

MECHANIZMUS TEPELNÉHO ROZKLADU C_3AH_6

IVO PROKS, IVAN NERÁD, LADISLAV KOSA

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 15. 12. 1976

V kalorimetrickej cele fy. Dupont sa namerali entalpické zmeny $\Delta H_{r,1} = 56,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{H_2O}$ a $\Delta H_{r,II,1} = 72,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{H_2O}$, odpovedajúce I. stupňu, resp. I. etape II. stupňa tepelného rozkladu C_3AH_6 v stacionárnej atmosfére dusíku pri teplotnom vzostupe $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. V produktoch I. stupňa sa röntgenograficky dokázala prechodná fáza so štruktúrou podobnou $C_{12}A_7H_{0-1}$ a $Ca(OH)_2$. V zariadení pre DTA za nastaviteľného tlaku vodnej pary sa zistila sorbcia vody produktami I. stupňa tepelného rozkladu. V produktoch I. etapy II. stupňa sa röntgenometrickou analýzou dokázali CaO a $C_{12}A_7H_{0-1}$. Zistilo sa, že II. stupeň rozkladu začína disociáciou $Ca(OH)_2$.

ÚVOD

Trikalciumaluminát hexahydrát C_3AH_6 je pri laboratórnej teplote a príslušnom tlaku nasýtenej vodnej pary stabilná zlúčenina v sústave $CaO-Al_2O_3-H_2O$, ktorá sa tvorí reakciou C_3A s H_2O . IČ spektrálnou analýzou bola v tejto látke Majumdarom a Royom [2] dokázaná existencia OH^- skupín (a nie H_2O), takže jej vhodnejší vzorec je $Ca_3Al_2[(OH)_4]_3$. C_3AH_6 má stredove centrovanú kubickú mriežku a jeho štruktúra je blízka štruktúre grossuláru $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$; namiesto tetraédrov $(SiO_4)^{4-}$ sú v C_3AH_6 tetraédrom podobné, vodíkom stabilizované disfenoidy $(OH)_4^{4-}$ [1].

Tepelný rozklad C_3AH_6 prebieha dvojakým spôsobom:

1. V hydrotermálnych podmienkach sa C_3AH_6 rozkladá na $C_4A_3H_3$, $Ca(OH)_2$ a H_2O v rozmedzí teplôt 225—400 $^\circ\text{C}$ [2].
2. Model mechanizmu tepelného rozkladu C_3AH_6 pri nízkom tlaku vodnej pary stanovili Schneider a Thorvaldson [3]. Podľa nich prebieha tepelný rozklad v dvoch stupňoch. Pri teplotách 200—300 $^\circ\text{C}$ uniká z C_3AH_6 najprv 4,5 mólov H_2O a vzniká zlúčenina $C_3AH_{1,5}$. V druhom stupni sa táto zlúčenina rozkladá pri teplote asi 550 $^\circ\text{C}$ na CaO , H_2O , a $C_{12}A_7$. O poslednej z nich je známe, že pri zahrievaní takmer do bodu topenia vo vodnej pare tvorí stabilnú fázu $C_{12}A_7H_{0-1}$, ktorej štruktúra je veľmi blízka „bezvodnej“ zlúčenine $C_{12}A_7$ [4, 5]. Majumdar a Roy [2] považovali $C_3AH_{1,5}$ za metastabilný štruktúrny relikt, ktorý sa tvorí dehydratáciou C_3AH_6 len pri nízkych tlakoch vodnej pary. V prvom stupni rozkladu vznikajúca prechodná fáza má podľa Kuzela [3] taktiež zloženie $C_{12}A_7H$. Prítomnosť $Ca(OH)_2$ v rozkladných produktoch I. stupňa sa mu však röntgenograficky nepodarilo dokázať. Štruktúra $C_{12}A_7H$ je podobná štruktúre $C_{12}A_7$, ako ju navrhli Büssem a Eitel [1]. Bartl [1] študoval röntgenograficky rozklad monokryštálu C_3AH_6 počas pozvoľného týždňového zohrevu do teploty 670 $^\circ\text{C}$. Predpokladal, že sa táto látka rozkladá v prvom stupni (nad 230 $^\circ\text{C}$) na prechodnú fázu a H_2O a v druhom stupni (okolo 550 $^\circ\text{C}$) na fázu $C_{12}A_7H$, CaO a H_2O . V prechodnej fáze sa na mieste pôvodných $(OH)_4^{4-}$ disfenoidov vytvorili dutiny, v ktorých sa nachádza $Ca(OH)_2$. Tento autor navrhol tiež štruktúru neusporiadanej a usporiadanej fázy $C_{12}A_7H$, resp. $C_{12}A_7H_{0-1}$, ktorá vzniká kryštalizáciou z taveniny. Štruktúry C_3AH_6 a obidvoch fáz $C_{12}A_7H_n$ sú podobné.

Podľa Kuzela [3] prebieha prvý stupeň rozkladu monokryštálu C_3AH_6 reverzibilne. Schneider a Thorvaldson zistili vratnosť prvého stupňa i pri skúmaní práškových vzoriek [3].

Cieľom našej práce bolo pomocou termických metód a röntgenometrickej fázevej analýzy kvantitatívne opísať priebeh reakcií počas termického rozkladu C_3AH_6 pri teplotnom vzostupe $10^\circ C \cdot min^{-1}$ a prispieť tak k objasneniu jeho mechanizmu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Príprava vzorky C_3AH_6

C_3AH_6 sa pripravil hydtermálnym spôsobom v laboratóriu syntetických hydrosilikátov ÚACH SAV z C_3A pri $190^\circ C$ počas 7 dní. C_3A sa pripravil prekurzorovou metódou rozkladom organického skla na báze vínanov vápenatého a hlinitého. Okrem toho sa overil spôsob prípravy C_3AH_6 autoklávaním zmesi $Ca(OH)_2$ a $Al(OH)_3$, ($125^\circ C$, 26 dní).

Použité metódy

Priebeh uvažovaných reakcií sa namerá na termováhach fy. Dupont pri rýchlosti zahrievania $10^\circ C \cdot min^{-1}$ v stacionárnej atmosfére dusíka a na zariadení pre DTA, opísanom v [6], ktoré pracuje pri nastaviteľnom tlaku vodnej pary. Niektoré vzorky v rôznom štádiu rozkladu z tohto prístroja sa podrobili röntgenometrickej analýze.

V kalorimetrickej cele fy. Dupont sa v rovnakých podmienkach ako pri snímaní VTA kriviek merali entalpické zmeny, odpovedajúce I. stupňu a 1. etape II. stupňa tepelného rozkladu. $\Delta H_{r,1}$ prvého stupňa sa tiež stanovila pomocou kalorimetra na meranie rozpúšťacích tepiel [7]. Namerané teplá sa prepočítali na 1 mól H_2O podľa váhového úbytku na VTA krivkách, ktorý zodpovedal príslušnému teplotnému rozmedziu výchylky na krivkách DSC.

VÝSLEDKY MERANÍ A ICH DISKUSIA

Prvý stupeň tepelného rozkladu

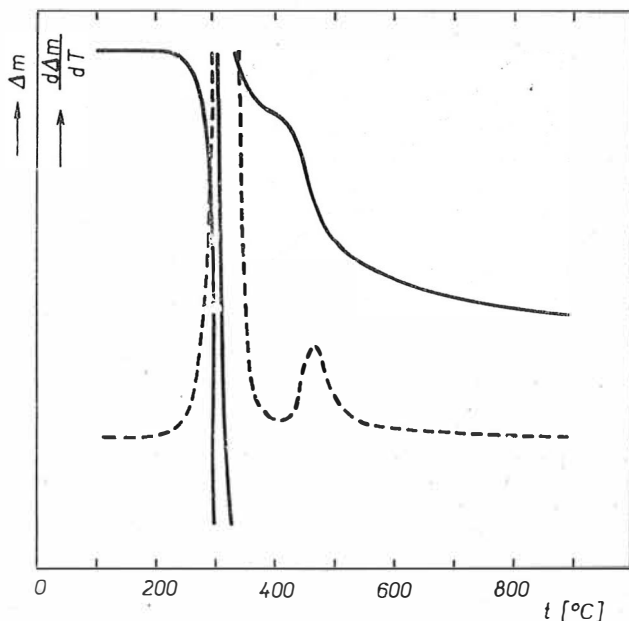
TG a DTG krivky C_3AH_6 sú na obr. 1. Úbytky H_2O (v móloch) z mólu C_3AH_6 sú v tab. I. Najprv sa skúšala vratnosť procesov, prebiehajúcich v I. stupni tepelného rozkladu C_3AH_6 . Produkty I. stupňa tepelného rozkladu C_3AH_6 sa zahrievali v atmosfére vodnej pary 6 h pri teplote $138^\circ C$ a tlaku

Tabuľka I

Úbytky H_2O v móloch z mólu C_3AH_6 pri termickom rozklade v dusíku

I. stupeň	II. stupeň		Spolu
	1. etapa	2. etapa	
220—410 $^\circ C$ 4,53	410—560 $^\circ C$ 0,77	560—1350 $^\circ C$ 0,70	220—1350 $^\circ C$ 6,00

asi 20 kPa. Podľa rtg záznamov pozostávala táto vzorka pred izotermickým zahrievaním prevažne z fázy so štruktúrou, podobnou $C_{12}A_7H_{0-1}$. Okrem toho sa však v produktoch I. stupňa rozkladu jednoznačne dokázala prítomnosť $Ca(OH)_2$, ktorý teda nie je len súčasťou prechodnej fázy, ako predpokladal Bartl [1]. Počas I. stupňa rozkladu dochádza aspoň čiastočne ku zbernej kryštalizácii tejto zlúčeniny.

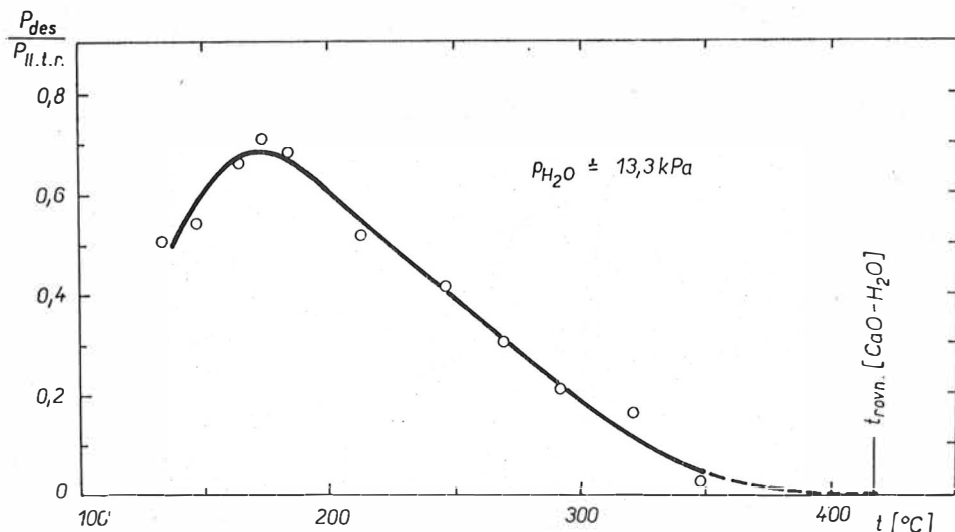


Obr. 1. TG krivka (plná čiara) a DTG krivka (prerušovaná čiara) C_3AH_6 v stacionárnej atmosfére dusíka.

Fázové zloženie tejto vzorky zostalo po izotermickom zahrievaní vo vodnej pare nezmenené, z čoho vyplýva, že v uvedených podmienkach nezvniklo röntgenograficky zistiteľné množstvo C_3AH_6 . Keďže však pomocou DTA sa dokázala chemická alebo fyzikálna sorbcia vody rozkladnými produktami I. stupňa, stanovila sa závislosť prírastku sorbovanej vody od teploty sorbie pri tlakoch 80; 53,3; 26,6; 13,3 a 6,7 kPa vodnej pary. Vzorka C_3AH_6 , podrobená I. stupňu tepelného rozkladu sa izotermicky zahrievala v rozmedzí 100–400 °C 6 h pri zvolenom tlaku vodnej pary. Bezprostredne po tomto zahrievaní sa snímali krivky DTA. Teplotná závislosť pomeru plôch ($P_{des}/P_{II.t.r.}$) výchyliek, odpovedajúcich desorpcii a druhému stupňu tepelného rozkladu pri tlaku asi 13,3 kPa je na obr. 2. Závislosti množstva sorbovanej vody od teploty sorbie pri ostatných tlakoch majú podobný charakter. Z priebehu krivky na obr. 2 vyplýva, že množstvo sorbovanej vody klesá s rastúcou teplotou izotermického zahrievania. K viazaniu vody nedochádza pravdepodobne až pri rovnovážnej teplote v systéme $CaO-H_2O$ pri použitom tlaku vodnej pary (na obr. 2 je táto hodnota vyznačená úsečkou).

Pri zahrievaní vzoriek ponechaných vo vodnej pare pri tlaku 13,3 kPa a pri teplotách vyšších než 175 °C dochádza bezprostredne nad teplotou sorbo-

vania k uvoľňovaniu vody. Pri týchto teplotách pokračuje teda izotermická sorbcia vodnej pary vzoriek rozložených do I. stupňa až do vytvorenia rovnovážneho stavu.



Obr. 2. Závislosť množstva sorbovanej vody v produktoch I. stupňa rozkladu C_3AH_6 od teploty. $P_{des}/P_{II,t,r.}$ je pomer plôch výchyliek DTA, zodpovedajúcich desorpcii a 1. etape II. stupňa tepelného rozkladu pri tlaku vodnej pary cca 13,3 kPa; $t_{rovn.} [\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}]$ je rovnovážna teplota v sústave $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ pri tlaku 13,3 kPa.

Výsledky meraní entalpických zmien, sprevádzajúcich I. stupeň tepelného rozkladu C_3AH_6 metódami diferenčnej a rozpúšťacej kalorimetrie sú v tab. II.

Tabuľka II

Entalpické zmeny pri I. stupni termického rozkladu C_3AH_6

$\Delta H_{r,1}$			
Diferenčná kalorimetria		Rozpúšťacia kalorimetria	
$\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$
0,669	56,21	0,757	63,21

Pomocou DSC namerali Henning a Strobel [8] pre zmenu entalpie pri I. stupni tepelného rozkladu C_3AH_6 v prúde dusíka hodnotu $71,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$.

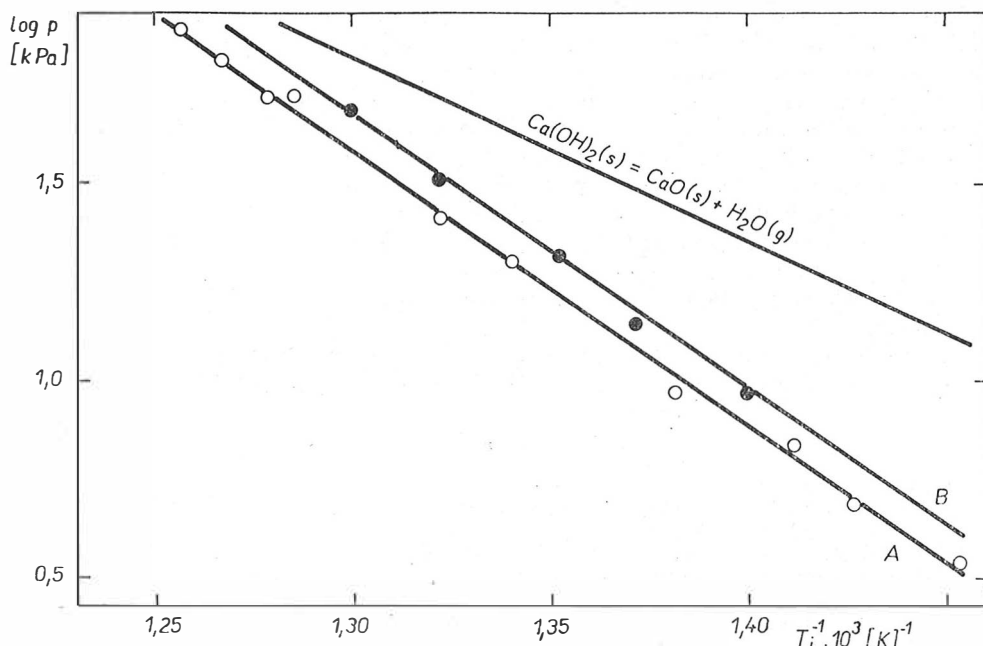
Druhý stupeň tepelného rozkladu

1. etapa II. stupňa tepelného rozkladu prebieha tak rýchle, že v použitej kalorimetrickej cele bolo možné namerať odpovedajúcu zmenu entalpie. Z obr. 1 a tab. I vidieť, že po skončení 1. etapy II. stupňa rozkladu (pri teplote asi 560°C) uniká z rozkladaných produktov C_3AH_6 voda aj pri ďalšom zvyšovaní teploty, avšak podstatne pomalšie.

V produktoch 1. etapy II. stupňa rozkladu C_3AH_6 do asi $560^\circ C$ sa rtg analýzou dokázali CaO a fáza s difrakčným záznamom zlúčeniny $C_{12}A_7H_{0-1}$. Pretože hodnoty teplôt počiatkov II. stupňa rozkladu C_3AH_6 sú podobne ako v prípade rozkladu $Ca(OH)_2$ závislé od tlaku vodnej pary, predpokladali sme, že druhý stupeň tepelného rozkladu C_3AH_6 začína rozkladom $Ca(OH)_2$, ktorého prítomnosť bola dokázaná v produktoch I. stupňa rozkladu. Tento predpoklad sme sa pokúsili overiť zistením závislosti teplôt počiatkov druhej výchyľky na krivke DTA C_3AH_6 od tlaku vodnej pary a nameraním zmeny entalpie pri 1. etape II. stupňa rozkladu.

Stanovenie rovnovážnych stavov v univariantných systémoch na základe meraní teplôt počiatkov príslušných výchyľiek na krivkách DTA za zvoleného tlaku plynnej fázy je spojené s radom chýb. Aby sa získali pokiaľ možno správne výsledky, zvolil sa tento postup: Teplotný spád medzi zvarmi termočlánkov a reakčnou zónou sa znížil tým, že sa povrchy vzorky a štandardu upravili tak, aby z nich čiastočne vyčnievali horné časti obidvoch zvarov [9]. Pri meraní sa použila rýchlosť zahrievania asi $5^\circ C \cdot min^{-1}$. Krivky 1. etapy II. stupňa tepelného rozkladu C_3AH_6 sa snímali po uplynutí 30 min od skončenia I. stupňa tepelného rozkladu, aby sa v použitom zariadení vyrovnal tlak vodnej pary.

Výsledky týchto meraní sa vyniesli do grafickej závislosti $\log p$ od $1/T_i$, znázornenej na obr. 3. Priamka A pre 1. etapu II. stupňa tepelného rozkladu C_3AH_6 sa svojou polohou a smernicou síce líši od príslušnej priamky, ktorá



Obr. 3. A: Závislosť tlaku vodnej pary p na teplotách počiatkov vychyľiek na krivkách DTA T_i , zodpovedajúcich 1. etape II. stupňa rozkladu C_3AH_6 . B: Tá istá závislosť pre fázu, ktorá vznikla počas 1 h zahrievania produktov 1. etapy II. stupňa rozkladu vo vodnej pauer pri teplotách medzi koncom prvého a začiatkom druhého stupňa.

zodpovedá rovnováhe v sústave $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ [10]. Podobné priebehy mali však aj rovnako namerané závislosti teplôt počiatkov rozkladu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ od tlaku [10]. Rozdiely v priebehoch oboch priamok môžu byť spôsobené nepresnosťou použitej metódy, resp. nižšou aktivitou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v rozkladných produktoch C_3AH_6 . Priamka B odpovedá tlakovej závislosti teplôt počiatkov rozkladu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ktorý vznikol zlučovaním pár H_2O s produktami 1. etapy druhého stupňa termického rozkladu C_3AH_6 počas 4 h medzi teplotami ukončenia I. stupňa a počiatku II. stupňa rozkladu.

Kalorimetrickou celou fy. Dupont sa v stacionárnej atmosfére dusíka namerala zmena entalpie $0,147 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, resp. $72,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$. Táto hodnota, ktorá je asi 77 % rozkladného tepla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($93,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ pri teplote cca 522°C), nasvedčuje tomu, že súčasne s disociáciou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ prebiehajú počas tejto etapy aj ďalšie reakcie s menšími zmenami entalpie, než je disociačné teplo $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

ZÁVER

Ako vyplýva z experimentálnej časti, prebieha tepelný rozklad C_3AH_6 pri teplotnom vzostupe $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ v dvoch stupňoch. V I. stupni ($220-410^\circ\text{C}$) vzniká $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a prechodná fáza so štruktúrou, podobnou štruktúre $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}_{0-1}$. Štruktúra prechodnej fázy je do značnej miery neusporiadaná, pretože pri styku s vodnou parou dochádza k pomerne značnej absorpcii vody produktami I. stupňa rozkladu východiskovej látky. Ani po 6 h zahrievaní rozkladných produktov I. stupňa vo vodnej pare pri tlaku asi 20 kPa a teplote 138°C sa však vo vzorke nedokázala prítomnosť C_3AH_6 .

Hodnota $\Delta H_{r,I}$ I. stupňa rozkladu, ktorá je blízka hodnote disociačnej entalpie celého radu hydrátov anorganických látok, vzťahnutej na 1 mol H_2O (asi $55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ [10]) a nízka teplota rozkladu nasvedčujú tomu, že usporiadanie základných častí v štruktúre C_3AH_6 pravdepodobne dovoľuje tvorbu vodíkových väzieb medzi OH^- skupinami.

II. stupeň tepelného rozkladu C_3AH_6 začína disociáciou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Hodnota $\Delta H_{r,II,1}$, vzťahnutá na 1 mol H_2O je však nižšia, než zmena entalpie tepelnej disociácie $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Počas tejto etapy prebiehajú zrejme ešte aj iné simultánne pochody.

Z priebehu kriviek VTA po 1. etape II. stupňa vyplýva, že v produktoch tejto etapy sú ešte nerozložené podiely $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resp. $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}$.

Literatúra

- [1] Bartl H.: N. Jb. Miner. Mh. 26, 404 (1969).
- [2] Taylor H. F. W.: *The Chemistry of Cements*, Volume 1, 1. vyd., str. 239. Academic Press Inc., London LTD 1964.
- [3] Kuzel H. J.: N. Jb. Miner. Mh. 26, 397 (1969).
- [4] Jeevaratnam J., Glasser F. P., Dent Glasser L. S.: J. Amer. Ceram. Soc. 47 (2), 105, (1964).
- [5] Jeevaratnam J., Dent Glasser L. S., Glasser F. P.: Nature 194 (4830), 764 (1962).
- [6] Pach L.: Silikáty 17, 213 (1973).
- [7] Proks I., Eliášová M., Pach L., Zlatovský I.: Chemické zvesti 21, 908 (1967).
- [8] Henning O., Strobel U.: Wiss. Z. Hochsch. Architekt. Bauw. Weimar 17, 354 (1970) C. A. 74, 67278 (1971).
- [9] Proks I.: Silikáty 11, 307 (1967).
- [10] Pach L.: Kandidátska dizertačná práca, Bratislava 1971, str. 65, 68, 83.

МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ C_3AH_6

Иво Прокс, Иван Нерад, Ладислав Коса

Институт неорганической химии САН, Братислава

C_3AH_6 приготовили автоклавированием C_3A при $190^\circ C$ во время 7 суток. Ход термической деструкции исследовали на термовесах фирмы Dupont в стационарной среде азота и на установке для ДТА при регулируемом постоянном давлении водяного пара [6]. Энтальпийские изменения при I степени и I этапе II степени термической деструкции измерялись в калориметрической камере фирмы Dupont. $\Delta H_{r, I}$ также установили с помощью калориметра для измерения теплот растворения [7].

Термическая деструкция C_3AH_6 протекает при температурном подъеме $10^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$ в двух степенях. В I степени ($220-410^\circ C$) образуется $Ca(OH)_2$ и переходная фаза со структурой $C_{12}A_7H_{6-1}$. При соприкосновении продуктов I степени деструкции с водяным паром происходит сорбция H_2O . Даже после 6 часов нагревания продуктов деструкции I степени в водяном паре при давлении приблизительно 20 кПа и температуре $138^\circ C$ в пробе не было установлено присутствие C_3AH_6 . Из величины $\Delta H_{r, I} = 56,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}_{H_2O}$ для I степени деструкции, которая очень близка величинам диссоциационной энтальпии целого ряда гидратов неорганических веществ в отношении на 1 моль H_2O (приблизительно $55 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}_{H_2O}$ [10]) и низкой температуры деструкции вытекает, что упорядочение основных частиц в структуре C_3AH_6 правдоподобно заключает в себе возможность образования водородных связей между OH^- группами. Величина $\Delta H_{r, I, -} = 72,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}_{H_2O}$ ниже энтальпии термической диссоциации $Ca(OH)_2$ ($93,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}_{H_2O}$, $522^\circ C$), что является свидетельством того, что во время первого этапа II степени одновременно с диссоциацией $Ca(OH)_2$ протекают еще другие процессы.

Рис. 1. ТГ кривая (сплошная линия) и ДТГ кривая (штриховая линия) C_3AH_6 в стационарной среде азота.

Рис. 2. Зависимость количества сорбированной воды в продуктах I степени деструкции C_3AH_6 от температуры. $R_{des}/P_{II, I, r}$ представляет собой отношение поверхностей отклонений ДТА, отвечающих десорбции и I этапу II степени термической деструкции при давлении водяного пара приблизительно $13,3 \text{ кПа}$; $t_{ rovn. [CaO-H_2O]}$ — температура равновесия в системе $CaO-H_2O$ при давлении $13,3 \text{ кПа}$.

Рис. 3. А. Зависимость давления водяного пара p от температур начала отклонений на кривых ДТА T_i , отвечающих I этапу II степени деструкции C_3AH_6 . В. Та же зависимость для фазы, образовавшейся в течение 4 часов нагревания продуктов I этапа II степени деструкции в водяном паре при температурах между концом первой и началом второй степеней.

THE MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF C_3AH_6

Ivo Proks, Ivan Nerád, Ladislav Kosa

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The C_3AH_6 was prepared by hydrothermal treatment of C_3A at $190^\circ C$ for a period of 7 days. The course of thermal decomposition was determined on the Dupont thermobalance in a stationary nitrogen atmosphere, and on a DTA apparatus permitting measurements at a adjustable constant water vapour pressure [6]. Enthalpy changes at step I and at stage 1 of step II of thermal decomposition were measured in the Dupont calorimetric cell; $\Delta H_{r, I}$ was likewise determined by means of a calorimeter for dissolution heats measurements [7].

At a heating rate of 10 °C/min. the thermal decomposition of C_3AH_6 takes place in two steps. In step I (220—410 °C) $Ca(OH)_2$ is formed together with a transient phase having a structure similar to $C_{12}A_7H_6-1$. On contact with water vapour, the products of step I of decomposition absorb H_2O . No C_3AH_6 was determined after 6 hours of heating the decomposition products of step I in water vapour under a pressure of about 20 kPa at 138 °C. The value of $\Delta H_{r,I} = 56.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{H_2O}^{-1}$ for decomposition which is close to the values of dissociation enthalpy of a number of hydrates of inorganic substances related to 1 mol H_2O (approx. $55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{H_2O}^{-1}$ [10]) and the low decomposition temperature both indicate that the arrangement of the basic particles in the structure of C_3AH_6 probably facilitates formation of hydrogen bonds between the OH^- groups. The value $\Delta H_{r,II,1} = 72.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{H_2O}^{-1}$ is lower than the enthalpy of thermal dissociation of $Ca(OH)_2$ ($93.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{H_2O}^{-1}$, 522 °C) which implies that also other processes are involved during stage 1 of step II of thermal decomposition besides the dissociation of $Ca(OH)_2$.

Fig. 1. TG curve (continuous line) and DTG curve (dashed line) of C_3AH_6 in a stationary nitrogen atmosphere.

Fig. 2. Temperature dependence of the amount of water absorbed in the products of step I of decomposition of C_3AH_6 . $P_{des}/P_{II,t,r}$ is the ratio of DTA deflections corresponding to desorption and stage I of step II of thermal decomposition at water vapour pressure of approx. 13.3 kPa; $t_{tr[rovn. CaO-H_2O]}$ is the equilibrium temperature in the system $CaO-H_2O$ under a pressure of 13.3 kPa.

Fig. 3. A: Water vapour pressure p vs. the temperatures of beginnings of deflections of DTA curves T_1 corresponding to stage 1 of step II of C_3AH_6 decomposition. B: The same relationship for the phase produced by 4-hour heating of stage I, step II decomposition products in water vapour at temperatures between the end of the first step and the beginning of the second one.