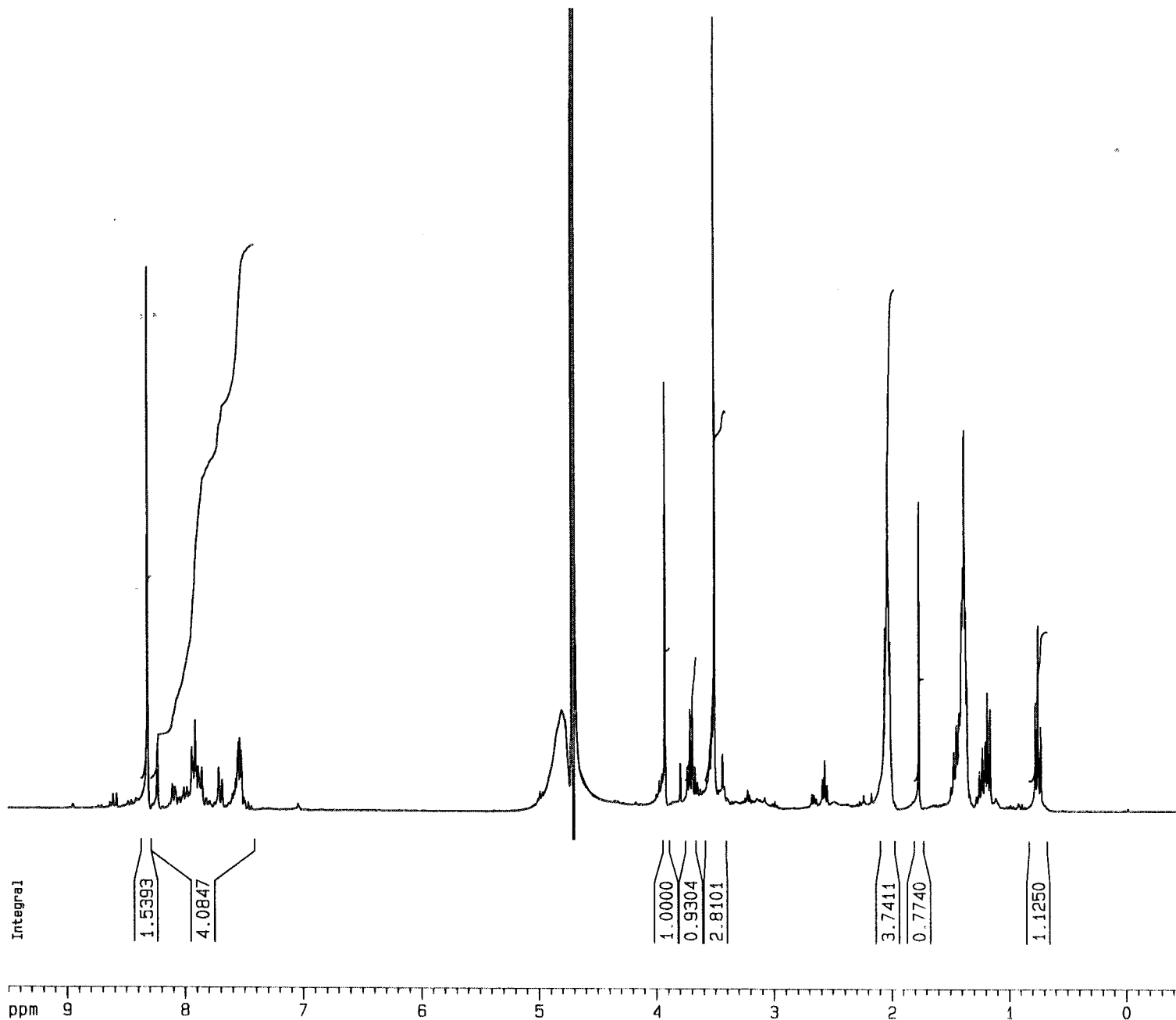
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 250.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM A 2%,
H2O Extrakt, E 80g, R 700,5 mg, 2ml D2O // 1,7 ml + 85 ul St,
watersup.



Current Data Parameters

NAME P21070
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 14.06
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 1024
TD 16384
NS 512
DS 4
D1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SFO1 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

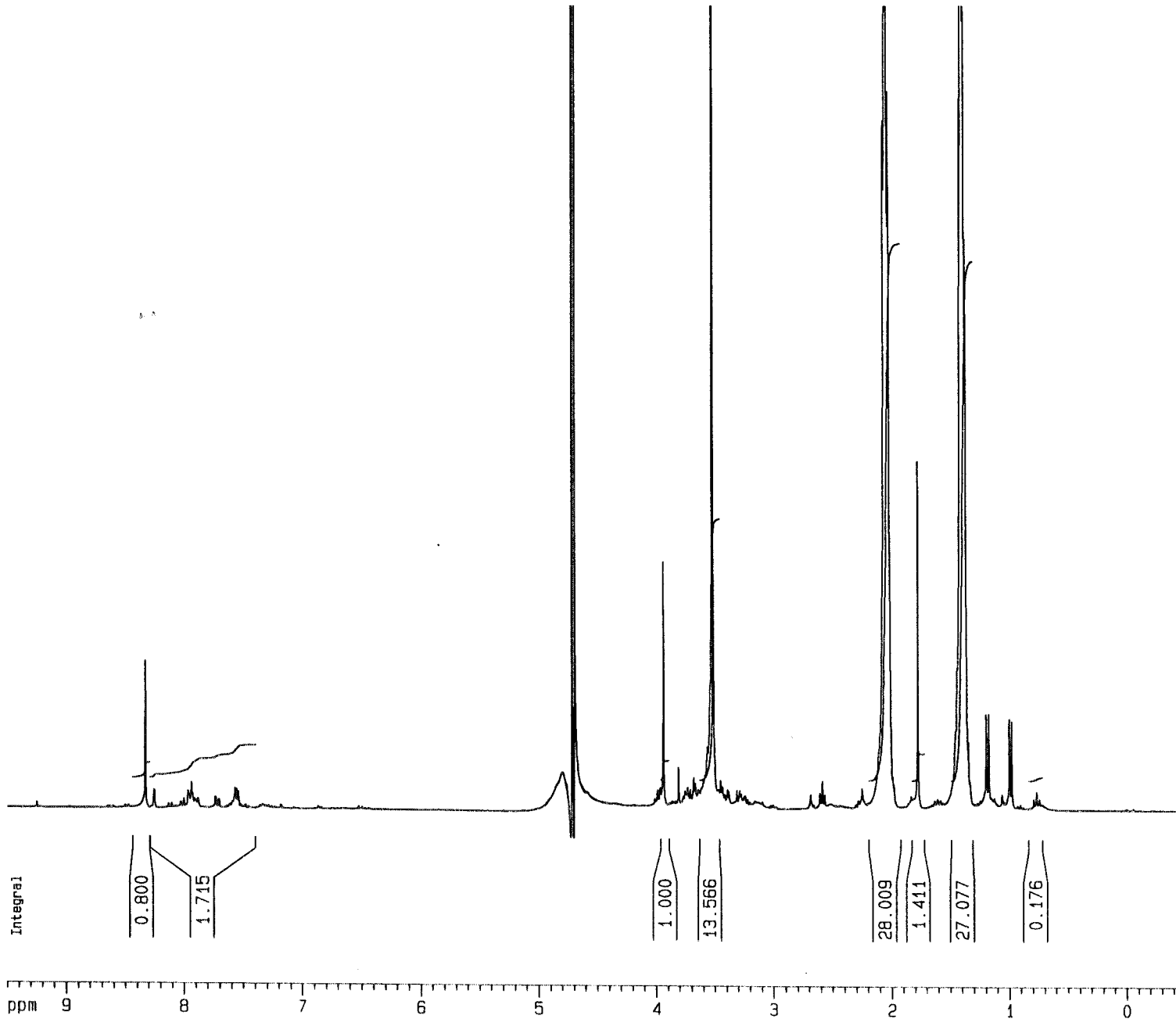
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 100.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM B 0,5%,
H2O Extrakt, E 80g, R 627,0 mg, 2ml D2O // 1,5 ml + 75 ul St.,
watersup.



Current Data Parameters

NAME P21072
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 15.51
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 1024
TD 16384
NS 512
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SFO1 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

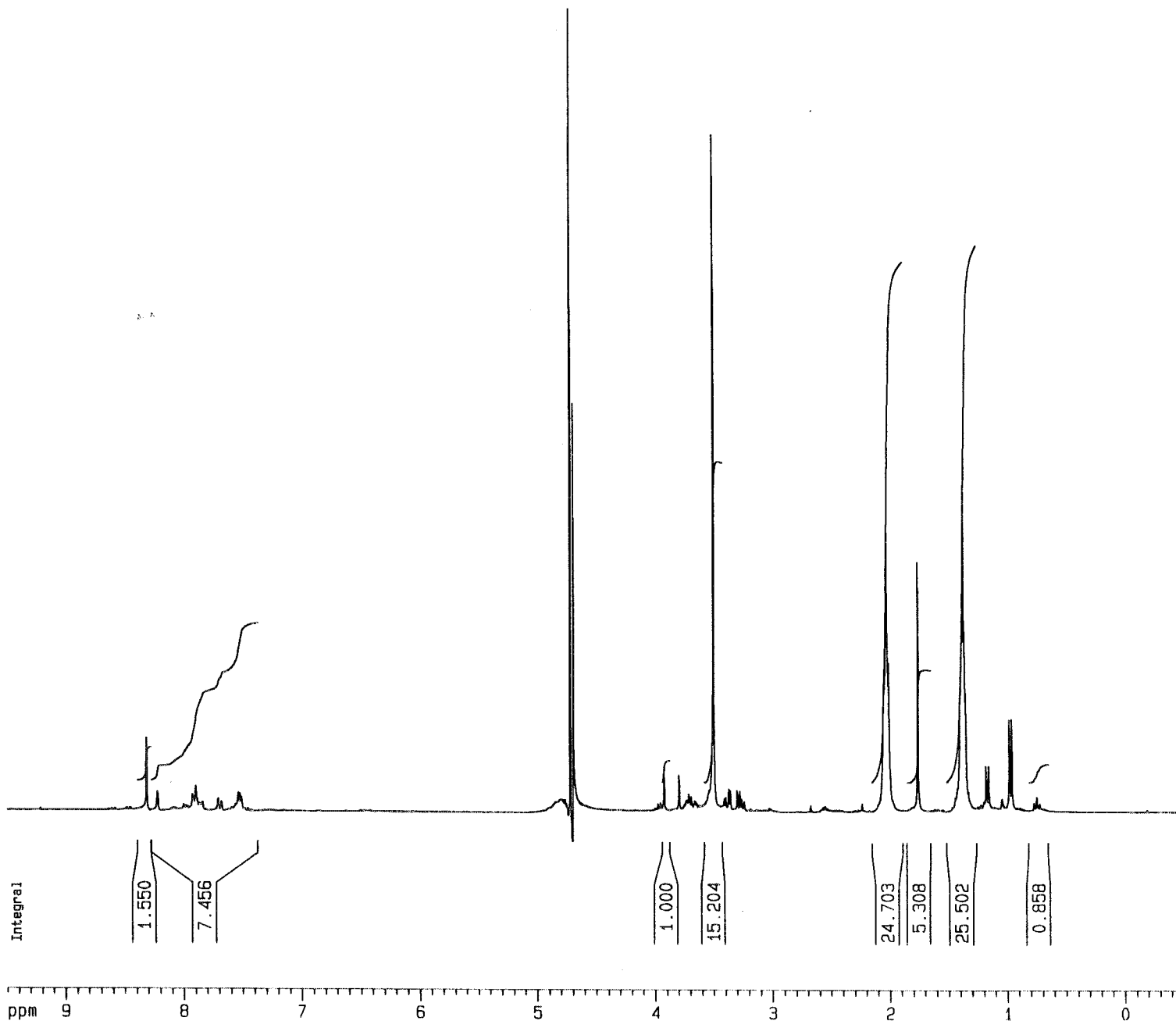
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 50.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM B 2%,
H2O Extrakt, E 70g, R 635,5 mg, 2ml D2O // 1,6 ml + 80 ul St.,
watersup.



Current Data Parameters

NAME P21071
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 16.30
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 512
TD 16384
NS 256
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

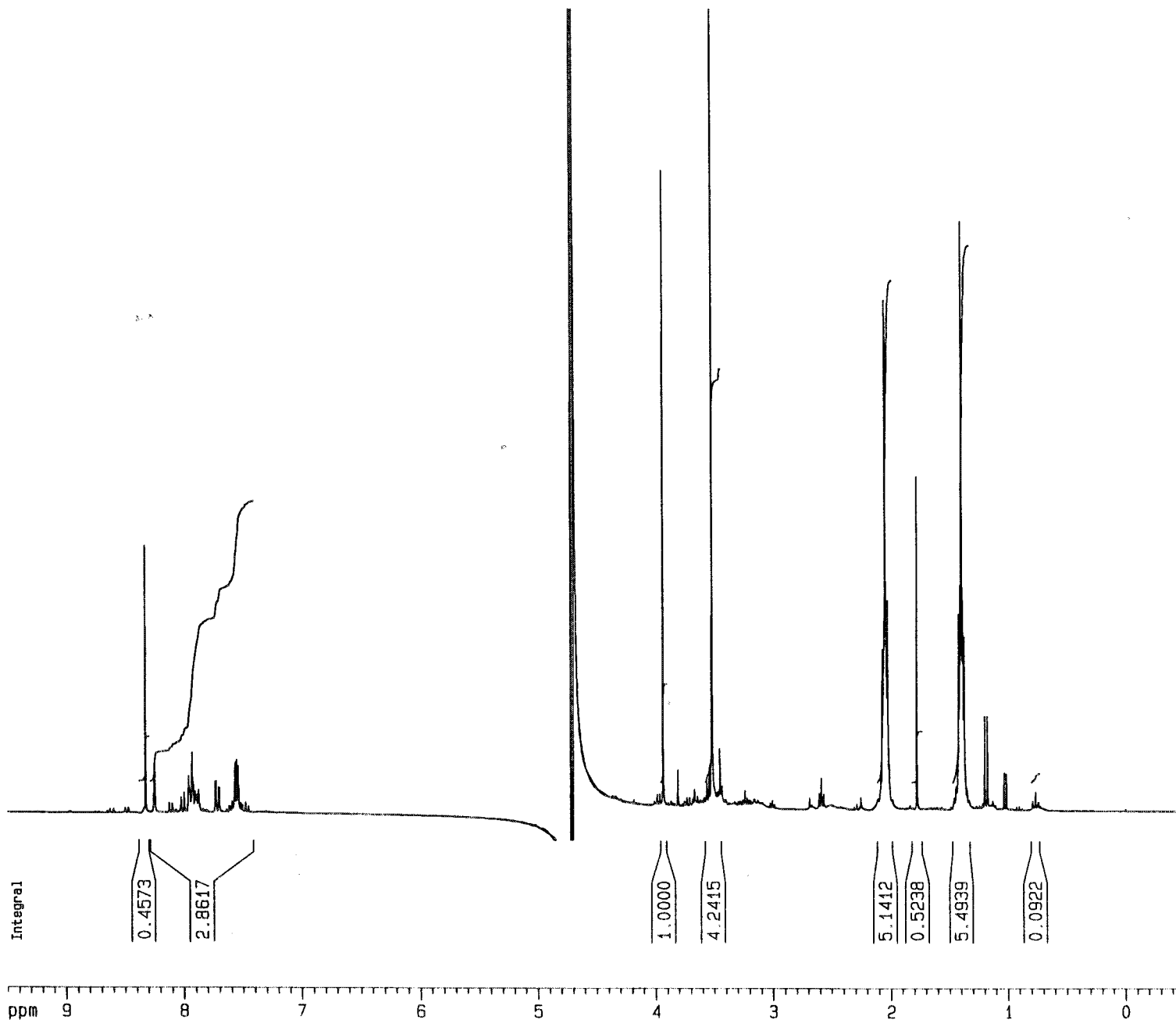
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 16.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM C 0,5%,
H2O Extrakt, E 80 g, R 598,1 mg, 2 ml D2O // 1,9 ml + 95 ul St.,
watersup.



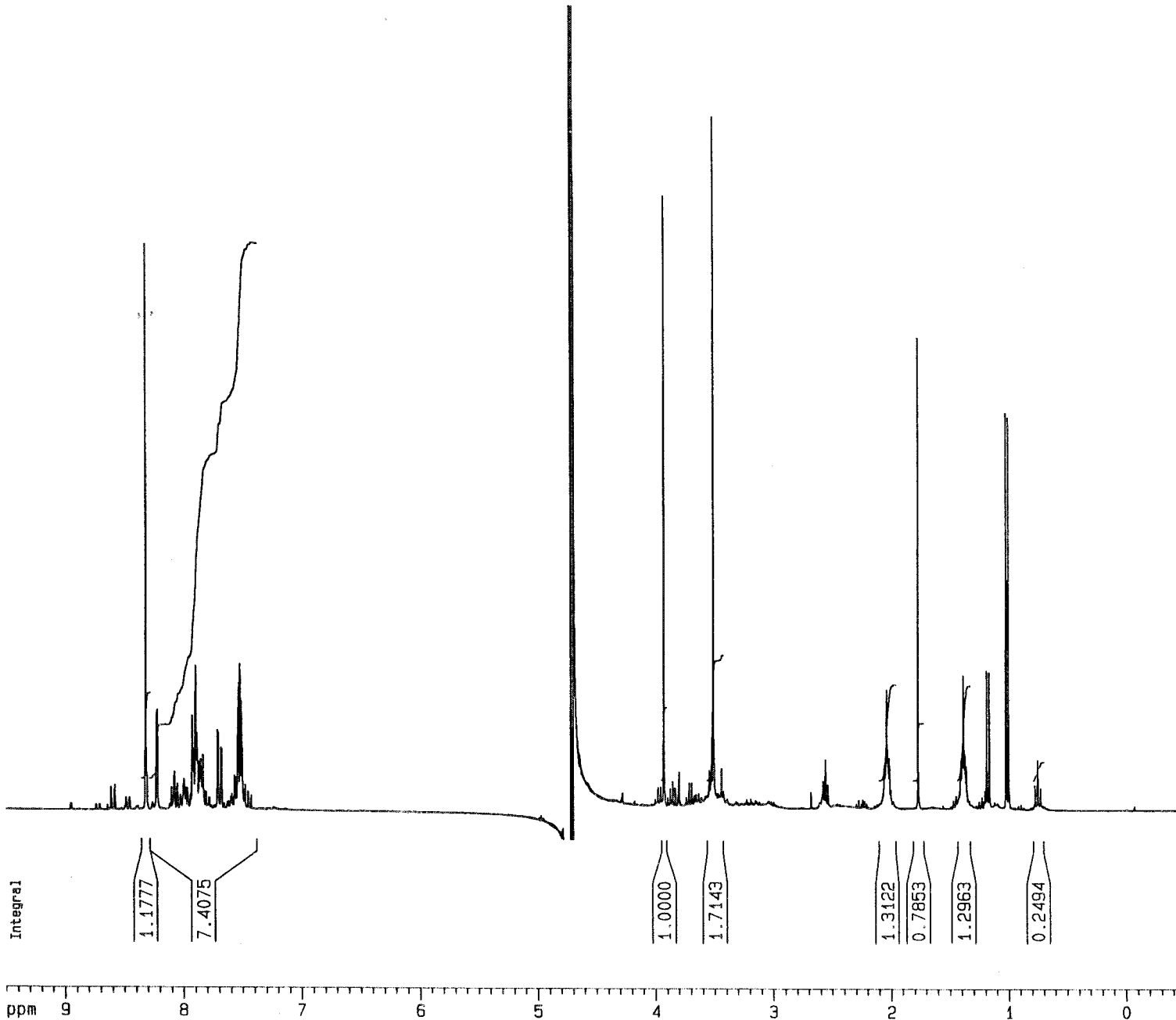
Current Data Parameters
NAME P21088
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 16.43
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 1024
TD 16384
NS 512
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1299996 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 200.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe mit C 2%,
H2O Extrakt, E 80 g, R 653,6 mg, 2 ml D2O // 1,8 ml + 90 ul St.,
watersup.



Current Data Parameters

NAME P21089
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 12.12
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 2048
TD 16384
NS 1024
DS 4
D1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

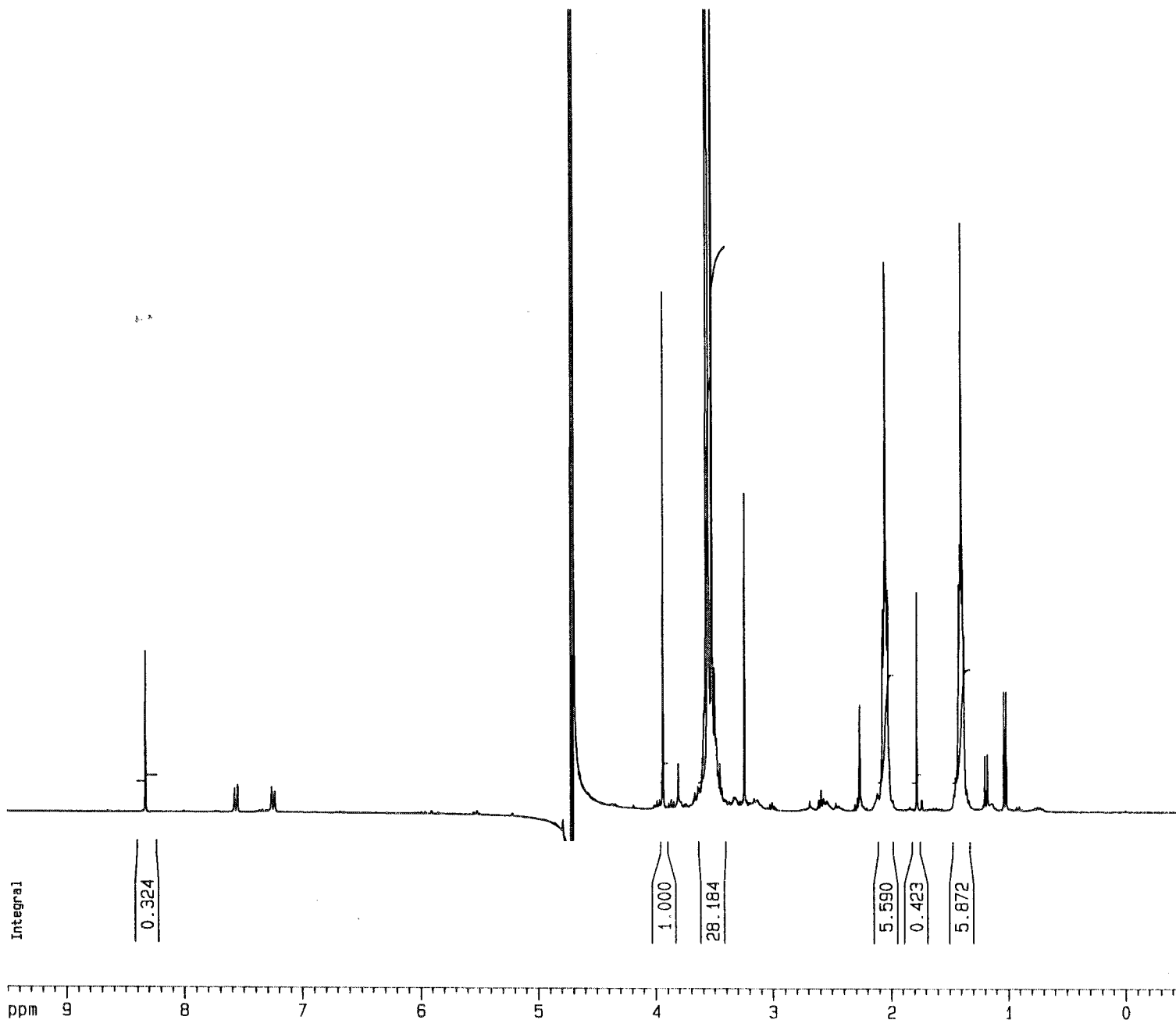
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1299996 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 150.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM D 0,5%,
H2O Extrakt, E 70 g, R 624,0 mg, 2 ml D2O // 1,8 ml + 90 ul St.,
watersup.



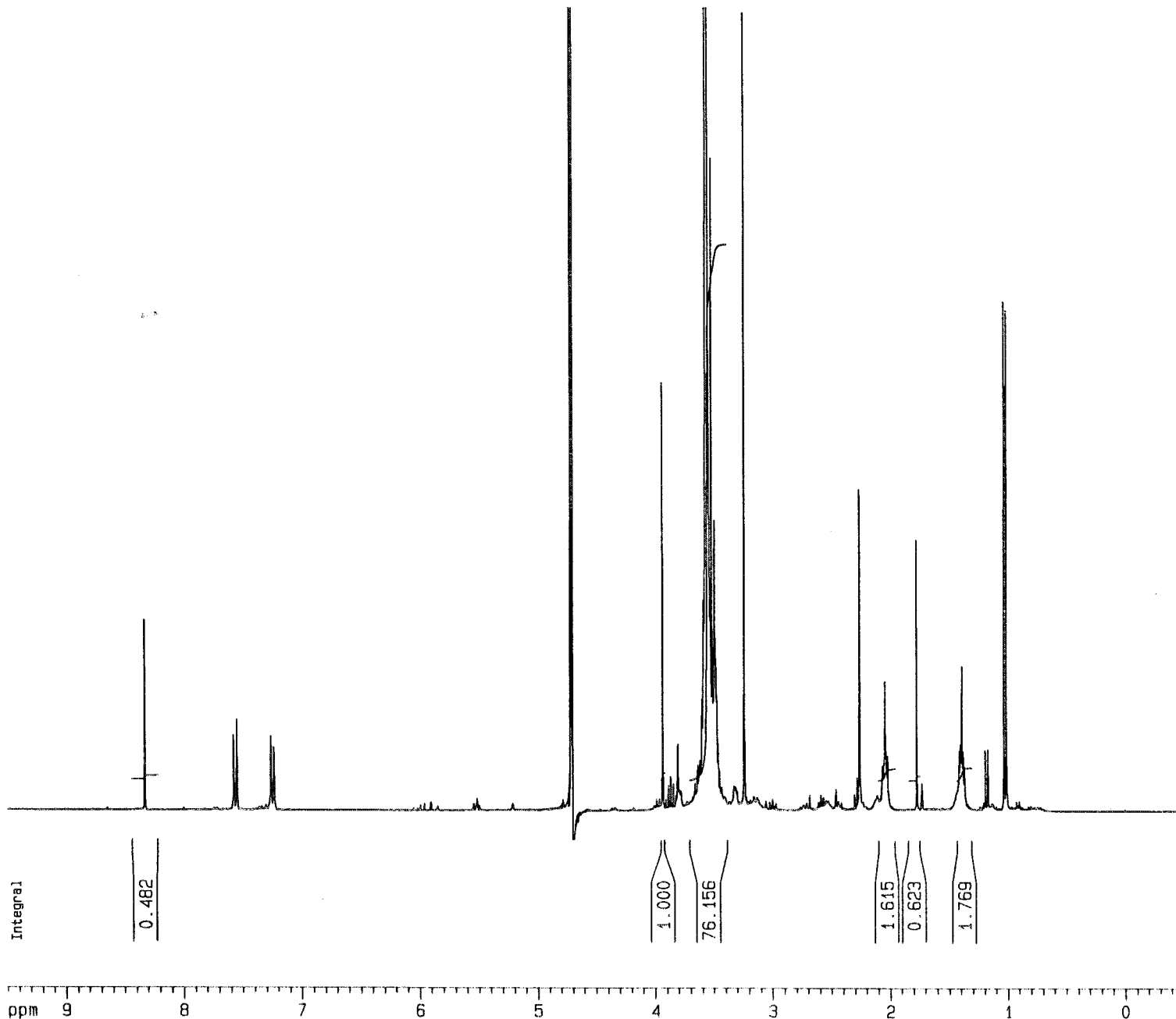
Current Data Parameters
NAME P21090
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 13.06
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 1024
TD 16384
NS 512
DS 4
D1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1299996 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 100.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM D 2%,
H2O Extrakt, E 70 g, R 664, 4 mg, 2 ml D2O // 1.7 ml + 85 ul St.,
watersup.



Current Data Parameters

NAME P21091
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 13.48
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 512
TD 16384
NS 256
DS 4
O1P 4.698 ppm
SN 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

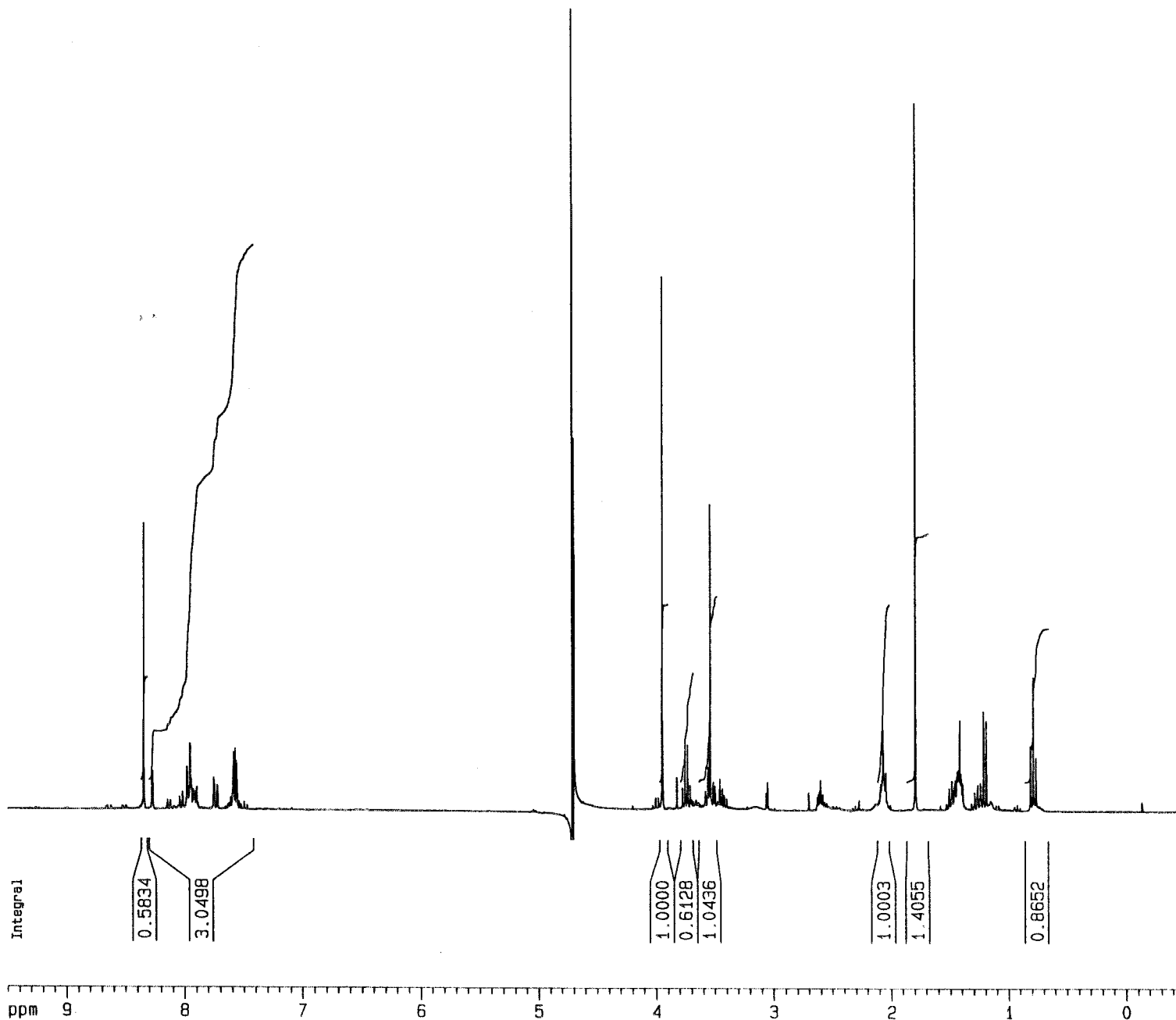
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1299996 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 200.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM E 0,5%,
H2O Extrakt, E 50 g, R 429,0 mg, 2 ml D2O //
1,7 ml + 85 ul St., watersup.



Current Data Parameters

NAME P21068
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 11.45
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 2048
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

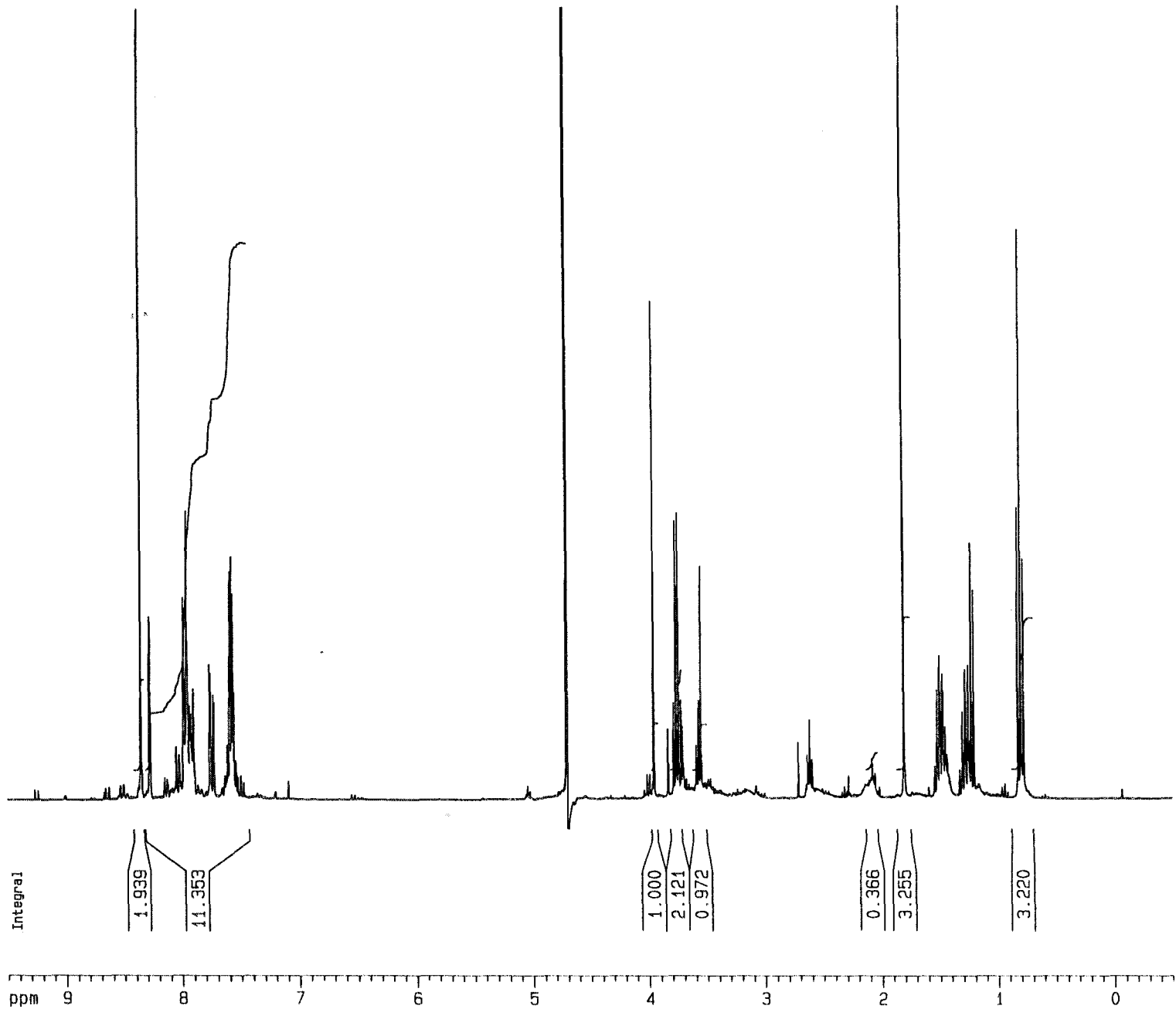
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 16.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM E 2%,
H2O Extrakt, E 40 g, R 352,0 mg, 2 ml D2O //
1,8 ml + 36 ul St., watersup.



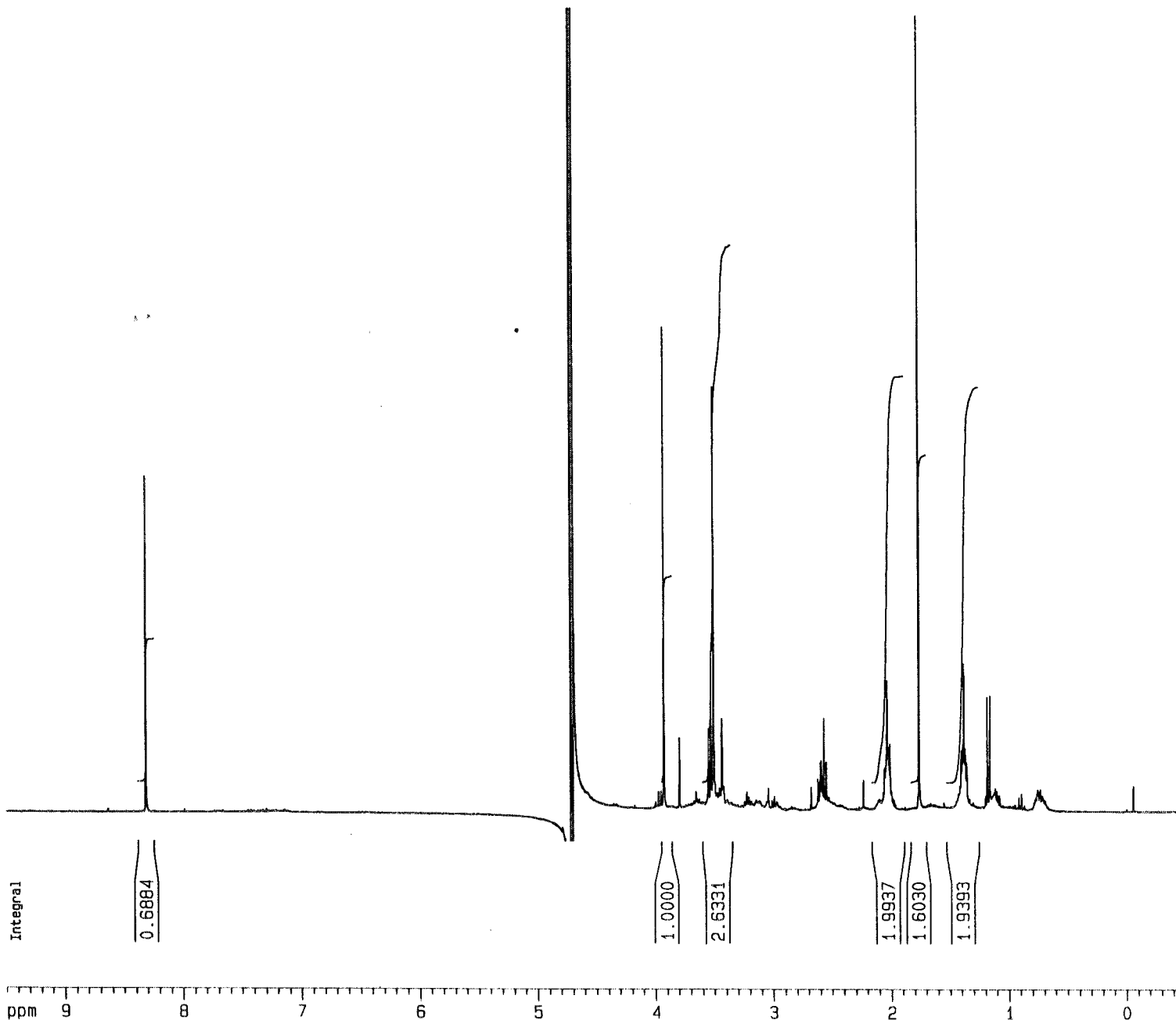
Current Data Parameters
NAME P21240
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 13.09
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 2048
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 50.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe ohne Betonzusatzmittel (Referenz),
H2O Extrakt, E 80 g, R 604,7 mg, 2 ml D2O //
1,6 ml + 32 ul St., watersup.



Current Data Parameters
NAME P21241
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 14.52
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 4096
TD 16384
NS 1024
DS 4
D1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SFO1 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 100.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM A 0,5%,
DCM Extrakt, E 80 g, R 1,1 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21069
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

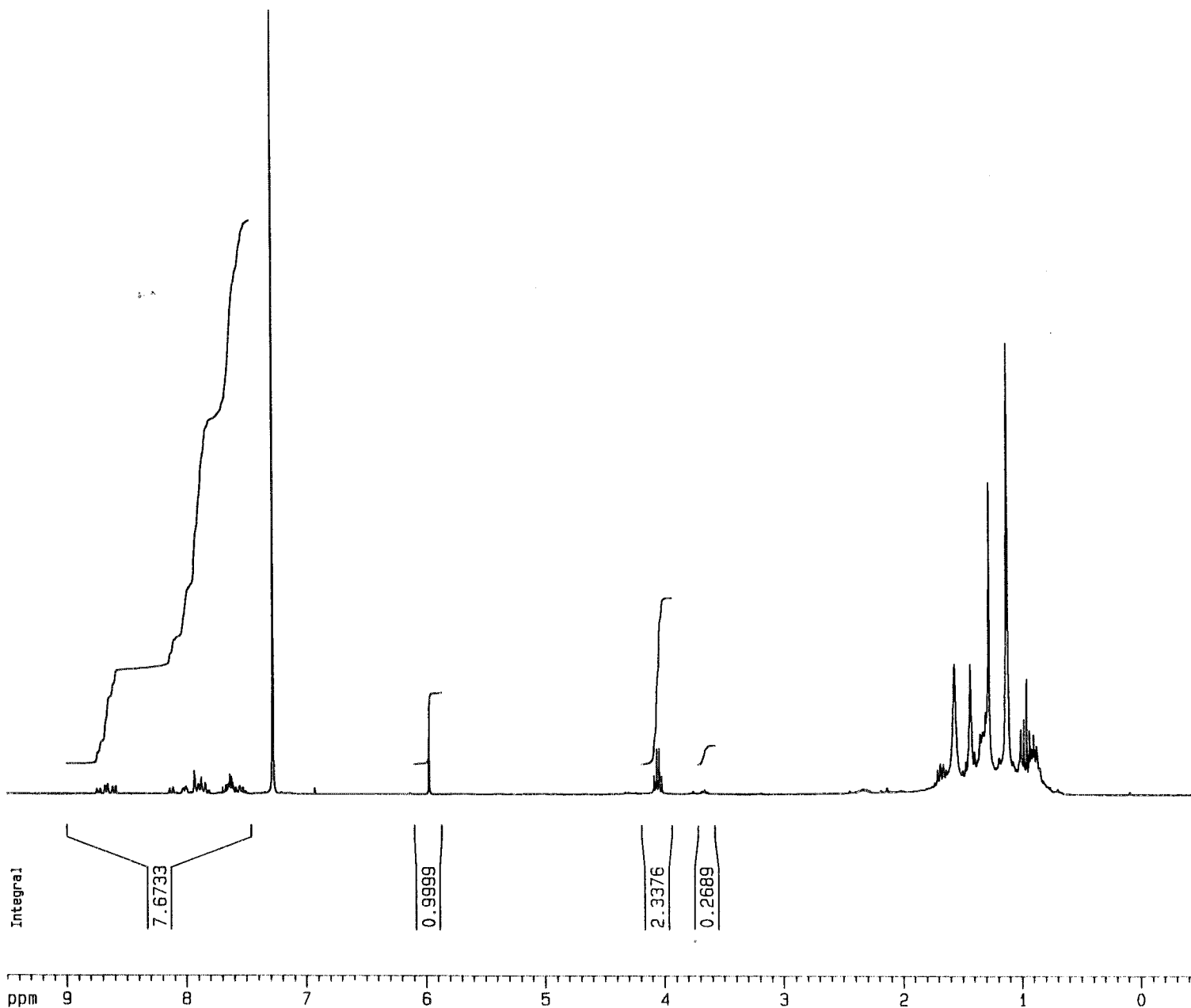
Date_ 500000
Time 14.51
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.00000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 16.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM A 2%,
DCM Extrakt, E 80 g, R 2,9 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21070
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

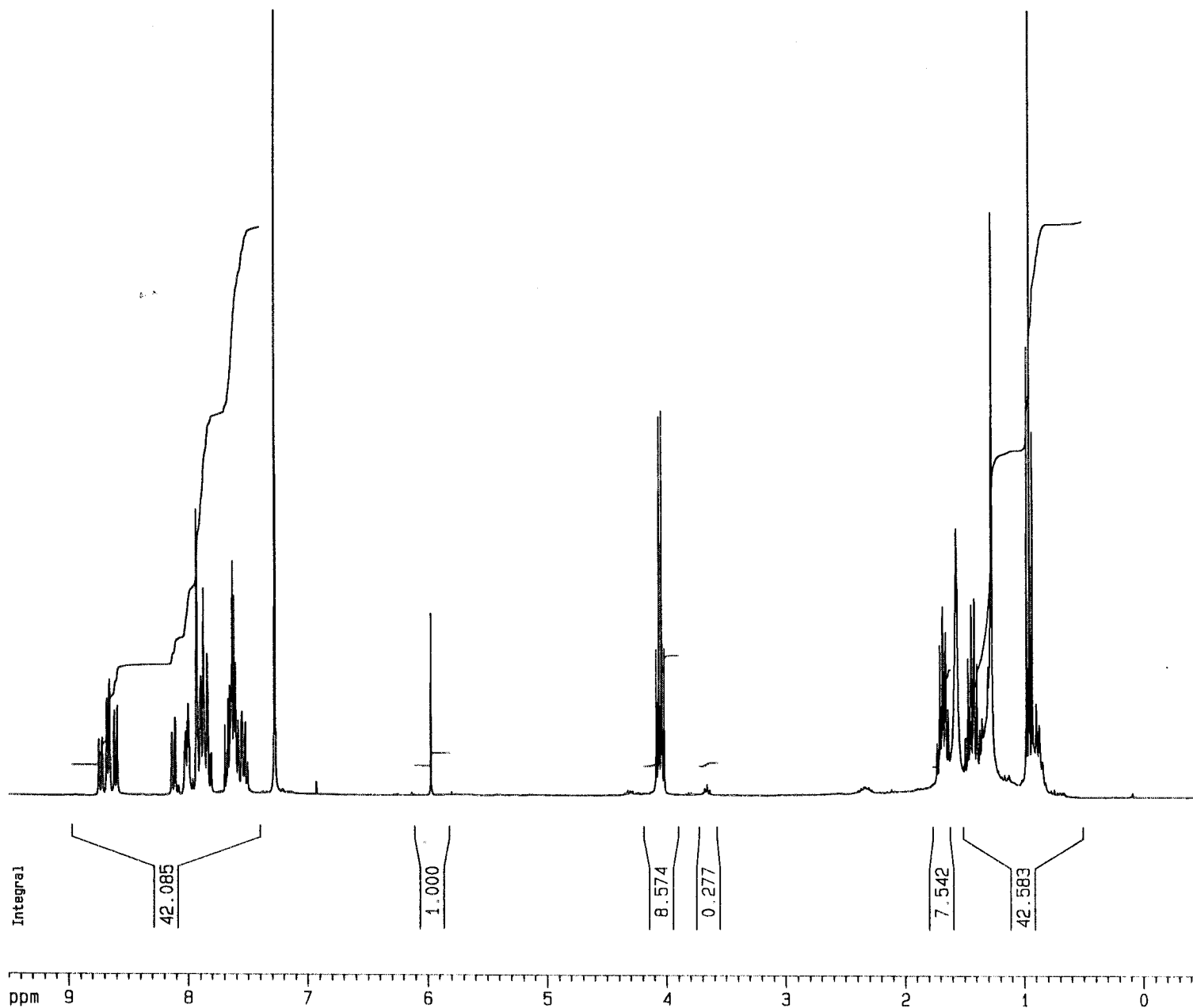
Date_ 500000
Time 16.53
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.0000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 -- Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 36.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



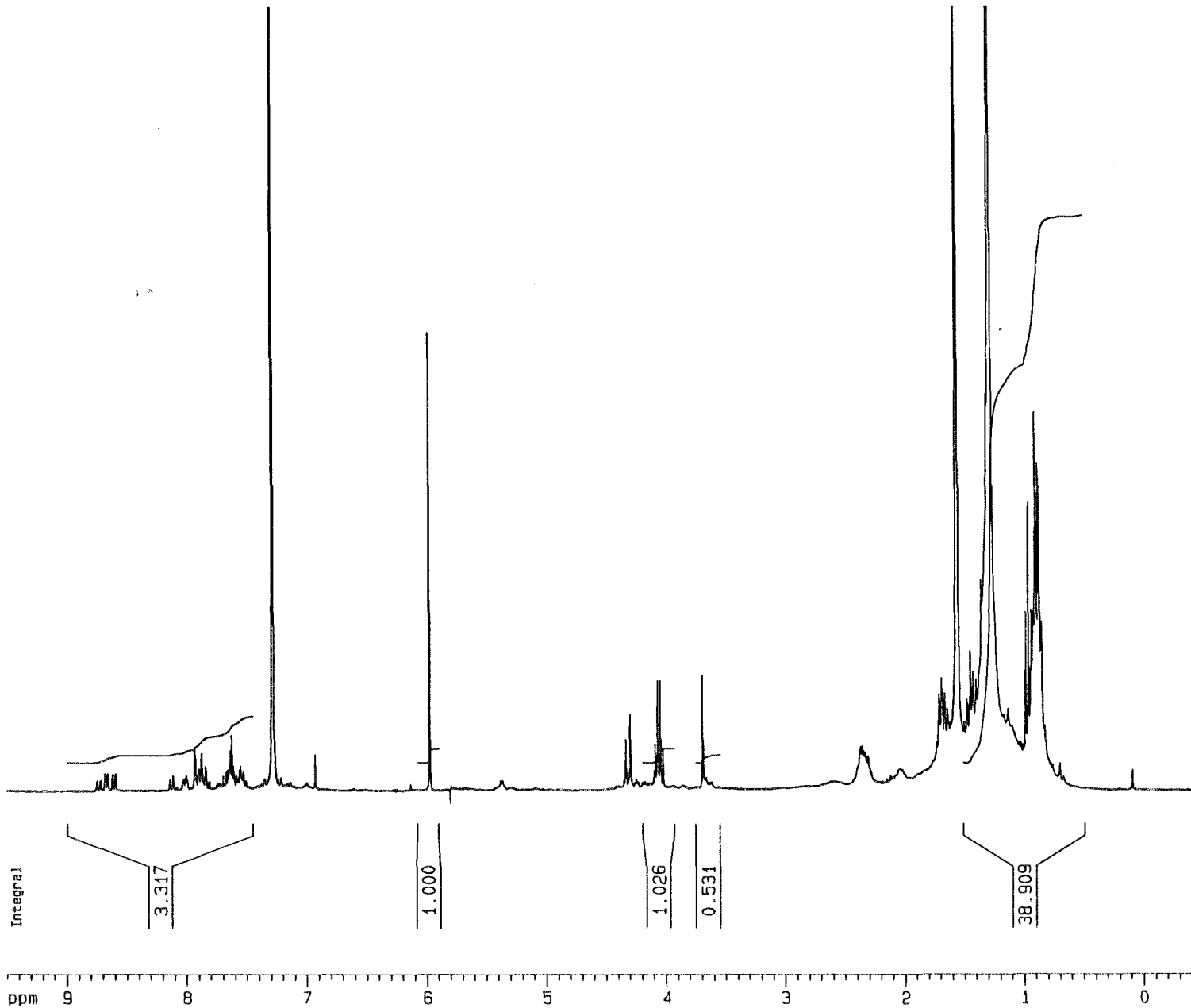
Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM B 0,5%,
DCM Extrakt, E 80 g, R 1,3 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21072
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 17.54
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.0000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 100.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



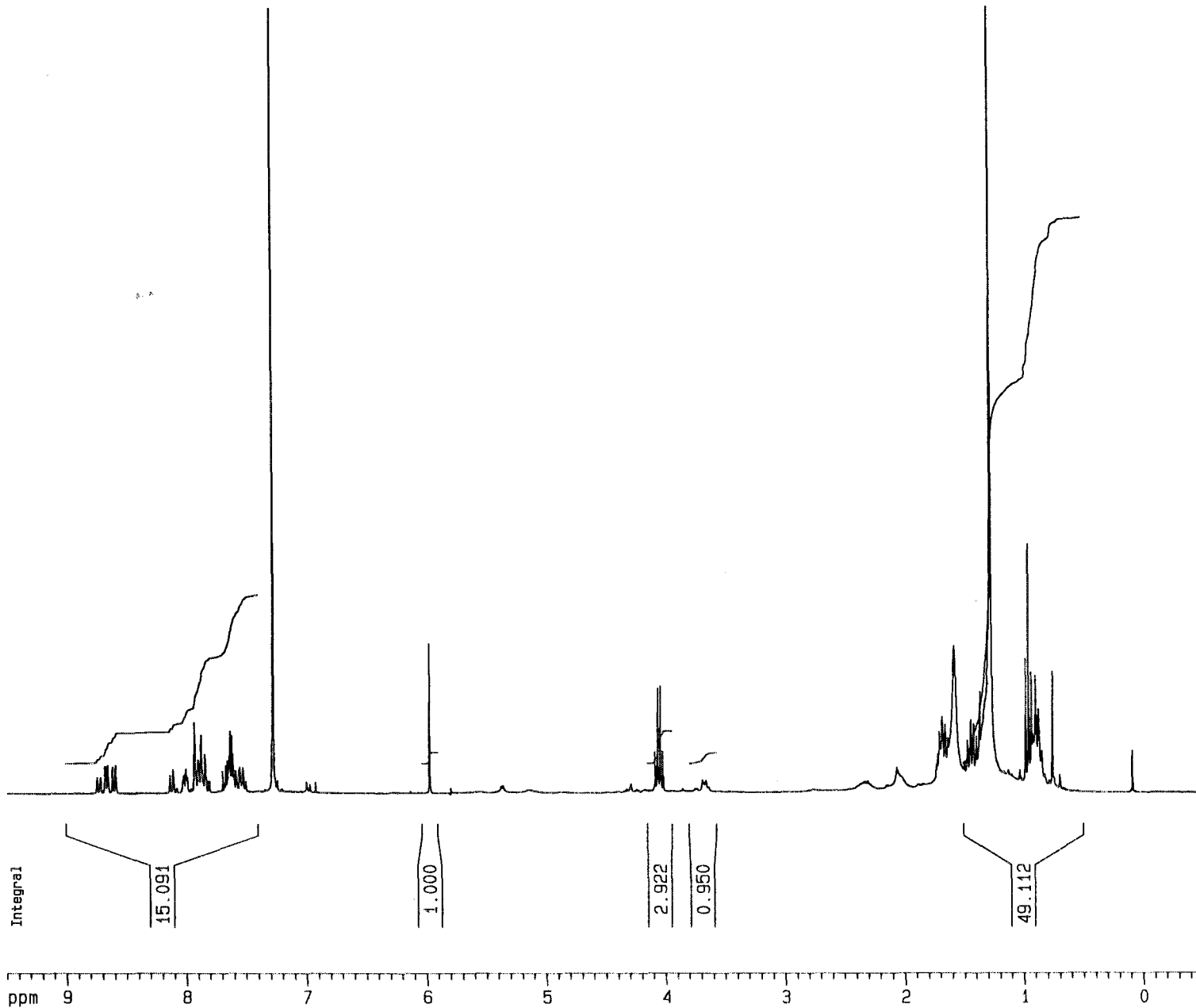
Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM B 2%,
DCM Extrakt, E 80 g, R 1,5 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21071
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 15.53
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.0000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 30.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



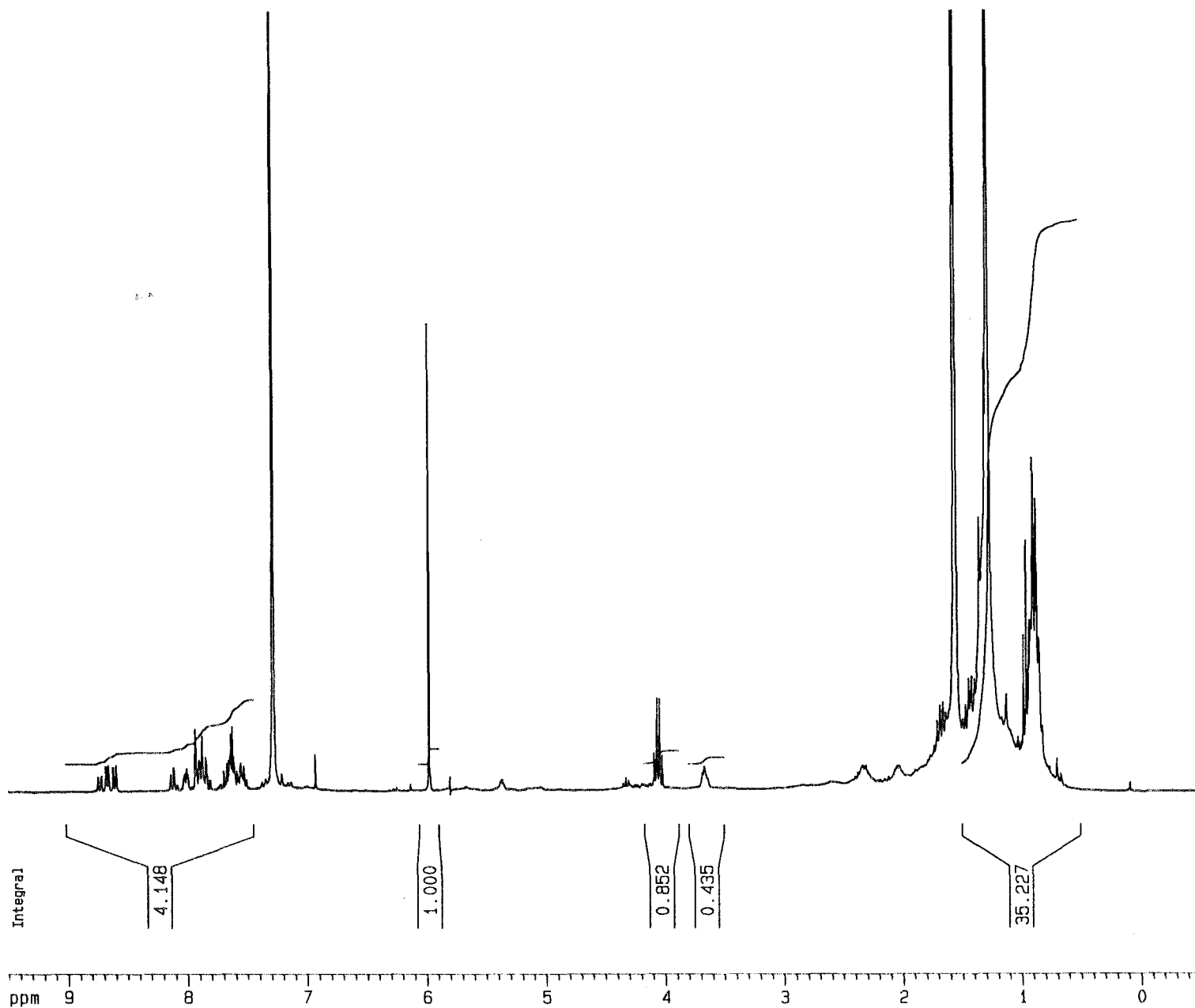
Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM C 0,5%,
DCM Extrakt, E 80 g, R 1,4 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21088
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 11.09
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.0000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 100.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM C 2%,
DCM Extrakt, E 80 g, R 1,8 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21089
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

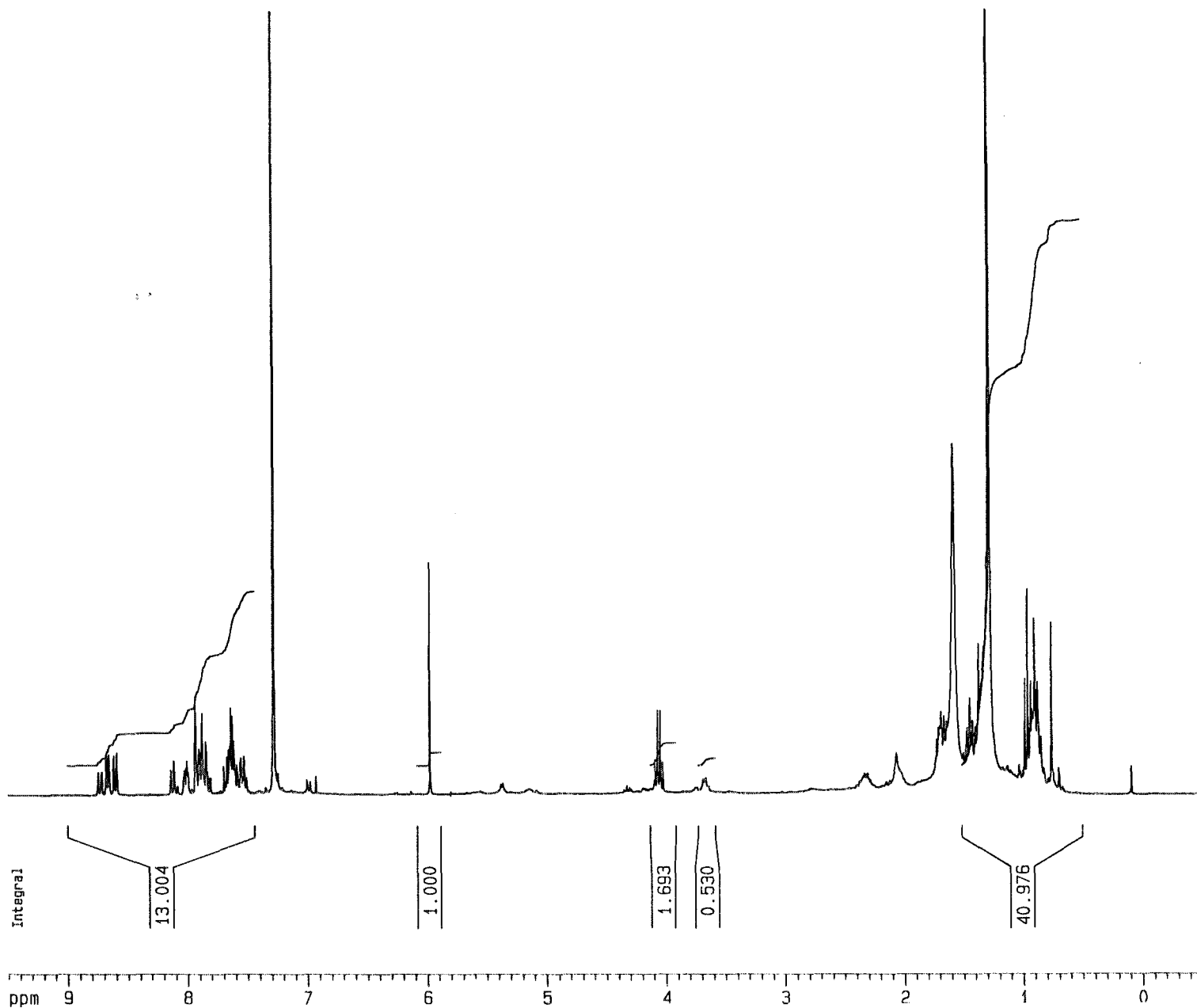
Date_ 500000
Time 12.06
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.0000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 50.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



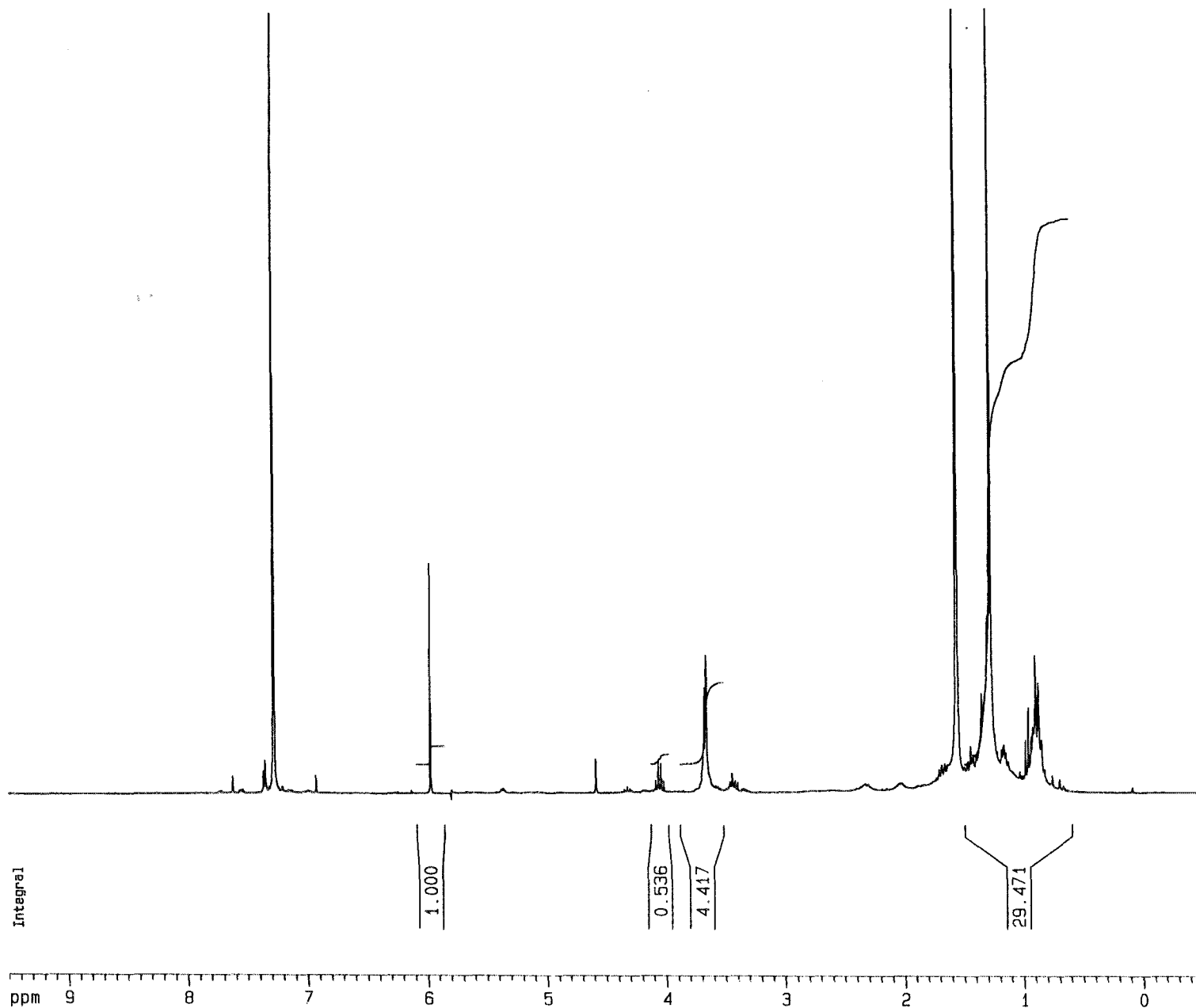
Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM D 0,5%,
DCM Extrakt, E 70 g, R 1,1 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21090
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 13.04
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.0000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 50.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM D 2%,
DCM Extrakt, E 70 g, A 2,1 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21091
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

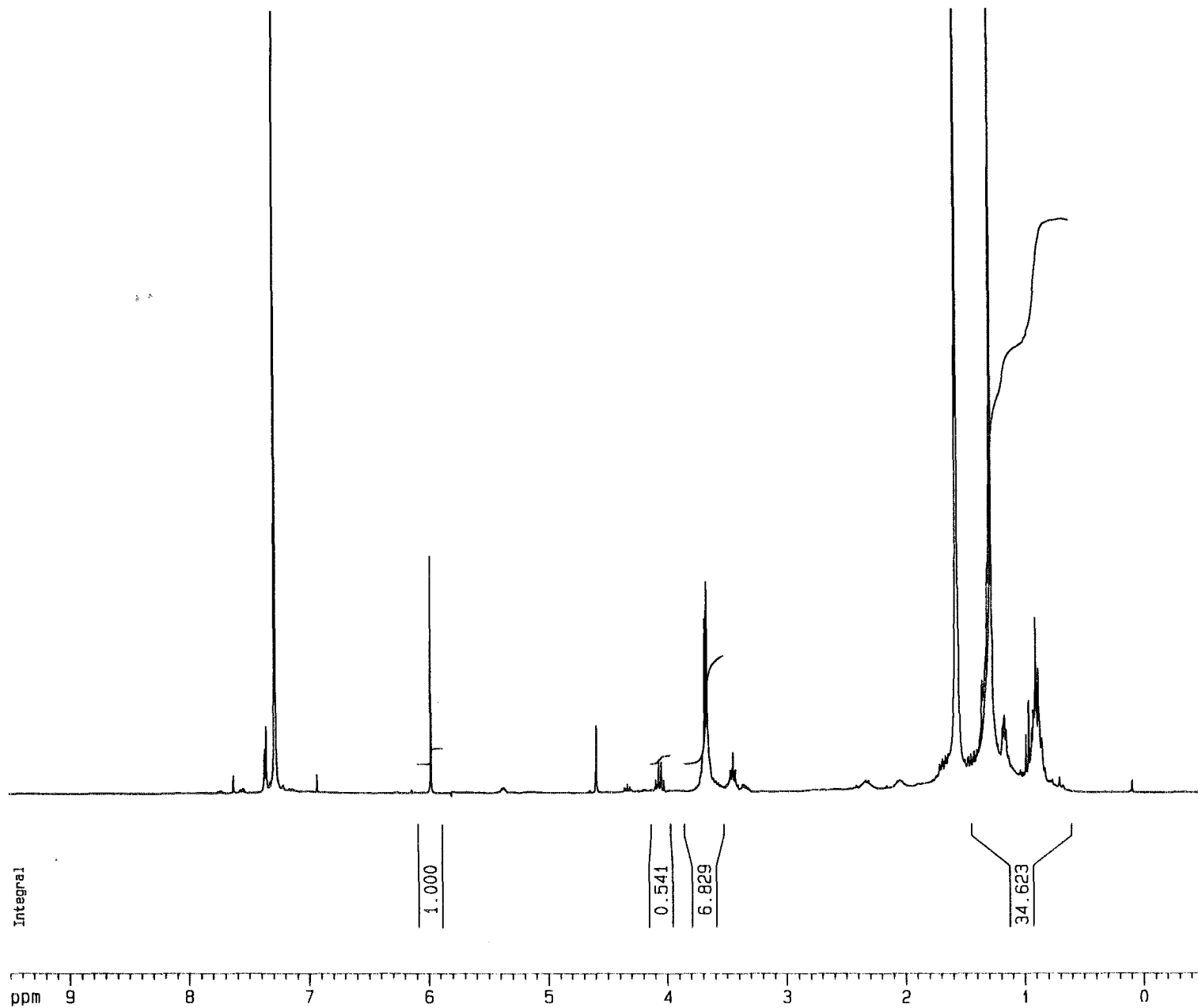
Date_ 500000
Time 14.07
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.00000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 50.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



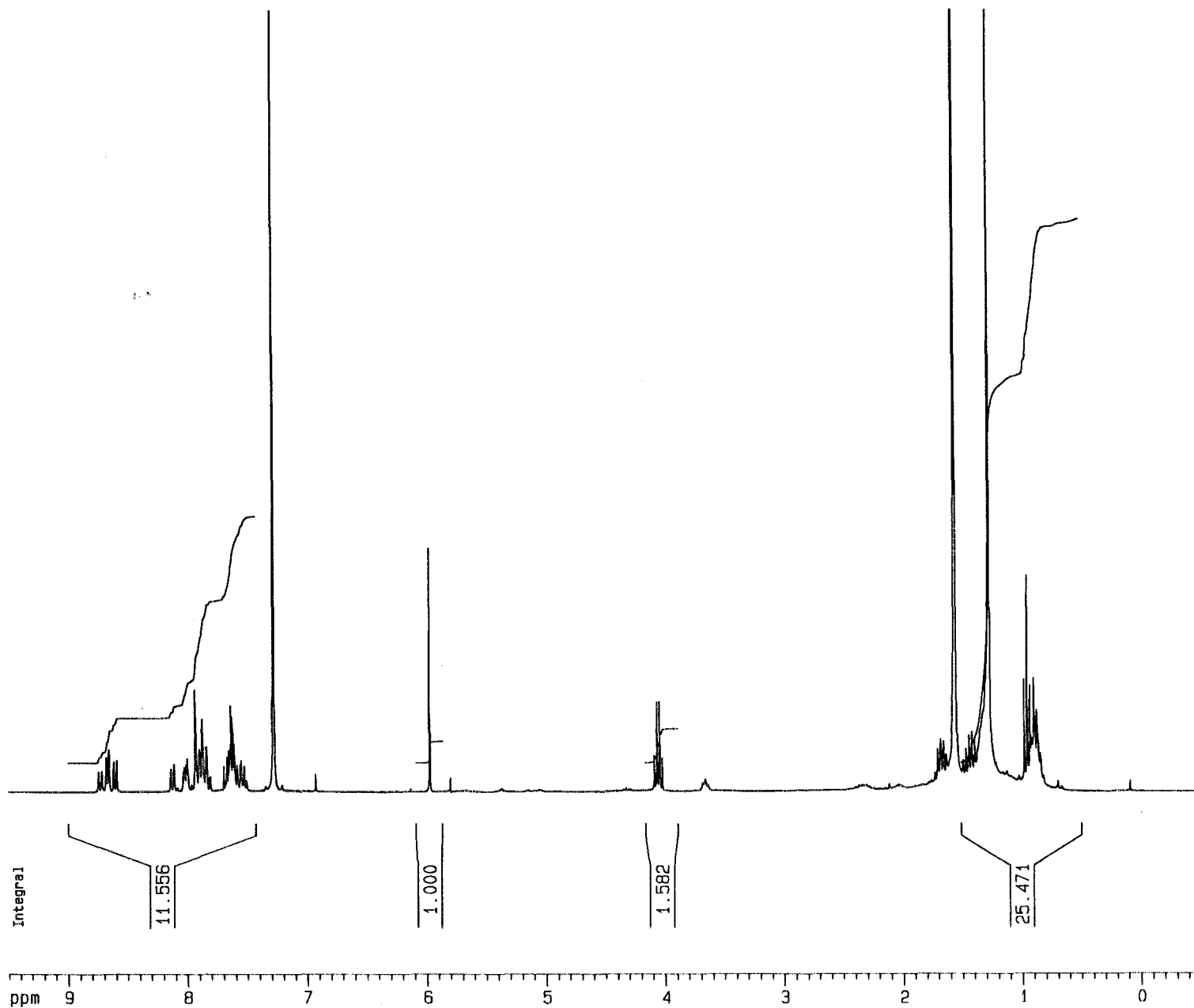
Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM E 0,5%,
DCM Extrakt, E 50 g, R 1,7 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21068
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 11.13
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.0000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 50.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



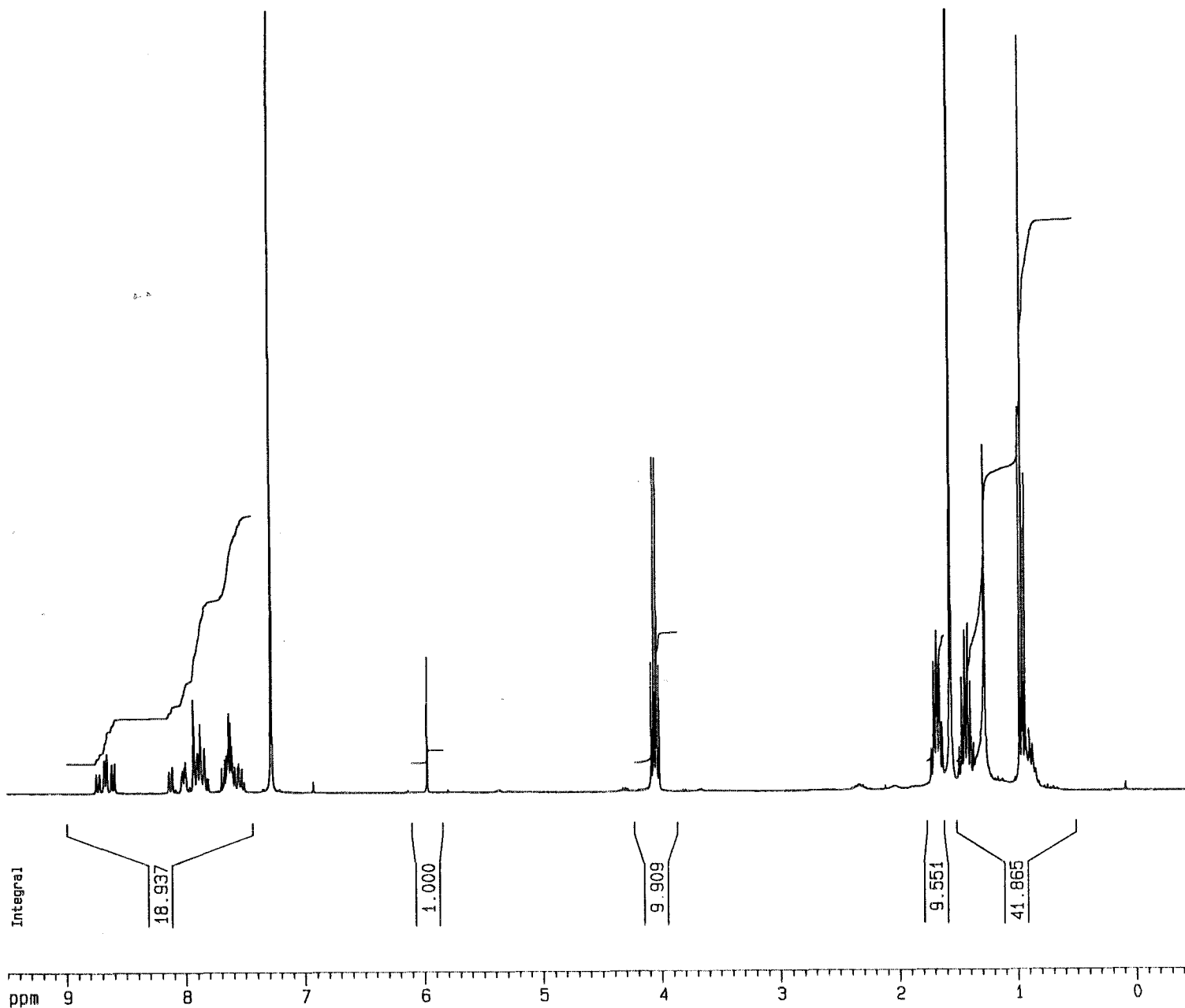
Pulverisierte Zementsteinprobe mit BZM E 2%,
DCM Extrakt, E 40 g, R 2,3 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21240
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 12.17
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.00000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 30.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



Pulverisierte Zementsteinprobe ohne Betonzusatzmittel (Referenz),
DCM Extrakt, E 80 g, R 1,0 mg + 0,7 ml CDC13 (S5)

Current Data Parameters
NAME P21241
EXPNO 5
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

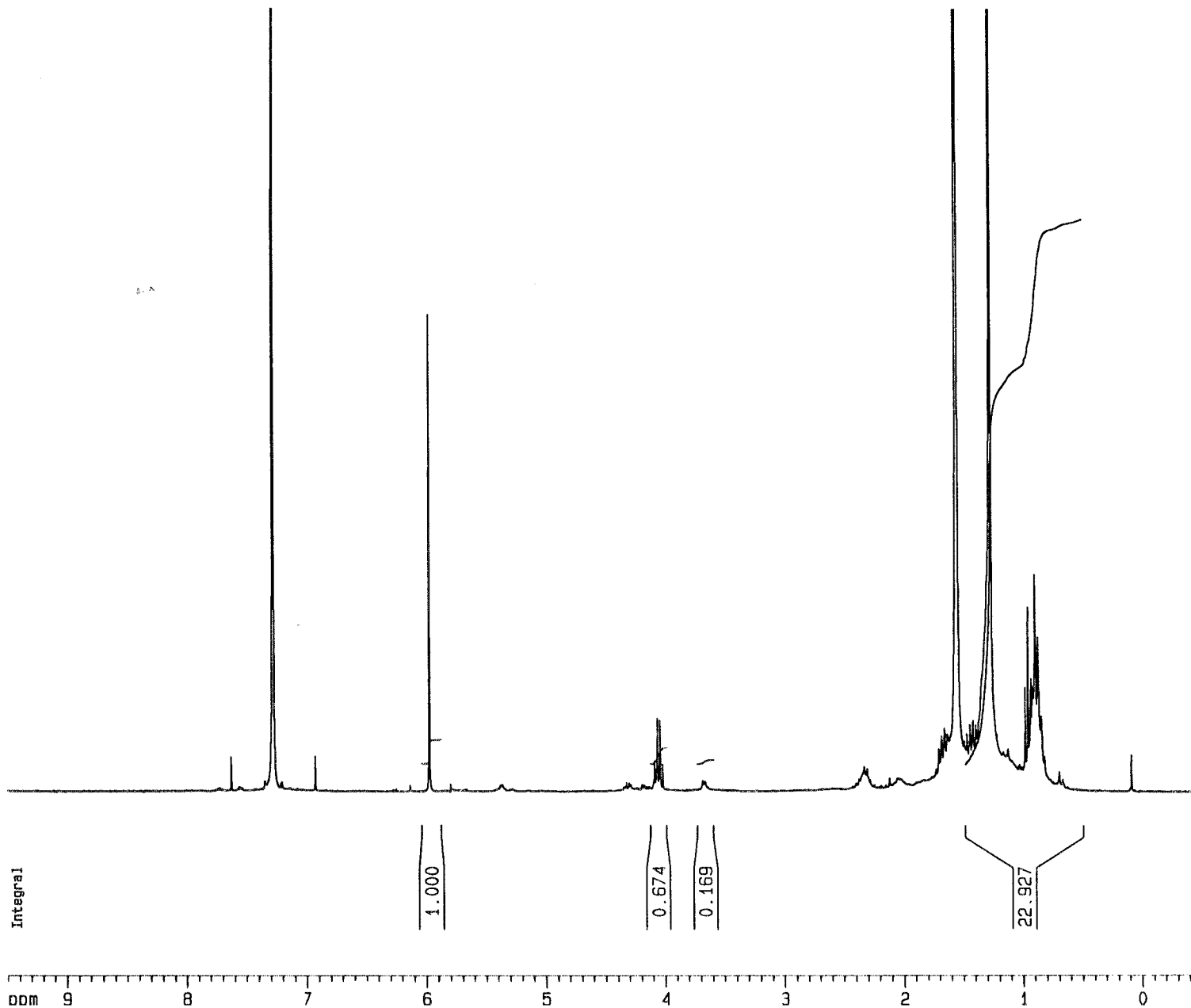
Date_ 500000
Time 13.54
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT CDC13
PULPROG zg30
RG 1024
TD 16384
NS 1024
DS 4
O1P 5.800 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D1 1.0000000 sec
P1 11.50 usec
SF01 300.1317408 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB

F2 - Processing parameters

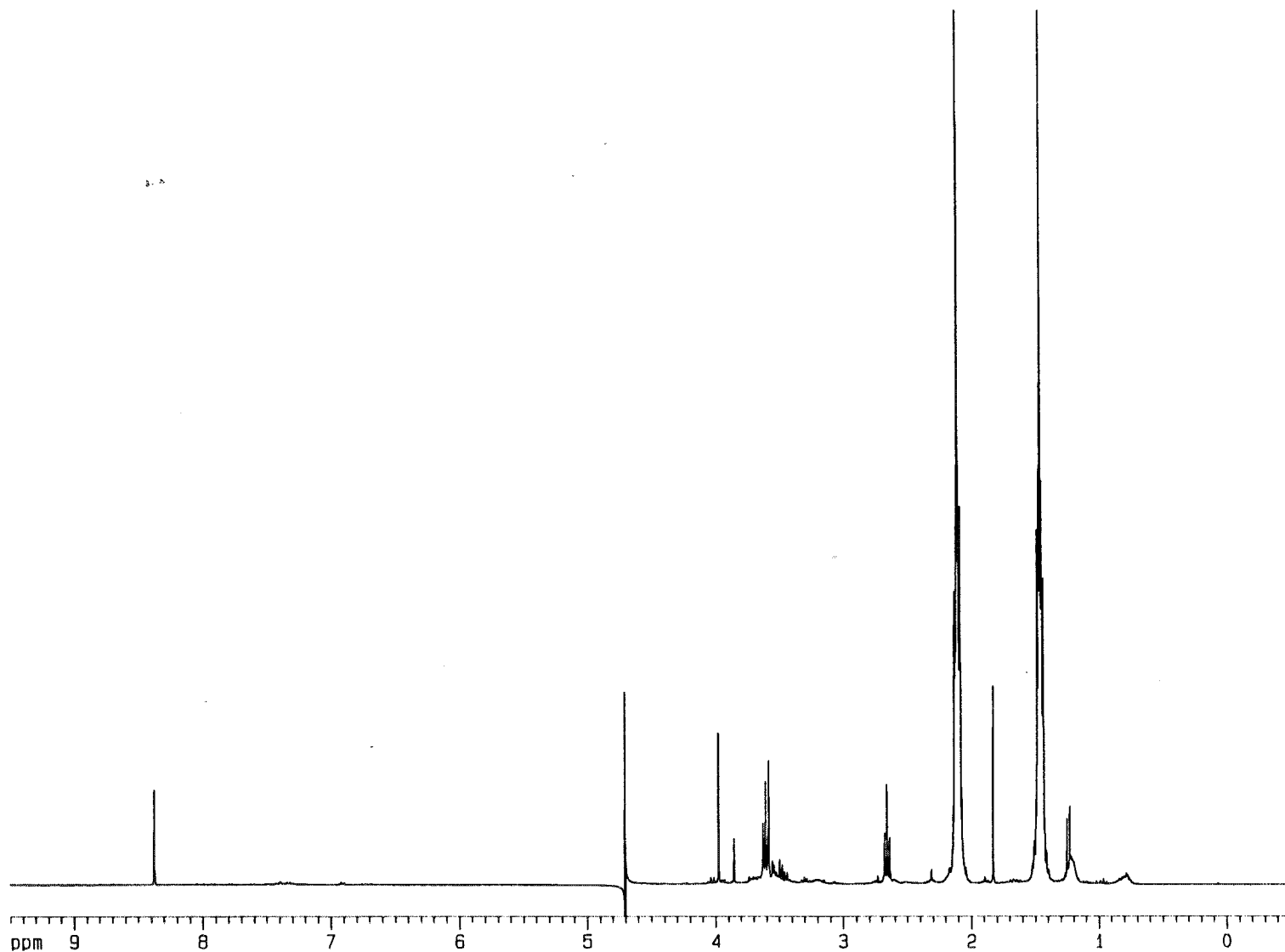
SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.50 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 100.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm



Pulverisierter Betonwuerfel B1 ohne BZM,
H2O Extrakt, E 60 g, R 322,1 mg, 2 ml D2O // 1,6 ml + 32 ul St.,
watersup.



Current Data Parameters

NAME P21373
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 12.58
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 1024
TD 16384
NS 512
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

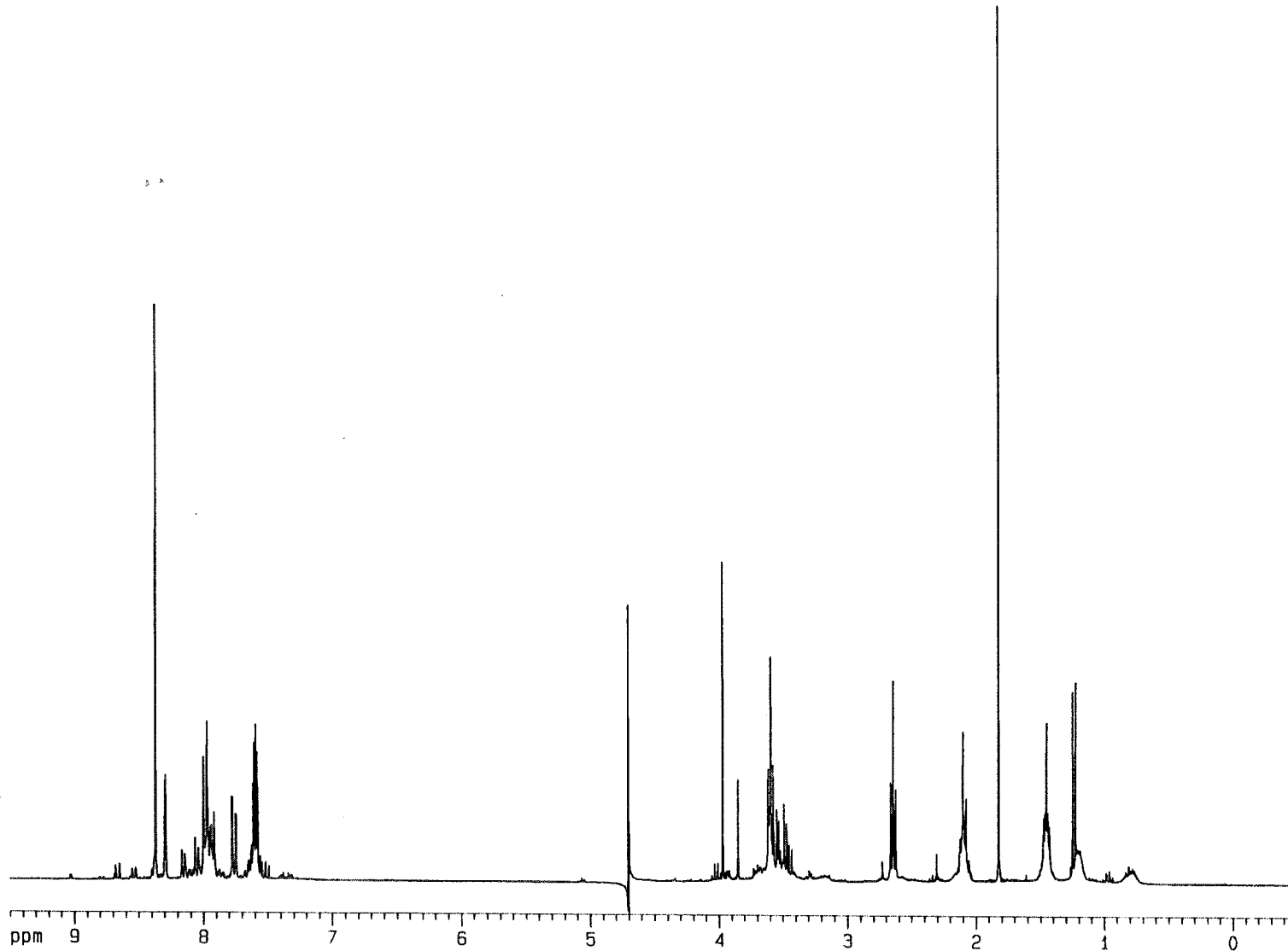
F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 16.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

Pulverisierter Betonwuerfel B2 mit BZM Naphthalinsulfonat 2,3%,
H2O Extrakt, E 60 g, A 339,3 mg, 2 ml D2O //1,7 ml + 34 ul St.,
watersup.



Current Data Parameters

NAME P21374
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 500000
Time 14.38
PROBHD 5 mm Multinu
SOLVENT D2O
PULPROG zgpr.edb
RG 1024
TD 16384
NS 512
DS 4
O1P 4.698 ppm
SW 13.522 ppm
FIDRES 0.248 Hz
AQ 2.019 sec
TE 300.0 K
DW 123.200 usec
D12 0.00020000 sec
PL9 55.00 dB
P18 1800000.00 usec
SF01 300.1314100 MHz
NUC1 1H
PL1 8.00 dB
D13 0.00000300 sec
P1 11.00 usec

F2 - Processing parameters

SI 16384
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
LB 0.25 Hz

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
CY 16.00 cm
F1P 9.500 ppm
F2P -0.500 ppm

- Einfluss des Nutzerverhaltens auf den Energieverbrauch in Niedrigenergie- und Passivhäusern**
W. Richter, T. Ender, T. Hartmann, A. Kremonke, u.a.
Hrsg.: TU Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Institut für Thermodynamik und Technische Gebäudeausrüstung, Bereich TGA
Band 63: 2003, 127 S., zahlr. Abb., Tab., Lit., ISBN 3-8167-6345-6
€ 35,- [sFr 58,-]
- Baukostensenkung durch Anwendung innovativer Wettbewerbsmodelle**
Udo Blecken, Lothar Boenert
Hrsg.: Universität Dortmund, Lehrstuhl Baubetrieb, Fakultät Bauwesen
Band 62: 2003, 350 S., zahlr. Abb., Tab., Lit., ISBN 3-8167-6338-3
€ 50,- [sFr 82,-]
- Flachdachsanieerung über durchfeuchteter Dämmschicht**
Ralf Spilker
Aachener Institut für Bauschadensforschung und angewandte Bauphysik gGmbH AIBau
Band 61: 2003, 260 S., zahlr. farbige Abb., ISBN 3-8167-6183-6
€ 45,- [sFr 74,-]
- Bauqualität – Verfahrensqualität und Produktqualität bei Projekten des Wohnungsbaus**
Hannes Weeber, Simone Bosch
Band 60: 2003, 170 S., Abb., Tab., ISBN 3-8167-4259-9
€ 45,- [sFr 74,-]
- Brandschutzkosten im Wohnungsbau**
Karl Deters
Band 59: 2001, 245 S., Abb., Tab., ISBN 3-8167-4258-0
€ 50,- [sFr 82,-]
- Gemeinschaftliches Wohnen im Alter**
R. Weeber, G. Wölflle, V. Rösner
Band 58: 2001, 175 S., Abb., Tab., ISBN 3-8167-4257-2
€ 46,- [sFr 76,-]
- Entwicklung eines Bewertungssystems für ökonomisches und ökologisches Bauen und gesundes Wohnen**
C.J. Diederichs, P. Getto, S. Streck
Band 57: 2002, 230 S., mit CD-ROM, Abb., Tab., ISBN 3-8167-4256-4
€ 50,- [sFr 82,-]
- Vergabeverfahren und Baukosten**
Hannes Weeber, Simone Bosch
Band 56: 2001, 192 S., Abb., Tab., ISBN 3-8167-4255-6
€ 50,- [sFr 82,-]
- Konzepte für die praxisorientierte Instandhaltungsplanung im Wohnungsbau**
Ralf Spilker, Rainer Oswald
Band 55: 2000, 71 S., 5 Abb., zahlr. Tab., ISBN 3-8167-4254-8
€ 22,- [sFr 37,-]
- Bewährung innen wärmegeämmteter Fachwerkbauten**
Reinhard Lamers, Daniel Rosenzweig, Ruth Abel
Band 54: 2000, 173 S., 123 Abb., ISBN 3-8167-4253-X
€ 25,- [sFr 41,60]
- Überprüfbarkeit und Nachbesserbarkeit von Bauteilen – untersucht am Beispiel der genutzten Flachdächer**
Rainer Oswald, Ralf Spilker, Klaus Wilmes
Band 53: 1999, 133 S., 49 Abb., 4 Tab., ISBN 3-8167-4252-1
€ 37,- [sFr 61,-]
- Bauschadensfibel für den privaten Bauherrn und Hauskäufer**
Rainer Oswald, Ruth Abel, Volker Schnapauff
Band 52: 1999, 140 S., 19 Abb., 3 Tab., fester Einband, ISBN 3-8167-4251-3
€ 25,- [sFr 41,60]
- Balkone – kostengünstig und funktionsgerecht**
Hannes Weeber, Margit Lindner
Band 51: 1999, 146 S., 102 Abb., 26 Tab., ISBN 3-8167-4250-5
€ 38,- [sFr 62,50]
- Kostenfaktor Erschließungsanlagen**
Hannes Weeber, Michael Rees
Band 50: 1999, 226 S., 107 Abb., 15 Tab., ISBN 3-8167-4249-1
€ 50,- [sFr 82,-]
- Eigenleistung beim Bauen**
R. Weeber, H. Weeber, S. Kleebaur, u.a.
Band 49: 1999, 154 S., 25 Abb., 12 Tab., ISBN 3-8167-4248-3
€ 22,- [sFr 37,-]
- Kosteneinsparung durch Bauzeitverkürzung**
Barbara Bredenbals, Heinz Hullmann
Band 48: 1999, 174 S., 38 Abb., 36 Tab., ISBN 3-8167-4247-5
€ 37,- [sFr 61,-]
- Das wärme- und feuchteschutztechnische Verhalten von stählernen Fassadendurchdringungen**
Lutz Franke, Gernod Deckelmann
Band 47: 1998, 74 S., 38 Abb., 13 Tab., ISBN 3-8167-4246-7
€ 15,- [sFr 25,80]
- Kostengünstige bauliche Maßnahmen zur Reduzierung des Energieverbrauchs im Wohnungsbestand**
R. Oswald, R. Lamers, V. Schnapauff, u.a.
Band 46: 1998, 100 S., 57 Abb., ISBN 3-8167-4245-9
€ 17,- [sFr 28,80]
- Sicherung des baulichen Holzschutzes**
Horst Schulze
Band 45: 1998, 168 S., 136 Abb., 10 Tab., ISBN 3-8167-4244-0
€ 22,- [sFr 37,-]
- Luftdichtigkeit von industriell errichteten Wohngebäuden in den neuen Bundesländern**
Wolfgang Richter, Dirk Reichel
Band 44: 1998, 88 S., 34 Abb., 15 Tab., ISBN 3-8167-4243-2
€ 15,- [sFr 25,80]
- Leitfaden Kostendämpfung im Geschoßwohnungsbau**
Karl Deters, Joachim Arlt
Band 43: 1998, 162 S., 135 Abb., 34 Tab., ISBN 3-8167-4242-4
€ 22,- [sFr 37,-]
- Langzeitbewährung und Entwicklungstendenzen von Kunststoff-Bauprodukten im Wohnungsbau**
Dieter Arlt, Rainer Weltring
Band 42: 1998, 137 S., 90 Abb., 7 Graph., ISBN 3-8167-4241-6
€ 20,- [sFr 33,40]
- Gebrauchsanweisung für Häuser**
Volker Schnapauff, Silke Richter-Engel
Band 40: 1997, 116 S., 4 Abb., 7 Tab., ISBN 3-8167-4239-4
€ 19,- [sFr 31,90]
- Ergänzender Neubau in bestehenden Wohnsiedlungen**
H. Weeber, R. Weeber, M. Lindner, u. a.
Band 39: 1997, 194 S., 230 Abb., ISBN 3-8167-4238-6
€ 25,- [sFr 41,60]
- Lüftung in industriell errichteten Wohnhäusern**
Wilfried Jank
Band 37: 1997, 66 S., 17 Abb., 12 Tab., ISBN 3-8167-4236-X
€ 15,- [sFr 25,80]

Bestellschein

Fax 07 11 / 970 - 25 08 oder -25 07

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum
Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart

Telefon 07 11 / 970 - 25 00
E-Mail: irb@irb.fraunhofer.de
www.IRBbuch.de

Absender

.....

E-Mail.....

Straße/PF

PLZ/Ort

Datum

Unterschrift

- Auswirkungen der neuen Wärmeschutzverordnung auf den Schallschutz von Gebäuden**
Siegfried Koch, Werner Scholl
Band 36: 1997, 72 S., 33 Abb., 2 Tab.,
ISBN 3-8167-4235-1
€ 15,- [sFr 25,80]
- Baukostensenkung durch gesicherte Schadensbeurteilung an haufwerksporigen Leichtbetonelementen der industriell errichteten Wohnbauten der ehemaligen DDR**
Mirko Neumann, Mathias Reuschel
Band 35: 1997, 320 S., 227 Abb., 105 Tab.,
ISBN 3-8167-4234-3
€ 41,- [sFr 68,-]
- Verhinderung von Emissionen aus Baustoffen durch Beschichtungen**
Lutz Franke, Martin Wesselmann
Band 34: 1997, 68 S., 11 Abb., 9 Tab.,
ISBN 3-8167-4233-5
€ 15,- [sFr 25,80]
- Wirksamkeit von Lüftungsgeräten – Zuluftversorgung von Wohnungen mit dezentralen Lüftungseinrichtungen**
Wolfgang Richter, Dirk Reichel
Band 33: 1996, 161 S., Abb., Tab.,
ISBN 3-8167-4232-7
€ 22,- [sFr 37,-]
- Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) im Wohnungsbau**
Institut für Bauforschung e.V., Hannover
Band 32: 1997, 250 S., 128 Abb., 20 Tab.,
ISBN 3-8167-4231-9
€ 30,- [sFr 50,40]
- Niedrigenergiehäuser unter Verwendung des Dämmstoffes Styropor**
Teil 1: Konstruktionsempfehlungen und optimierte Anschlusssituationen (Details)
W.-H. Pohl, S. Horschler, R. Pohl
Teil 2: Quantitative Darstellung der Wirkung von Wärmebrücken
Gerd Hauser, Horst Stiegel
Band 31: 1997, 294 S., 169 Abb.,
ISBN 3-8167-4230-0
€ 14,- [sFr 24,30]
- Fenster – Sanierung und Modernisierung**
Hans-Rudolf Neumann
Band 30: 1997, 134 S., 90 Abb., 11 Tab.,
ISBN 3-8167-4229-7
€ 20,- [sFr 33,40]
- Schäden an nicht industriell hergestellten Wohnbauten der neuen Bundesländer**
R. Oswald, R. Spilker, V. Schnapauff, u. a.
Band 29: 1996, 116 S., 66 Abb., 30 Tab.,
ISBN 3-8167-4228-9
€ 17,- [sFr 28,80]
- Die Berechnung von Flachdecken über Zustands- und Einflußflächen**
Max Baerschneider
Band 26: 1996, 380 S., 196 Tab., zweibändig,
ISBN 3-8167-4225-4
€ 49,- [sFr 80,-]
- Feuchttransportvorgänge in Stein und Mauerwerk – Messung und Berechnung**
M. Krus, H.-M. Künzel, K. Kießl
Band 25: 1996, 75 S., 31 Abb., 2 Tab.,
ISBN 3-8167-4224-6
€ 15,- [sFr 25,80]
- Wohngebäudesanierung und Privatisierung**
Hannes Weeber, Michael Rees
Band 24: 1996, 107 S., 51 Abb., 17 Tab.,
ISBN 3-8167-4223-8
€ 20,- [sFr 33,40]
- Der Feuchtehaushalt von Holz-Fachwerkwänden**
Helmut Künzel
Band 23: 1996, 85 S., 32 Abb., 10 Tab.,
€ 15,- [sFr 25,80]
- Neue Konstruktionsalternativen für recyclingfähige Wohngebäude**
Barbara Bredenbals, Wolfgang Willkomm
Band 22: 1996, 110 S., 26 Abb., 3 Tab.,
ISBN 3-8167-4221-1
€ 17,- [sFr 28,80]
- Standesicherheit der Wohnbauten in Fertigteilbauweise in den neuen Bundesländern**
E. Cziesielski, N. Fouad, F.-U. Vogdt
Band 21: 1996, 226 S., 71 Abb.,
ISBN 3-8167-4220-3
€ 30,- [sFr 50,40]
- Sicherheit von Glasfassaden**
X. Shen, H. Techen, J. D. Wörner
Band 20: 1996, 38 S., 26 Abb., 4 Tab.,
ISBN 3-8167 4219-X
€ 12,- [sFr 20,70]
- Kostengünstige Umnutzung aufgegebener militärischer Einrichtungen für Wohnzwecke, Wohnergängungseinrichtungen und andere Nutzungen**
B. Jacobs, J. Kirchhoff, J. Mezler
Band 19: 1996, 204 S., zahlreiche Abb.,
ISBN 3-8167-4218-1
€ 28,- [sFr 46,70]
- Gefährdungspotentiale asbesthaltiger Massenbaustoffe in den neuen Bundesländern**
Klaus Bergner, unter Mitarbeit von Franka Stodollik und Hans-Otto Eckler
Band 17: 1996, 75 S., 26 Abb., 9 Tab.,
ISBN 3-8167-4216-5
€ 15,- [sFr 25,80]
- Transparent gedämmte Altbauten**
G. H. Bondzio, K. Brandstetter, P. Sulzer, u.a.
Band 15: 1996, 130 S., 44 Abb., 7 Tab.,
ISBN 3-8167-4214-9
€ 22,- [sFr 37,-]
- Kosten und Techniken für das »Überwintern« erhaltenswerter Bausubstanz**
Michael Rees, Hannes Weeber
Band 14: 1995, 190 S., zahlreiche Abb.,
ISBN 3-8167-4213-0
€ 25,- [sFr 41,60]
- Körperschalldämmung von Sanitärräumen**
Karl Gösele, Volker Engel
Band 11: 1995, 76 S., zahlreiche Abb.,
ISBN 3-8167-4210-6
€ 15,- [sFr 25,80]
- Bauschäden an Holzbalkendecken in Feuchtraumbereichen**
Gertraud Hofmeister
Band 9: 1995, 210 S., zahlreiche Abb.,
ISBN 3-8167-4208-4
€ 25,- [sFr 41,60]
- Ökologische Auswirkungen von Hochhäusern**
Band 8: 1995, 418 S., 114 Abb.,
ISBN 3-8167-4207-6
€ 50,- [sFr 82,-]
- Abfallvermeidung in der Bauproduktion**
Barbara Bredenbals, Wolfgang Willkomm
Band 6: 1994, 198 S., 75 Abb., 16 Tab.,
ISBN 3-8167-4205-X
€ 25,- [sFr 41,60]
- Niveaugleiche Türschwellen bei Feuchträumen und Dachterrassen**
R. Oswald, A. Klein, K. Wilmes
Band 3: 1994, 56 S., 48 Abb.,
ISBN 3-8167-4202-5
€ 12,- [sFr 20,70]
- Wohnbauten in Fertigteilbauweise in den neuen Bundesländern**
R. Oswald, V. Schnapauff, R. Lamers, u. a.
Band 2: 1995, 333 S., 515 Abb.,
ISBN 3-8167-4201-7
€ 40,- [sFr 66,70]
- Heizung und Lüftung im Niedrigenergiehaus**
Gerhard Hausladen, Peter Springl
Band 1: 1994, 214 S., 74 Abb., 17 Tab.,
ISBN 3-8167-4200-9
€ 25,- [sFr 41,60]
- Informieren Sie mich bitte laufend über Neuerscheinungen

Bestellschein

Fax 07 11 / 970 - 25 08 oder -25 07

Fraunhofer IRB Verlag
Fraunhofer-Informationszentrum
Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart

Telefon 07 11 / 970 - 25 00
E-Mail: irb@irb.fraunhofer.de
www.IRBbuch.de

Absender

.....

E-Mail.....

Straße/PF

PLZ/Ort

Datum

Unterschrift

Alle Bände (außer Band 52) mit kartoniertem Einband

Herausgegeben von Günter Zimmermann und Ralf Ruhнау

- Gründungsschäden**
Klaus Hilmer, Manfred Knappe
Band 34: 2004, ca. 172 S., zahlr. Abb. und Tab.,
ISBN 3-8167-6347-2
ca. € 46,- [sFr 76,-]
- Schäden an Balkonen**
Nils Oster
Band 33: 2004, 148 S., 79 Abb., 9 Tab.,
ISBN 3-8167-6313-8
€ 39,- [sFr 65,20]
- Schäden durch mangelhaften Wärmeschutz**
Michael Bonk, Frank Anders
Band 32: 2004, 130 S., 92. Abb., 2 Tab.,
ISBN 3-8167-6307-3
€ 39,- [sFr 65,20]
- Die vorsorgliche Beweissicherung im Bauwesen**
Georg Philipps, Frank Stollhoff, Jürgen Wieck
Band 31: 2004, 211 S., 29 Grafiken,
83 Abb., 9 Tab.,
ISBN 3-8167-6306-5
€ 49,- [sFr 80,-]
- Schäden an Tragwerken aus Stahl**
Peter Oehme, Werner Vogt
Band 30: 2003, 152 S., 148 Abb., 7 Tab.,
ISBN 3-8167-6133-X
€ 39,- [sFr 65,20]
- Schäden an Holzfußböden**
Andreas O. Rapp, Bernhard Sudhoff
Band 29: 2003, 176 S., 80 Abb., 17 Tab.,
ISBN 3-8167-6170-4
€ 46,- [sFr 76,-]
- Schäden an Holztragwerken**
Georg Dröge, Thomas Dröge
Band 28: 2003, 169 S., 80. Abb., 2 Tab.,
ISBN 3-8167-6156-9
€ 46,- [sFr 76,-]
- Mangelhafter Schallschutz von Gebäuden**
Herwig Baumgartner, Roland Kurz
Band 27: 2003, 256 S., 143 Abb., 29 Tab.,
ISBN 3-8167-5797-9
€ 58,- [sFr 94,-]
- Schäden an polymeren Beschichtungen**
Robert Engelfried
Band 26: 2001, 146 S., 94 Abb., 14 Tab.,
ISBN 3-8167-5795-2
€ 40,- [sFr 66,70]
- Schäden an Belägen und Bekleidungen mit Keramik- und Werksteinplatten**
Günter Zimmermann
Band 25: 2001, 190 S., 175 Abb., 16 Tab.,
ISBN 3-8167-5791-X
€ 48,- [sFr 79,-]
- Schäden an Installationsanlagen**
Heinz Wirth, Stefan Wirth
Band 24: 2001, 256 S., 114 Abb., 33 Tab.,
ISBN 3-8167-5790-1
€ 57,- [sFr 92,-]
- Schäden an Türen und Toren**
Ralf Schumacher
Band 23: 2001, 368 S., 291 Abb., 32 Tab.,
ISBN 3-8167-4169-X
€ 71,- [sFr 114,-]
- Schäden an elastischen und textilen Bodenbelägen**
Hans-Joachim Scheewe
Band 22: 2001, 232 S., 80 Abb., 50 Tab.,
ISBN 3-8167-4168-1
€ 50,- [sFr 82,-]
- Schäden an Glasfassaden und -dächern**
Peter Küffner, Oliver Lummertzheim
Band 21: 2000, 132 S., 106 Abb., 6 Tab.,
ISBN 3-8167-4165-7
€ 40,- [sFr 66,70]
- Schäden an Wärmedämm-Verbundsystemen**
Erich Cziesielski, Frank Ulrich Vogdt
Band 20: 2000, 202 S., 75 Konstruktions-
skizzen, 28 Tab., 98, teilw. farb. Fotos,
ISBN 3-8167-4164-9
€ 50,- [sFr 82,-]
- Schäden an Dränanlagen**
Wilfried Muth
Band 17: 2., überarb. und erw. Aufl. 2003,
128 S., 157 Abb., 13 Tab.,
ISBN 3-8167-6261-1
€ 36,- [sFr 59,50]
- Tauwasserschäden**
Richard Jenisch, Martin Stohrer
Band 16: 2., überarb. Aufl. 2001, 129 S.,
66 Abb., 6 Tab.,
ISBN 3-8167-5792-8
€ 37,- [sFr 61,-]
- Schäden an Estrichen**
Klaus G. Aurnhammer
Band 15: 2., erg. Aufl. 1999, 216 S.,
44 Abb., 17 Tab.,
ISBN 3-8167-4162-2
€ 46,- [sFr 76,-]
- Schäden an Tragwerken aus Stahlbeton**
Bernhard Brand, Gerhard Glatz
Band 14: 2., erw. Aufl. 2004, ca. 220 S.,
129 Abb., 24 Tab.,
ISBN 3-8167-6422-3
ca. € 49,- [sFr 80,-]
- Schäden an Außenwänden aus Ziegel- und Kalksandstein-Verblendmauerwerk**
Helmut Klaas, Erich Schulz
Band 13: 2., überarb. Aufl. 2002, 224 S.,
162 Abb., 13 Tab.,
ISBN 3-8167-6114-3
€ 49,- [sFr 80,-]
- Schäden an Metallfassaden und -dachdeckungen**
Franz Lubinski, Fritz Röbber, Uwe Nagel, u.a.
Band 12: 2., erw. Aufl. 2001, 410 S.,
303, teilw. farb. Abb., 22 Tab.,
ISBN 3-8167-4166-5
€ 76,- [sFr 122,-]
- Schäden an Fassadenputzen**
Helmut Künzel
Band 9: 2., erw. Aufl. 2000, 142 S.,
97 Abb., 3 Tab.,
ISBN 3-8167-4167-3
€ 38,- [sFr 62,50]
- Schäden an Abdichtungen in Innenräumen**
Erich Cziesielski, Michael Bonk
Band 8: 2., überarb. und erw. Aufl. 2003,
111 S., 76 Abb., 5 Tab.,
ISBN 3-8167-6197-6
€ 35,- [sFr 58,-]
- Risschäden an Mauerwerk**
Werner Pfefferkorn, Helmut Klaas
Band 7: 3., überarb. Aufl. 2002, 292 S.,
290 Abb., 18 Tab.,
ISBN 3-8167-5793-6
€ 53,- [sFr 86,-]
- Schäden an Industrieböden**
Erich Cziesielski, Thomas Schrepfer
Band 4: 2., erw. Aufl. 1999, 169 S.,
69 Abb., 33 Tab.,
ISBN 3-8167-4163-0
€ 46,- [sFr 76,-]
- Schäden an Flachdächern und Wannen aus wasserundurchlässigem Beton**
Gottfried C.O. Lohmeyer
Band 2: 3., neu bearb. Aufl. 2001, 272 S.,
171 Abb., 28 Tab.,
ISBN 3-8167-5794-4
€ 50,- [sFr 82,-]
- Gesamtausgabe Bände 1 – 34**
2004, alle Bände mit festem Einband und
Register-CD-ROM,
ISBN 3-8167-6447-9
€ 1 368,- [sFr 2 066,-]

Bestellschein

Fax 07 11 / 970 - 25 08 oder -25 07

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum
Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 StuttgartTelefon 07 11 / 970 - 25 00
E-Mail: irb@irb.fraunhofer.de
www.IRBbuch.deAbsender
.....
E-Mail.....
Straße/PF
PLZ/Ort
Datum
Unterschrift

Die »Bauschäden-Sammlung« in 13 Bänden

Herausgegeben von Professor Günter Zimmermann



In der Fachwelt hat diese Zusammenstellung von typischen Bauschadensfällen als wichtiger Beitrag zur Verbesserung der Bau- und Planungsleistungen großes Ansehen erlangt.

Die 13 Bände mit dem Untertitel »Sachverhalt - Ursachen - Sanierung« enthalten Schadensberichte aus allen baukonstruktiven Bereichen und sind durch Themen- und Sachregister erschlossen.

Der Nutzer kann so auf Anhieb feststellen,

- ob ein gleicher oder ähnlicher Schaden bereits dokumentiert ist,
- welche Schäden für ein bestimmtes Bauteil typisch sind,
- wie diese Schäden vermieden werden können oder welche Maßnahmen zu ihrer Behebung in Frage kommen.

Seit 3 Jahrzehnten ist die »Bauschäden-Sammlung« eine ständige Rubrik des »Deutschen Architektenblattes«.

Bauschäden-Sammlung, Band 13 Sachverhalt - Ursachen - Sanierung

2001, 184 Seiten,
zahlreiche, überwiegend farbige
Abbildungen, fester Einband,
ISBN 3-8167-4185-1
€ 27,- | sFr 44,-

Der Herausgeber

Professor Günter Zimmermann, ein bekannter Bausachverständiger mit langjähriger Erfahrung, betreut seit 3 Jahrzehnten die »Bauschäden-Sammlung« im »Deutschen Architektenblatt« und ist auch für die Herausgabe der Buchausgabe verantwortlich.

BESTELLSCHEIN

- Band 1: 168 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 2: 168 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 3: 168 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 4: 168 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 5: 168 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 6: 168 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 7: 168 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 8: 168 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 9: 184 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 10: 184 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 11: 184 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 12: 184 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-
- Band 13: 184 Seiten
€ 27,- | sFr 44,-

Sie sparen € 36,- bei Abnahme der

- Bände 1-13 komplett:
€ 315,- | sFr 476,-

Alle Bände im Format A 5 quer, mit zahlreichen, zum Teil farbigen Abbildungen, festem Einband und Fadenheftung

Titel ankreuzen und im Umschlag oder per Fax (07 11) 970 - 25 08 oder -25 07 senden an:

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum
Raum und Bau IRB

Postfach 80 04 69, D-70504 Stuttgart
Telefon (07 11) 9 70 - 25 00
E-Mail: info@irb.fhg.de
URL: <http://www.IRBbuch.de>

Absender

Straße/PF

PLZ/Ort

Datum

Unterschrift

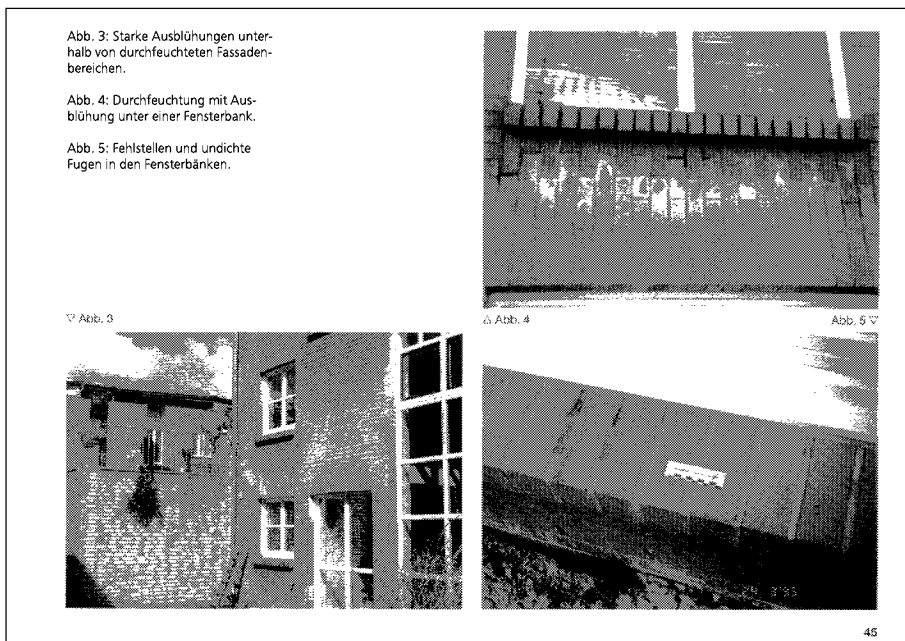


Abb. 3: Starke Ausblühungen unterhalb von durchfeuchteten Fassadenbereichen.

Abb. 4: Durchfeuchtung mit Ausblühung unter einer Fensterbank.

Abb. 5: Fehlstellen und undichte Fugen in den Fensterbänken.

Abb. 3

Abb. 4

Abb. 5