

Methodenkopplung von
Mikrodiffraktion und Differenzthermoanalyse:
In-situ Studien unter definierten
Umgebungsbedingungen

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl.-Min. Nadja Wichtner
aus Stuttgart

Tübingen
2021

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

16.08.2021

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Dr. Christoph Berthold

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Marcus Nowak

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
Danksagung	7
Zusammenfassung	9
Abstract	11
Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit	13
Formel-Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	14
1 Einleitung	16
1.1 Einführung in das Thema und Motivation.....	16
1.2 Zielsetzung der Arbeit	17
2 Analytische Methoden	18
2.1 Röntgenbeugung	18
2.2 Thermische Analyse.....	19
2.3 Probleme bei der Verknüpfung von separaten Messergebnissen	22
2.4 Beschriebene Methodenkopplungen in der Literatur	23
2.5 Geplante Optimierungen für die weitere Arbeit	26
3 Methodenentwicklung: Aufbau der DTA-Heizkammer	27
3.1 Probenfläche und Temperaturabnahme unterhalb der Probe	27
3.1.1 Probenfläche.....	27
3.1.2 Probentiegel.....	28
3.1.3 Temperaturabnahme.....	28
3.1.3.1 Flächiges Thermoelement	28
3.1.3.2 Thermosäule aus einzelnen Thermoelementen.....	28
3.1.3.3 Das Auslesen der Differenzspannung.....	29
3.2 Die Messkopfabdeckung	29
3.2.1 Version A aus Messing	29
3.2.2 Version B aus Messing	31
3.2.3 Version C	32
3.2.4 Version D	34
3.2.4.1 Werkstoffauswahl für die Abdeckung Version D.....	34
3.2.4.2 Aufbau der Abdeckung Version D	35

3.2.5 Messkopfabdeckung und Einschränkungen im Winkelbereich.....	36
3.3 Kühlung.....	37
3.3.1 Vierteiliger Kühlkörper aus Kupfer.....	37
3.3.2 Kühlkörper mit integrierter Wasserkühlung.....	37
3.4 Atmosphärenkontrolle.....	39
3.5 Methodenkopplung μ -XRD ² & DTA: Finaler Messaufbau.....	40
4 Testmessungen und Kalibration	41
4.1 Testmessungen.....	41
4.1.1 Rubidiumnitrat	41
4.1.1.1 RbNO ₃ im Experiment: Experimente A und B.....	41
4.1.1.2 RbNO ₃ als Kalibrationsmaterial	47
4.1.1.3 Fazit	47
4.1.2 Glucose.....	48
4.2 Kalibration des finalen Messaufbaus.....	49
4.2.1 Korund: Basislinienbestimmung.....	50
4.2.2 RbNO ₃	52
4.2.3 Ag ₂ SO ₄	53
4.2.4 KNO ₃	54
4.2.5 Quarz: Apparatives Limit	55
4.2.5.1 Literatur	55
4.2.5.2 Messergebnisse Quarz.....	56
4.2.5.3 Fazit	58
4.3 Kalibrierkurve.....	59
4.4 Versuchsmessungen an einem Standard-Pulverdiffraktometer.....	61
5 Methodenkopplung am System CaSO₄-H₂O	64
5.1 Literatur	64
5.1.1 Kristallographie	64
5.1.2 CaSO ₄ -H ₂ O-System unter Temperatureinwirkung	68
5.1.3 Subhydrate des Bassanits und die Bindung des Wassers in der Struktur	70
5.1.4 Für die weitere Arbeit relevante Veröffentlichungen	72
5.1.5 Eigene Vorarbeiten.....	75
5.2 Ziel dieser Teilstudie.....	75
5.3 Probenmaterial und Messbedingungen.....	75

5.3.1 Hinweis zu den Messergebnissen	76
5.3.2 Nomenklatur	76
5.4 Rehydratationsverhalten allgemein unter Raumatmosphäre	77
5.5 Entwässerungsverhalten im Detail unter trockener Atmosphäre	78
5.6 Spontane Rehydratation in feuchter Atmosphäre	82
5.7 Auslagerung unter definierten Feuchten	85
5.7.1 Heiz-Kühl-Zyklen mit schrittweiser Erhöhung der Feuchte	85
5.7.2 Langzeitauslagerung unter definierten Feuchten	88
5.7.3 Datenauswertung der Langzeitauslagerungsexperimente	90
5.7.3.1 Reflexverschiebung und Intensitätsveränderung in Abhängigkeit der rel. Feuchte	90
5.7.3.2 Verhalten des 204-Reflexes	94
5.7.3.3 Zusammenhang Feuchte, Temperatur und Rehydratationszeit	95
5.7.4 Diskussion und Interpretation der Rehydratationsexperimente	96
5.8 Vom Bassanit zum β -Anhydrit	98
5.8.1 Sinkende Reflexintensität des wasserfreien Bassanits beim Erhitzen	98
5.8.2 Experiment: Bassanit zu β -Anhydrit	101
5.9 Wassermoleküle im Kristallgitter: Theoretische Simulation der Vorgänge	102
5.9.1 Kristallstrukturen im Überblick	104
5.9.2 Bassanit minus Wasser	105
5.9.3 Wasserfreier Bassanit plus Wasser	107
5.9.4 Vergleich der Simulations- mit Literatur- und experimentellen Daten	109
5.9.5 Fazit der theoretischen Simulation	110
5.10 Erkenntnisse im Überblick	111
6 Weitere Anwendungsbeispiele	114
6.1 Gibbsit	114
6.2 Wavellit	118
6.2.1 Fluoridarmer Wavellit aus Bonito, Brasilien	118
6.2.2 Fluoridreicher Wavellit aus Freihung, Deutschland	124
6.2.3 Zusammenfassung Wavellit	128
6.3 Strontiumcyanurat	129
6.3.1 Yttriumacetat Tetrahydrat	134
6.3.2 Hemicarboaluminat	137
7 Fazit zur Methodenkopplung	140

8 Literaturverzeichnis 144

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von September 2010 bis März 2017 (mit Unterbrechung wegen Elternzeit von März 2015 bis November 2016) in der Arbeitsgruppe Angewandte Mineralogie an der Universität Tübingen durchgeführt. Ich danke einerseits dem MINT-Förderprogramm für eine einjährige Förderung und Finanzierung und dem Kooperationspartner Bruker AXS Advanced X-Ray Solutions GmbH in Karlsruhe für finanzielle Unterstützung.

Dr. Christoph Berthold möchte ich herzlich danken für die Hauptbetreuung dieser Arbeit, für das langjährige Vertrauen, für seine stets offene Tür, die gute Zusammenarbeit, die vielen konstruktiven Diskussionen und das gute Miteinander. Für sein Engagement und seine Hilfe bei technischen oder analytischen Herausforderungen, für pragmatische Lösungen, für seine unerschöpfliche Geduld und Erfahrung beim Beheben von (elektro)technischen Problemen, das Präsentations-Coaching und so vieles mehr: Vielen Dank!

Prof. Klaus Nickel danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für das angenehme Arbeitsklima. Für seine Diskussionsbereitschaft und für die gute Zusammenarbeit möchte ich mich sehr bedanken!

Der Firma Bruker AXS Advanced X-Ray Solutions GmbH in Karlsruhe danke ich für die technische und finanzielle Unterstützung bei der Umsetzung dieser Arbeit. Ein großes Dankeschön geht an das großartige und hilfsbereite Team von Bruker AXS, namentlich Dr. H.-G. Krane, R. Schipper, F. Hoffmann, E. Rull, D. Riekert, Dr. A. Kern, Dr. G. Vanhoyland und Dr. L. Brüggemann! Besonderen Dank möchte ich Dr. Hans-Georg Krane aussprechen, der diese Arbeit seitens Bruker AXS hauptsächlich betreut hat.

Dr. Hans Leitz von der MRI Physikalische Geräte GmbH in Karlsruhe danke ich für die Hilfe rund um das Thema Heizkammer und Temperaturregelung.

Dr. A. Bjeoumikhov vom IFG – Institute for Scientific Instruments GmbH in Berlin gilt mein Dank für die speziellen und einzigartigen Röntgenkapillaroptiken.

Den Kooperationspartnern möchte ich für die spannenden Fragestellungen und die Bereitstellung von Probenmaterial danken, was diese Arbeit in Form von Anwendungsbeispielen sehr bereichert hat. An dieser Stelle vielen Dank an Dr. Stefan Käßner, Dr. Ronny Kaden, Dr. Konstantin Dolabdjian, Dr. Markus Kalmutzki, Prof. H.-J. Meyer, Frau Neus Roca Castells und Dr. Stefan Stöber.

Ein großes Dankeschön gilt der institutseigenen Werkstatt mit den Meistern Barbara Maier und Norbert Walker, deren Hilfe, Tipps und Ideen diese Arbeit technisch erst ermöglichten. Vielen Dank für Eure Unterstützung und Hilfsbereitschaft!

Florian Thaler, Rafael Vaudrin, Philipp Kortenbruck, Christoph Lauer und Frieder Lauxmann danke ich für ihre Unterstützung bei Messungen und Datenverarbeitung.

Meinen Kollegen möchte ich für die tolle Arbeitsatmosphäre danken. Den Teamgeist, die gegenseitige Hilfe und die hilfreichen Diskussionen werde ich sehr vermissen. Vielen Dank an Melanie Keuper, Yannick Hemberger, Tobias Kiemle, Detlef Dierksen, Annette Flicker,

Katharina Klang, Kathrin Termin, Gerald Buck, Christoph Lauer, Silvia Amicone und Frieder Lauxmann.

Den guten Seelen im Institutssekretariat, Beate Fritz und Claudia Jahn, vielen Dank für die Hilfe bei all den kleinen und größeren organisatorischen und bürokratischen Dingen.

Für die arbeitsgruppenübergreifenden, fröhlichen Mittagspausen danke ich allen Beteiligten!

Für die viele lustig verpackte Motivation, fröhliche Ablenkung, freundliche Ermahnungen, sowie Beratung & Korrekturlesen und vieles mehr bedanke ich mich sehr bei meinen Freunden Mela, Simon, Claudi, Flixli und Katharina. Ihr seid super!

Meiner Familie und Freunden möchte ich danken, dass sie in den arbeitsintensiven Phasen dieser Arbeit immer für mich da waren, immer an mich geglaubt haben und mich mit Rat und Tat unterstützt haben, bei der Kinderbetreuung eingesprungen sind oder einfach für Ablenkung gesorgt haben. Ein riesiges Dankeschön geht an meine Eltern Monika und Thomas, meine Brüder Alexander und Dominik und natürlich Tobi mit Rosi und Franz, die alle diese Arbeit von Anfang an mitgetragen haben. Vielen Dank für die vielen Stunden, die ihr mir den Rücken freigehalten und mich unterstützt habt! Des Weiteren vielen Dank an meine Onkel und Tanten Fred, Marion, Andreas und Gerda und natürlich an meine Oma Edith, sowie in Memoriam an Konrad, Waltraud, Heinz und Brigitte.

Meinen Kindern Marius und Miriam danke ich für ihre Geduld mit mir und weil sie mir jeden Tag aufs Neue zeigen, wie einfach, aufregend und bestaunenswert die Welt doch sein kann!

Zusammenfassung

Im Zentrum dieser Arbeit stand die technische Umsetzung zur Methodenkopplung von Röntgenbeugung und Differenzthermoanalyse. Das Ziel war es, eine DTA-Einheit zum Einbau in ein kommerziell erhältliches Laborröntgendiffraktometer zu entwerfen, entwickeln und diese an unterschiedlichen natürlichen und synthetischen Materialien zu evaluieren. Aus der Literatur bekannte Apparaturen waren bisher auf Synchrotronstrahlung angewiesen oder hatten Einschränkungen im Temperatur- oder XRD-Winkelbereich. Der in dieser Arbeit entwickelte DTA-Messaufbau ermöglicht Messungen zwischen Raumtemperatur bis 600°C mit Heiz-/Kühlraten zwischen 1-20 K/min. Experimente unter nicht-Raumtemperatur und eine Kontrolle der Atmosphärenfeuchte sind möglich. Der Winkelbereich der Röntgenbeugung wird nur minimal eingeschränkt, es kann von $3^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ gemessen werden. Die Verwendung von Röntgenkapillaroptiken in Kombination mit einem großen 2D-Flächendetektor ermöglichen es innerhalb von 10-20 Sekunden ein Diffraktogramm mit ausreichender Zählstatistik zur Phasenbestimmung aufzunehmen.

„1+1>2“: Durch die in-situ Kopplung von ortsaufgelöster 2-dimensionaler Mikrodiffraktion (μ -XRD²) und Differenzthermoanalyse (DTA) entsteht ein Mehrwert, der tiefere Einblicke in temperaturabhängige Prozesse liefert, als es bei unverschränkten ex-situ Messungen möglich wäre. Temperaturabhängige Veränderungen in der Kristallstruktur und Kristallinität der Probe, als auch das Wissen über Reaktionstemperaturen, Reaktionsenthalpien und Reaktionskinetik werden simultan miteinander verknüpft und so ein tieferes Verständnis für die ablaufenden Prozesse entwickelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Methodenkopplung aus μ -XRD² & DTA in verschiedenen Studien verschiedenste Substanzen untersucht und neue Erkenntnisse in temperaturabhängige Prozesse gewonnen. In zahlreichen kleineren Kooperationsstudien wurden Untersuchungen in Methodenkopplung an Gibbsite, Wavellit, Strontiumcyanurat, Yttriumacetat und Hemicarboaluminat durchgeführt. Zur Kalibration der Methodenkopplung wurden Analysen an Korund, Kaliumnitrat, Rubidiumnitrat, Silbersulfat und Quarz ausgeführt und mit Literaturdaten verglichen. Die Ergebnisse der Untersuchungen an Rubidiumnitrat zeigen deutlich das Potential der Methodenkopplung von μ -XRD² & DTA: Durch die Kombination von Thermischer Analyse und Röntgenbeugung können nicht nur das DTA-Signal und die Phasenanalyse direkt miteinander verknüpft werden, sondern durch den großen 2D-Detektor erhält man in diesem Fall einen zusätzlichen Einblick in Kristallitreifungs- und Rekristallisationsphänomene. Dadurch können Veränderungen in der Beugungsstatistik während des Experiments erkannt und somit Intensitätsveränderungen im Diffraktogramm auch korrekt interpretiert werden. Ein eigenes Kapitel behandelt die Untersuchungen am System CaSO₄ - H₂O. Hier spielt die Erforschung des De- und Rehydratationsverhaltens von Bassanit, CaSO₄·0,5H₂O eine große Rolle. Sowohl beim Erhitzen, als auch beim Abkühlen treten Intensitätsveränderungen und geringe Positionsshifts der Bassanitreflexe auf und stehen mit der De- und Rehydratation des Bassanits in Verbindung. Es konnte ein direkter Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt und dem Betrag der Intensitätsveränderung abgeleitet werden. Die Rehydratation von Bassanit wurde als langsamer und kontinuierlicher Prozess beobachtet. Im Experiment konnte ein entwässerter Bassanit unter trockenen Bedingungen auch bei Raumtemperatur konserviert werden. Wasserfreier Bassanit ist stark hygroskopisch und rehydriert bei Raumtemperatur beim Kontakt zu feuchter

Atmosphäre spontan zurück zu Bassanit, begleitet von einer deutlich exothermen Reaktion. Die Ergebnisse der Untersuchungen deuten darauf hin, dass Bassanit ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre steht und sein Wassergehalt nicht exakte $x=0,5$ betragen muss. Die Verwendung des Begriffs γ -Anhydrit und die Abgrenzung als eigenständige Phase werden in dieser Arbeit in Frage gestellt und abgelehnt; stattdessen wird in dieser Arbeit in Bassanit und wasserfreien Bassanit im Sinne einer Wirt-Gast-Beziehung unterschieden.

Abstract

Aim of this work was coupling of the two methods of two-dimensional, space-resolved microdiffraction (μ -XRD²) and differential thermal analysis (DTA). The main scope was to design and develop a DTA-unit, which is able to be implemented into a commercially available x-ray diffractometer. Method coupling setups known from literature were built either for use at synchrotron radiation sources or were restricted concerning the temperature or XRD-angular range. The in-house designed DTA-heating chamber allowed to measure between room temperature and 600°C with common heating and cooling rates of 1-20 K/min. Experimental conditions under non-ambient atmosphere and even the regulation of the relative humidity of the atmosphere were practiced. X-ray diffraction measurements can be performed between 3-85°2 θ . The use of X-ray capillary optics in combination with a large two-dimensional detector are enabling very short measurement times of around 10-20 seconds for one diffraction pattern.

“1+1>2”: The in-situ combination of two-dimensional microdiffraction (μ -XRD²) and differential thermal analysis (DTA) creates additional benefit, which offers deeper insight in temperature dependent processes than with uncoupled ex-situ measurements. Temperature dependent changes inside the sample as crystal structure and crystallinity are linked simultaneously to reaction temperature, reaction enthalpy and reaction kinetics in order to develop a profounder understanding of the ongoing processes.

Within this work several different substances were analyzed in coupling μ -XRD² with DTA and new information about the temperature depending processes was gained. The studies were performed with gibbsite, wavellite, strontium cyanurate, yttrium acetate and hemicalboaluminate.

Calibration of the method coupling analyses were conducted with corundum, potassium nitrate, rubidium nitrate, silver sulfate and quartz which were compared to literature data. The results of the analyses with rubidium nitrate are demonstrating the potential of the method coupling of μ -XRD²&DTA very well: Thanks to the combination of thermal analysis and x-ray diffraction the DTA-signal and phase analysis can be linked directly and as a surplus the large two-dimensional detector provides additional information about crystallite ripening and recrystallization phenomena. Thus changes of reflex intensities in the diffraction patterns can be assigned to these effects and interpreted correctly.

The de- and rehydration of bassanite, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, was part of a larger study. During heating and cooling the diffraction patterns showed changes in reflex intensities accompanied by small shifts of reflex positions, which correlate with de- and rehydration of the bassanite structure. A proportional dependence between water content of the bassanite structure and the amount of the reflex intensity change could be observed. The rehydration of bassanite was perceived to be a slowly and continuously running process. Under dry atmosphere a water-free bassanite structure could be preserved at room temperature. Water-free bassanite is highly hygroscopic and a spontaneous rehydration accompanied by an obviously exothermal reaction occurs at room temperature, when humid atmosphere is added. The results of the conducted investigations indicate that bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) is in equilibrium with its surrounding atmosphere and that its water content x must not be exactly 0,5. In this work the commonly used term “ γ -anhydrite” and its classification as a discrete phase is ques-

tioned and rejected; instead the concept of water-free bassanite is established in terms of a host-guest-relation.

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

- 02/2011 Sektionstreffen AMITU&CPKM der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Münster am Stein (Vortrag)
- 05/2011 Bruker XRD Anwendertreffen, Karlsruhe (Vortrag)
- 08/2011 Denver X-Ray Conference, Colorado Springs (Vortrag gehalten von Co-Autor A. Kern)
- 08/2011 Congress of the International Union of Crystallography, Madrid (Vortrag)
- 10/2012 European Powder Diffraction Conference, Grenoble (Poster)
- 09/2013 Jahrestagung Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Tübingen (Vortrag)
- 11/2013 Zeit- und temperaturlaufgelöste Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, Fraunhofer ICT, Pfinztal (Vortrag)
- 10/2014 Bruker XRD Anwendertreffen, Garmisch-Partenkirchen (Vortrag)
- 10/2015 Jahrestagung Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Berlin (Poster)
- 02/2017 Sektionstreffen AMITU&CPKM der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Bad Windsheim (Vortrag)
- 06/2017 Advances in Cement-Based Materials, Atlanta (Vortrag gehalten von Co-Autor S. Käßner)
- 09/2017 Tagung Bauchemie, Weimar (Vortrag gehalten von Co-Autor S. Käßner)
- 03/2017 „Formation, Structure and Frequency-Doubling Effect of a Modification of Strontium Cyanurate (α -SCY)“; Kalmutzki, M. J., Dolabdjian, K., Wichtner, N., Ströbele, M., Berthold, C., Meyer, H.-J.; Inorganic Chemistry 2017, 6, p. 3357-3362 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02983)
- 05/2018 “Novel Cement-Ceramic Encapsulation Material for Electronic Packaging”; Kaessner, S., Wichtner, N., Hueller, F., Berthold, C., Nickel, K. G.; Journal of Ceramic Science and Technology 2018, 9, p. 381-390 (DOI: 10.4416/JCSTD2018-00024)

Formel-Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

a.u.:	arbitrary units
apfu:	atoms per formula unit
DTA:	Differenzthermoanalyse/ Differential Thermal Analysis
DSC:	Differential Scanning Calorimetry
GADDS:	General Area Diffraction Detector System
ICDD:	International Centre for Diffraction Data
ICSD:	Inorganic Crystal Structure Database
ICTA:	International Confederation for Thermal Analysis
PDF:	Powder Diffraction File
SAXS:	small-angle X-ray scattering
SOF:	site occupancy factor / Besetzungsfaktor
B:	Temperaturfaktor, der bei Rietveldverfeinerungen die thermische Schwingung der Atome um ihre Gleichgewichtslage im Kristallgitter berücksichtigt
TGA:	Thermogravimetrie Analyse
WAXS:	wide-angle X-ray scattering
XRD:	X-Ray Diffraction / Röntgenbeugung
μ -XRD ² :	micro X-Ray Diffraction with 2dimensional detector / Mikrodiffraktometrie mit Flächendetektor
a, b, c:	Gitterkonstanten
A:	Ampère
Å:	Angström [=10 ⁻¹⁰ m]
°C:	Grad Celsius
d:	Netzebenenabstand
Δ (Delta):	Differenz
Gew.-%:	Gewichtsprozent
a. F.:	absolute Feuchte
a. h.:	absolute humidity [g/m ³]
r. F.:	relative Feuchte [%]
r. h.:	relative humidity [%]
K:	Kelvin

kg: Kilogramm

λ (Lambda): Wellenlänge

m: in Formeln: Masse / als Einheit: Meter

Pa: Pascal

sccm: standard cubic centimetres per minute
Gaspülung in [cm³/min] bei Standardbedingungen

T: Temperatur

θ (Theta): Beugungswinkel

γ -Richtung: senkrecht zu θ stehende Richtung im 2D-Beugungsbild

V: in Formeln: Volumen / als Einheit: Volt

1 Einleitung

1.1 Einführung in das Thema und Motivation

Das Verhalten und die Manipulation von Materialien unter Temperatureinwirkung ist ein wichtiger Forschungsbereich und beschäftigt die Menschheit beinahe seit deren Anbeginn. Die Anfänge der modernen Materialforschung liegen, wenn man so möchte, bereits weit zurück und nehmen ihren Ursprung im Beginn der Töpferei.

In den seither vergangenen mehreren Tausend Jahren hat sich hinsichtlich der anfänglichen Methodik des Ausprobierens vieles getan. Das Verhalten chemischer Stoffe kann hochpräzise mittels unterschiedlichster Analysemethoden untersucht werden.

Die moderne thermische Analyse findet ihren Ursprung im Jahr 1887, als Le Chatelier in einer Arbeit über eine neue Messmethode zur Untersuchung der Wärmeeinwirkung auf Tone berichtet [2]. Schnell entwickelten sich unterschiedliche Methoden, wie die Differenzthermoanalyse (DTA) heraus, die inzwischen zu einer der Standardmethoden geworden ist, um Umwandlungstemperaturen oder Wärmeinhalte von Reaktionen zu bestimmen.

Bereits kurz nach der Entdeckung der Röntgenbeugung durch Max von Laue, Walter Friedrich und Paul Knipping im Jahre 1912 erkannten William H. Bragg und William L. Bragg die daraus resultierende Möglichkeit, unbekannte Phasen anhand ihres Beugungsmusters zu identifizieren [3]. Daraus entwickelte sich die Röntgenpulverdiffraktometrie als Standardmethode zur Strukturaufklärung von Festkörpern.

Um Aufschluss über Hochtemperaturphasen zu erhalten, wurde durch schnelles Abschrecken einer Probe von hohen Temperaturen auf Raumtemperatur lange Zeit versucht, die Hochtemperaturmodifikation „einzufrieren“, um dann bei Raumtemperatur Röntgenbeugungsuntersuchungen vornehmen zu können. Schnell wurde hier die Forderung groß, Röntgendiffraktometrie (XRD) in-situ bei nicht-Raumtemperatur durchführen zu können.

Das Verhalten von Materialien unter Temperatureinwirkung kann mit diesen beiden Methoden standardmäßig untersucht werden. Dabei liefert die Thermische Analyse Aufschluss über die Starttemperatur und energetische Richtung ablaufender Reaktionen und Umwandlungen. Die Heizröntgenpulverdiffraktometrie ermöglicht qualitativen und quantitativen Aufschluss über den Phasenbestand der Probe und dessen Veränderungen mit der Temperatur. Aus der Verbindung beider Ergebnisse kann abgeleitet werden, bei welcher Temperatur exo- oder endotherme Reaktionen ablaufen und ob sie mit Veränderungen des Phasenbestands einhergehen oder nicht.

Die Verknüpfung von getrennt durchgeführten DTA- und Heizröntgen-Ergebnissen ist jedoch nicht immer trivial. Gemessene Onsettemperaturen einer Reaktion werden von vielen externen und internen Parametern beeinflusst, wie beispielsweise der Probenpräparation (vgl. Kap. 2.3). Die unterschiedlichen Messbedingungen einer Probe innerhalb einer DTA-Apparatur und einer Heizkammer zur Röntgendiffraktometrie erschweren die Verknüpfung beider Messergebnisse weiter. Dadurch ist es schwierig, bei schnell aufeinander folgenden Prozessen die Vorgänge in der DTA-Kurve mit Umwandlungstemperaturen aus Heizröntgenexperimenten zu korrelieren. Daraus resultiert die Motivation, beide Messungen in-situ an ein und derselben Probe unter denselben Umgebungsbedingungen durchzuführen.

Der Wunsch, beide Methoden in-situ miteinander zu vereinen ist nicht neu.

Die beispielsweise im Jahr 1965 seitens K. Wefers [4] vorgestellte Apparatur zur Methodenkopplung von XRD und DTA war noch mit einigen Einschränkungen verbunden. Mit fortschreitender technischer Entwicklung von noch leistungsfähigeren Diffraktometern wurden weitere Konzepte für eine solche in-situ Methodenkopplung vorgestellt (siehe Kapitel 2.4). Trotz des technischen Fortschritts stellte das größte Problem hierbei die zeitliche Auflösung dar. Eine DTA-Messung wird mit einer festen Heizrate von üblicherweise 5-10 K/min durchgeführt. Eine Röntgenbeugungsaufnahme erfolgt über einen größeren Winkelbereich, der vom Detektor abgerastert werden muss und benötigt demnach einen bestimmten Zeitaufwand. Bei einer kontinuierlichen Heizrate wird es folglich zu einem Verschmieren eines Diffraktogramms über einen bestimmten Temperaturbereich kommen. Im ungünstigsten Fall reicht die zeitliche Auflösung, die durch die Röntgenbeugung bestimmt wird, nicht aus, um ein DTA-Experiment bei schnell aufeinander folgenden Prozessen mit der benötigten zeitlichen Auflösung mitzuverfolgen.

In den letzten Jahren wurde durch einen erneuten Entwicklungssprung auf dem Gebiet der Röntgenoptiken und der großen orts aufgelösten Röntgendetektoren ermöglicht, mit einem Labordiffraktometer innerhalb weniger Sekunden ein Diffraktogramm mit ausreichender Zählstatistik aufnehmen zu können, wie von Berthold et al. gezeigt wurde [5]. Diese technische Neuerung hat die alte Idee zur Methodenkopplung von Röntgenbeugung und Differenzthermoanalyse neu beflügelt und diese Arbeit erst ermöglicht.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine DTA-Einheit zum Einbau in ein kommerziell erhältliches Röntgendiffraktometer zu entwerfen, zu entwickeln und an unterschiedlichen natürlichen und synthetischen Materialien zu evaluieren. Die Anforderungen waren dabei folgende:

- Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600°C
- Heizen und auch aktives Kühlen sollte möglich sein bei üblichen Heiz-/ Kühllraten von 5-10 K/min
- Ein geschlossener Kammeraufbau, um auch unter nicht-Raumatmosphären messen zu können.
- Die Kontrolle der Atmosphärenfeuchte
- Möglichst geringe Einschränkungen im messbaren 2D-Winkelbereich sowohl in θ - als auch γ -Richtung

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit stellte die Aufklärung der Entwässerungsvorgänge im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ dar. Explizit sollte das Entwässerungs- und Rehydratationsverhalten von Bassanit ($\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) detailliert untersucht werden.

2 Analytische Methoden

2.1 Röntgenbeugung

Für die Realisierung der Methodenkopplung aus Röntgenbeugung und Differenzthermoanalyse wurde ein modifiziertes Bruker D8 Discover GADDS Mikrodiffraktometer (μ -XRD²) verwendet (siehe auch Berthold et al. [5]). In Abbildung 2.1 ist eine Aufnahme des vertikalen Theta-Theta-Goniometers gezeigt. Das Gerät ist primärseitig ausgestattet mit einer Kobalt-Röntgenquelle ($\lambda=1,79 \text{ \AA}$), einem nachfolgenden Graphit K_{α} -Monochromator (HOPG=Highly Ordered Pyrolytic Graphite) und austauschbaren Röntgenkapillaroptiken, mit unterschiedlichen Messfleckgrößen zwischen ca. $50 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$. Im Goniometerzentrum befindet sich ein x-y-z-Probenstisch, auf dem auch eine handelsübliche Heizkammer montiert werden kann. Sekundärseitig erfasst ein großer zweidimensionaler Detektor (Våntec 500) circa 40° in 2θ und 40° in γ -Richtung die gebeugte Röntgenstrahlung. Analog zur Debye-Scherrer-Kamera werden auf dem Detektor Ausschnitte der Beugungskegel abgebildet. Folglich können direkt aus dem Detektorbild und in Echtzeit während der Messung Aussagen über die Textur und Kristallinität der Probe getroffen werden.

Die Röntgenkapillaroptiken sind eigens vom IFG-Adlershof (Institute for Scientific Instruments GmbH, Berlin) für dieses Diffraktometer angefertigte Unikate. Zur Verfügung steht eine fokussierende Polykapillaroptik, die über einen breiten Querschnitt die Röntgenstrahlung aufnimmt, über Totalreflexion an der glatten Innenseite der Einzelkapillaren transportiert und auf einen Punkt mit einer Halbwertsbreite von $200 \mu\text{m}$ fokussiert. Ein Nachteil dieser Art von Optiken ist die hohe Divergenz und daraus resultierende geringere Winkelauflösung im Diffraktogramm[5].

Alternativ kann eine Monokapillaroptik verwendet werden, die einen Durchmesser von $500 \mu\text{m}$ besitzt und deren Messfleckgröße, aber auch Strahldivergenz, durch unterschiedliche Lochblenden (Pinholes) am Austritt „eingestellt“ werden kann. Die Monokapillaroptik blendet jedoch im Gegensatz zum Lochblendenkollimator nicht nur aus, sondern transportiert ebenfalls Röntgenstrahlung über Totalreflexion an der glatten Innenseite der Kapillare, und erzeugt somit auch mehr Röntgenintensität auf der Probe als ein reiner Lochblendenkollimator.

Mit derartigen Röntgenoptiken können trotz der kleinen Messfleckgröße mit verhältnismäßig kurzen Messzeiten ein Diffraktogramm mit ausreichender Zählstatistik generiert werden. Darüber hinaus wird durch den großen zweidimensionalen Detektor ein großer Winkelbereich abgedeckt, sodass der Detektor während einer Messung nicht bewegt werden muss, was ebenfalls eine Zeitersparnis darstellt.

Durch diese Kombination aus Kapillaroptiken, die einen hohen Röntgenfluss auf einem geringen Messfleck erzeugen, und dem großen Våntec 500-2D-Detektor können Messzeiten zwischen 10 und 20 Sekunden pro Diffraktogramm realisiert werden (bei einer Beschleunigungsspannung von 30-40 kV und einem Röhrenstrom von 30-40 mA der Kobaltquelle).

Damit ist es überhaupt erst möglich mit der benötigten zeitlichen Auflösung ein DTA-Experiment mitzuverfolgen, wie es üblicherweise mit Heizraten von 5 bis 10 K/min durchgeführt wird.

Bei linearem Heizen und einem bewegten Detektor würde ein Diffraktogramm von kleinen zu großen Beugungswinkeln hinweg einen Temperaturgradienten aufweisen. In unserem Fall wird durch den stehenden Detektor das gesamte Diffraktogramm einheitlich über ein nur geringes Temperaturintervall hinweg gemessen.

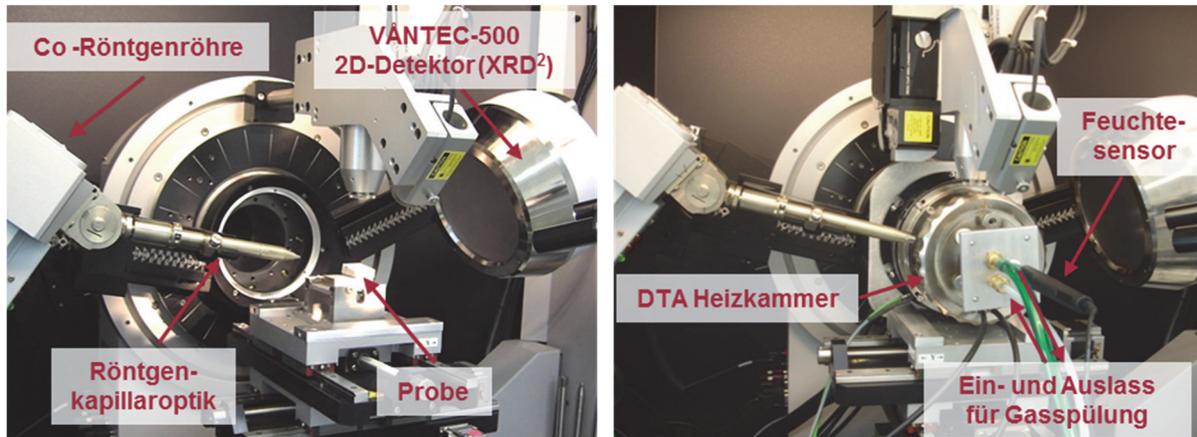


Abbildung 2.1: Links: Bruker-D8-Mikrodiffraktometer mit austauschbaren Röntgenkapillaroptiken und großem zweidimensionalem Detektor (μ -XRD²). Rechts: Bruker-D8-Mikrodiffraktometer mit eingebauter geschlossener DTA-Heizkammer.

2.2 Thermische Analyse

Laut ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) ist die Differenzthermoanalyse „eine Technik, bei der die Temperaturdifferenz zwischen einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Substanz und das Referenzmaterial einem geregelten Temperatur-Programm unterworfen werden“ (ICTA-Definition, 1980) [6].

Eine Substanz mit konstanter Wärmekapazität, die in einem Aufheizexperiment mit konstanter Heizrate erhitzt wird, zeigt eine Gerade im t-T-Plot. Reaktionen, die während des Erwärmens stattfinden, verändern die ideale lineare Temperaturverlaufskurve jedoch. Exotherme Reaktionen setzen Wärmeenergie frei und lassen die Temperatur sprunghaft ansteigen. Endotherme Reaktionen verbrauchen Wärmeenergie und führen zu einem verlangsamten Anstieg der Temperatur im Reaktionsintervall solange bis die Reaktion abklingt und sich der Temperaturverlauf wieder linear entwickelt. In Temperaturintervallen, in denen keine Reaktionen stattfinden, wird eine konstante Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe gemessen, man erhält als DTA-Signal eine Gerade. Die Differenzkurve ergibt sich nach ICTA-Definition als $\Delta T = T(\text{Probe}) - T(\text{Referenz})$ [6]. Die gemessene Temperaturdifferenz zeigt also an, bei welcher Temperatur innerhalb der Probe Reaktionen stattfinden: Endotherme Reaktionen weisen nach unten, exotherme Reaktionen nach oben (Abbildung 2.2).

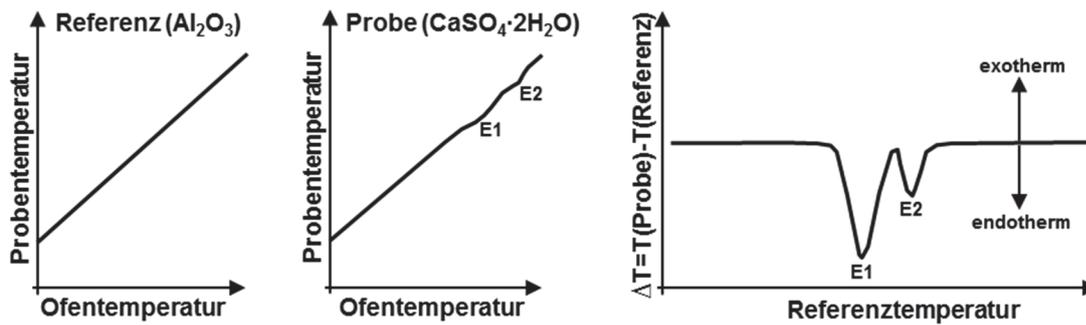


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer DTA-Messung. Linke Seite: Entwicklung der Referenztemperatur und Probentemperatur gegen die Ofentemperatur bei einer linearen Heizrate. In der Probe finden beim Erhitzen zwei Entwässerungen (E1 und E2) statt. Rechte Seite: Differenzkurve nach ICTA Definition $\Delta T = T(\text{Probe}) - T(\text{Referenz})$. Die Entwässerungen E1 und E2 sind als endotherme Peaks erkennbar.

Auswertung einer DTA-Messung

Die erhaltene DTA-Kurve zeigt Reaktionen in Form exothermer oder endothermer Peaks an (Abbildung 2.2). Die erste Abweichung von der Basislinie wird als Peak-Onset oder Anfangstemperatur bezeichnet und gibt den Beginn der Reaktion an. Die Bestimmung des Peak-Onsets kann unter Umständen schwierig sein. In der Fachliteratur wird daher empfohlen, mit der extrapolierten Anfangstemperatur/Peak-Onsettemperatur zu arbeiten, da diese weniger störanfällig sei [6]. Diese wird bestimmt über den Schnittpunkt der Wendetangente des Peaks mit der Basislinie (Abbildung 2.3).

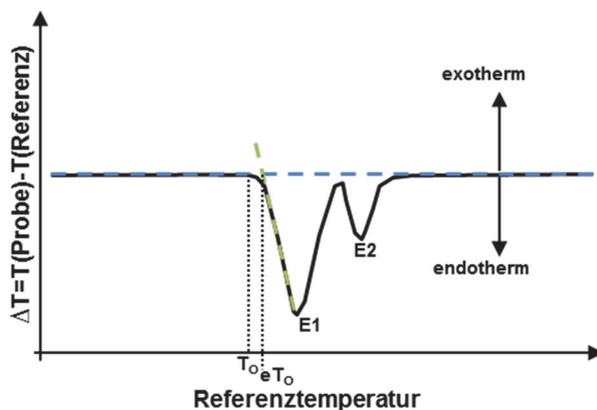


Abbildung 2.3: Unterschied zwischen Onsettemperatur T_0 und extrapoliertem Onsettemperatur eT_0 . Die Onsettemperatur T_0 ist die erste Abweichung der DTA-Kurve von der Basislinie (blau gestrichelt). Die extrapolierte Onsettemperatur eT_0 ist der Schnittpunkt der Wendetangente (grün gestrichelt) des Peaks mit der Basislinie (blau gestrichelt).

In dieser Arbeit wurde im Nachfolgenden dennoch mit der Onsettemperatur gearbeitet. Generell lagen Onsettemperatur und extrapolierte Onsettemperatur nur im Bereich von 0,5 bis maximal 2 K auseinander. Bei deren Bestimmung konnten keine besonderen Schwierigkeiten festgestellt werden. Schwierigkeiten traten nur bei sehr schwachen Peaks auf: In diesen Fällen waren dann sowohl Onsettemperatur, als auch extrapolierte Onsettemperatur schwer zu bestimmen.

Die Fläche unterhalb eines DTA- bzw. DSC-Peaks ist direkt proportional zur korrespondierenden Enthalpieänderung und kann somit als ein direktes und quantitatives Maß der Reak-

tionsenthalpie verwendet werden, wenn die Messapparatur zuvor entsprechend kalibriert wurde.

Das DTA-Messsignal als auch der Peakonset einer Reaktion hängt von diversen äußeren und inneren Einflussfaktoren ab, die im Weiteren kurz vorgestellt werden. Eine detaillierte Übersicht ist bei SCHULTZE zu finden [2].

Heizrate

Beim Erhitzen einer Probensubstanz wird in Abhängigkeit der angelegten linearen Heizrate eine Umwandlung mit einer bestimmten Geschwindigkeit durchschritten. Je nach Höhe der Heizrate, geschieht das Überschreiten der Gleichgewichtslage unterschiedlich schnell. Bei hohen Heizraten wird eine Umwandlung zunächst überfahren und der Peakonset verschiebt sich hin zu höheren Temperaturen. Dafür wird der Peak schlanker und höher, da der Substanzumsatz pro Zeiteinheit mit steigender Überhitzung zunimmt [7]. Bei sehr niedrigen Heizraten wandert die Onsettemperatur einer Reaktion zu geringeren Temperaturen und der Substanzumsatz je Zeiteinheit ist geringer, die Peaks selbst werden jedoch breiter und flacher und heben sich weniger deutlich von der Basislinie ab. Die Wahl der Heizrate ist somit entscheidend für die Schärfe der DTA-Peaks.

Probenhalter

Sowohl das Material, als auch die Geometrie [8, 9, 2, 10] des Probenhalters haben einen Einfluss auf das DTA-Signal bzw. die Fläche eines DTA-Peaks.

Je größer die Wärmeleitfähigkeit eines DTA-Blockmesskopfes ist, desto geringer ist die Fläche unterhalb eines Peaks unter gleichen Bedingungen, das heißt, die Empfindlichkeit sinkt [2]. Bei geringintensiven Reaktionen in der Probe kann damit die gute Wärmeleitung im Messkopf dazu führen, dass DTA-Signale zu schnell ausgeglichen werden und im Block verschwinden, ohne vom Thermoelement registriert worden zu sein. Ein Vorteil der hohen Wärmeleitfähigkeit des Messkopfs ist eine gradientfreie Temperaturverteilung über Messkopf und Probe. Im Gegensatz dazu führt eine geringe Wärmeleitfähigkeit des Blocks dazu, dass die über die Reaktion hinweg aufgebaute Temperaturdifferenz zwischen Probe und Block nur sehr langsam wieder abgebaut wird. Das DTA-Signal wird so über ein größeres Zeit- und Temperaturintervall verschmiert und unscharf [9]. LIPPMANN weist darauf hin, dass Auflösung und Empfindlichkeit eines DTA-Systems in der Konstruktion des Messkopfes ihre Limitationen finden. Eine hohe Empfindlichkeit sei durch eine Beschränkung des Wärmeausgleichs zwischen Probe, Referenzprobe und Probenhalter zu erreichen.

Probenmenge

Das DTA-Messsignal korreliert mit der Probenmenge. Eine größere Probenmenge verursacht einen stärkeren DTA-Peak, das heißt eine größere Fläche. Zu geringe Probenmengen können zur Folge haben, dass kein DTA-Signal detektiert wird. Zu große Probenmengen haben jedoch den Nachteil, dass sich innerhalb des großen Probenvolumens ein Temperaturgradient

aufbauen kann, der dazu führt, dass sich DTA-Peaks über einen größeren gemessenen Temperaturbereich verbreitern.

Partikelgröße und Packungsdichte

Kleine Partikel besitzen eine größere relative Oberfläche als große Partikel, wodurch oberflächenkontrollierte Reaktionen schneller oder langsamer ablaufen können. Sofern die Probe nicht in einer lockeren Schüttung in den Proben Tiegel eingebracht wird, sondern auch eine Kompaktion erfährt, kann diese ebenso Einfluss auf das DTA-Messsignal haben: Diffusionskontrollierte Reaktionen werden dadurch verzögert. Kompaktere Proben besitzen jedoch eine bessere Wärmeleitfähigkeit und bilden geringere Temperaturgradienten aus, was wiederum von Vorteil ist, da ein Temperaturgradient innerhalb der Probe zur Verbreiterung des DTA-Peaks führt.

Umgebende Ofenatmosphäre

Die umgebende Atmosphäre nimmt ebenfalls Einfluss auf das System. Bei Zersetzungsreaktionen, die ein Gas freisetzen, kann durch eine Gasspülung die Reaktionstemperatur im Vergleich zu einer statischen Messung herabgesetzt werden. Das geschieht durch den Abtransport des freigesetzten Gases, dessen Partialdruck in der umgebenden Atmosphäre niedrig gehalten wird. Somit verschiebt sich das Gleichgewicht nach dem Massenwirkungsgesetz hin zur Produktseite. Wird unter stehender Atmosphäre gemessen, kann im Gegensatz dazu eine durch die Probe erzeugte Atmosphäre, wie beispielsweise ein autogener Wasserdampfpartialdruck durch eine Entwässerungsreaktion, erzeugt werden, der die ablaufende als auch nachfolgende Reaktionen beeinflussen und verschieben kann.

2.3 Probleme bei der Verknüpfung von separaten Messergebnissen

Angesichts der Vielzahl an Parametern, die sowohl das gemessene DTA-Signal beeinflussen, als auch die Onsettemperatur einer Reaktion verschieben können, lässt sich nachvollziehen, inwiefern man bei der Korrelation von separat angefertigten Differenzthermoanalyse-Messungen mit Heizröntgenmessungen auf Schwierigkeiten stoßen kann, wenn nicht exakt auf gleiche Messbedingungen geachtet wurde. Das ist aber nicht immer möglich, da bereits die Probenpräparation eine große Rolle spielt. Einige maßgebende Beispiele sind:

- Zur Thermoanalyse wird eine Pulverprobe meist locker in Tiegel geschüttet, zur Heiz-Röntgenbeugung wird sie flach und kompakt auf ein Heizband aufgetragen.
- In einer DTA-Apparatur ist die isometrische Probe gut in alle Raumrichtungen innerhalb der Messapparatur isoliert. Bei der Heizröntgenanalyse ist dies aus technischen Gründen nicht möglich, da die Röntgenstrahlung durch transparente Fenster in die Heizkammer hinein und wieder hinaus gelangen muss.
- Die Thermische Analyse verwendet zwischen 5 und 20 mg Probe, meist in schmale hohe Tiegel gefüllt. In der klassischen Heizröntgenpulverdiffraktometrie wird deutlich mehr Probenmenge benötigt und eine größere Probenfläche, um eine ausreichende Zählstatistik zu erreichen.

- Bei der Thermischen Analyse muss mit einer kontinuierlichen Heizrate gearbeitet werden (typischerweise zwischen 5-10 K/min). Im Gegensatz dazu wird bei Heizröntgenexperimenten typischerweise aufgrund der notwendigen Zählstatistik die Temperatur schrittweise erhöht und für die Messzeit eines Diffraktogramms isotherm gehalten.

2.4 Beschriebene Methodenkopplungen in der Literatur

Es ist keine völlig neue Idee, Röntgendiffraktometrie und Differenzthermoanalyse in einer Methodenkopplung zu vereinen. In der Literatur finden einige Aufbauten für eine solche Methodenkopplung Erwähnung. Die meisten Umsetzungen für Labordiffraktometer sind jedoch mit einigen Kompromissen in Sachen Messzeit, Heizrate oder erfassbarem Winkelbereich verbunden. Einige Geräte sind nur für Synchrotronquellen konzipiert, die ausreichend hohe Intensität liefern, um die benötigte zeitliche Auflösung zu erhalten, um ein gekoppeltes Experiment mitverfolgen zu können.

Im Nachfolgenden werden einige Konzepte vorgestellt.

WEFERS [4] stellte eine eigens konstruierte Apparatur vor, die es erlaubte, zeitgleich thermische Analyse in einem Röntgendiffraktometer bis max. 1600°C durchzuführen, jedoch nicht an ein und derselben Probe. Innerhalb der Heizeinrichtung befindet sich ein Block, der aus einer DTA-Einheit besteht mit schmalen hohen Referenz- und Probeniegeln und senkrecht dazu mit einem weiteren größeren und flachen Probeniegel für die Röntgenbeugung versehen ist. Hiermit werden zwar beide Proben im selben Ofen unter denselben atmosphärischen Bedingungen erhitzt, Unterschiede in der Probenpräparation werden jedoch nicht verhindert. Aufgrund der separaten DTA-Einheit ist für die Röntgenbeugung der Winkelbereich kaum eingeschränkt ($0-45^\circ\theta$). Bei einer gekoppelten Messung konnte aber aufgrund der damals vorhandenen Detektortechnologie und der dadurch verursachten langen Messzeiten nur ein $8^\circ2\theta$ großer Winkelbereich per XRD betrachtet werden. Dieser musste so gewählt werden, dass sich ein charakteristischer Reflex der Umwandlung im Messfenster befand. Vorab war also ein Komplettskan der Probe nötig. Der Punktdetektor rasterte dieses Intervall während des Experiments auf und ab. Durch das kontinuierliche Erhitzen und die Verwendung eines Punktdetektors ergibt sich eine Temperaturdifferenz zwischen niedrigen und hohen Beugungswinkeln innerhalb eines Diffraktogramms.

FAWCETT et al. [11] und NEWMAN, BLAZY, FAWCETT et al. [12] stellen in ihren Publikationen eine kombinierte DSC-MS-XRD Methodenkopplung vor, mit der zeitgleich thermische Analyse, Röntgenbeugung und Massenspektrometrie am Reaktionsgas betrieben werden kann. Eine kommerziell erhältliche DSC wurde dazu modifiziert: Durch röntgendurchlässige Fenster und konische Bohrungen gelangt die Röntgenstrahlung in die DSC-Kammer und wird in der Probe gebeugt. Dank eines PSD Detektors kann mit dem verwendeten Guinier-Transmissions-Diffraktometer ein Winkelbereich von ca. $10^\circ2\theta$ auf einmal erfasst werden. Der Temperaturbereich reicht von 25-600°C. Des Weiteren können in der DSC-Kammer unterschiedliche Atmosphären und Feuchten eingestellt werden.

BRAS et al. [13] untersuchten Kunststoffe mit einer DSC-SAXS/WAXS Methodenkopplung an einer Synchrotronquelle. Diese DSC-Zelle bestand aus einem modifizierten Mikroskopie Heiz-Kühl-Tisch. Da kein Platz für eine Referenzprobe gegeben war, musste stets eine Referenzmessung mit dem selben Temperaturprogramm und einer inerten Probe vor der eigent-

lichen Probenmessung durchgeführt und abgespeichert werden. Die notwendige Differenzbildung wurde rechnerisch durchgeführt, was kritisch zu betrachten ist.

In der Literatur finden sich weitere Beschreibungen zu DSC-Messsystemen zum Einsatz an Synchrotronquellen [14, 15].

KISHI und TORAYA [16] stellten im Jahr 2004 eine DSC-Zelle zum Einsatz in einem Labordiffraktometer vor, die von Rigaku (Rigaku Corporation, Japan) kommerziell vertrieben wird. Diese DSC-Zelle kann aber nur im Temperaturbereich von -40°C bis 350°C mit Heiz-/Kühlraten zwischen 0,5 bis 10 K/min betrieben werden. Diese DSC-Zelle kann mit unterschiedlichen Atmosphären gespült werden. Der messbare Winkelbereich wird durch die Geometrie der DSC-Zelle auf 1 bis $55^{\circ}2\theta$ beschränkt. Eine rotierende Anode liefert die nötige Strahlungsintensität, um eine ausreichende Zählstatistik zu erhalten. Der verwendete Punktdetektor kann laut Hersteller innerhalb einer Minute einen Winkelbereich von $0,5\text{-}5^{\circ}$ (im sogenannten langsamen Scanmodus) oder von $10\text{-}40^{\circ}$ (im schnellen Scanmodus) abstrahieren. In einer Beispielmessung an Trehalose, einem Zucker, wurde die Probe mit 3 K/min erhitzt (was für DTA-Messungen bereits eine geringe Heizrate darstellt) und der Detektor mit $20^{\circ}/\text{min}$ bewegt. Das bedeutete trotz der geringen Heizrate einen Unterschied von 6 K innerhalb eines Diffraktogramms von niedrigen zu hohen Winkeln für den kompletten Winkelbereich von $40^{\circ}2\theta$.

Alle hier beschriebenen in-situ Methodenkopplungen von thermischer Analyse und Röntgenbeugung haben ihre Einschränkungen, sei es im betrachtbaren Winkelbereich, dem Temperaturbereich, der Heizrate, ihrer zeitlichen Auflösung oder ihrer Verfügbarkeit, da sie an eine Synchrotronquelle geknüpft sind.

Diese oben dargestellten Einschränkungen führten im Rahmen einer Diplomarbeit [17] zum Aufbau eines ersten prototypischen und funktionsfähigen DTA-Aufbaus. Dieser Aufbau sah wie folgt aus:

Eine MRI-TC-Basic-Heizkammer wurde im Innenraum modifiziert (Elektroden gekürzt, Bandheizer und Hitzeschilde entfernt) und an Stelle des Bandheizers der DTA-Aufbau platziert.

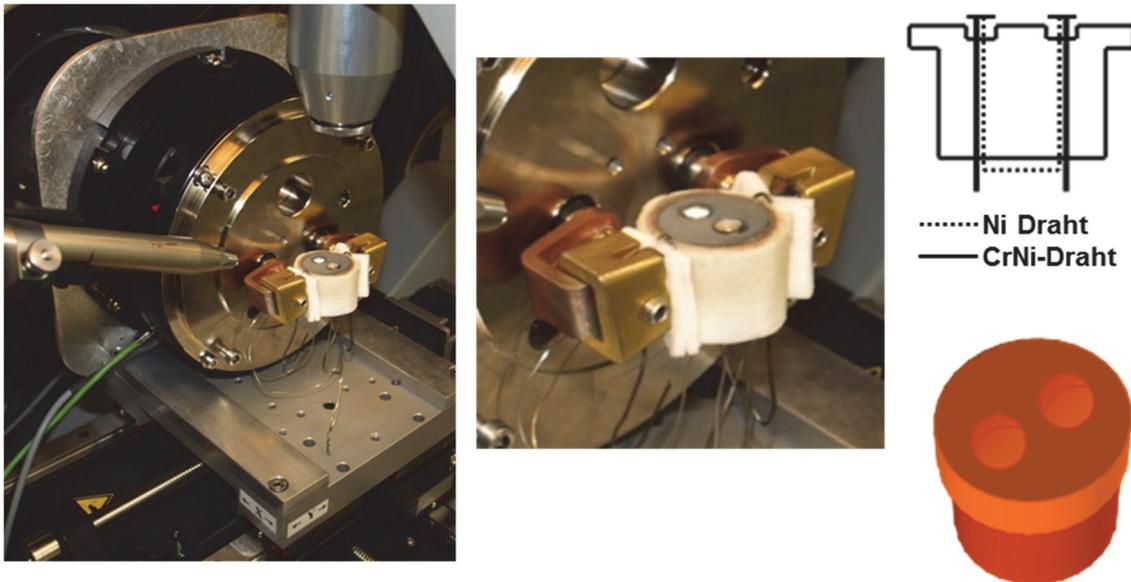


Abbildung 2.4: Links: In das Diffraktometer integrierte DTA-Heizkammer mit spezieller Halterung für den x-y-z-Tisch. Mittig: DTA-Einheit mit Pyrophyllit-Messkopf und Vertiefungen für Referenz und Probe. Rechts: Schematischer Aufbau des Messkopfs aus Pyrophyllit mit Differenzschaltung (Typ K Nickel-ChromNickel) zwischen Referenz und Probe.

Der Messkopf besteht aus Pyrophyllit (Handelsname Stenan von WWS Keramik Neuhaus GmbH, Neuhaus-Schierschnitz, Deutschland), welcher im Rohzustand sehr weich und damit leicht bearbeitbar ist. Im Anschluss an die Bearbeitung wurde der Messkopf bei 1100°C gesintert. Dabei muss mit einer ca. 1%igen Volumenzunahme gerechnet werden. Nach dem Brand ist das Werkstück formstabil und sehr hart und kann nur noch mit Diamantwerkzeug bearbeitet werden. Der Messkopf besitzt zwei identische und symmetrisch zum Zentrum angeordnete Vertiefungen für Proben- und Referenztiegel. Der Messkopf wird von außen über ein Al-Cr-Heizband erhitzt. Zwei passgenaue Heizband-Halbschalen umschließen den Messkopf und klemmen seitlich in den Elektroden. Damit der Messkopf nicht nach unten wegrutschen kann, besitzt er einen kleinen Kragen, mit dem er auf dem Heizband aufliegt. Nach außen hin ist das Heizband mit einem hitzebeständigen Keramikfilz (Contherm Wärmedämmsysteme GmbH, Neuenstein, Deutschland) isoliert. Die Temperaturabnahme im Messkopf erfolgt über eine spezielle Differenzschaltung aus eigens angefertigten Typ-K-Thermoelementen. Unterhalb eines Tiegels befindet sich ein 1,0 mm starkes Nickelplättchen, an das ein 0,5 mm starker Nickel- und ein Chrom-Nickeldraht per Punktschweißen angebracht wurden, um eine größere Temperaturabnahmefläche zu erhalten. Referenz- und Proben-thermoelement wurden zu einer Differenzschaltung verdrahtet: Die negativen Nickel-Schenkel von Proben- und Referenzthermoelement sind miteinander verbunden, die Abnahme der Differenzspannung erfolgt über die beiden positiven Chrom-Nickel-Schenkel.

Es stellte sich heraus, dass im Messbetrieb jedoch thermische Konvektion innerhalb der Kammer und Wärmeabstrahlung der Probe eine große Rolle spielen und das DTA-Signal verrauschen lassen. Das konnte mittels einer röntgendurchlässigen Messkopfabdeckung unterbunden werden. Als Messkopfabdeckung diente eine auf einen Aluminiumring aufgespannte 2 µm dicke und aluminiumbedampfte Folie aus Makrofol.



Abbildung 2.5: Messkopfabdeckung aus einem mit Zählrohrfolie bespannten Aluminiumring. Folie: 2 μm Makrofol, Al-bedampft.

Die Temperatursteuerung erfolgte über die zur Heizkammer zugehörige Steuereinheit mit PID-Regler 2404 der Firma Eurotherm (Eurotherm by Schneider Electric, Limburg an der Lahn, Deutschland).

2.5 Geplante Optimierungen für die weitere Arbeit

Mit dem bisherigen prototypischen Aufbau konnten Experimente in Methodenkopplung durchgeführt werden. Jedoch störten einige Einschränkungen bezüglich der Messbedingungen, woraus sich folgendes Arbeitspaket ergibt:

- Winkelbereich XRD erweitern: Durch die erhöhte Abdeckung auf dem Messkopf war der Winkelbereich primär- als auch sekundärseitig zu flachen Winkeln hin eingeschränkt.
- Aktive Kühlung schaffen: Eine aktive Kühlung zur kontrollierten Temperaturverringern gibt es nicht. Es kann nur durch Gegenheizen ein schnelles Abkühlen des Messkopfs verhindert werden. Damit kann jedoch nur bis zu Temperaturen von ca. 150°C mit 10 K/min kontrolliert abgekühlt werden.
- Größere Probenfläche realisieren: Um gegebenenfalls auch an normalen Bragg-Brentano Pulverdiffraktometern gekoppelte Messungen durchführen zu können, benötigt man eine größere Probenfläche.
- Thermoelement Probe: Die Temperaturabnahme unterhalb des Probentiegels muss weiter optimiert werden, um möglichst intensive DTA-Signale zu erhalten, die sich klar von der Basislinie abheben.
- Atmosphärenkontrolle: In der verschlossenen Kammer sollen Experimente auch unter Schutzatmosphäre oder regulierten Feuchten durchgeführt werden können.

3 Methodenentwicklung: Aufbau der DTA-Heizkammer

3.1 Probenfläche und Temperaturabnahme unterhalb der Probe

3.1.1 Probenfläche

Der bisherige Messkopf, der sich in seinem Aufbau an einem klassischen DTA-Konzept orientierte, besaß zwei Vertiefungen, je eine für Probe und Referenz (vgl. Abbildung 2.4 auf Seite 25). Durch die geringe Probenfläche waren gekoppelte Messungen nur mit dem Mikrodiffraktometer möglich. Um das DTA-Setup auch in Standard-Pulverdiffraktometern nutzen zu können wurde eine größere Probenfläche benötigt. Dafür wurde in einen Pyrophyllitmesskopf mittig eine kreisrunde Vertiefung mit 10 mm Durchmesser und 1 mm Tiefe gefräst. Die Probe selbst kann direkt in den Pyrophyllitmesskopf eingebracht werden oder in speziell angefertigten Aluminiumtieglern.

Durch die vergrößerte Probenfläche war auf dem Messkopf keine verfügbare Fläche mehr für die Referenzprobe. Die Referenzprobe ist für die thermische Analyse jedoch wichtig, da durch die Differenzbildung Schwankungen in der Ofensteuerung ausgeglichen werden können. In kommerziellen DTA- und DSC-Systemen werden leere Tiegel als Referenzprobe benutzt. Daraus entstand die Idee, den Messkopf selbst als Referenzprobe zu verwenden. Dazu wurde ein 1 mm Mantelthermoelement Typ K (Firma Rössel) im Messkopf platziert. Regelthermoelement und Referenzthermoelement sind identische Mantelthermoelemente, befinden sich auf demselben Teilkreis und stecken gleich tief im Block. Das Referenzthermoelement und das Probenthermoelement sind zu einer Differenzschaltung verschaltet (s. Abbildung 3.1). Vom Temperaturregler werden somit die Differenzspannung und die Regelthermoelementspannung ausgelesen und protokolliert.



Abbildung 3.1: Der Pyrophyllitmesskopf mit großer Probenfläche: Im eingebauten Zustand (links), vereinfachte Schemazeichnung (mittig), als Modell (rechts). Der Durchmesser der Probenvertiefung beträgt 10 mm, die Tiefe 1 mm. Die Temperaturabnahme der Probe erfolgt über ein 0,5 mm starkes Nickelplättchen mit punktgeschweißtem Thermoelement (Drahtstärke 0,5 mm). Das Referenzthermoelement (in der Schemazeichnung links) befindet sich im Messkopf und ist mit dem Probenthermoelement zur Differenz verschaltet. Das Regelthermoelement befindet sich auf demselben Teilkreis wie das Referenzthermoelement. Das Nickelplättchen des Probenthermoelements liegt im Messbetrieb am Boden der Probenvertiefung auf und ragt nur in der Schemazeichnung zur besseren Übersichtlichkeit über den Messkopf hinaus.

3.1.2 Probenriegel

Für einen reibungslosen Messbetrieb wurden eigens Probenriegel gefertigt, um Ein- und Ausbau der Probe zu erleichtern und auch um eine Kontamination des Messkopfs zu verhindern. Zur Verfügung stehen diverse Mehrwegriegel aus Aluminium und zwei Riegel aus Platin. Die Aluminiumriegel liegen in verschiedenen Tiefen von 0,2 mm bis 0,8 mm vor.

3.1.3 Temperaturabnahme

3.1.3.1 Flächiges Thermoelement

Unterhalb der Probe wurde die Temperatur wie folgt abgenommen: An ein 0,5 mm starkes Nickelplättchen mit einem Durchmesser von 10 mm wurden mittig Thermoelementdrähte Typ K (Nickel/Chrom-Nickel) der Drahtstärke 0,5 mm per Punktschweißen angebracht und somit ein Thermoelement mit großer Abnahmefläche generiert. Dieses Thermoelement liegt im Messbetrieb flächig mit dem Nickelplättchen am Boden der Probenvertiefung des Messkopfs an. Darauf wird der Probenriegel positioniert. Durch diesen flächigen Kontakt ist einerseits ein guter Wärmeübergang von Messkopf zur Probe garantiert, andererseits kann über den flächigen Kontakt von Thermoelement zu Probenriegel auch die Temperaturentwicklung der Probe besser erfasst werden als bei einem punktuellen Thermoelementkontakt (vgl. Abbildung 3.1).

In Tests zeigte sich, dass ein dünneres Nickelplättchen und dünnere Thermoelementdrähte eine bessere Temperaturauflösung bieten. Daher wurde final ein Nickelplättchen mit einer Stärke von 0,1 mm in Kombination mit 0,2 mm starken Thermoelementdrähten verwendet.

3.1.3.2 Thermosäule aus einzelnen Thermoelementen

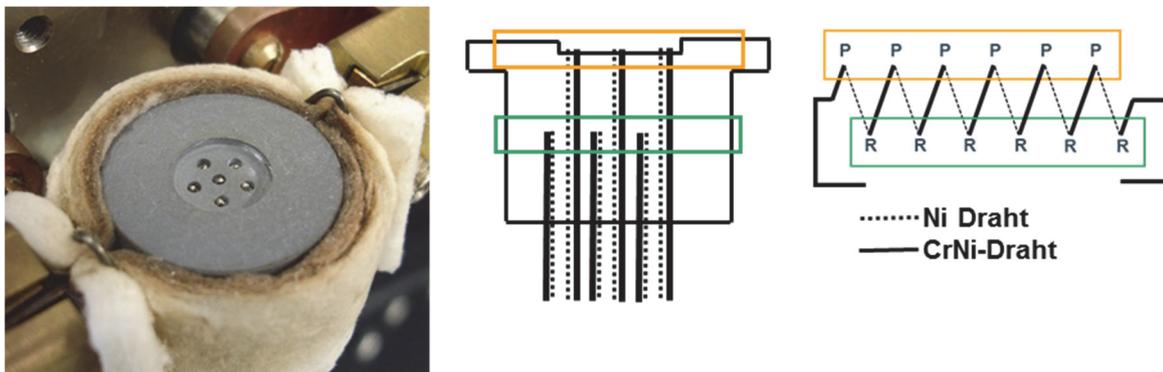


Abbildung 3.2: Messanordnung der zur Thermosäule verschalteten sechs Einzelthermoelemente (links). Anordnung der Thermosäule im Messblock (mittig). Die Referenzmesspunkte R (grün) liegen im Block unterhalb der Probenmessstellen P (orange). Schaltplan der Thermosäule (rechts).

Eine weitere Möglichkeit zur Temperaturabnahme ist in obiger Abbildung 3.2 dargestellt. Sechs einzelne Thermoelemente sitzen unterhalb der Probe und kontaktieren den Probenriegel. Die Lötperlen der Thermoelemente sind angeflacht und liegen alle in einer Ebene mit dem Boden der Probenvertiefung. Auf einem weiter außen liegenden Teilkreis befinden sich sechs weitere Thermoelemente, die nur zu einem Teil in den Block hineinragen. Je ein Probenthermoelement und ein Referenzthermoelement sind immer im Wechsel miteinander verschaltet (Schaltung siehe Abbildung 3.2 rechts). Die komplette Thermosäule gibt analog

zu einer einfachen Differenzschaltung eine Differenzspannung aus, die der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz entspricht.

Im Test wurde mit dieser Art der Temperaturabnahme jedoch ein schlechteres Ergebnis erzielt, wie mit dem flächigen Thermoelement. Die Thermosäule zeigte ein deutlich stärkeres Rauschen und wurde daher nicht weiter verfolgt.

3.1.3.3 Das Auslesen der Differenzspannung

Das Auslesen der Differenzspannung erfolgt über den Eingang 1 des PID-Reglers 2404 der Firma Eurotherm. Da der Regler nicht darauf ausgelegt ist, Differenzspannungen auszulesen und dieser Eingang für ein Thermoelement gedacht ist, wird vom Regler die gemessene Typ K-Differenzspannung in eine Temperatur umgerechnet und zudem um die herrschende Raumtemperatur, gemessen am Übergabepunkt der Thermospannung in den Regler, korrigiert. Dieser korrigierte Temperaturwert wird als Parameter Li.1 (Linearisierter Wert Eingang 1) ausgegeben. Aufgrund der Korrektur ist die Basislinie der DTA-Kurven in den meisten gezeigten Abbildungen zu üblichen Werten der Raumtemperatur verschoben (s. z. B. Abbildung 3.5, S. 31) und liegt nicht bei Null, wie man es von handelsüblichen DTA-Systemen gewohnt ist. Die am Übergabepunkt gemessene Temperatur ist als CJC.1 Parameter („Cold Junction Temperature“ = Vergleichsstellenwert Eingang 1) über das Reglermenü einsehbar.

3.2 Die Messkopfabdeckung

Die Messkopfabdeckung soll die Probe gegen die Umgebung abschirmen und durch den begrenzten Luftraum über der Probe durch Konvektion entstehende, störende Einflüsse verhindern. Zudem soll die Messkopfabdeckung thermisch am Messkopf ankoppeln, wodurch der Luftraum über der Probe in Abhängigkeit der Messkopftemperatur indirekt mit beheizt wird. Des Weiteren muss die Messkopfabdeckung ein ausreichend großes und für Röntgenstrahlung transparentes Fenster besitzen, um den per Röntgenbeugung erfassbaren Winkelbereich in 2θ möglichst wenig einzuschränken.

3.2.1 Version A aus Messing

Ein erster Prototyp wurde aus Messing gefertigt und ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Über das Messinggerüst ist eine 100 μm starke Graphitfolie gespannt, die als Röntgenfenster dient.



Abbildung 3.3: Messkopfabdeckung Version A aus Messing mit Graphitfolienfenster.

Um die thermische Ankopplung der Abdeckung an den Messkopf zu überprüfen, wurde in regelmäßigen Abständen während eines Aufheizexperiments die Abdeckungstemperatur

mit einem separaten Thermoelement an der Oberseite der Abdeckung zwischen Messingkörper und Graphitfolienfenster überprüft (siehe Abbildung 3.4).

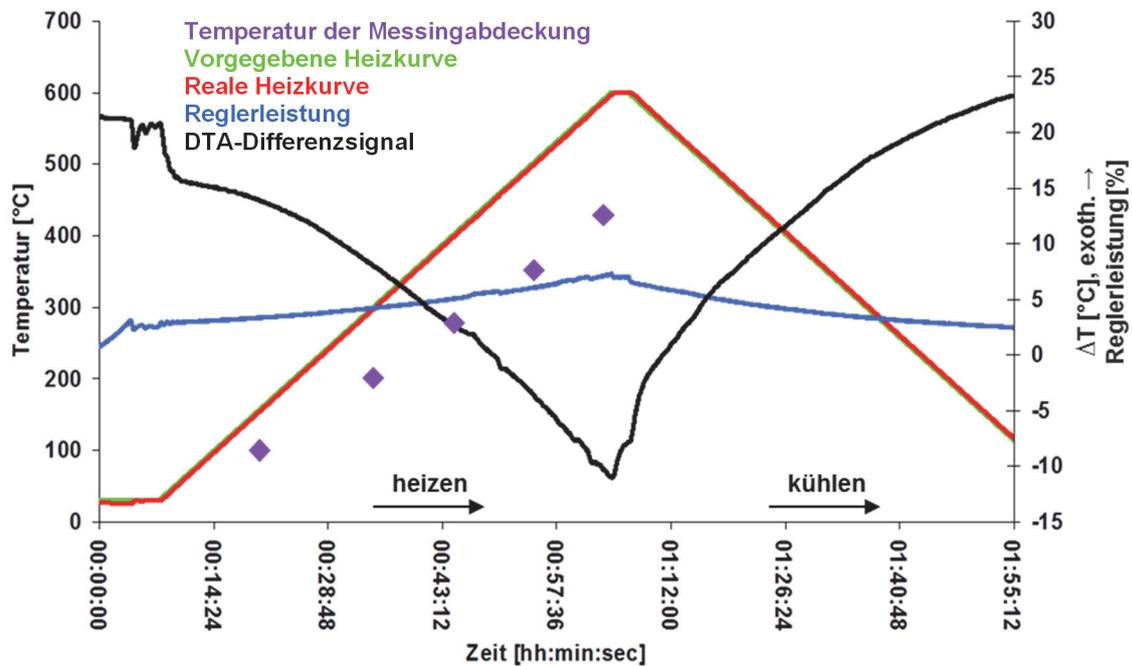


Abbildung 3.4: Temperaturentwicklung der Abdeckung bei einem Aufheizexperiment mit 10 K/min Heizrate; Anhydrit als Probe. Die Abdeckung koppelt wie geplant thermisch am Messkopf an. Leichte Unregelmäßigkeiten im DTA-Differenzsignal korrelieren mit Schwankungen in der Regelkurve. Generell fällt die Basislinie der DTA-Kurve steil ab.

Bei weiterführenden Tests stellte sich heraus, dass eine zusätzliche Isolation der Messingabdeckung deutliche Auswirkungen auf den Verlauf der DTA-Basislinie hat. Die Kurvenverläufe in Abbildung 3.5 zeigen, wie wichtig eine ausreichende Isolation des Messkopfs für die DTA-Basislinie ist. Je geringer die Isolation, desto steiler fällt die Basislinie ab. Die gelbe Kurve fällt weniger steil ab und stellt einen Kompromiss zwischen Isolationswirkung und Funktionalität des Messkopfes dar. Mit diesem nicht-horizontalen Verlauf der DTA-Basislinie kann gearbeitet werden, eine Basislinienkorrektur ist auch hier möglich.

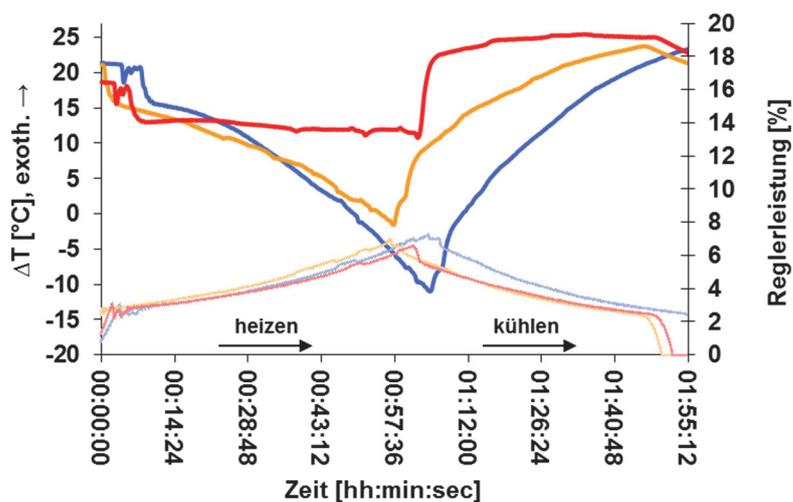


Abbildung 3.5: DTA-Kurven von Anhydrit bei unterschiedlichen Abdeckungsisolierungen, gemessen im Bereich $30^{\circ}\text{C} \rightarrow 600^{\circ}\text{C} \rightarrow 100^{\circ}\text{C}$ mit einer Rate von 10 K/min . Blaue Kurve: Nicht isolierte Messingabdeckung. Gelbe Kurve: Messinggerüst der Abdeckung mit Korundwatte isoliert, Graphitfenster frei. Rote Kurve: Komplette Abdeckung inklusive Fenster mit Korundwatte abgedeckt. Die gepunkteten Kurven zeigen die jeweiligen Reglerverläufe. Gezeigt sind unkorrigierte Rohdaten.

Durch die Abdeckung entstehen Einschränkungen im realisierbaren XRD-Messbereich. Das Graphitfenster der Abdeckung ist breit genug, sodass es den Winkelbereich in γ -Richtung nicht einschränkt und der große zweidimensionale Detektor voll ausgenutzt werden kann. Aber in 2θ ergaben sich bei dieser Abdeckung größere Einschränkungen: Durch das massive Messinggerüst kann primärseitig nur mit Einfallswinkeln größer 25° gearbeitet werden, da sonst Störreflexe auftreten. Sekundärseitig können erst Winkel ab ca. $27^{\circ}2\theta$ erfasst werden.

Die entwickelte Messkopfabdeckung erfüllte damit ihren grundsätzlichen Zweck, musste jedoch für die Messungen noch weiter optimiert werden, insbesondere bezüglich des erfassbaren Winkelbereichs.

3.2.2 Version B aus Messing

Um im XRD-Messbereich möglichst wenig eingeschränkt zu sein wurde eine neue Abdeckung von der Institutswerkstatt gefertigt. Es wurde versucht die Abdeckung an der Auflagefläche zum Messkopf so flach wie möglich zu gestalten, um bei möglichst geringen θ_1 und θ_2 Winkeln arbeiten zu können. Aus Stabilitätsgründen konnte diese Abdeckung nur asymmetrisch gefertigt werden. Da primärseitig besonders geringe Einfallswinkel der Röntgenstrahlung weniger wichtig erschienen, wurde besonders Wert auf die dem Detektor zugewandte Seite der Abdeckung gelegt. In Abbildung 3.6 ist die asymmetrische Ausdünnung auf der dem Detektor zugewandten Seite im letzten Bild sehr gut zu erkennen. Im Versuch zeigte sich, dass mit dieser Abdeckung ab ca. $7^{\circ}2\theta$ gemessen werden kann. Das Graphitfolienfenster wird bei dieser Abdeckung seitlich über abnehmbare Backen in Schienen gehalten. Ein Mittelsteg stabilisiert die Abdeckung und dient gleichzeitig als Halterung für eine zusätzliche Schneidblende zur Unterdrückung der Luftstreuung. Nimmt man die Haltebacken ab, kann die Schneidblende nach Bedarf eingesetzt werden.



Abbildung 3.6: Messkopfabdeckung „Version B“ aus Messing. Das Graphitfolienfenster wird in die Halteschienen hineingeschoben. Im Mittelsteg kann optional eine Schneidblende über der Probe platziert werden. Die Abdeckung wurde an der Auflagefläche zum Messkopf weitest möglich ausgedünnt. Aus Stabilitätsgründen konnte in diesem Fall nur die dem Detektor zugewandte Seite besonders dünn gestaltet werden, gut zu erkennen an der asymmetrischen Aussparung.

3.2.3 Version C

Da während der Experimente das Messing unter den wechselnden Temperatureinwirkungen zu oxidieren begann, wurden auch andere Materialien in Betracht gezogen. Zwei weitere baugleiche Abdeckungen wurden daher gefertigt, eine aus Edelstahl und die andere aus vernickeltem Messing. Die beiden Abdeckungen wurden seitens des Kooperationspartners Bruker AXS GmbH an eine externe Werkstatt in Auftrag gegeben. In Abbildung 3.7 ist exemplarisch die vernickelte Messingabdeckung zu sehen. Im Vergleich zu der in der Institutswerkstatt hergestelltem Abdeckung „Version B“ ist diese Abdeckung zusätzlich symmetrisch ausgespart und noch dünner gearbeitet, um bei noch kleineren Einfalls- und Ausfallswinkeln der Röntgenstrahlung arbeiten zu können. Im Einsatz mit dem Mikrodiffraktometer zeigte sich, dass mit dieser Abdeckung ab ca. $3^\circ 2\theta$ gemessen werden kann. Die Anlauffarben der Abdeckung in Abbildung 3.7 zeigen, dass auch vernickeltes Messing den Temperaturanforderungen im Experiment bei Maximaltemperaturen des Messkopfs von 600°C auf Dauer nicht genügt.



Abbildung 3.7: Extern gefertigte Abdeckung „Version C“ aus Edelstahl/ vernickeltem Messing. Die Abdeckung wurde an der Auflagefläche zum Messkopf weitestgehend ausgedünnt, um bei möglichst flachen θ_1 und θ_2 Winkeln messen zu können. Die Anlauffarben der Abdeckungsfläche zeigen, dass auch diese Materialverarbeitung nicht dauerhaft vor Oxidation schützt.

Die unterschiedlichen Abdeckungsmaterialien im Vergleich sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Basislinien der unterschiedlichen Messungen unterscheiden sich ein wenig in ihrer Steigung, die Unterschiede sind jedoch marginal. Die unterschiedlichen Abdeckungsmaterialien können als gleichwertig betrachtet werden.

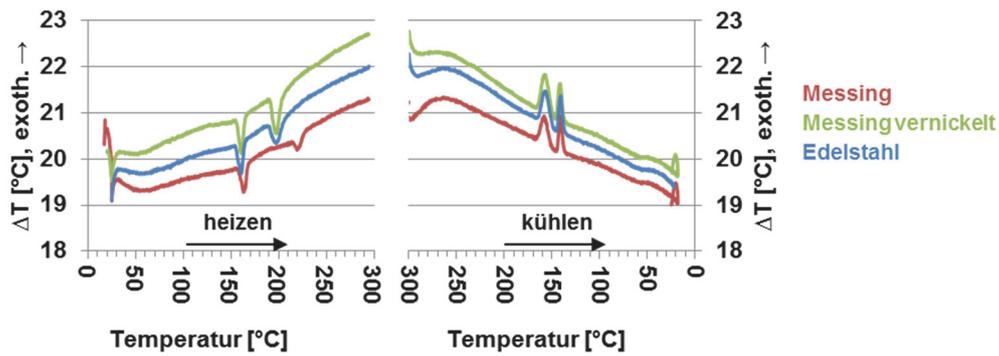


Abbildung 3.8: Vergleich der unterschiedlichen Abdeckungsmaterialien im DTA-Experiment (Vergleichsprobe $RbNO_3$, Heiz-/Kühlrate 10 K/min; für alle Experimente wurden die gleichen Messbedingungen gewählt und auch dieselbe Probe verwendet).

In den Experimenten zeigte sich, dass die Abdeckungen Version B und C seitlich durch etwas Korundwatte gegen Wärmeabstrahlung geschützt werden müssen, um eine möglichst geringe Basisliniensteigung und einen stabileren Basislinienverlauf bei hohen Temperaturen zu erhalten.

3.2.4 Version D

3.2.4.1 Werkstoffauswahl für die Abdeckung Version D

Die von außen an die Abdeckung per Hand angebrachte Korundwatte zur Messkopfisolierung (vgl. Abbildung 3.9) kann nicht reproduzierbar positioniert werden und zudem während des Experiments verrutschen und in den Röntgenstrahl gelangen. Im Folgenden wurde versucht, die Korundwatte durch einen isolierenden Festkörper zu ersetzen. Hierfür wurden verschiedene Keramiken in einem Test auf ihre Eignung untersucht.

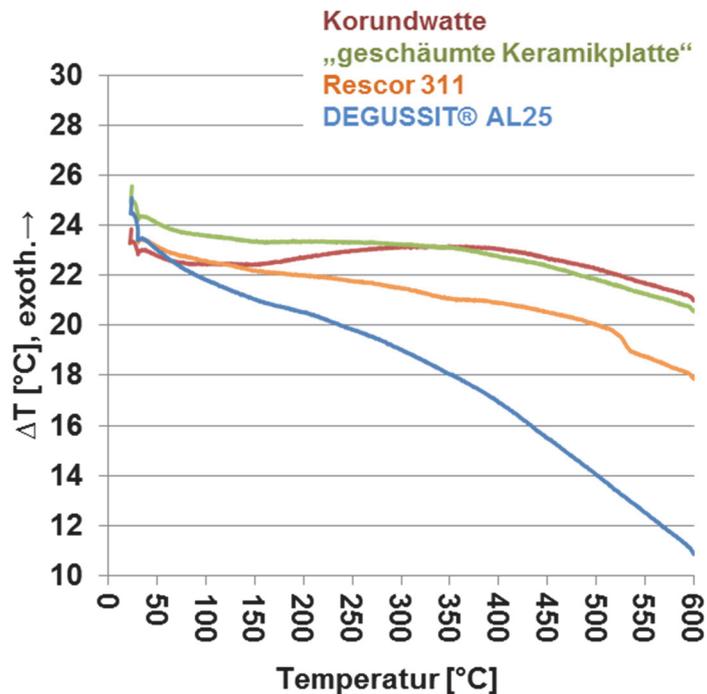


Abbildung 3.9: Vergleich der Isolationswirkung unterschiedlicher keramischer Werkstoffe. Die Bilder zeigen den Testaufbau: Zum einen die Vergleichsmessung mit Korundwatte (oben links) und exemplarisch für die anderen Materialien die gesägten „Klötzchen“, die seitlich an die Messingabdeckung angelegt wurden (oben rechts). Probe: Anhydrit, Heizrate: 10 K/min, Abdeckung Version C mit 100 µm Graphitfolienfenster, Kühlwasservorlauf: 18°C.

In Abbildung 3.9 ist der Testaufbau gezeigt, sowie die Ergebnisse der unterschiedlichen Isolationsmaterialien. Zur Verfügung standen folgende Materialien: Korundkeramik DEGUS-SIT® AL25 (FRIATEC AG, Mannheim), Keramikschaum Rescor 311 (Polytec PT GmbH, Waldbronn) und eine geschäumte Keramikplatte (aus einer Ofenisolation) unbekanntes Ursprungs. Aus diesen Materialien wurden kleine Klötzchen mit den Abmessungen 24x10x6 mm gesägt, die dann während des Heizexperiments von außen an die Messingabdeckung angelegt wurden. Als Probe diente für diese Vergleichsserie Anhydrit, der sich inert im betrachteten Temperaturbereich verhält und keine Umwandlungen das DTA-Signal beeinflussen. Im direkten Vergleich schneidet das DEGUSSIT® AL25 Material aufgrund der steileren DTA-Basisliniensteigung schlechter ab als die beiden anderen Materialien. Da sich die geschäumte Keramikplatte unbekanntes Ursprungs aufgrund ihrer geringen mechanischen Stabilität nur schlecht bearbeiten ließ, wurde dieses Material nicht weiter verwendet, obwohl der Basislinienverlauf besser war als bei der Vergleichsmessung mit Korundwatte. Die Messung mit Rescor 311 als Abdeckungsisolierung zeigt einen nicht zu steilen, linear abfallenden Basislinienverlauf, abgesehen von einer endothermen Auslenkung bei ca. 540°C. Damit kann dieses Material bis zu Temperaturen von 500°C verwendet werden.

3.2.4.2 Aufbau der Abdeckung Version D



Abbildung 3.10: Abdeckung Version D mit abnehmbaren Backen aus Polytec Rescor 311-Keramik.

Nachdem sich die Polytec Rescor 311 Keramik im Materialtest als geeignet darstellte, sollte aus diesem Material eine isolierende Ummantelung für die Messingabdeckung gefertigt werden. Die Isolierkeramik sollte die seitlich abnehmbaren Backen aus Messing ersetzen. In Abbildung 3.10 ist dies dargestellt.

Mit dieser Abdeckung wurden einige Testmessungen mit Anhydrit als inerte Probe durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 3.11 dargestellt sind. Das Polytec Rescor 311 Material war im Rohzustand, also ungetempert verarbeitet worden. Die störenden endothermen Signale bei

ca. 400°C und 540°C, verursacht durch das nicht getemperte Polytec Rescor 311-Material, tauchen nur beim ersten Erhitzen, sprich Ausheizen, auf. Ein endothermes Signal ist noch beim zweiten Aufheizvorgang zu sehen, beim dritten Aufheizvorgang sind keine Störsignale mehr vorhanden. Das bedeutet, dass durch vorheriges Tempern des Isolationsmaterials störende Signaleinträge im Messbetrieb verhindert werden können.

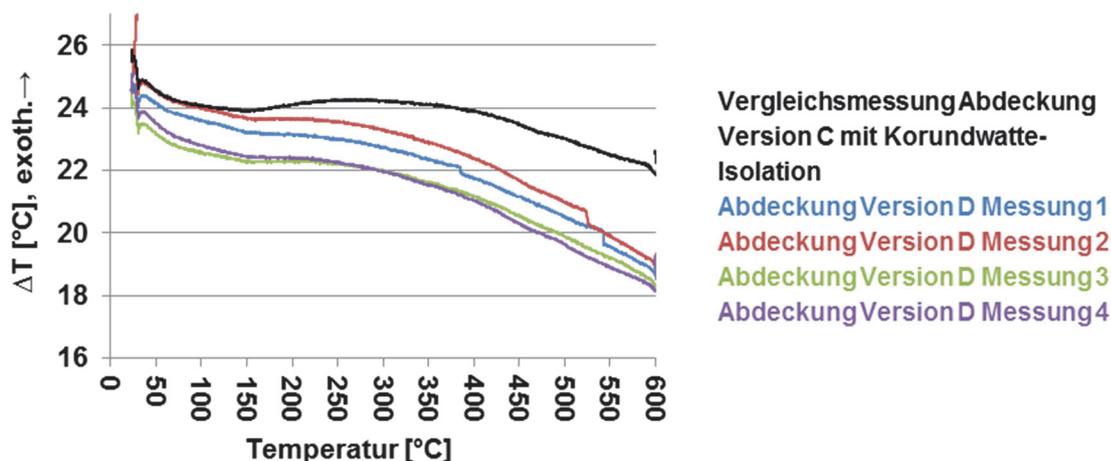


Abbildung 3.11: Verhalten der Abdeckung Version D unter realen Messbedingungen. Rampe 10 K/min, Probe: Anhydrit im Aluminiumtiegel.

Betrachtet man die Kurvenverläufe der Basislinien in Abbildung 3.11, zeigt sich, dass die DTA-Basislinien beim Erhitzen stetig abfallen. Das ist auf ein Nachlassen der Isolationswirkung und verstärkte Wärmeabstrahlung zurückzuführen. Die Intensität der thermischen Strahlung, oder Wärmestrahlung genannt, eines Festkörpers nimmt mit steigender Temperatur zu (Stefan-Boltzmannsches Gesetz) und das Intensitätsmaximum der emittierten Wärmestrahlung verschiebt sich hin zu kleineren Wellenlängen (Wiensches Verschiebungsgesetz). Auch die Basislinie der mit Korundwatte isolierten Abdeckung, die bis ca. 400°C eher horizontal verläuft, fällt daraufhin ab. Die zur Abdeckung D zugehörige Basislinie fällt bereits über das gesamte betrachtete Temperaturintervall von Raumtemperatur bis 600°C ab. Für die Auswertung der DTA-Kurve im Experiment ist die Bestimmung des Basislinienverlaufs sehr wichtig, um eine korrekte Interpretation der DTA-Signale vornehmen zu können.

3.2.5 Messkopfabdeckung und Einschränkungen im Winkelbereich

Aufgrund der Abdeckung kommt es zu geringen Abschattungen bei sehr flachen und sehr steilen Beugungswinkeln. Das könnte bei Bragg-Brentano-Messungen an entsprechenden Geräten zu einer Einschränkung des betrachtbaren Winkelbereichs führen. Am verwendeten Mikrodiffraktometer ist die Abschattung nur auf der Sekundärseite von Relevanz, da in der Regel mit festem Einfallswinkel gemessen wird und dessen Werte meist nicht in Konflikt mit den Grenzen der Abdeckung kommen. Testmessungen am Mikrodiffraktometer zeigten, dass ab ca. $7^\circ 2\theta$ gemessen werden kann. Durch die Abdeckung selbst wird der 2D Winkelbereich nicht eingeschränkt und es können ca. 40° in 2θ und γ -Richtung erfasst werden. Sobald jedoch die Heizkammer geschlossen wird, beschränkt das schmale Kaptonfenster der Kammer den 2D Winkelbereich in γ -Richtung auf ca. 18° (vgl. Abbildung 3.12).

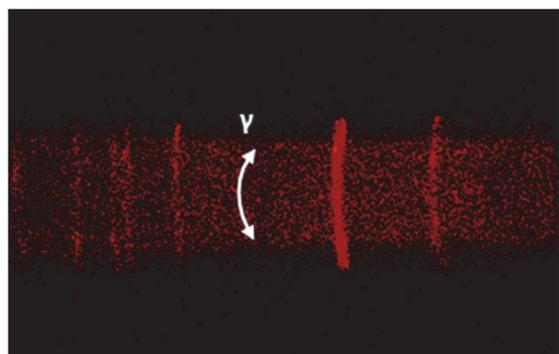


Abbildung 3.12: Exemplarisches Detektorbild mit eingeschränktem Winkelbereich auf ca. 18° in γ -Richtung, verursacht durch das Kaptonfenster der Heizkammer.

3.3 Kühlung

Im Anfangsstadium der Entwicklung gab es keine aktive Kühlung des DTA-Messkopfs. Es konnte bei einer Rampe von 10 K/min bis circa 150°C kontrolliert abgekühlt werden. Unterhalb der 150°C war die Abkühlgeschwindigkeit deutlich langsamer als 10 K/min und es war kein kontrolliertes Abkühlen zu tieferen Temperaturen mehr möglich und die DTA-Kurve nicht weiter auswertbar, denn: Ohne aktive Kühlung kann eine definierte und langsame Abkühlrampe nur eingehalten werden, wenn das natürliche Auskühlverhalten des Messkopfs durch Gegenheizen verlangsamt wird. Das funktioniert aber nur, solange die messkopfeigene Abkühlrate über der gewählten Rampe liegt. Ein definiertes Abkühlen in einer DTA-Messung ist aber ein wichtiger Parameter, um reversible Prozesse in der Probe zu verstehen. Um auch unter kontrollierten Bedingungen zu tieferen Temperaturen abkühlen zu können, musste eine Gegenkühlung entwickelt werden. Zudem kann durch eine aktive Kühlung der Messbereich auch auf Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur ausgeweitet werden.

3.3.1 Vierteiliger Kühlkörper aus Kupfer

Ein erster Entwurf für eine Gegenkühlung sah wie in Abbildung 3.13 gezeigt aus. Vier Einzelteile aus Kupfer umschlossen den Messkopf und sollten aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Kupfer über die thermische Ankopplung des Kühlkörpers an die wassergekühlten Elektroden für einen Abtransport der Wärme im Messkopf sorgen.

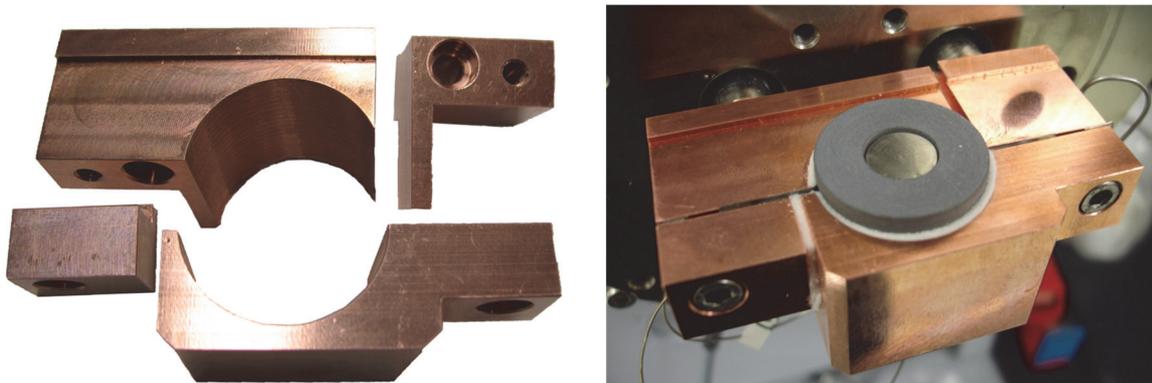


Abbildung 3.13: Vierteiliger Kühlkörper aus Kupfer. Einzelteile links, eingebauter Kühlkörper rechts.

Mit dieser Kühlung konnte bei einer Rampe von 10 K/min ein kontinuierliches Abkühlen bis ca. 75°C gewährleistet werden. Es zeigte sich jedoch aufgrund von Temperaturmessungen am Kühlkörper, dass die Temperaturverteilung im Kühlkörper sehr heterogen war, weshalb diese Art der Kühlung nicht weiter verfolgt wurde.

3.3.2 Kühlkörper mit integrierter Wasserkühlung

In Zusammenarbeit mit dem Kooperationspartner Bruker AXS GmbH wurde eine verbesserte Kühlung erarbeitet und extern in Fertigung gegeben. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.14 gezeigt. Um die Kühlleistung zu erhöhen, wird der Kühlkörper in dessen Basis von einer Kühlschleife durchlaufen, die an den Kühlwasserlauf der Heizkammer angeschlossen wird.

Als Kühlmedium diente Leitungswasser. Nach oben hin umschließt der Kühlkörper den Messkopf in zwei Halbschalen. Seitlich lassen die Halbschalen genug Platz für die Durchführung des Heizbandes. Von unten wird der Messkopf innerhalb des Kühlkörpers von einer Ringauflage gestützt und in Position gehalten. Er hängt nun nicht mehr schwebend im Heizband. Dieser Stabilisierungsring ist thermisch von der Kühlung abgekoppelt, um keinen Störeintrag im Messkopf zu produzieren. Der Kühleintrag in den Messkopf verläuft wie beim Erhitzen ringsherum und durch das Heizband hindurch. Zwischen Heizband und Kühlkörper ist nach wie vor die Dämmschicht aus Keramikfilz angebracht.

In Testmessungen bis 600°C zeigte sich, dass diese Kühlung über eine einheitliche Temperaturverteilung verfügt. Mit diesem Kühlaufbau konnte bei einer Rampe von 10K/min ein kontinuierliches Abkühlen bis ca. 65°C erreicht werden.

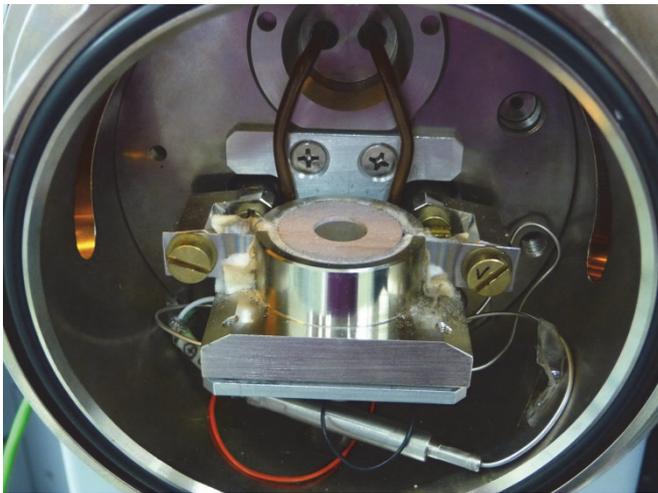


Abbildung 3.14: Kühlkörper mit integrierter Wasserkühlung. Die Basis des Kühlkörpers wird von einer Kühlschleife durchlaufen. Nach oben hin wird der Messkopf von zwei Halbschalen umfasst, die einen Durchlass für das Heizband frei lassen.

Um die Kühlleistung zu erhöhen wurde der Kühlwasserdurchlauf zu einem Kreislauf geschlossen und mit einem Kühlthermostat der Firma Haake (inzwischen HAAKE™, Thermo Fisher Scientific Inc.) versehen, um die Kühlwassertemperatur absenken zu können. Die integrierte Umwälzpumpe des Thermostaten lieferte jedoch nicht die benötigte Durchflussmenge an Kühlwasser. Durch eine Zusatzpumpe konnte der Durchfluss erhöht werden. Damit konnte die bisher erreichte Mindesttemperatur beim kontinuierlichen Abkühlen mit einer Rampe von 10 K/min auf ca. 55°C, bei einer Rampe von 5 K/min auf ca. 35°C gesenkt werden, jeweils bei einer Vorlauftemperatur des Kühlwassers von 8°C.

Eine weitere Erhöhung der Kühlleistung müsste über eine Optimierung des Wärmeübergangs Kühlung zu Messkopf erfolgen. Da für die weiteren Fragestellungen die Mindesttemperatur von 35°C beim Abkühlen ausreichend gering war, wurde eine weitere Optimierung nicht weiter verfolgt.

3.4 Atmosphärenkontrolle

Zur Kontrolle der Atmosphäre in der Kammer (MRI-TC-Basic-Heizkammer, Bruker AXS GmbH) wurde am Kammerdeckel ein Flansch angebracht (Abbildung 3.15), über welchen nun die entsprechenden Gasströme eingeleitet werden können. Um zu verhindern, dass die eingeleitete Atmosphäre direkt wieder am Auslass austritt, wird die eingeleitete Atmosphäre im Inneren der Kammer noch über einen kleinen Schlauch tiefer in die Kammer in die direkte Nähe des Messkopfs geführt. Im Flansch befindet sich zur Überwachung der Atmosphäre ebenfalls ein Steckplatz für einen Feuchtesensor (Hygro-Thermometer HYTE-LOG 4800 Bd, B+B Thermo-Technik GmbH).

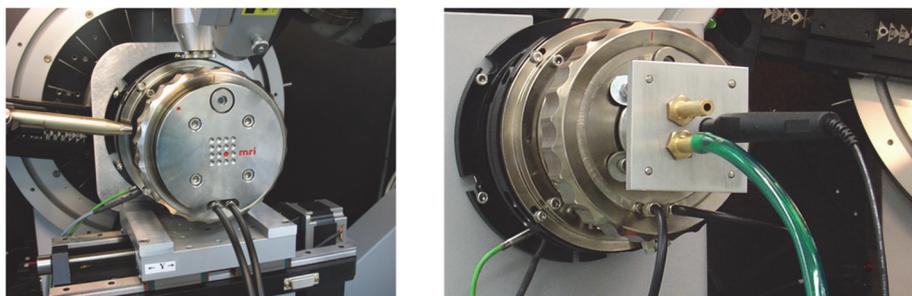


Abbildung 3.15: Experimenteller Aufbau der Atmosphärenkontrolle. Die geschlossene Kammer (links) wurde frontal mit einem Flansch versehen (rechts), über welchen die Atmosphäre eingeleitet wird. Am Flansch befinden sich Ein- und Auslass der Atmosphäre, sowie ein Steckplatz für einen Feuchtesensor.

Als Basisatmosphäre dient eine Gasflasche mit synthetischer Luft (Fa. Westfalen AG). Diese synthetische Luftmischung ist wasserfrei (Restfeuchte <5 Vol.-ppm) und dient als trockene Atmosphäre. Die verlegten Gasleitungen bestehen aus geeigneten PP-Schläuchen, die mit Swagelock-Verbindern gasdicht miteinander verbunden sind. Um unter feuchten Bedingungen Messungen durchführen zu können, wird die trockene synthetische Luft zur Befeuchtung durch eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche umgeleitet. Am Umleitungspunkt gewährleistet ein gasdichter Hahn, dass nur trockene oder feuchte Atmosphäre zur Kammer geleitet wird. In diesem ersten einfachen Aufbau können keine speziellen Feuchtwerte der Atmosphäre eingestellt werden. Die Menge an Feuchte, die in der Gaswaschflasche von dem durchgeleiteten Spülgas aufgenommen wird, variiert in Abhängigkeit der Raumtemperatur: An warmen Tagen beispielsweise konnte bei Werten von ca. 88% relativer Feuchte gearbeitet werden, an kühleren Tagen lag die Maximalfeuchte nur bei 75%.

Da das Einstellen bestimmter Feuchtwerte eine wichtige Anforderung an den Messaufbau ist, wurde die in Abbildung 3.16 gezeigte Gasmischanlage angeschlossen. Über die Gasmischanlage können trockene und feuchte Atmosphäre in fast beliebigen Verhältnissen miteinander gemischt und somit unterschiedliche Feuchtwerte erzeugt werden.



Abbildung 3.16: Gasmischanlage mit angeschlossener Gasflasche.

In der Kammer selbst wird die ankommende Atmosphäre vom Feuchtesensor überwacht. Die Sensitivität des Sensors ist sehr hoch, denn während eines laufenden Experiments kann eine ablaufende Entwässerungsreaktion *in-situ* als Anstieg der relativen Feuchte beobachtet werden.

3.5 Methodenkopplung μ -XRD² & DTA: Finaler Messaufbau

Der finale Messaufbau der Methodenkopplung von Mikrodiffraktion und Differenzthermoanalyse ist wie folgt aufgebaut:

- Gebrannter Pyrophyllitmesskopf mit großer Probenfläche (10 mm Durchmesser, 1 mm Tiefe)
- Mehrweg-Aluminiumtiegel/ Platintiegel für die Probe
- Temperaturabnahme unterhalb der Probe über flächiges Thermoelement (Nickelplättchen 0,1 mm stark mit Thermoelementdrähten 0,2 mm stark)
- Messkopf als Referenzprobe
- Messkopfabdeckung Version D oder Version C mit Korundwatteisolation
- Messkopfkühlung (Kühlkörper mit integrierter Wasserkühlung)
- Atmosphärenkontrolle bei geschlossener Kammer über Gasmischanlage

Mit diesem μ -XRD² & DTA-Messaufbau kann im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur bis 600°C gemessen werden. Dabei kann die Probe mit beliebigen Heiz- und Kühlraten zwischen 1 und 20 K/min erhitzt und abgekühlt werden. Bei geschlossener Kammer können Experimente unter definierten Umgebungsbedingungen durchgeführt werden. Die Feuchte der Kammeratmosphäre kann im Bereich zwischen 0% und ca. 85% rel. Feuchte eingestellt werden, es kann aber auch unter beliebigen Schutzgasatmosphären gearbeitet werden. Der DTA-Aufbau schränkt den messbaren Winkelbereich der Mikrodiffraktion nur geringfügig ein. Je nach DTA-Messkopfabdeckung kann im unteren Winkelbereich ab $3^\circ 2\theta$ (Version C) bzw. $7^\circ 2\theta$ (Version D) gemessen werden; der obere Winkelbereich wird durch die Kammer nicht eingeschränkt. Bei geschlossener Heizkammer schränkt das Kaptonfenster den 2D-Winkelbereich in γ -Richtung von 40° auf ca. 18° ein. Je nach verwendeter Primäroptik kann binnen 10-20 Sekunden ein Diffraktogramm mit ausreichender Zählstatistik detektiert werden.

4 Testmessungen und Kalibration

4.1 Testmessungen

4.1.1 Rubidiumnitrat

Das Salz Rubidiumnitrat zeigt beim Erhitzen bis zum Erreichen des Schmelzpunkts mehrere polymorphe Phasenübergänge. Diese Festphasenumwandlungen, als auch der Schmelzpunkt können zur Kalibration von DTA und DSC Systemen verwendet werden. Im Standardwerk zur Thermischen Analyse werden bei HEMMINGER und CAMMENGA [6] für Rubidiumnitrat zwei polymorphe Umwandlungen zur Kalibration aufgeführt, die eine bei 166,0°C und die andere bei 222,7 °C. In der Literatur finden sich darüber hinaus mehrere Studien, die unterschiedliche Temperaturwerte bezüglich der beobachteten Onsettemperaturen der Umwandlungen beschreiben. Auch zur Symmetrie der einzelnen Polymorphe gibt es in der Literatur mehrere Vorschläge:

SALHOTRA et al. [18] beschreiben beim Erhitzen bis zum Erreichen des Schmelzpunkts drei polymorphe Phasenumwandlungen und geben folgende Umwandlungstemperaturen an: Die bei Raumtemperatur stabile trigonale Phase IV wandelt bei 164°C in die kubische Phase III um. Diese wandelt bei 219°C in die trigonale Phase II um, welche wiederum bei 285°C in die kubische Phase I umwandelt. Der Schmelzpunkt von Rubidiumnitrat wurde bei 310°C beobachtet. Die Autoren BROWN und MCLAREN [19] beschrieben einige Jahre zuvor einen ähnlichen Ablauf der polymorphen Phasenumwandlungen, mit leicht abweichenden Umwandlungstemperaturen. Sie schlugen für die Phase II allerdings mehrere Elementarzelltypen vor. Am passendsten erschien ihnen eine tetragonale oder hexagonale Strukturlösung. Eine gute Zusammenfassung der veröffentlichten Umwandlungstemperaturen findet sich bei CHARLESLEY et al. [20], die in ihrer Studie mittels DSC-Untersuchungen die Gleichgewichtstemperaturen der Umwandlungen ermittelten. CHARLESLEY et al. [20] geben folgende Gleichgewichtstemperaturen an: Umwandlung 1 bei 164,9°C±0,1, Umwandlung 2 bei 222,2±0,5, Umwandlung 3 bei 284,0±0,1. Diese Temperaturen sind extrapolierte Werte, die bei einer Heizrate von 0 K/min im thermodynamischen Gleichgewicht gelten. Unter realen Bedingungen im DTA-Experiment wird die Onsettemperatur aufgrund der Heizrate immer zu höherer Temperatur verschoben sein. Bei einer Heizrate von 10 K/min verschieben sich die Onsettemperaturen auf 165,7°C (+0,8), 224,9°C (+2,7) und 285,1°C (+1,1) [20].

Die wahre Symmetrie der einzelnen Phasen ist weiterhin in Diskussion, ist aber für die Fragestellung der Temperaturkalibration nur von untergeordneter Relevanz. Solange sich die einzelnen Phasen strukturell und damit röntgenographisch voneinander unterscheiden und die Phasenübergänge gut zu erkennen sind, kann Rubidiumnitrat als Kalibriersubstanz Anwendung finden.

4.1.1.1 RbNO₃ im Experiment: Experimente A und B

Für die Testmessungen wurde Rubidiumnitrat (99,7%) der Firma Aldrich verwendet, welches zunächst in einem Achatmörser von Hand aufgemahlen und anschließend bis zum Beginn des Experiments im Trockenschrank bei 110°C aufbewahrt wurde.

In Abbildung 4.1 sind beispielhaft zwei gekoppelte Experimente an Rubidiumnitrat gezeigt. In Experiment A wurde die Probe (Probenmenge 61,74 mg RbNO₃) bis auf 290°C mit 10

K/min auf knapp unterhalb der Schmelztemperatur (310°C) erhitzt und anschließend mit 10 K/min abgekühlt. Da der anfängliche Messaufbau noch keine aktive Kühleinheit besaß, konnte nur bis Temperaturen von ca. 100°C eine Abkühlrampe von 10 K/min eingehalten werden (DTA-Kammer offen, Probe nur mit Abdeckung Version A abgedeckt). Im direkten Anschluss an Experiment A folgte Experiment B, in dem die Probe auf 330°C erhitzt wurde. Die Ergebnisse aus Experiment A und B sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

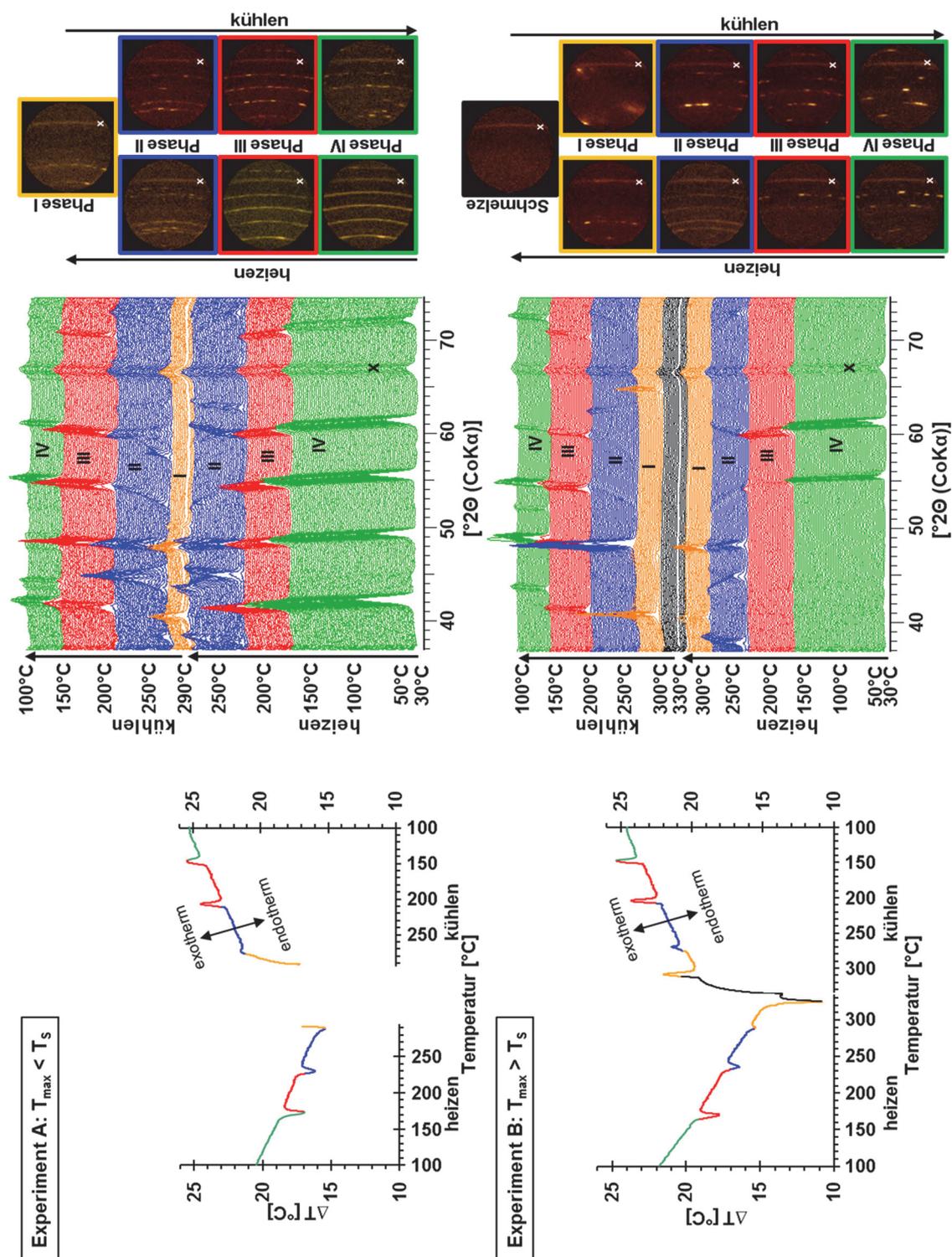


Abbildung 4.1:

Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender μ -XRD²&DTA-Experimente an ein und derselben Rubidiumnitratprobe. In Experiment A (oben im Bild) lag die Maximaltemperatur bei 290°C und damit unter dem Schmelzpunkt und in Experiment B (unten im Bild) bei 330°C und damit über dem Schmelzpunkt.

Messbedingungen: DTA-Messkopf im Anfangsstadium ohne aktive Kühlung; DTA: DTA-Kammer offen, Probe nur mit Abdeckung Version A abgedeckt, Heiz-/Kühlrampe 10 K/min, 61,74 mg RbNO₃ in Platintiegel.

XRD: Polykapillaroptik FWHM=200 μ m, $\theta_1=23^\circ$, $\theta_2=33^\circ$, $t=10$ sec pro Detektorbild, CoKa (40 kV/30 mA). Der mit x markierte Beugungsring/Reflex stammt von der Graphitfolie der Probenabdeckung.

Zu Beginn von Experiment A liegt das Rubidiumnitrat als nicht ganz perfekt aufgemahlenes Pulver vor: Es sind im Beugungsbild vollständige Beugungsringe zu sehen, in denen einzelne Einkristallreflexe größerer Kristallite zu erkennen sind. Bei Raumtemperatur ist Phase IV (grün) stabil. Mit zunehmender Temperatur lässt sich die thermische Dehnung anhand der kontinuierlichen Verschiebung der Reflexe hin zu kleineren Beugungswinkeln erkennen. Bei 174°C ist die erste Phasenumwandlung in den Diffraktogrammen erkennbar und Phase III (rot) ist stabil. Die Umwandlung wird begleitet von einem endothermen DTA-Signal, dessen Onsettemperatur bereits bei 163°C liegt. Die Beugungsbilder von Phase III zeigen gefüllte Beugungsringe, wobei die Zahl an Einkristallreflexen beginnt zuzunehmen. Dieser Vorgang kann mit Kristallwachstum im Sinne einer Ostwald-Reifung erklärt werden. Nach der endothermen Phasenumwandlung von Phase III (rot) zu Phase II (blau) bei 226°C (XRD) und 224°C (DTA-Onset) ist in den Diffraktogrammen ab ca. 250°C das Aufspalten mancher Reflexe erkennbar. Hier handelt es sich um keinen weiteren Phasenübergang, sondern die kontinuierliche anisotrope thermische Dehnung der Phase II. Weiterhin ist in den Beugungsbildern eine starke Vergrößerung der Kristallite erkennbar. Bei 289°C ist per XRD der Phasensprung von Phase II (blau) zu Phase I (orange) erkennbar, das zugehörige endotherme DTA-Signal hat seinen Onset bei 281°C. Phase I ist sehr grobkristallin, das Beugungsbild zeigt viele Einkristallreflexe. Bei 290°C wurde die Maximaltemperatur erreicht und der Abkühlvorgang eingeleitet. Die grobe Kristallinität der Probe bleibt über den Abkühlvorgang erhalten, die Phasenübergänge sind dennoch gut auszumachen. Die schlechte Beugungsstatistik lässt sich anhand der Reflexintensitäten auch in den Diffraktogrammen erahnen und wird durch die 2D Beugungsbilder klar belegt. Das Verhalten des Rubidiumnitrats beim Abkühlen verläuft analog zum Aufheizen, nur in inverser Reihenfolge:

Phase I wandelt bei 277°C (XRD) bzw. 279°C (Onset DTA) in Phase II um. Phase II wird bei 211°C (XRD) bzw. 213°C (Onset DTA) zu Phase III. Phase III wandelt bei 146°C (XRD) bzw. 157°C (DTA-Onset) in Phase IV um. Zum Ende des Experiments liegt wieder Phase IV vor, durch das Erhitzen jedoch mit deutlich höheren Kristallitgrößen als zu Beginn des Experiments.

Mit dieser Probe wurde Experiment B gestartet. Durch die schlechte Beugungsstatistik sind die Verhältnisse der Reflexintensitäten stark verändert und nur noch wenige Reflexe im Wasserfalldiagramm erkennbar. Die Phasenumwandlungen sind dennoch zu erkennen und laufen analog zu Experiment A ab, jedoch mit einer Besonderheit: In den Diffraktogrammen von Experiment B fällt auf, dass mit der Phasenumwandlung von Phase III (rot) zu Phase II (blau) die Anzahl an Reflexen ansteigt. Die Beugungsbilder zeigen plötzlich fein gefüllte Beugungsringe: Aus der grobkristallinen Phase III wurde eine feinkristalline Phase II. Die fein gefüllten Beugungsringe sind nur für eine kurze Zeit zu beobachten, beim weiteren Erhitzen findet Kristallitwachstum statt und viele Einkristallreflexe erscheinen im Beugungsbild (vgl. Abbildung 4.2). Bei dieser Umwandlung von Phase III zu Phase II liegen Onsettemperatur beim Erhitzen (A: 224°C bzw. B: 227°C) und Onsettemperatur beim Abkühlen (A: 213°C bzw. B: 211°C) ca. 11-16°C weit auseinander, was bedeutet, die Phase III kann unterkühlt werden. Diese Hysterese und die durch das Beugungsbild belegte Verringerung der Kristallitgröße deuten auf eine umfangreichere strukturelle Umwandlung von Phase III zu Phase II hin. Aufgrund dessen sollte die Verwendung dieser Umwandlung zu Kalibrationszwecken kritisch betrachtet werden: Für eine Kalibration der Abkühlrampe ist diese Umwandlung aufgrund ihrer Unterkühlbarkeit nicht geeignet.

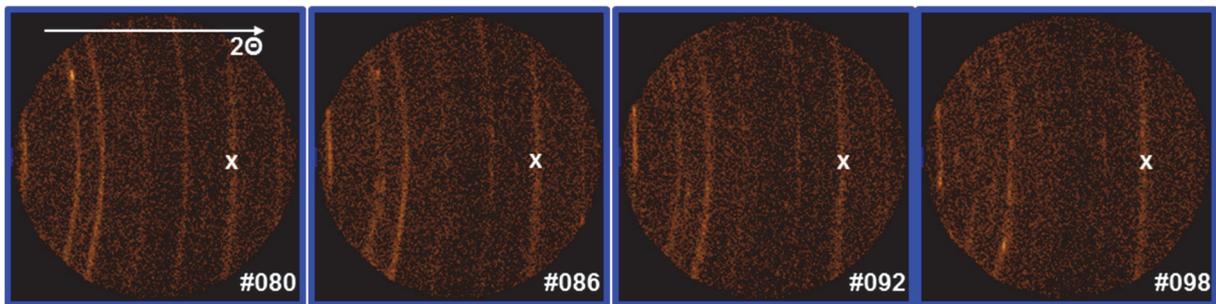


Abbildung 4.2: Auswahl an Detektorbildern der Phase II (blau) aus Experiment B. Zu Beginn der Umwandlung von Phase III zu Phase II prägen feine Beugungsringe das Beugungsbild (Detektorbild #080), wohingegen bei fortschreitendem Erhitzen ein Vergrößern der Ringe erkennbar ist; Von Detektorbild #80 zu Detektorbild #98 fand eine Temperaturerhöhung von $\Delta T \sim 36\text{K}$ statt. Der mit x markierte Beugungsring stammt von der Graphitfolie der Probenabdeckung.

Die jeweiligen Umwandlungstemperaturen von Experiment A und B sind in Tabelle 1 aufgelistet und werden mit Literaturwerten verglichen (siehe auch Abbildung 4.3). Die in der Literatur aufgeführten Umwandlungstemperaturen unterscheiden sich nur um wenige Grad Celsius voneinander. Als Vergleichswerte wurden in dieser Arbeit die Literaturwerte von SALHOTRA et al. [18] verwendet, da in dieser Studie auch die Schmelztemperatur bestimmt wurde. Es zeigt sich, dass die in der DTA beobachteten Umwandlungstemperaturen beim Aufheizen zwischen -4 und $+8$ °C von den Literaturwerten von SALHOTRA et al. abweichen. Eine systematische Abweichung lässt sich nicht erkennen.

Zwischen Onsettemperatur in der DTA-Kurve und beobachteter Phasenumwandlung per XRD liegt eine Diskrepanz, die mitunter auf einen Temperaturgradienten von Unter- zu Oberseite der Probe zurückzuführen ist. Dennoch fällt dieser Temperaturunterschied von Umwandlung zu Umwandlung unterschiedlich aus (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Gemessene Umwandlungstemperaturen aus Experimenten A und B (Messungenauigkeit der verwendeten Thermoelemente ca. 2 Kelvin, Messbedingungen: DTA-Messkopf im Anfangsstadium ohne aktive Kühlung; DTA: DTA-Kammer offen, Probe nur mit Abdeckung Version A abgedeckt, Heiz-/Kühlrampe 10 K/min, 61,74 mg $RbNO_3$ in Platintiegel. XRD: Polykapillaroptik FWHM=200 μm , $\theta_1=23^\circ$, $\theta_2=33^\circ$, $t=10$ sec pro Detektorbild, $CoK\alpha$ (40 kV/30 mA).

	Umwandlung	Literatur [18] [°C]	heizen				kühlen			Δ DTA heizen- DTA kühlen
			XRD [°C]	DTA [°C]	Δ XRD- DTA	Δ DTA- Literatur	XRD [°C]	DTA [°C]	Δ XRD- DTA	
Experiment A	IV \leftrightarrow III	164	174	163	11	-1	146	157	11	6
	III \leftrightarrow II	(219)	226	224	2	+5	211	213	2	11
	II \leftrightarrow I	285	289	281	7	-4	277	279	2	2
	I \leftrightarrow Schmelze	310	-	-	-	-	-	-	-	-
Experiment B	IV \leftrightarrow III	164	163	160	3	-4	148	152	4	8
	III \leftrightarrow II	(219)	233	227	6	8	208	211	3	16
	II \leftrightarrow I	285	289	284	5	-1	275	277	2	7
	I \leftrightarrow Schmelze	310	325	315	10	5	311	316	5	-1

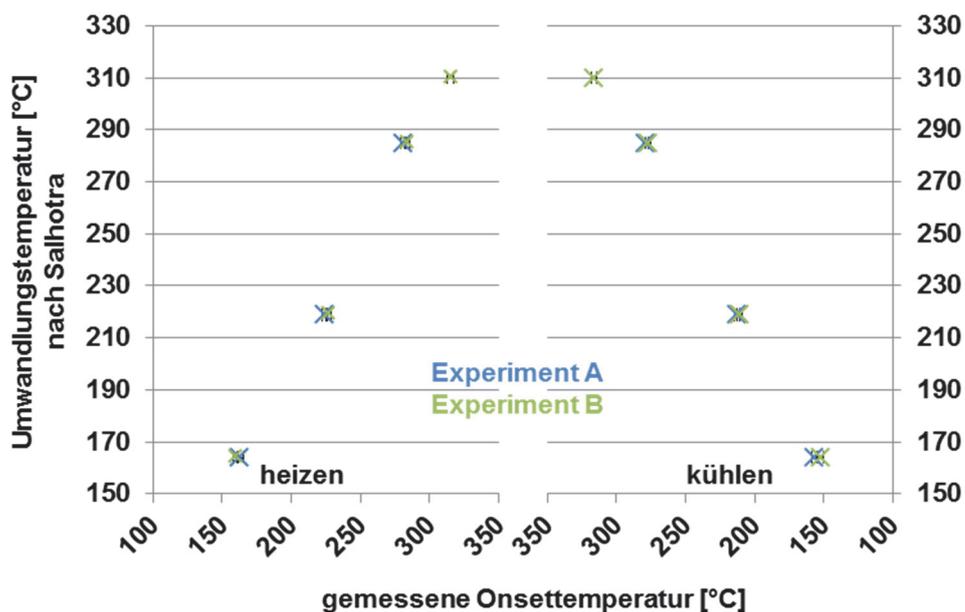


Abbildung 4.3: Umwandlungstemperaturen aus der Literatur nach Salhotra et al. aufgetragen gegen die gemessenen Onsettemperaturen aus Experiment A und B (Messungenauigkeit der Thermoelemente ca. 2 Kelvin). Die Literaturwerte sind Aufheizwerte und können nur bedingt auf den Abkühlvorgang übertragen werden.

4.1.1.2 RbNO₃ als Kalibrationsmaterial

Vergleicht man die in **Tabelle 1** gelisteten Temperaturwerte der Onsettemperaturen im Experiment beim Aufheizen mit den Literaturwerten von SALHOTRA et al. [18] erkennt man Abweichungen zwischen 1-8°C. Die seitens HEMMINGER und CAMMENGA [6] zur Kalibration empfohlene Umwandlung bei 222,7°C (entspricht der Umwandlung von Phase III zu Phase II bei 219°C nach SALHOTRA et al.) sollte in Anbetracht der Messergebnisse jedoch in Frage gestellt werden. Diese Umwandlung zeigte eine Hysterese zwischen Onsettemperatur beim Erhitzen und beim Abkühlen, was bedeutet, dass die Phase II unterkühlt werden kann. Des Weiteren deuteten die Veränderungen im 2D-Beugungsbild auf größere Veränderungen in der Struktur hin, was ggf. die Umwandlung sowohl beim Heizen als auch Abkühlen verzögern oder verschieben kann. Aufgrund der Unterkühlbarkeit kann die Umwandlung III zu II nicht für die Kalibration der Abkühlrampe verwendet werden.

4.1.1.3 Fazit

Die Ergebnisse der Messungen an Rubidiumnitrat zeigen sehr schön das Potential der Methodenkopplung von μ -XRD² & DTA: Durch die Kombination von Thermischer Analyse und Röntgenbeugung können nicht nur DTA-Signal und Phasenanalyse direkt miteinander verknüpft werden, sondern durch den großen 2D Detektor erhält man in diesem Fall einen zusätzlichen Einblick in Kristallitreifungs- und Rekristallisationsphänomene. Dadurch können Veränderungen in der Beugungsstatistik während des Experiments erkannt und somit Intensitätsveränderungen im Diffraktogramm auch korrekt interpretiert werden.

Durch die Messungen konnte ein Eindruck gewonnen werden, inwiefern gemessene Onsettemperaturen per DTA und beobachtete Phasenumwandlung per XRD voneinander abweichen. Für Rubidiumnitrat liegt diese Abweichung zwischen 3-8°C. In diese Abweichung fließen unterschiedliche Faktoren mit ein, wie Wärmeübergang Probe zu Tiegelboden, Wärmeübergang Tiegelboden zu Thermoelement, Wärmeleitung der Probe (in Abhängigkeit deren Packungsdichte) und Wärmekapazität der Probe, sowie Wärmeabstrahlung an der Probenoberseite.

4.1.2 Glucose

Um zu demonstrieren, dass auch organische Substanzen analysiert werden können, wurden einige Testmessungen an Glucose (haushaltsüblichem Traubenzucker) durchgeführt.

D-Glucose mit der Summenformel $C_6H_{12}O_6$ ist ein ringförmiges Monosaccharid. In der Literatur finden sich diverse Angaben zum Schmelzpunkt, HURTTA et al. ermittelten bei einer Heizrate von 10 K/min für zwei unterschiedliche Proben Onsettemperaturen des Schmelzvorgangs bei 155,2°C und 160,4°C [21].

Als Probe wurde handelsübliches Traubenzuckerpulver (dm Drogeriemarkt Das gesunde Plus Traubenzucker mit 10 Vitaminen) verwendet. Die chemische Reinheit der Probe war für dieses Experiment unbedeutend, da ausschließlich die Machbarkeit der Messung im Vordergrund stand.

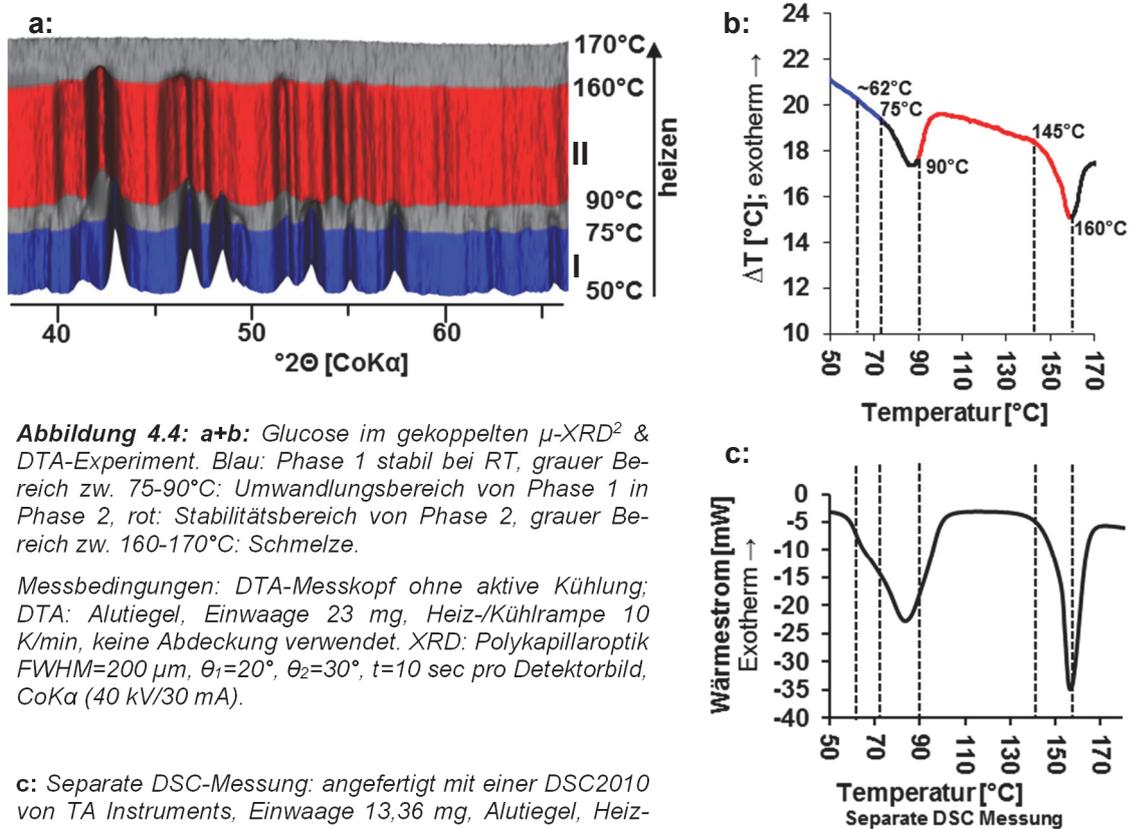


Abbildung 4.4: a+b: Glucose im gekoppelten μ -XRD² & DTA-Experiment. Blau: Phase 1 stabil bei RT, grauer Bereich zw. 75-90°C: Umwandlungsbereich von Phase 1 in Phase 2, rot: Stabilitätsbereich von Phase 2, grauer Bereich zw. 160-170°C: Schmelze.

Messbedingungen: DTA-Messkopf ohne aktive Kühlung; DTA: Alutiegel, Einwaage 23 mg, Heiz-/Kühlrampe 10 K/min, keine Abdeckung verwendet. XRD: Polykapillaroptik FWHM=200 μ m, $\theta_1=20^\circ$, $\theta_2=30^\circ$, $t=10$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/30 mA).

c: Separate DSC-Messung: angefertigt mit einer DSC2010 von TA Instruments, Einwaage 13,36 mg, Alutiegel, Heizrate 10 K/min.

Bei Raumtemperatur ist die blaue Phase I stabil, die begleitet von einem endothermen DTA-Signal zwischen 75°C und 90°C in die rote Phase II umwandelt (siehe Abbildung 4.4.) Die

rote Phase I ist röntgenographisch bis 160°C stabil, dann verschwinden beim Übergang in die Schmelze sämtliche Reflexe. In der DTA-Kurve ist bereits bei 145°C der Peakonset der Schmelzbildung zu erkennen. Der Onset der ersten Umwandlung von Phase I zu Phase II ist in der DTA-Kurve aufgrund des schrägen Kurvenverlaufs schwer zu bestimmen. Aus der separaten DSC-Messung geht hervor, dass die erste Umwandlung ein zweistufiger Prozess zu sein scheint, der sich auch bei der DTA-Messung bei ca. 62°C erahnen lässt. Die Onsettemperaturen der DSC-Messung weichen nur geringfügig zu niedrigeren Temperaturwerten von denen der DTA-Messung ab.

4.2 Kalibration des finalen Messaufbaus

Geräte zur thermischen Analyse müssen regelmäßig auf ihre Temperaturgenauigkeit überprüft werden. Ein Thermoelement, welches sich mittig in der Probe befindet, liefert eine genaue Proben temperatur und somit genaue Umwandlungstemperaturen. In der technischen Umsetzung befindet sich die Probe jedoch meist in einem Tiegel und die Temperaturabnahme erfolgt an der Tiegelunterseite. Dadurch ergibt sich eine Abweichung zwischen wahrer Proben temperatur und gemessener Temperatur am Proben tiegel, verursacht durch den Wärmeübergang Probe-Tiegel und Tiegel-Thermoelement. Diese systematische Abweichung zwischen gemessener Temperatur und wahrer Temperatur der Probe lässt sich über Referenzmessungen an geeigneten Kalibriersubstanzen ermitteln und bei der Auswertung der Messergebnisse berücksichtigen. Für DSC und DTA Geräte werden von Geräteherstellern meist die Schmelzpunkte von Metallen wie Indium oder Blei zur Temperaturkalibration empfohlen. In einschlägiger Literatur zur thermischen Analyse [6] finden sich aber auch geeignete polymorphe Festphasenumwandlungen gelistet, welche für die Kalibration der Methodenkopplung DTA & XRD besser geeignet sind als Schmelzpunkte. Eine Auswahl fiel auf die Substanzen RbNO_3 , KNO_3 und Ag_2SO_4 .

Neben der Temperaturkalibration muss auch die Bestimmung der Basisliniensteigung der leeren DTA-Zelle regelmäßig durchgeführt werden.

Bei DTA-Systemen kann durch die Kalibration mit einem geeigneten Standardmaterial, wie beispielsweise Indium, durch den Abgleich der gemessenen Schmelzwärme mit dem theoretischen Wert die Zellkonstante bestimmt werden, sodass anschließend aus den Flächen der DTA-Peaks auch die Enthalpie der Reaktion bestimmt werden kann.

Für den vorliegenden DTA-Messaufbau wurde sich aufgrund der späteren Fragestellungen auf die Temperatur- und Basislinienkalibration konzentriert. Die Bestimmung von Reaktionsenthalpien war nicht Gegenstand der Fragestellungen.

Zur Kalibration der Methodenkopplung gilt es folgendes zu beachten:

- Aufgrund des Messaufbaus wird die Proben temperatur nicht direkt gemessen. Es werden per Differenzschaltung die Differenztemperatur zwischen Probe und Messkopf und die Messkopftemperatur ausgelesen. Das Thermoelement, das zur Bestimmung der Messkopftemperatur dient (=Regelthermoelement) liegt leicht unterhalb der Probe im Messkopf (siehe Kapitel 3.1.3). Um etwaige Abweichungen der gemessenen Temperaturen zwischen Probe und Messkopf bestimmen zu können, muss mit einer geeigneten Substanz kalibriert werden.

- Da die Probe mit 10 mm Durchmesser eine vergleichsweise große Kontaktfläche zur umgebenden kühleren Atmosphäre hat, ist mit einem Temperaturgradienten von Probenoberseite zu Probenunterseite zu rechnen. Durch eine sehr flache Probe wurde versucht, diesen Gradienten möglichst gering zu halten. Ein solcher Temperaturgradient wird sich dahingehend auswirken, dass Onsettemperatur einer Phasenumwandlung (erfasst an der Probenunterseite) und Umwandlungstemperatur in der Röntgenbeugung (erfasst an der Probenoberseite) gegeneinander verschoben sind.

4.2.1 Korund: Basislinienbestimmung

Die Bestimmung der Basisliniensteigung ist eine regelmäßige Notwendigkeit zur korrekten Interpretation der DTA-Ergebnisse. Der Verlauf der Basislinie ist gerätespezifisch, verändert sich mit dem Gerätealter, als auch mit Messparametern wie der Heizrampe oder apparativen Gegebenheiten wie der Messkopfabdeckung/-isolation, uvm. Im vorangegangenen Kapitel 3 konnte bereits an diversen Beispielen gezeigt werden, wie sich der Verlauf der Basislinie mit Veränderungen am Messaufbau verändert. Es ist daher wichtig, regelmäßig neue Kalibrationsmessungen durchzuführen und unumgänglich, wenn apparative Veränderungen vorgenommen oder Messbedingungen verändert wurden.

Bei kommerziellen Geräten wird diese Art der Kalibrierung meist bei einer komplett leeren DTA-Zelle oder auch gegen leere Probeniegel vorgenommen. Um auch parallel Röntgenbeugungsaufnahmen durchführen zu können, wurde Korund als inertes Probenmaterial verwendet. Es wurde Korundpulver des Herstellers ALCOA (Pittsburgh, USA) benutzt. Dieses feinkristalline Pulver zeigt im 2D Detektorbild fein gefüllte Pulverbeugungsringe ohne Texturen und ohne Einkristallreflexe. In Abbildung 4.5 ist beispielhaft eine gekoppelte μ -XRD² & DTA Messung gezeigt. Die DTA-Kurve verläuft sowohl beim Heizen als auch Kühlen zwischen Raumtemperatur und ca. 300 °C horizontal, bei höheren Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C verläuft sie jedoch schräg.

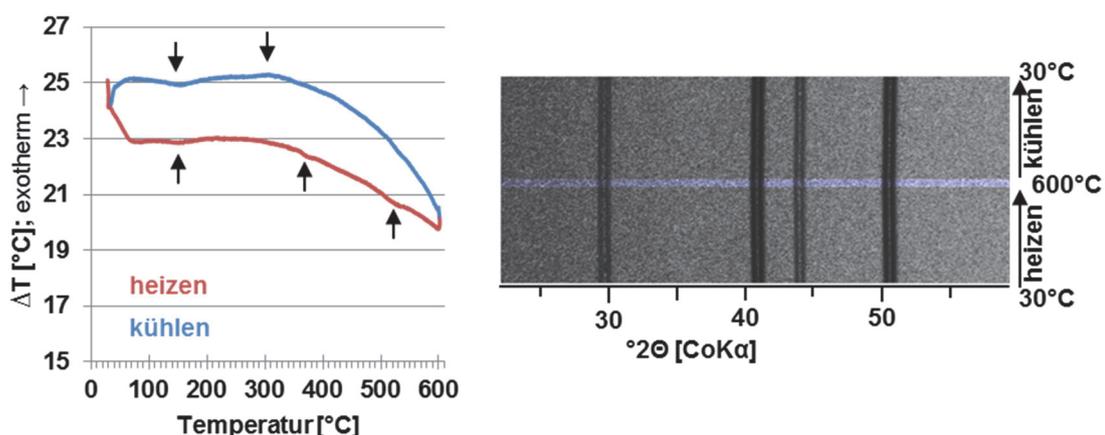


Abbildung 4.5: Gekoppelte μ -XRD² & DTA Messung an Korund. DTA-Kurve oben, XRD-Plot unten.

Messbedingungen: Finale Messkopfkongfiguration; DTA: Heiz-/Kühlrampe 10 K/min, N₂-Spülung der Kammer mit 250 sccm. XRD: Polykapillaroptik FWHM=200 μ m, $\theta_1=17^\circ$, $\theta_2=24^\circ$, $t=10$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/30 mA).

Das lässt darauf deuten, dass ab 300°C die Wärmestrahlung ansteigt und die Isolationschicht nicht mehr ausreichend ist, weshalb die Basislinie „wegläuft“. Das Probenthermo-

element und das Referenzthermoelement, zwischen welchen die Differenztemperatur des DTA-Signals abgenommen wird, liegen asymmetrisch zum Messkopfbereich und auf unterschiedlichen Höhen im Messkopf. Ein Temperaturgradient innerhalb des Messkopfs wird sich somit auch über das DTA-Signal widerspiegeln.

Neben dem deutlichen Abfall der Basislinie lassen sich auch kleinere Schwankungen (mit kleinen Pfeilen markiert) erkennen. Die Ursachen dafür können nur vermutet werden, wahrscheinlich handelt es sich um Störsignale. Prinzipiell ist dieses Verhalten der Basislinie jedoch kein Problem, es kann später rechnerisch herauskorrigiert werden. In der Röntgenbeugung verhält sich die Korundprobe erwartungsgemäß unauffällig. Die Reflexhöhen blieben über die gesamte Messung konstant, Umwandlungen konnten keine beobachtet werden. Lediglich ein leichter kontinuierlicher Reflexshift, verursacht durch die Wärmedehnung des Korunds war erkennbar. In Abbildung 4.6 ist die thermische Dehnung exemplarisch am Verhalten des 104-Hauptreflexes dargestellt. Die d-Werte wurden mittels der Software DiffracPlus EVA (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) auf unterschiedliche Weise ermittelt. Zum einen wurde der d-Wert am Reflexmaximum bestimmt und zum anderen am

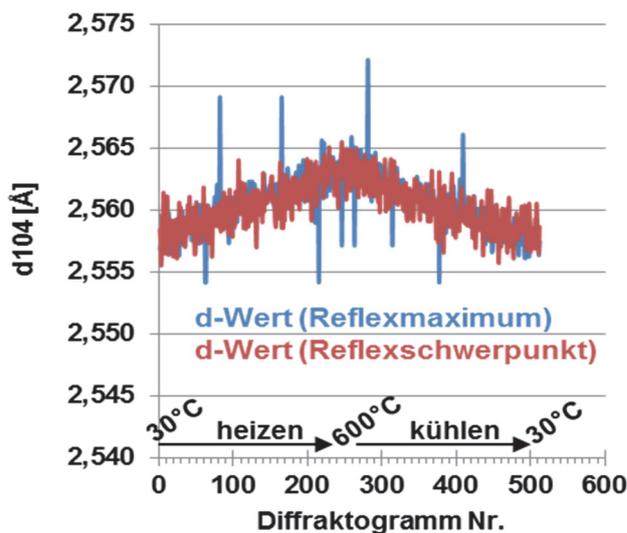


Abbildung 4.6: Thermische Dehnung des Korunds gezeigt an der Zu- und Abnahme des Netzebenenabstandes des 104-Hauptreflexes.

Reflexschwerpunkt. Beide Kurven sind im direkten Vergleich zueinander in Abbildung 4.6 aufgetragen. Die über das Reflexmaximum bestimmten d-Werte zeigen deutlichere Ausreißer als die d-Werte, die über den Reflexschwerpunkt bestimmt wurden. Das ist auf Schwankungen in der Zählstatistik zurückzuführen, welche aufgrund der kurzen Messzeiten von nur 10 Sekunden pro Diffraktogramm und generell geringen Zählraten einen größeren Einfluss nehmen. Die Schwankungsbreite ist bei beiden Verfahren die gleiche. Der beobachtete Wert der Wärmedehnung des Korunds von ca. 0,2% im betrachteten Intervall (RT bis 600°C) deckt sich mit Literaturdaten [22]. Daraus leitet sich ab, dass ein Höhenfehler durch Bewegungen des Messkopfs nicht nachweisbar ist.

4.2.2 RbNO₃

In diesem Experiment (vgl. Abbildung 4.7) ist exemplarisch eine Kalibriermessung des finalen Messaufbaus (vgl. Kap. 3.5) an Rubidiumnitrat gezeigt. Die Probe wurde mit 5 K/min bis zu einer Maximaltemperatur von $T_{\max}=290^{\circ}\text{C}$ erhitzt und mit 5 K/min abgekühlt. Ein Aufschmelzen der Probe wurde vermieden. Die geschlossene DTA-Heizkammer wurde während des Experiments mit Stickstoff gespült. Analog zu den Testmessungen aus Kapitel 4.1.1 verlief auch dieses Heiz-Kühl-Experiment an Rubidiumnitrat: Die DTA-Kurve zeigt beim Erhitzen drei endotherme Signalauslässe und beim Abkühlen drei exotherme Ausschläge. Diese korrespondieren mit den jeweiligen Phasenumwandlungen in der Röntgenbeugung. Die Phasensprünge waren beim Aufheizen gut erkennbar und klar zu bestimmen. Die 2D Beugungsbilder zeigen mit zunehmender Temperatur ein Vergrößern der Kristallite, analog zu Experiment A und B aus Kap. 4.1.1.1. Da von den großen Kristalliten nur wenige in Beugungsstellung orientiert waren, waren beim Erreichen der Maximaltemperatur von 290°C nur noch wenige bis gar keine Kristallitreflexe im Beugungsbild zu sehen, weshalb beim darauffolgenden Abkühlen die Umwandlung von Phase I zu Phase II schlecht sichtbar und nur schwer zuzuordnen war. Dies hatte zur Folge, dass zwischen Onsettemperatur in der DTA-Kurve und beobachteter Umwandlung per XRD ein großer Versatz verzeichnet ist (vgl. Tabelle 2). Im Verlauf des Abkühlens wurden wieder mehr Kristallite sichtbar und die nachfolgenden Umwandlungen beim Abkühlen waren wieder gut zu erkennen.

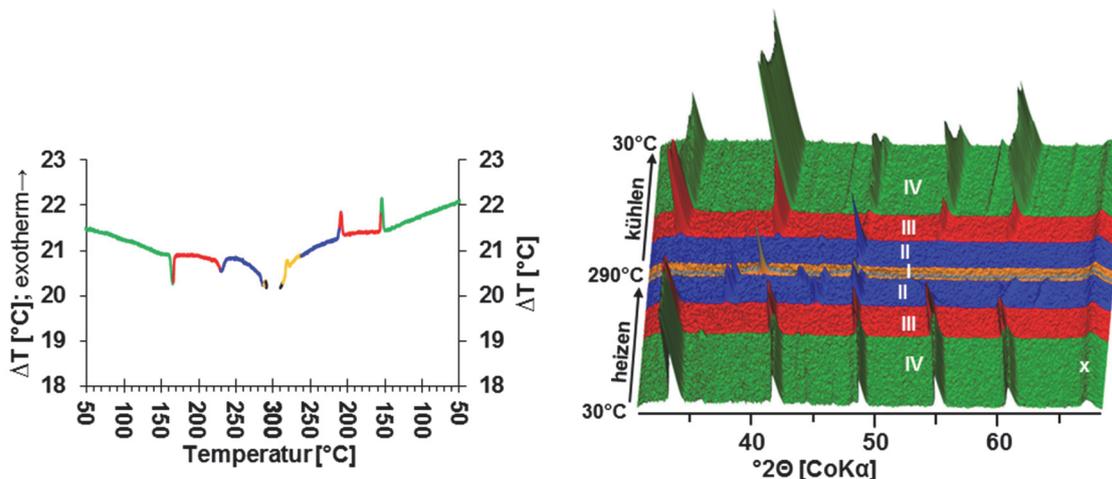


Abbildung 4.7: Ergebnisse der Kalibriermessung an Rubidiumnitrat. $T_{\max}=290^{\circ}\text{C}$
 Messbedingungen: DTA-Messkopf finale Version mit aktiver Kühlung; DTA: Heiz-/Kühlrampe 5 K/min, RbNO₃ in Aluminiumtiegel, N₂-Gasspülung 200 sccm. XRD: Monokapillaroptik FWHM=500 μm mit 500 μm Pinhole, $\theta_1=20^{\circ}$, $\theta_2=30^{\circ}$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA). Der mit x markierte Reflex stammt von der Graphitfolie der Probenabdeckung.

Tabelle 2: Umwandlungstemperaturen der Kalibriermessung an Rubidiumnitrat. Messbedingungen: DTA-Messkopf finale Version mit aktiver Kühlung; DTA: Heiz-/Kühlrampe 5 K/min, RbNO_3 in Aluminiumtiegel, N_2 -Gasspülung 200 sccm. XRD: Monokapillaroptik FWHM=500 μm mit 500 μm Pinhole, $\theta_1=20^\circ$, $\theta_2=30^\circ$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoKa (40 kV/40 mA).

Umwandlung	Literatur [18] [°C]	Heizen				Kühlen			Δ DTA heizen- kühlen
		XRD [°C]	DTA [°C]	Δ DTA- Literatur	Δ XRD- DTA	XRD [°C]	DTA [°C]	Δ XRD- DTA	
IV \leftrightarrow III	164	165	160	-4	5	157	158	1	2
III \leftrightarrow II	219	228	222	+3	6	212	214	2	8
II \leftrightarrow I	285	286	283	-2	3	267	285	(18)	-2

In Tabelle 2 sind die Temperaturwerte der gezeigten Kalibriermessung gelistet. Die Onsettemperaturen der Phasenumwandlungen liegen im Vergleich zu den Literaturwerten um -4 bis +3 °C verschoben. Die Diskrepanz zwischen Onsettemperatur in der DTA und beobachteter Umwandlung in der Röntgenbeugung liegt zwischen 1 und 6 °C je nach Umwandlung.

Die Umwandlung von Phase III zu Phase II wurde beim Aufheizen bei 222 °C (DTA Onset) und beim Abkühlen bei 214 °C (DTA Onset) beobachtet und ist somit leicht unterkühlbar.

4.2.3 Ag_2SO_4

Silbersulfat besitzt eine scharfe polymorphe Phasenumwandlung bei 424 °C bzw. 426,4 °C je nach Quelle [6] und ist eine häufiger verwendete Testsubstanz zur Kalibration für Geräte zur thermischen Analyse als auch von Heizröntgenapparaturen. HEDVALL et al. [7] bestimmten den Umwandelungspunkt beim Erhitzen bei $430^\circ\text{C} \pm 3$ °C. Des Weiteren beobachteten sie, dass sich die Hochtemperaturmodifikation beim Abkühlen um rund 20°C unterkühlen ließ, bis es zur Umwandlung kam.

Die Silbersulfat Probe wurde in einem Achatmörser fein aufgemahlen, in einen Aluminiumtiegel eben eingestrichen und vor Messbeginn über Nacht in einem Trockenschrank bei 110 °C gelagert.

Eine Kalibriermessung des finalen Messkopfaufbaus ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Onsettemperatur beim Erhitzen liegt bei 423,5 °C (2,5 °C unterhalb der Umwandlungstemperatur von 426,5 °C), per Röntgenbeugung wird die Umwandlung erst 10 °C später bei 433 °C erfasst. Beim Abkühlen findet eine Rückumwandlung des Silbersulfats statt. Onset der Umwandlung beim Abkühlen liegt bei 392 °C, der Phasensprung ist per Röntgenbeugung bei 389 °C zu sehen. Die beiden Temperaturen aus DTA und XRD liegen beim Abkühlen relativ nahe beieinander, jedoch relativ weit vom Literaturwert entfernt. Hier ist eine deutliche Hysterese zu erkennen, die Hochtemperaturphase wurde beim Abkühlen um ca. 34 °C unterkühlt (vgl. HEDVALL et al. [7]), weshalb diese Umwandlung für die Kalibrierung der Abkühlkurve ausgeklammert werden muss.

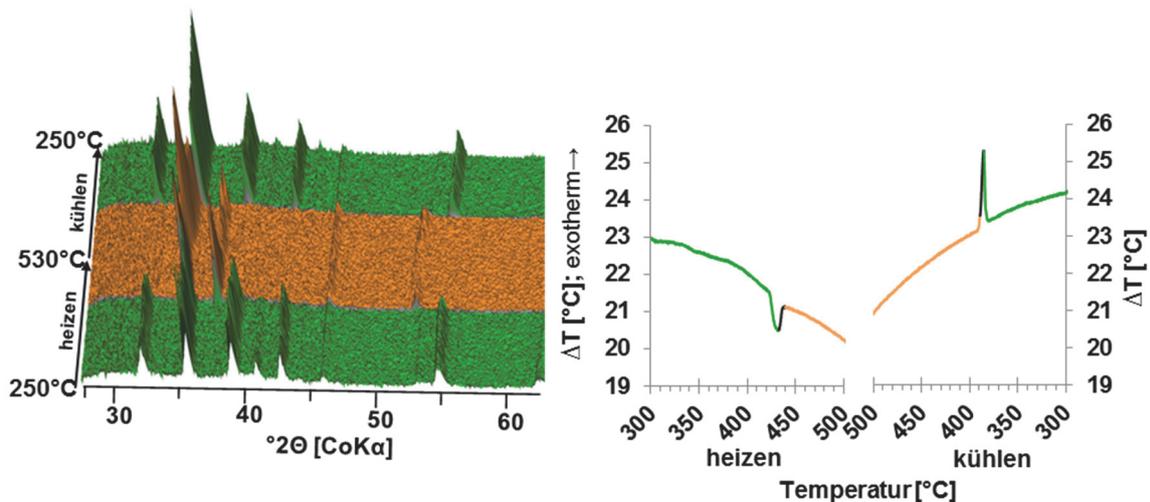


Abbildung 4.8: Phasenumwandlung von Silbersulfat (Ag_2SO_4) beim Erhitzen und Abkühlen. Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf; DTA: Heiz-/Kühlrampe 5 K/min, N_2 -Gasspülung 300 sccm. XRD: Monokapillaroptik FWHM=500 μm mit 500 μm Pinhole, $\theta_1=13^\circ$, $\theta_2=33^\circ$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA).

4.2.4 KNO_3

Kaliumnitrat findet sich in der Literatur ebenfalls in den Listen der geeigneten Kalibriersubstanzen zur thermischen Analyse. Eine polymorphe Phasenumwandlung ist in HEMMINGER und CAMMENGA für $128,7^\circ\text{C}$ angegeben [6].

Laut NIMMO *et al.* [23] liegt Kaliumnitrat bei Raumtemperatur als orthorhombisches $\alpha\text{-KNO}_3$ vor. Beim Erhitzen findet bei 128°C eine Umwandlung von $\alpha\text{-KNO}_3$ in trigonales $\beta\text{-KNO}_3$ statt. Bei anschließendem Abkühlen findet bei 124°C eine Umwandlung von $\beta\text{-KNO}_3$ in ebenfalls trigonales $\gamma\text{-KNO}_3$ statt. Eine Rückumwandlung von $\gamma\text{-KNO}_3$ in $\alpha\text{-KNO}_3$ wird bei ca. 100°C beobachtet [23].

Es finden sich jedoch auch Studien, die belegen, dass $\gamma\text{-KNO}_3$ bei Raumbedingungen metastabil vorliegen kann [24, 25].

Für das Experiment (Abbildung 4.9) wurde Kaliumnitratpulver (Merck pro analysi) verwendet, welches zuvor in einem Achatmörser von Hand aufgemahlen und in einen Probeniegel aus Aluminium präpariert wurde. Die Probe wurde anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Bei Raumtemperatur liegt α -Kaliumnitrat vor, welches sich im Verlauf des Erhitzungsprozesses in einem scharfen Phasenübergang in die β -Form umwandelt. Der Onset dieser Umwandlung liegt in der DTA-Kurve bei 126°C , also 2°C niedriger als der Literaturwert von NIMMO *et al.* (128°C). Röntgenografisch ist die Umwandlung dann bei 127°C sichtbar. Das $\beta\text{-KNO}_3$ ist bis zur maximalen Erhitzungstemperatur von 200°C stabil. Beim anschließenden Abkühlen findet die ebenfalls scharfe Phasenumwandlung von $\beta\text{-KNO}_3$ in $\gamma\text{-KNO}_3$ statt. Der DTA-Peak-Onset liegt bei 120°C , 4°C niedriger als der Literaturwert von NIMMO *et al.* (124°C). Röntgenografisch ist die Umwandlung bereits bei 121°C zu sehen. Eine Rückumwandlung zu $\alpha\text{-KNO}_3$ konnte bis Experimentende nicht beobachtet werden.

Die beobachteten DTA-Onsettemperaturen unterscheiden sich nur unwesentlich von den in der Literatur angegebenen Werten. Nach einer Lagerzeit von einigen Tagen an Raumluft

ergab eine erneute Untersuchung der KNO_3 -Probe, dass eine Rückumwandlung von $\gamma\text{-KNO}_3$ zu $\alpha\text{-KNO}_3$ stattgefunden hatte.

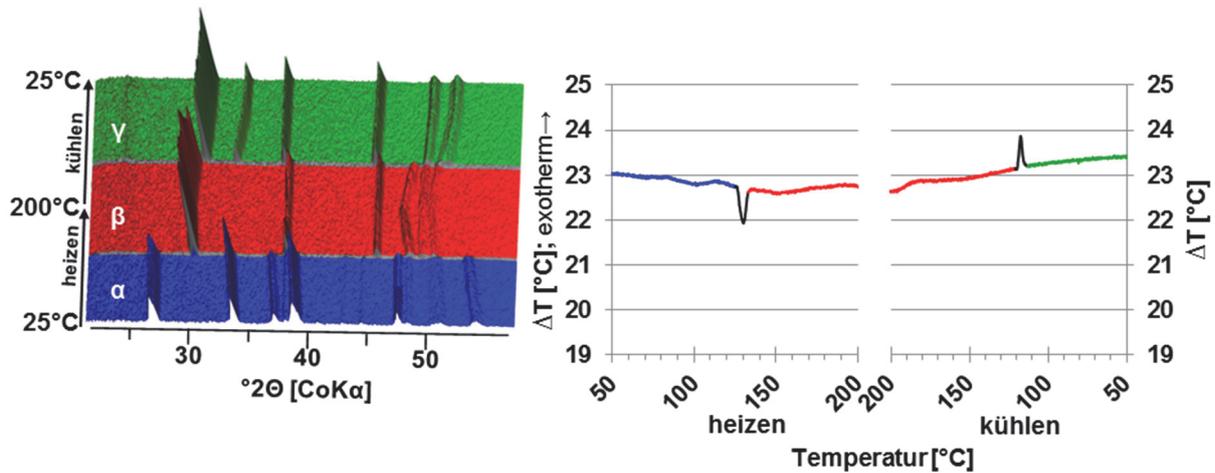


Abbildung 4.9: Kalibriermessung an Kaliumnitrat. Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf; DTA: Heiz-/Kühlrampe 5 K/min, N_2 -Gasspülung 300 sccm. XRD: Monokapillaroptik FWHM=200 μm 500 μm Pinhole, $\theta_1=11^\circ$, $\theta_2=29^\circ$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA).

4.2.5 Quarz: Apparatives Limit

Quarz mit seinem Phasenübergang bei 573°C wird häufig zur Temperaturkalibrierung von Heizkammern benutzt und sollte auch in diesem Fall einen Hinweis auf die Verlässlichkeit der gemessenen Werte bei hohen Temperaturen liefern.

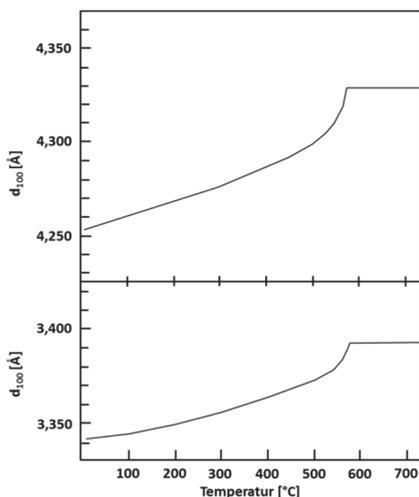


Abbildung 4.10: Thermische Dehnung des Quarzes beim Erhitzen. Die d_{100} -Werte des Tiefquarzes steigen stark zunehmend bis zum Umwandlungspunkt zu Hochquarz bei 573°C an. Grafik nach Ackermann [1] (Reproduced with permission of the International Union of Crystallography).

4.2.5.1 Literatur

Der trigonale Tiefquarz (auch α -Quarz genannt) wandelt bei 573°C in Hochquarz (auch β -Quarz genannt) um. Diese Umwandlung ist reversibel, displaziv – ohne größere strukturelle Umwandlungen – und läuft daher schnell ab, wodurch sie sich zur Temperaturkalibrierung besonders eignet. Eine ausführliche Beschreibung dieser Umwandlung findet sich in der Literatur [1, 26]. Tiefquarz zeigt beim Erhitzen eine stark zunehmende thermische Dehnung, die abrupt am Umwandlungspunkt zu Hochquarz endet. Hochquarz zeigt nur eine sehr geringe thermische Dehnung. In Abbildung 4.10 ist dieses Verhalten dargestellt.

4.2.5.2 Messergebnisse Quarz

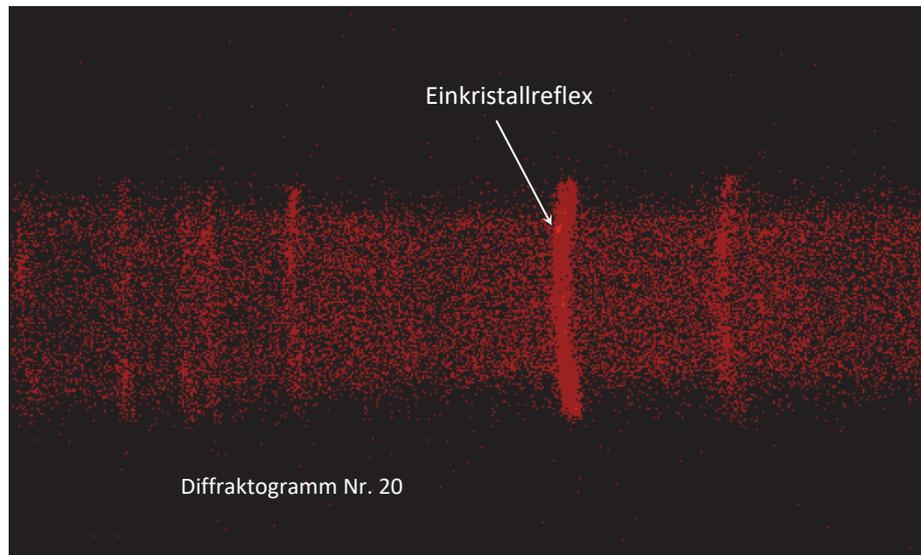


Abbildung 4.11: Exemplarisches Detektorbild mit Einkristallreflex auf Beugungsring

Für die Messung wurde ein Quarzpulver verwendet, welches aus einem Einkristall gewonnen wurde. Trotz langer Mahlzeit war das Pulver anschließend nicht perfekt aufgemahlen, bzw. beinhaltete einzelne größere Kristallite. Anhand des Detektorbilds (vgl. Abbildung 4.11) lässt sich die Qualität des Pulvers visuell beurteilen. Aufgrund der Einkristallreflexe kommt es stellenweise zu Intensitätserhöhungen und auch zu Reflexverbreiterungen und sogar Reflexaufspaltungen, sofern ein Einkristallreflex im Rahmen der Strahldivergenz randlich, bzw. neben einem Beugungsring aufleuchtet. Die Probe wurde in einem Aluminiumtiegel eingestrichen und bis 620°C erhitzt, um die Umwandlung bei 573°C auch sicher zu überfahren. Höhere Temperaturen wurden nicht eingestellt, da die Schmelztemperatur von Aluminium bei 660°C liegt und ein Aufschmelzen des Tiegels vermieden werden sollte.

In Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse des gekoppelten μ -XRD²&DTA-Experiments gezeigt. Bei näherem Betrachten des XRD-Wasserfalldiagramms lassen sich störende Einkristalleffekte anhand von Reflexaufspaltungen erkennen. Die DTA-Kurve des Quarzes verläuft synchron zu der des Korunds aus Kapitel 4.2.1. Bei Temperaturen von ca. 520°C ist ein exothermer Signalausschlag bzw. ein Versatz der Basislinie festzustellen. In dem vergrößerten Ausschnitt ist zwischen 589°C und 610°C ein schwaches endothermes DTA-Signal erkennbar, welches zur Tief- zu Hochquarz Umwandlung gehören könnte. Beim Abkühlen ist ein entsprechendes, aber schwaches exothermes Signal zwischen ca. 595°C und 570°C erkennbar.

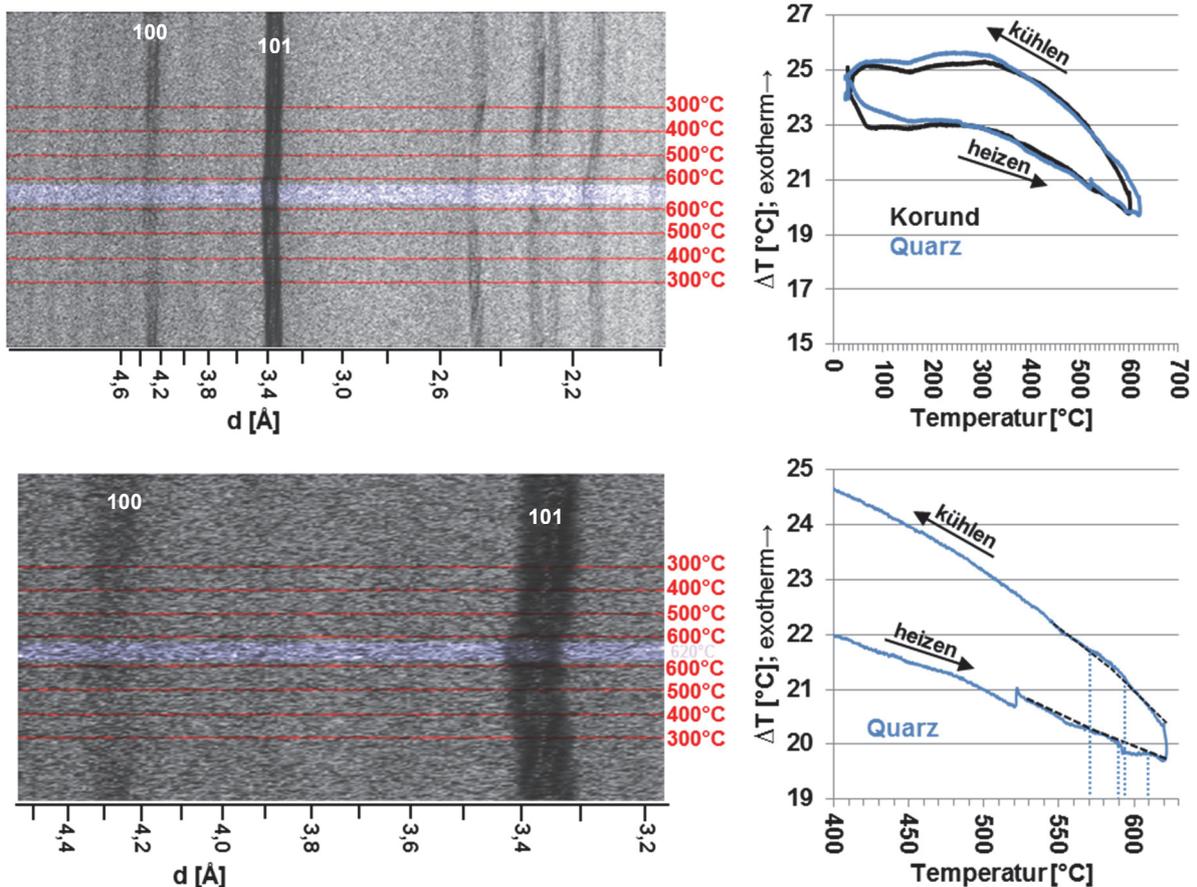


Abbildung 4.12: μ -XRD & DTA Ergebnisse der Quarzsprungmessung in der Übersicht oben und vergrößerte Ausschnitte unten. Zum Vergleich wurde die DTA-Kurve von Korund (Kap. 4.2.1) mit dargestellt.

Messbedingungen: Finale Messkopfkonfiguration; DTA: Heiz-/Kühlrampe 10 K/min, Gasspülung aus. XRD: Polykapillaroptik FWHM=200 μ m, $\theta_1=15^\circ$, $\theta_2=20^\circ$, $t=10$ sec pro Detektorbild, CoKa (40 kV/30 mA).

Zur Auswertung der Röntgenbeugungsmessergebnisse (Abbildung 4.12) wurde die Positionsveränderung der d-Werte des 101-Hauptreflexes und des 100-Nebenreflexes des Quarzes ausgewertet (vgl. Abbildung 4.13) und mit Literaturdaten verglichen (s. Abbildung 4.10).

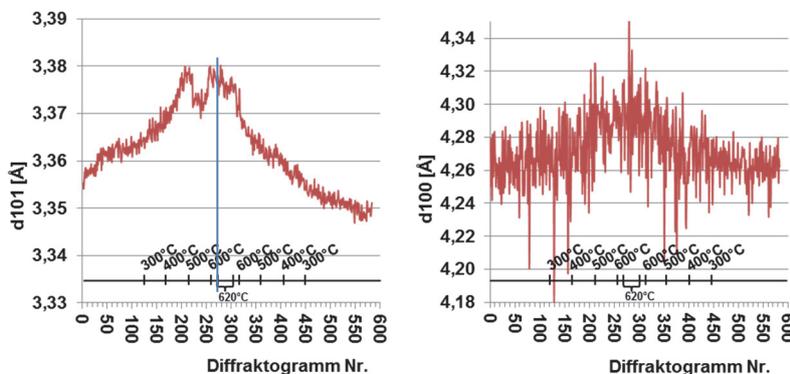


Abbildung 4.13: d-Wert Entwicklung des 101- und 100-Reflexes über das Experiment hinweg. d-Wert Bestimmung mittels DIF-FRAC^{plus}EVA (Bruker AXS GmbH) am Reflexschwerpunkt.

Da sich die Einkristallreflexe störend auf die d-Wert-Bestimmung auswirken und für große Schwankungen der gemessenen Werte sorgen, ist die d-Wert-Veränderung des 100-Reflexes nicht gut bewertbar. Die thermische Dehnung ist zwar erkennbar, der genaue Umwandelungspunkt aufgrund des großen Rauschens jedoch nicht. Beim 101-Reflex ist das Rauschen

geringer und das Verhalten besser zu erkennen: Wie in der Literatur beschrieben zeigt der Tiefquarz eine ausgeprägte thermische Dehnung, die immer weiter ansteigt, bis bei ca. Diffraktogramm Nr. 217/218 bzw. 520-522°C es zu einem schlagartigen Abfall der d-Werte kommt. Anschließend steigen die d-Werte wieder an und erreichen bei Diffraktogramm Nr. 253 bzw. 598°C ein Plateau. Beim Abkühlen ist ungefähr bei Diffraktogramm Nr. 315 bzw. 598°C der Punkt erreicht, an dem die d-Werte das Plateau verlassen und wieder zu sinken beginnen. Unter der Annahme, dass hier der Quarzsprung beobachtet wurde, läge die beobachtete Umwandlungstemperatur ca. 20°C über dem Literaturwert.

Es ist zu anzunehmen, dass der DTA-Ausschlag bei 520°C und der zeitgleich schlagartige Abfall der d-Werte zusammenhängen und mit einer Bewegung der Probe heraus aus der Fokusebene des Diffraktometers erklärbar ist. Ein Versatz der Probe nach oben kann dieses Verhalten erklären.

Somit könnte das Erreichen des Plateaus bei 598°C dem Quarzsprung zugeordnet werden, was aber nicht zweifelsfrei zu belegen ist, da dieser Punkt sehr nahe an der Maximaltemperatur von 620°C liegt und der Umwandlungspunkt damit nicht weit genug überfahren wurde. Diese Temperaturwerte aus der Röntgenbeugung sind daher kritisch zu betrachten.

4.2.5.3 Fazit

Der Quarzsprung konnte anhand dieses Experiments nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Dazu tragen mehrere Faktoren bei: Einerseits stören in der Probe Einkristallreflexe die Auswertung der Ergebnisse aus der Röntgenbeugung. Andererseits ist der Quarzsprung nur daran gut zu erkennen, dass die starke thermische Dehnung des Tiefquarzes abrupt endet und bei einem nahezu stabilen Wert für Hochquarz verbleibt. Dieser Punkt, der als Schnittpunkt der beiden Dehnungskurven zu ermitteln ist, ist aber nur dann gut zu bestimmen, wenn der Quarzsprung weit genug (um ca. 100-150°C) überfahren wird. Im vorliegenden Experiment konnte nur bis 620°C erhitzt werden und der Quarzsprung bei 573°C wurde daher nicht weit genug überfahren. Grob geschätzt liegt die erreichbare Maximaltemperatur der Messapparatur reglerbedingt und aufbaubedingt bei ca. 600°C ±100°C. Die Verwendung von Aluminiumtiegeln schränkt die Maximaltemperatur weiter ein, da der Schmelzpunkt von Aluminium bei 660°C liegt. Mit dem vorliegenden Aufbau kann der Quarzsprung somit nicht weit genug überfahren werden, weshalb auf eine Wiederholungsmessung verzichtet wurde.

Die Untersuchung des Quarzsprungs wurde durchgeführt, um einen Eindruck zu gewinnen, wie verlässlich der Messaufbau bei hohen Temperaturen arbeitet. Betrachtet man die DTA-Kurven des Quarzes und die des Korunds (Kap. 4.2.1) zeigt der Verlauf ab ca. 300°C einen starken Abfall, was auf erhöhte Wärmeabstrahlung schließen lässt. Hinzu kommt die um ca. 20-25°C zu höheren Werten verschobene Onsettemperatur des Quarzsprungs. Sinnvollerweise sollten daher Temperaturen über 500°C, allerhöchstens 600°C, nicht angefahren werden, um verlässliche Ergebnisse zu generieren.

4.3 Kalibrierkurve

Aus mehreren Kalibriermessungen kann eine Kalibrierkurve für die Messapparatur erstellt werden, die angibt, wie ein gemessener Temperaturwert zu korrigieren ist, um den wahren Temperaturwert der Probe zu erhalten. Eine solche Kalibrierkurve gilt allerdings nur für Experimente, die unter denselben Messbedingungen durchgeführt wurden. Für jede Veränderung am Messsystem (Heizrate, Gasspülung, Probenisolierung, Tiegelmaterial, ...) muss prinzipiell eine eigene Kalibrierkurve erstellt werden, denn höhere Heizraten beispielsweise führen dazu, dass aufgrund der höheren Aufheizgeschwindigkeit Reaktionen überfahren und verzögert werden und die Onsettemperatur bei erhöhten Temperaturwerten gemessen wird.

Trägt man die gemessenen Onsettemperaturen der vorangegangenen Kalibriermessungen gegen die wahre Umwandlungstemperatur (Literaturwert) auf, erhält man die Kalibrierkurve in Form der Regressionsgeraden (Abbildung 4.14). Die Referenzwerte aus der Literatur wurden aber stets bei Aufheizexperimenten gewonnen. Referenzwerte für das Abkühlen sind leider nicht verfügbar. Aufgrund der beobachteten Unterkühlbarkeit mancher Umwandlungen (siehe auch Kap. 4.1.1.2 und Kap. 4.2.3) sollten die Umwandlungen III->II beim Rubidiumnitrat und die von Silbersulfat für die Berechnung der Kalibrierkurve für den Abkühlprozess besser nicht berücksichtigt werden. Generell ist durch das Fehlen von Referenzwerten für das Abkühlen die generierte Kalibrierkurve kritisch zu betrachten (Abbildung 4.15).

Die Werte wurden mit einer Regressionsgeraden der Form $T_w = mT_e + T_0$ (mit T_w wahre Temperatur, T_e angezeigte Temperatur) angeglichen [6].

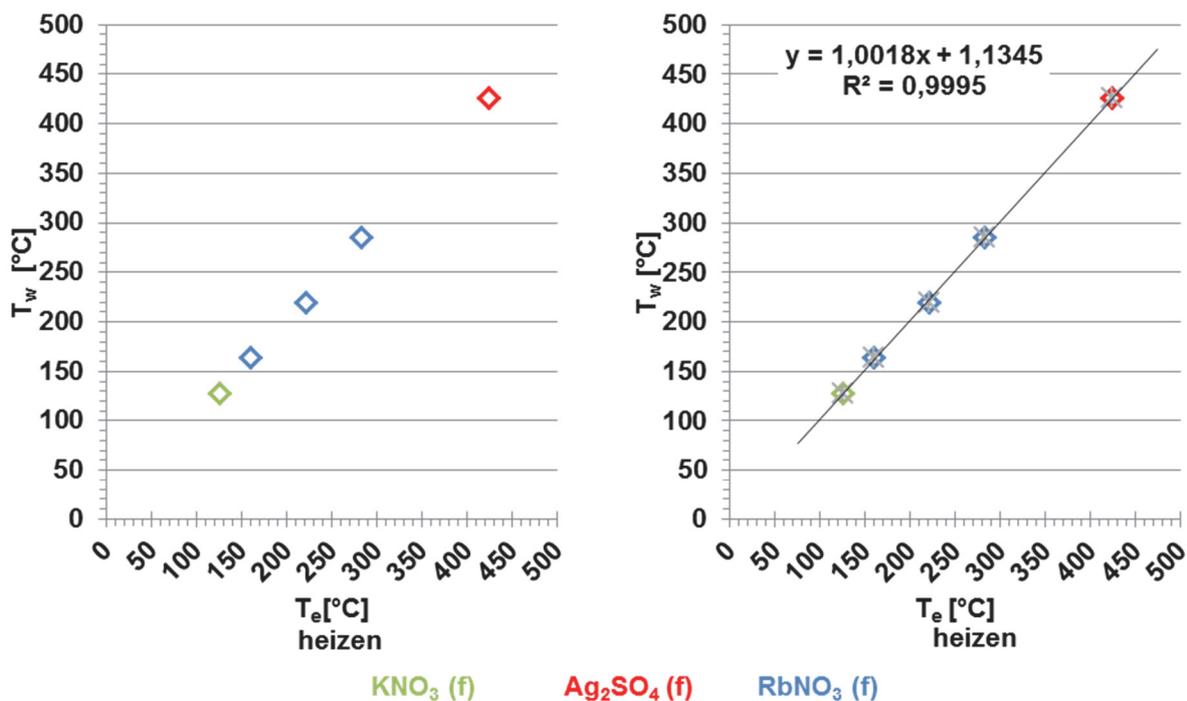


Abbildung 4.14: Links: Gemessene Onsettemperaturen T_e unterschiedlicher Kalibriersubstanzen aufgetragen gegen die wahre Temperatur T_w (den Literaturwert), für den finalen Messaufbau mit einer Heizrate von 5 K/min und einer N_2 -Gasspülung von 200-300 sccm. Rechts: Kalibrierkurve, ermittelt an den mit einem hellgrauen Kreuz markierten Werten. Messfehler der einzelnen Werte (ca. 2 Kelvin) sind kleiner, als das darstellende Symbol.

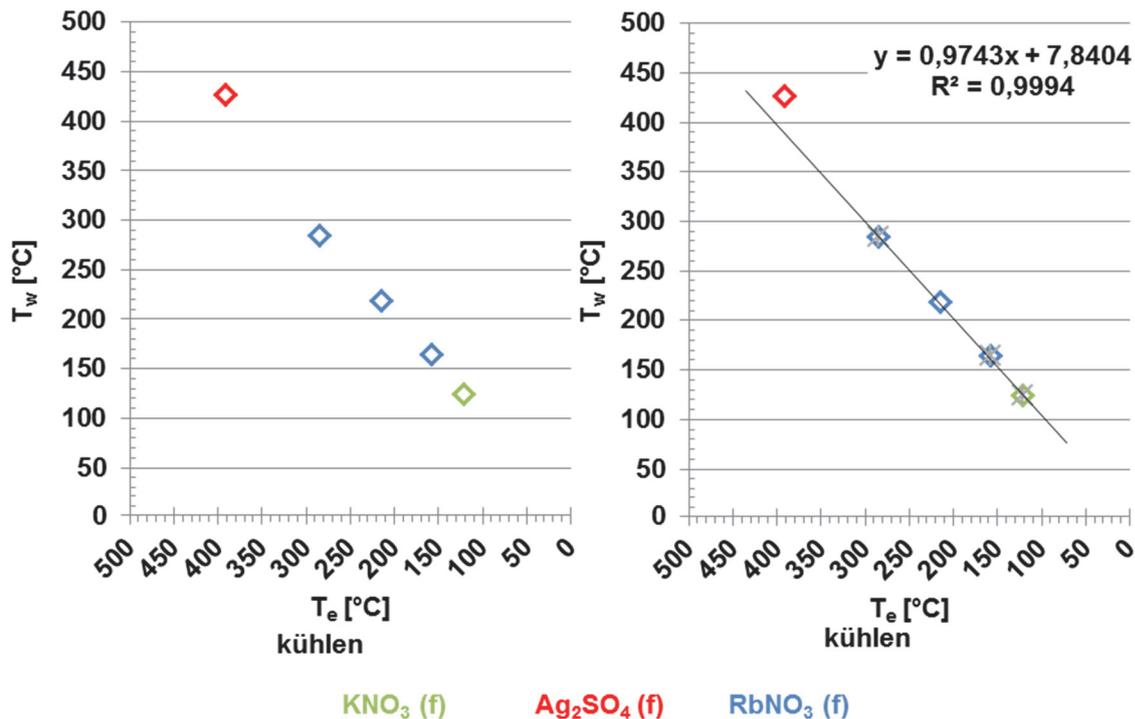


Abbildung 4.15: Links: Gemessene Onsettemperaturen T_e unterschiedlicher Kalibriersubstanzen aufgetragen gegen die wahre Temperatur T_w (den Literaturwert, ermittelt beim Aufheizen), für den finalen Messaufbau (f) mit einer Kühlrate von 5 K/min und einer N_2 -Gasspülung von 200-300 sccm. Rechts: Kalibrierkurve, ermittelt an den mit einem hellgrauen Kreuz markierten Werten (zwei Messwerte wurden aufgrund der Unterkühlbarkeit der entsprechenden Umwandlungen nicht verwendet). Messfehler der einzelnen Werte (ca. 2 Kelvin) sind kleiner, als das darstellende Symbol.

Die Gleichungen der beiden Regressionsgeraden unterscheiden sich für Heizen und Kühlen sehr stark im y-Achsenabschnitt T_0 . Das liegt daran, dass für den Abkühlast weniger Kalibrierpunkte vorliegen und dass es zudem keine Referenzwerte aus der Literatur gibt, die auch beim Abkühlen bestimmt wurden.

In Abbildung 4.16 ist der Zusammenhang zwischen Onsettemperatur einer Reaktion und der korrespondierenden Umwandlungstemperatur in der Röntgenbeugung gezeigt (für den finalen Messkopfaufbau und nur für den Aufheizprozess). Man erkennt, wie mit steigender Proben­temperatur die Differenz zwischen den beiden Temperaturen steigt. Das spiegelt den in der Probe herrschenden Temperaturgradienten von heißerer Unterseite zu kühlerer Oberseite hin wider. Man erkennt aber auch, dass die Streubreite dieser Differenz sehr groß ist und nicht allein von der Messkopftemperatur abhängt. Vermutlich haben weitere Faktoren wie die Probenpräparation (v.a. Packungsdichte) aber auch die Art und Kinetik der Reaktion (oberflächenkontrolliert, diffusionskontrolliert) einen Einfluss darauf.

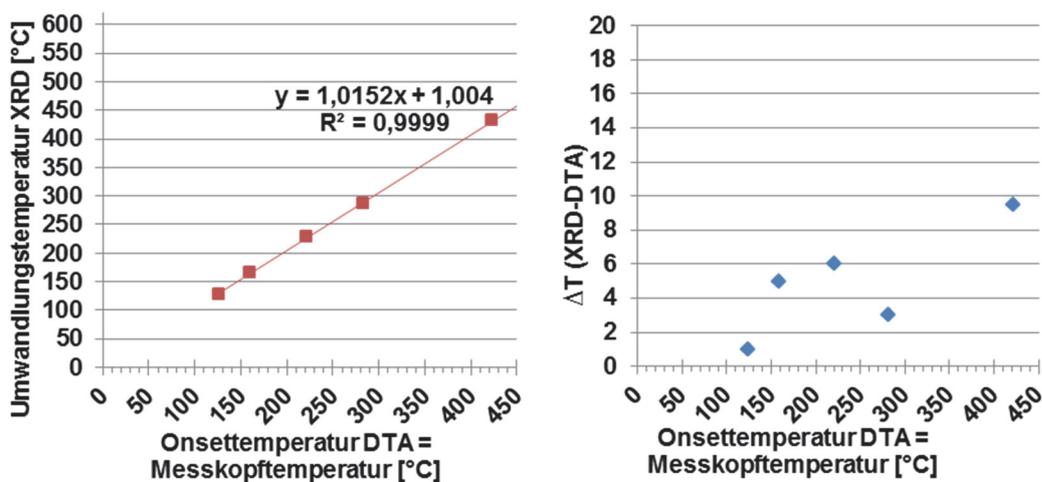


Abbildung 4.16: Zusammenhang zwischen beobachteter Umwandlungstemperatur per XRD und gemessener Onsettemperatur des DTA-Signals (links). Mit steigender Temperatur nimmt auch die Differenz zu (rechts).

Anhand der gezeigten Kalibrierkurven ist eine Korrektur der gemessenen Temperaturwerte möglich. Die Kalibriermessungen zeigten auch, dass die gemessenen Temperaturen keine signifikanten Abweichungen von den Literaturwerten aufweisen. Für die weiteren Untersuchungen in Methodenkopplung sind die absolut gemessenen Temperaturen zunächst von untergeordneter Wichtigkeit. Im Vordergrund steht die zeitgleiche Untersuchung der Probe unter ein und denselben experimentellen Bedingungen und die Aufklärung komplexer Umwandlungsphänomene, nicht die Bestimmung absoluter Temperaturwerte.

4.4 Versuchsmessungen an einem Standard-Pulverdiffraktometer

Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten Messungen in Methodenkopplung fanden in der Angewandten Mineralogie an der Universität Tübingen an einem Bruker D8 Discover Mikrodiffraktometer statt (vgl. Kap. 2.1), abgesehen von den Messungen in diesem Kapitel 4.4. Im Rahmen der Kooperation mit der Bruker AXS GmbH konnte am Standort Karlsruhe ein zweiter DTA-Messaufbau des gleichen Entwicklungsstandes auch an einem Standard Pulverdiffraktometer mit einem anderen Detektorsystem getestet werden. Es handelte sich um ein Bruker D8 Advance mit Theta-Theta Goniometer, einer Kupferquelle (40 kV/40 mA), 0,6 mm Divergenzblende und 4° Sollerkollimator primärseitig und einem K_{β} -Nickelfilter, 2° Sollerkollimator und Vântec 1D Detektor mit 5 cm Öffnung sekundärseitig. Es wurde als „PSD fixed scan“, also mit stehendem Einfallswinkel und Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung gemessen mit $\theta_1 = \theta_2 = 14,5^\circ$. Der betrachtbare Winkelbereich lag bei $10^\circ 2\theta$. Als Testsubstanz wurde Kaliumnitrat verwendet, welches mit einer Heizrate von 10 K/min erhitzt und abgekühlt wurde. Die Messzeit pro Diffraktogramm lag in Experiment 1 bei 20 Sekunden, in Experiment 2 bei 10 Sekunden. Die Ergebnisse der beiden Untersuchungen (s. Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18) belegen, dass auch unter diesen Bedingungen gekoppelte Messungen möglich sind, wenn auch mit Einschränkungen im betrachteten Winkelbereich. Bei den Testmessungen wurde ein noch in der Entwicklung befindlicher Detektor verwendet, wodurch der Untergrund der Messungen durch Messartefakte verfälscht wurde. Das ist erkenntlich an den durchgängigen Streifen, die sich durch die Wasserfalldiagramme der XRD-Messungen ziehen. Die Interpretierbarkeit der Ergebnisse war dadurch nicht betroffen.

Das bei Raumtemperatur stabile α -Kaliumnitrat wandelt bei ca. 131 °C (Onsettemperatur) in die β -Form um und liegt damit 3 K höher als der Literaturwert (128 °C). In den Diffraktogrammen ist die Umwandlung dann bei ca. 134 °C sichtbar. Das β -KNO₃ ist bis zur Maximaltemperatur von 200°C stabil. Beim anschließenden Abkühlen findet die Phasenumwandlung von β -KNO₃ in γ -KNO₃ statt. Die Onsettemperatur liegt bei 121°C, also 3 K niedriger als der Literaturwert (124 °C). Röntgenographisch ist die Umwandlung bei 120 °C zu sehen. Eine Rückumwandlung zu α -KNO₃ konnte bis Experimentende nicht beobachtet werden.

Die beobachteten DTA-Onsettemperaturen unterscheiden sich nur um wenige Kelvin ($\Delta T=2-4$ K) von den in der Literatur angegebenen Werten. Damit konnte gezeigt werden, dass auch ein weiterer DTA-Aufbau reproduzierbar gefertigt werden kann und sich das DTA-Konzept auch an Standardpulverdiffraktometern einsetzen lässt.

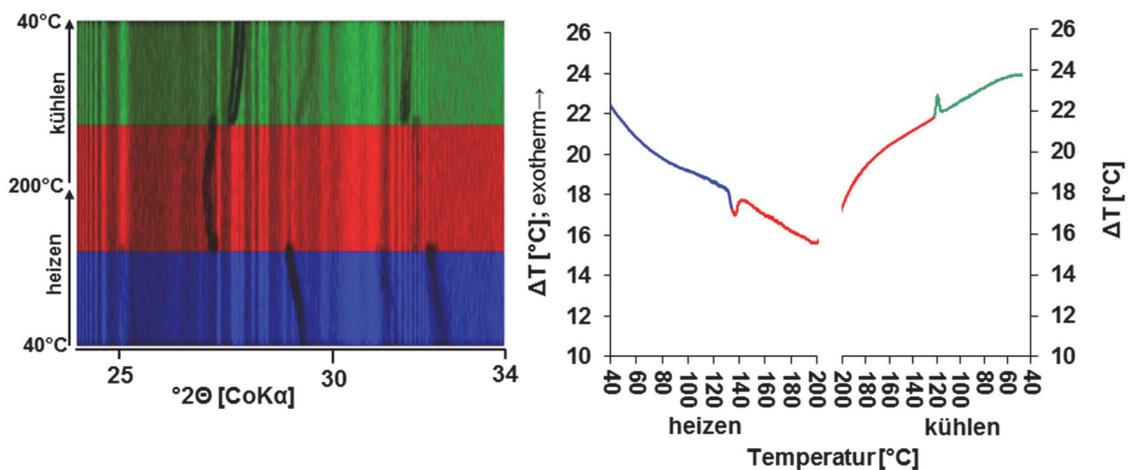


Abbildung 4.17: Experiment 1 in Methodenkopplung durchgeführt an einem Standard Pulverdiffraktometer Bruker D8 Advance an einer Kaliumnitratprobe mit einer **Messzeit je Diffraktogramm von 20 sec**. Blau: α -KNO₃, rot: β -KNO₃, grün: γ -KNO₃.

Messbedingungen: XRD: Theta-Theta-Goniometer, $\theta_1 = \theta_2 = 14,5^\circ$, Kupferquelle bei 40 kV/40 mA, 0,6 mm Divergenzblende, 4° Sollerkollimator, K β -Nickelfilter, 2° Sollerkollimator, Vântec 1D Detektor mit 5 cm Öffnung, Messzeit 20 sec je Diffraktogramm. DTA: DTA-Messkopf im Anfangsstadium mit bereits implementierter Kühlung; Alutiegel, Einwaage unbekannt, Heiz-/Kühlrampe 10 K/min, aktive Kühlung bereits implementiert, abkühlen mit 10 K/min war bis ca. 80°C realisierbar. Durchgehende Streifen im Untergrund der XRD-Messungen sind Messartefakte des Detektors und keine Probeninformation.

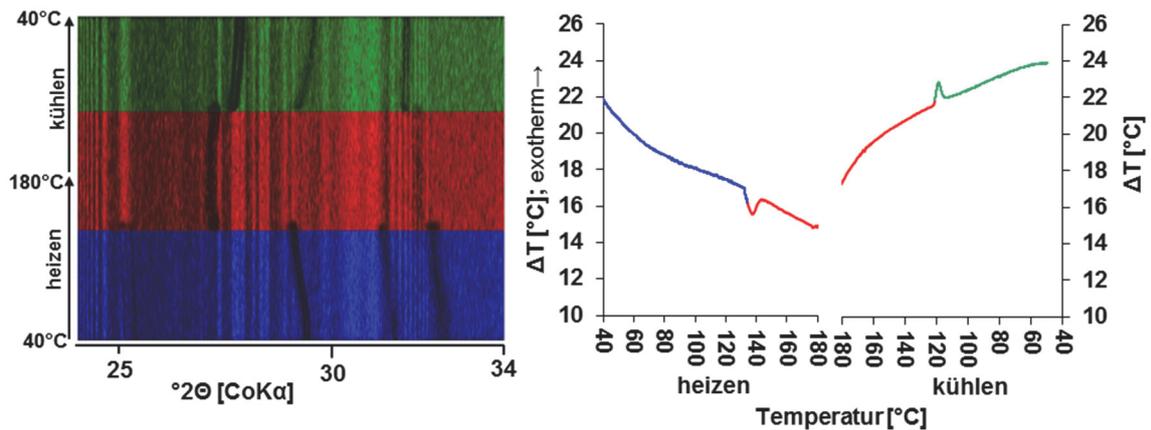


Abbildung 4.18: Experiment 2 in Methodenkopplung durchgeführt an einem Standard Pulverdiffraktometer Bruker D8 Advance an einer Kaliumnitratprobe mit einer **Messzeit je Diffraktogramm von 10 sec**. Blau: α -KNO₃, rot: β -KNO₃, grün: γ -KNO₃.

Messbedingungen: XRD: Theta-Theta-Goniometer, $\theta_1 = \theta_2 = 14,5^\circ$, Kupferquelle bei 40 kV/40 mA, 0,6 mm Divergenzblende, 4° Sollerkollimator, K_β-Nickelfilter, 2° Sollerkollimator, Vântec 1D Detektor mit 5 cm Öffnung, Messzeit 10 sec je Diffraktogramm. DTA: DTA-Messkopf im Anfangsstadium mit bereits implementierter Kühlung; Alutiegel, Einwaage unbekannt, Heiz-/Kühlrampe 10 K/min, aktive Kühlung bereits implementiert, abkühlen mit 10 K/min war bis ca. 80°C realisierbar. Durchgehende Streifen im Untergrund der XRD-Messungen sind Messartefakte des Detektors und keine Probeninformation.

5 Methodenkopplung am System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

5.1 Literatur

Das System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, oder besser bekannt als Gips, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und dessen Entwässerungsprodukte, ist hauptsächlich im Bereich Baustoffe von ökonomischer Relevanz und findet Anwendung bei der Formulierung von Putz, Estrich und ähnlichem, wo man sich die Abbindeigenschaften zu Nutze macht. Trotz des wirtschaftlichen Interesses und der vielen unterschiedlichen Forschungsarbeiten zu diesem Thema, herrscht nicht immer Konsens zu den Entwässerungsabläufen, Temperaturübergängen, Phasenbestand, kristallographischen Strukturen, etc. in der Literatur vor.

Im Nachfolgenden soll ein kurzer Überblick über die Literatur gegeben werden, in dem sich ausführlicher auf das in dieser Arbeit untersuchte Teilsystem $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ konzentriert wird.

Ein breiter Überblick über das System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ist im Werk „Rock Forming Minerals – Non-Silicates: Carbonates, Sulphates, Phosphates, Halides“ von CHANG et al. aus petrologisch-mineralogischer Sicht zu finden [27]. Bei MACKENZIE in der Buchreihe „Differential Thermal Analysis“ wird das thermische Verhalten näher erläutert [28].

Der wohl bekannteste Vertreter aus dem System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ist der Gips mit der Formel $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und er enthält das meiste Kristallwasser. Gips ist ein natürlich vorkommendes Mineral und ist meist in Evaporitabfolgen anzufinden. Transparente Gips-Einkristalle werden auch mit dem Namen Marienglas oder Selenit bezeichnet. Feinkörniger weißer Gipsstein ist als Alabaster bekannt. Industriell fällt Gips als Koppelprodukt aus der Rauchgasentschwefelung von Kohlekraftwerken in großen Mengen an.

Eine weitere wasserhaltige Phase stellt der Bassanit, $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, dar, der im Baustoffsektor meist als sogenanntes Hemi- oder Halbhydrat bezeichnet wird. Bassanit findet sich auch als natürliches Mineral, jedoch sehr selten. Als wasserfreie Phase bildet sich bei niedrigen Temperaturen zunächst γ -Anhydrit, oder auch Anhydrit III genannt. Dieser γ -Anhydrit zeichnet sich durch eine rasche Rehydratation zu Bassanit an Raumluft aus, weshalb er auch oft als löslicher Anhydrit bezeichnet wird. Dem gegenüber steht der unlösliche Anhydrit, auch β -Anhydrit oder Anhydrit II genannt, der nicht ohne weiteres an Raumluft zu Bassanit rehydriert, sondern eine stabile Phase darstellt. Wenn im Allgemeinen von Anhydrit die Rede ist, ist β -Anhydrit gemeint. Dasselbe gilt für die Verwendung des Begriffs Anhydrit im Zusammenhang mit geologischen Gesteinshorizonten.

5.1.1 Kristallographie

Gips, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist monoklin und kristallisiert in der Raumgruppe Nr. 15 I2/a [29, 27, 30, 31]. Allen Phasen des $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ Systems ist gemein, dass sie aus Ketten aufgebaut sind, die aus verknüpften SO_4 -Tetraedern und CaO_8 -Polyedern bestehen. Diese Ketten sind parallel zueinander ausgerichtet und verlaufen entlang der Gitterkonstante c. Gips zeigt eine Schichtstruktur mit perfekter Spaltbarkeit parallel (010), in der das Kristallwasser lokalisiert ist [32].

Bassanit, $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, wird meist als monoklin in der Raumgruppe Nr. 5 beschrieben. Bereits zur Aufstellung der Elementarzelle gibt es mehrere Vorschläge, aber auch trigonale

Strukturlösungen werden in der Literatur beschrieben [27]. In Tabelle 3 ist ein Überblick über die veröffentlichten Strukturvorschläge gegeben. Analog zur Gipsstruktur wird die Bassanitstruktur von parallel verlaufenden Ketten aus SO₄-Tetraedern und CaO₈-Polyedern aufgebaut, welche Tunnel aufspannen, in denen die Wassermoleküle Platz finden [32].

Die unterschiedlichen Strukturvorschläge des Bassanits unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Nur minimale Positionsveränderungen der Atomlagen definieren eine höhere oder niedrigere Symmetrie. Bei monoklinen Strukturlösungen sind die Gitterkonstanten *a* und *c* nahezu gleich groß und der Winkel β liegt bei fast 90°C, was auf eine nur geringfügig ins monokline verzerrte, hexagonale Pseudosymmetrie hinweist (siehe Auflistung bei WEISS und BRÄU [33]). WEISS und BRÄU zeigen anhand eines Bärnighausendiagramms deutlich, wie in drei Schritten die hexagonale Pseudosymmetrie in die reale monokline Symmetrie überführt werden kann.

Der wasserfreie γ -Anhydrit, CaSO₄, auch als Anhydrit III bezeichnet, unterscheidet sich im Diffraktogramm nur sehr gering von Bassanit. Die beiden Phasen sind sich so ähnlich, dass sie nur durch Dekonvolution voneinander getrennt werden können [34]. Die Struktur des γ -Anhydrits wird in der Literatur als hexagonal beschrieben (siehe Tabelle 3) und ähnelt damit sehr stark der monoklinen Bassanit-Kanalstruktur.

Der bei hohen Temperaturen gebildete und wasserfreie β -Anhydrit, auch als Anhydrit II bezeichnet, ist orthorhombisch und kristallisiert in der Raumgruppe Amma [35].

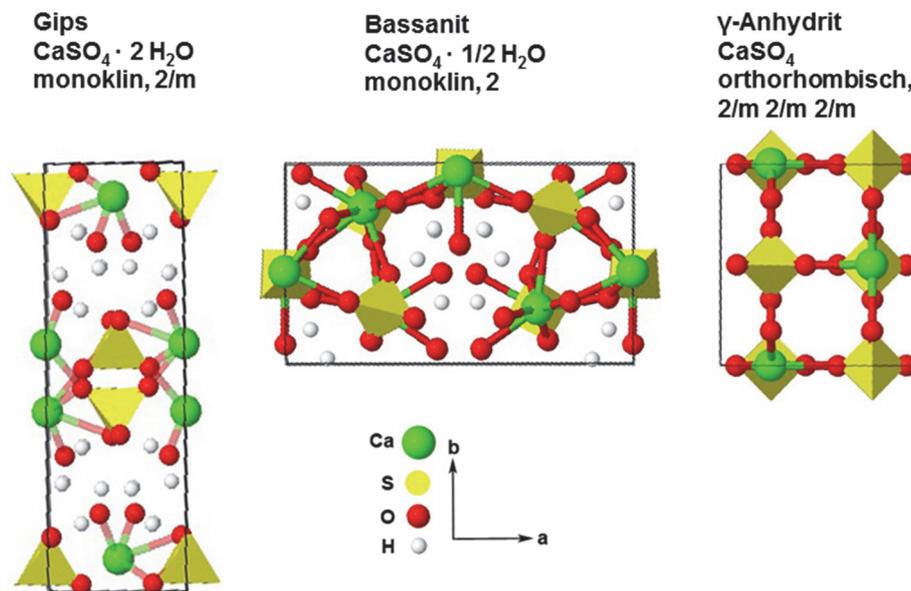


Abbildung 5.1: Übersicht über die Gitterstrukturen von Gips, Bassanit und β -Anhydrit (Schnitte senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse). Entnommen aus der „Inorganic Crystal Structure Database“ (ICSD) nach [36, 37, 30].

Tabelle 3: Auszug aus der Literatur zur Kristallographie von Bassanit und γ -Anhydrit

PDF No	CIF-No. ICSD	Raum- gruppe	Chemie	Was- serge- halt x	Literatur
Bassanit					
	20803	B112	CaSO ₄ ·0,67H ₂ O	0,67	[38]
76-2312	37170	P3 ₁ 21	CaSO ₄ ·0,8H ₂ O	0,8	[39]
	69060	I121	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[40]
80-1236	69061	C121	CaSO ₄ ·0,6H ₂ O	0,6	[40]
83-0439	79528	I121	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[41]
	79529	I121	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[41]
	79530	I121	CaSO ₄ ·0,583H ₂ O	0,583	[41]
83-0440	79531	I121	CaSO ₄ ·0,583H ₂ O	0,583	[41]
	73262	P3 ₁ 21	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[36]
81-1848	73263	I121	CaSO ₄ ·0,53H ₂ O	0,53	[36]
	92947	I121	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[42]
	24474	P3 ₂ 21	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[43]
	159701	P31	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[44]
	167054	P31	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[45]
	380286	C121	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[33]
	262106	C121	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[46]
	262107	P3 ₂ 21	CaSO ₄ ·0,625H ₂ O	0,625	[46]
41-0224		I2	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[47]
		I2	A-CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	>0,5	[48]
		C2	CaSO ₄ ·0,67H ₂ O	0,67	[48]
		P3 ₁ 12	β -CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	<0,5	[48]
		monoklin	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[34]

	P3m1	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[49]
	I2	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[50]
45-0848	P6 ₁ 22	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0,5	[51]
	hexagonal	CaSO ₄ ·0,52H ₂ O	0,52	[52]
	orthorh.	CaSO ₄ ·0,48H ₂ O	0,48	[52]
41-0225	P3 ₁ 21	CaSO ₄ ·0,62H ₂ O	0,62	[53]
	-	CaSO ₄ ·0,74H ₂ O	0,74	[54]
γ - Anhydrit				
	hexagonal	CaSO ₄	0	[34]
24473	P6 ₂ 22	CaSO ₄	0	[55]
79527	C222	CaSO ₄	0	[41]
	P6 ₂ 22	CaSO ₄	0	[56]

5.1.2 CaSO₄-H₂O-System unter Temperatureinwirkung

MACKENZIE [28] beschreibt das thermische Verhalten von Gips folgendermaßen: Unter Verlust von 1,5 mol Kristallwasser geht in einer endothermen Reaktion ab ca. 130°C aus Gips der Bassanit hervor. Bei weiterer Temperaturerhöhung entwässert auch ab ca. 145°C der Bassanit in einer endothermen Reaktion und es bildet sich γ -Anhydrit aus. Dieser ist bis ca. 320°C stabil und wandelt sich in einer exothermen Reaktion in β -Anhydrit um [28]. In vielen weiteren Literaturstellen findet sich die zweistufige Entwässerung von Gips über Bassanit zu γ -Anhydrit beschrieben [39, 54, 57, 58, 44, 32, 59-61].

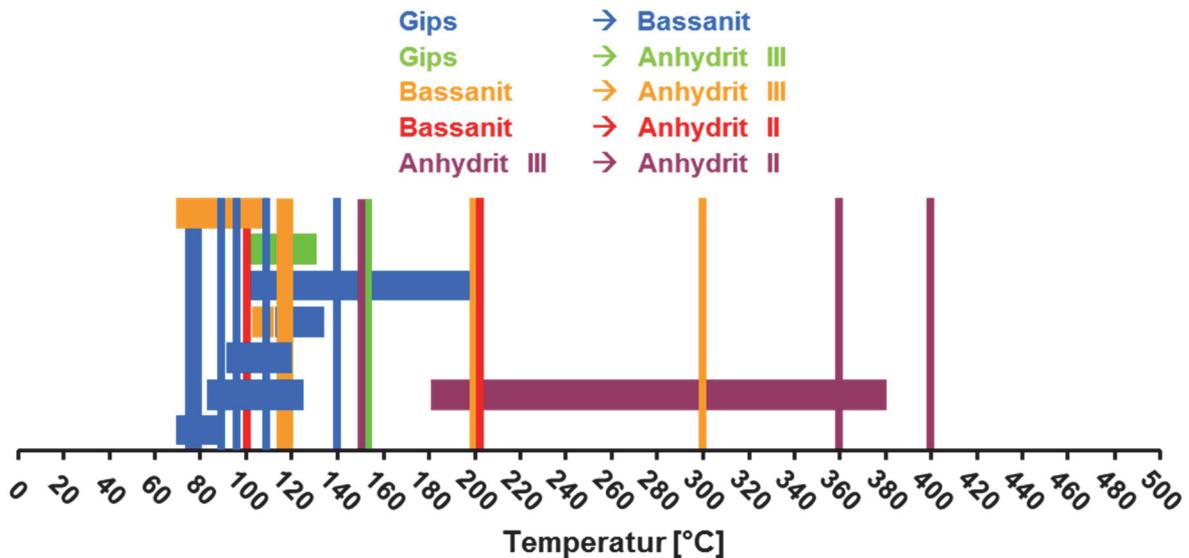


Abbildung 5.2: Überblick über die in der Literatur beschriebenen Temperaturübergänge bei der Entwässerung von Gips (Abbildung entnommen aus Huber 2010 [17]; Temperaturübergänge aus Literaturstellen [62, 63, 57, 64, 27, 65, 50, 66, 56, 67-73]). Die vielen unterschiedlichen Beobachtungen lassen sich oftmals über unterschiedliche Messbedingungen erklären. In der Literatur finden sich unterschiedliche Bezeichnungen: Anhydrit III wird auch als γ -Anhydrit oder löslicher Anhydrit bezeichnet, Anhydrit II auch als β -Anhydrit oder unlöslicher Anhydrit.

Die angegebenen Umwandlungstemperaturen variieren in der Literatur aber sehr stark von Studie zu Studie [63, 64, 27, 74, 50, 66, 67, 73, 62, 57, 65, 56, 68-72], wie in Abbildung 5.2 ersichtlich ist. Allerdings wurden die unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen auch bei unterschiedlichen experimentellen Parametern gewonnen. JACQUES et al. [59] beispielsweise zeigen sehr deutlich, wie die gemessenen Temperaturen von den Messbedingungen abhängen können: Die Entwässerungstemperatur von Bassanit zu γ -Anhydrit wurde mittels Röntgendiffraktion in unterschiedlichen Experimenten in Abhängigkeit der Atmosphärenfeuchte bei 184°C, 216°C und 251°C beobachtet (vgl. auch Kap. 5.1.4).

In der Literatur wird dieser Weg der Gipsdehydratation von Gips über Bassanit zu Anhydrit auch als trockene Entwässerung bezeichnet und mit der Bildung von β -Bassanit in Verbindung gebracht. Dem gegenüber steht die hydrothermale Entwässerung von Gips in konzentrierten Salzlösungen, wie zum Beispiel kochen in konzentrierter Salpetersäure [75], wodurch es zur Bildung einer α -Bassanit Phase kommen soll. Um die generelle Existenz von α - und β -Bassanit herrscht eine kontroverse Diskussion. MORRIS postulierte, dass die vielfach berichteten Unterschiede zwischen α - und β -Bassanit auf Unterschiede in der Kristallinität, vornehmlich Größe und Perfektion der Kristallite zurückzuführen seien und nichts mit strukturellen Unterschieden zu tun haben [76]. Dem schließen sich KUZEL et al. und FOLLNER et al. an [53, 65]. CASPARI und POWELL stellten bei röntgenographischen Untersuchungen der

beiden Bassanitformen keine Unterschiede fest [49, 75]. Auch BENSTED konnte per IR-Spektroskopie keine Unterschiede erkennen [77]. DTA-Untersuchungen von POWELLS zeigten allerdings gravierende Unterschiede im Verlauf des DTA-Signals der beiden Bassanitformen, weshalb vermutet wurde, die Unterschiede seien in Dichte und spezifischer Wärmekapazität begründet [75]. FOLLNER et al. beobachteten in Abhängigkeit der Morphologie der Kristallite Unterschiede in den Entwässerungstemperaturen [65]. FREYER und VOIGT berichteten von ähnlichen Beobachtungen: Nadelige Kristallite zeigten viel höhere Temperaturstabilität (100-160°C) als scheibenförmige Kristallite (90-125°C). Erklärt wird dieses Phänomen über die unterschiedliche Länge der c-Achse der beiden Morphologien. Entlang c verlaufen die wasserhaltigen Kanäle: Bei scheibenförmigen Kristalliten mit kurzen c-Achsen ist der Diffusionsweg kürzer und somit die Entwässerungstemperatur geringer [32].

Ob tatsächlich auch strukturelle Unterschiede zwischen α - und β -Bassanit existieren, oder nur Unterschiede in der Kristallitmorphologie vorliegen, bleibt nicht bewertbar und war im Weiteren nicht Ziel dieser Arbeit. Da in dieser Arbeit nur die dem β -Bassanit zugeordnete Entwässerungsrouten verfolgt wurde, ist beim Vergleich der eigenen Ergebnisse mit Literaturdaten darauf Rücksicht zu nehmen.

In einer Vielzahl anderer Studien wird die Entwässerung von Gips als einstufiger Prozess beschrieben, in dem Gips direkt und ohne Zwischenprodukte in γ -Anhydrit übergeht [78, 79, 68, 70, 71, 34]. BALL et al. konnten ebenfalls eine einstufige Entwässerung von Gips zu γ -Anhydrit beobachten jedoch nur bei geringen Wasserdampfpartialdrücken. Die Ergebnisse BALLs zeigten, dass die Entwässerung von Gips durch die Temperatur und den Wasserdampfpartialdruck kontrolliert wird [80]. Bassanit wird nur gebildet bei höheren Wasserdampfpartialdrücken und Temperaturen unterhalb 115°C. Auch BADENS bestätigt, dass der Entwässerungspfad und die Entwässerungsprodukte vom Wasserdampfpartialdruck der umgebenden Atmosphäre abhängen [81]. LOU et al. beobachteten in DSC/TG Studien, dass Gips, der unter autogen erzeugtem Wasserdampfpartialdruck eindeutig zweistufig über Bassanit als Zwischenphase entwässert [82]. Unter trockenen Bedingungen unter Stickstoffspülung verlief die Entwässerung einstufig und bei niedrigeren Temperaturen. LOU et al. weisen jedoch darauf hin, dass die Einstufigkeit kein Beweis für eine Abwesenheit des Bassanits darstellt. Dieser könne sehr wohl als intermediäre Phase gebildet worden und direkt zu γ -Anhydrit entwässert worden sein [82].

In vielen Fällen wird beobachtet, dass γ -Anhydrit unter Raumatmosphäre sofort zu Bassanit rehydriert [57, 77, 78, 34], sofern eine kritische Temperatur von ca. 310°C-400°C beim Erhitzen nicht überschritten wurde [77, 44, 69-71, 60].

Bei all den unterschiedlichen Angaben in der Literatur zu Umwandlungstemperaturen und Entwässerungsabfolgen entsteht zunächst der Eindruck, es herrsche Chaos und Uneinigkeit. Es ist jedoch wichtig zu berücksichtigen, dass die jeweiligen experimentellen Bedingungen entscheidenden Einfluss auf die Messwerte haben. Die vielen unterschiedlichen Beobachtungen lassen sich oftmals über unterschiedliche Messbedingungen erklären. Der experimentelle Aufbau ist bei jeder Studie anders. Das Spektrum reicht von offenen Systemen mit Gasaustausch zur Raumatmosphäre bis hin zu komplett geschlossenen Systemen ohne jeglichen Gasaustausch. Gerade bei Entwässerungsreaktionen wie im System CaSO₄ - H₂O ist der Wasserdampfpartialdruck ein entscheidender Parameter, der zur korrekten Interpretation der Ergebnisse bekannt sein muss, aber nicht immer angegeben wurde. So betrachtet steckt

in jedem Literaturwert ein Teil der Wahrheit und es ist sehr aufwändig festzustellen, wer nun „Recht“ hat, da vermutlich jede Studie einen kleinen Teilbereich der Realität abbildet. Hier wäre in jedem Fall eine Einzelfallprüfung notwendig. Das zeigt aber auch, dass bisher in der Literatur ein generelles Prozessverständnis in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen fehlt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll genau auf dieses Prozessverständnis weiter eingegangen und ein solches erarbeitet werden.

5.1.3 Subhydrate des Bassanits und die Bindung des Wassers in der Struktur

Darüber hinaus besteht eine umfangreiche Diskussion um die Existenz von Subhydraten des Bassanits, die Wassergehalte ungleich 0,5 mol je Formeleinheit CaSO₄ aufweisen. In Tabelle 3 wurden bereits Bassanitstrukturen mit unterschiedlichen Wassergehalten vorgestellt. HUDSON-LAMB et al. berichten von einem Subhydrat der Form CaSO₄·0,15H₂O [83]. BUSHUEV und BORISOV beschreiben die Subhydrate sowie den Bassanit als entwässerte Formen eines Monohydrats CaSO₄·1H₂O, welches in der Natur jedoch nicht vorkommt. Aufgrund sterischer Behinderung können nicht alle Wasserplätze in der Struktur belegt werden, um das Monohydrat zu bilden. Sie ermittelten ein strukturelles Wasserlimit bei 0,67 H₂O. Im Bereich von 0,5 < x < 0,67 für CaSO₄·xH₂O gibt es laut BUSHUEV und BORISOV eine geordnetere Struktur, welche dem α-Bassanit zugeordnet wird. Wassergehalte von 0 bis 0,5 H₂O werden dem β-Bassanit zugeordnet [48, 84].

In der Bassanitstruktur ist das Wasser nicht wie ursprünglich angenommen zeolithisch gebunden, sondern an die Calcium-Atome geknüpft [84, 48]. Auch WEISS und BRÄU [33] weisen darauf hin, dass die Wassermoleküle fest an das Calciumsulfatnetzwerk geknüpft sind, weshalb angenommen werden muss, dass es nicht möglich ist, mehr als 0,5 H₂O in den Kanälen zu binden, wie auch bereits von LAGER [56] vermutet wurde.

REISDORF und ABRIEL [39], FRIK und KUZEL [52] beschrieben jedoch auch Subhydrate mit höheren Wassergehalten der Form x=0,74 und x=0,81. Es wird der hohe Wasserdampfpartialdruck während des Experiments für den hohen Wassergehalt des Subhydrats verantwortlich gemacht. ABRIEL nimmt an, dass die Entwässerung und Rehydratation des Bassanits stark topotaktisch verlaufen [54].

SCHMIDT et al. beschäftigten sich mit der Strukturlösung für Bassanit und das Subhydrat x=0,625 und analysierten die Besetzung der Wasserpositionen in den Kanälen. Bassanit wurde als monoklin C2 gelöst, das Subhydrat mit x=0,625 jedoch mit höherer Symmetrie, nämlich als trigonal in der Raumgruppe P3₂21. Die Wassermoleküle im Bassanit und im Subhydrat sind an feste Plätze in den Kanälen geknüpft. Für das Subhydrat konnten vier unterschiedlich besetzte Typen von Wasserkanälen unterschieden werden, für Bassanit hingegen nur drei, wodurch es zu Abstoßungseffekten kommt, die letztlich die Symmetrie erniedrigen [46].

Die Art und Weise, wie das Wasser in der Bassanitstruktur gebunden ist, wird ebenfalls kontrovers diskutiert. BALAREW war einer der ersten, der dieses Thema umfassend diskutierte. Er versuchte zu klären, ob die Wassermoleküle frei beweglich, zeolithisch gebunden, oder wie bei einem typischen Hydrat auf festen Positionen in der Bassanitstruktur sitzen [85]. Zunächst kam er zu dem Schluss, dass Bassanit ein echtes Hydrat darstellt, aufgrund seiner einstufigen Entwässerung zu γ-Anhydrit. Später jedoch kamen ihm aufgrund der Form der Entwässerungskurve Zweifel und er erklärte, das Wasser müsse halb hydratisch und halb

zeolithisch gebunden vorliegen [86]. WEISER et al. hingegen verneinten die Aussage, Bassanit verliere sein Kristallwasser zeolithisch. Sie beobachteten eine klare Entwässerung des Bassanits in einem definierten Schritt, und erklärten ihn zum Hydrat. WEISER et al. konnten in ihrer Studie bei Bassanitproben, die aus γ -Anhydrit rehydriert waren allerdings Wassergehalte von $x=0,6$ und $x=0,63$ bestimmen. Das erklärten sie sich damit, dass die überschüssigen ca. 0,1 mol Wasser im Bassanit zeolithisch gebunden vorlägen. Generell merkten sie an, dass ihre Vorgänger bei ihren Untersuchungen des Sachverhalts unter Umständen nicht ausreichend lange abgewartet hatten, bis sich bei jeder Temperatur ein Gleichgewicht eingestellt hatte, weshalb sie keine einstufige Entwässerungskurve des Bassanits erhalten konnten [87]. In einer späteren Studie MILLIGANS und WEISERS wurde das Entwässerungsverhalten von Zeolithen untersucht. Es stellte sich heraus, dass Zeolithe ein sehr inhomogenes Entwässerungsverhalten aufweisen. Daher empfehlen die Autoren bis auf weiteres auf die Bezeichnung „zeolithisch gebundenes Wasser“ zu verzichten, da manche Zeolithe klar gebundene Hydrate darstellen, die ihr Kristallwasser in Stufen abgeben und manche Zeolithe ihr Kristallwasser kontinuierlich unter isobarer Dehydratation abgeben [88]. Aufgrund dieses Sachverhalts wird der Empfehlung MILLIGANS und WEISERS Folge geleistet und im Verlauf dieser Arbeit die pauschale Formulierung „zeolithisch gebundenes Wasser“ nicht weiter verwendet.

In sämtlichen veröffentlichten Strukturlösungen des Bassanits sind die Wasserplätze klar definiert (siehe Tabelle 3).

Es ist anzunehmen, dass das Wasser in der Struktur lockerer gebunden ist als in vergleichbaren Hydratphasen und sich im Gleichgewicht an festen Plätzen ansiedelt. Die für die Bassanitentwässerung berechneten und veröffentlichten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von ca. 80-90 kJ/mol [83, 82]. Wenn eine Aktivierungsenergie dieser Höhe überwunden werden muss, ist nicht davon auszugehen, dass das Wasser in der Bassanitstruktur diffus gebunden ist, sondern festen Plätzen zugeordnet ist. Dafür spricht auch das thermische Verhalten: Die Entwässerung des Bassanits findet schlagartig statt und ist als scharfer endothermer DTA-Peak zu beobachten. Eine kontinuierliche Entwässerung würde keinen scharfen DTA-Peak verursachen, sondern eine stetige Steigung der Basislinie bewirken.

In den Studien, die sich mit Subhydraten des Bassanits beschäftigt haben, fehlen oftmals wichtige Informationen zum experimentellen Ablauf und den Messbedingungen, wodurch sich die Ergebnisse schwer bewerten lassen. Mit welcher Methode wurde der Wassergehalt bestimmt? Wie genau war die Methode? BEZOU et al. [41] beispielsweise überprüfte den Grad der Hydratation direkt über Thermogravimetrie. ABRIEL [39] und SCHMIDT [46] hingegen errechneten den Wassergehalt sekundär über Rietveldverfeinerungen von Gitterparametern aus Einkristallstrukturanalysen. WEISER [87] wiederum errechnete den Wassergehalt aus der Wägedifferenz. Proben wurden während des Entwässerungsprozesses regelmäßig gewogen, bis sich Gleichgewicht eingestellt hatte. LAGER [56] steht diesen Herangehensweisen skeptisch gegenüber, denn zum einen kann bei gravimetrischen Messungen des Wassergehalts zwischen gebundenem und adsorbiertem Wasser nicht unterschieden werden und zum anderen besteht bei Rietveldanalysen eine starke Korrelation zwischen den Besetzungsfaktoren und den Atomauslenkungsparametern, die beide gleichzeitig verfeinert werden müssen.

Daher ist der jeweilige Wassergehalt der in der Literatur vorgestellten Subhydrate aufgrund der Genauigkeit des jeweiligen Messmittels kritisch zu betrachten. Es ist sehr wahrschein-

lich, dass auch hier die experimentellen Bedingungen maßgeblich die Messergebnisse beeinflussen. Die Bassanitstruktur bietet in ihren Kanälen Platz für Wassermoleküle, in welcher jedoch nicht alle verfügbaren Plätze belegt sein müssen. Es ist sehr gut denkbar, dass zu jedem Wasserdampfpartialdruck der umgebenden Atmosphäre auch ein Gleichgewichts-Hydrat mit einem spezifischen Wassergehalt existiert. Somit kann angenommen werden, dass Bassanit mit der Formel CaSO₄·0,5H₂O nur bei der in einem Labor typischerweise herrschenden Umgebungsfeuchte im Bereich 40-60% relativer Feuchte existiert und eben genau bei dieser Umgebungsfeuchte einen Gehalt von 0,5 H₂O annimmt. Ebenso ist anzunehmen, dass es sich bei den sehr verwandten Strukturen des wasserhaltigen Bassanits und dem wasserfreien γ -Anhydrit eigentlich um eine Struktur handelt, die je nach Umgebungsbedingungen einen spezifischen Kristallwassergehalt aufnimmt, wodurch es zu geringen Gitterverzerrungen der wasserhaltigen CaSO₄-Struktur kommt.

5.1.4 Für die weitere Arbeit relevante Veröffentlichungen

Einige in der Literatur veröffentlichte Studien sind von besonderem Interesse im Hinblick auf diese Arbeit und sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

In mehreren Arbeiten berichten BALLIRANO et al. von ihren Ergebnissen: Beim Erhitzen von Bassanit in einer offenen Glaskapillare konnte zunächst kein deutlicher Übergang von Bassanit zu γ -Anhydrit ausgemacht werden. Beim Öffnen der Kammer kam es zur Rehydratation von γ -Anhydrit zu Bassanit und in den Diffraktogrammen konnte eine sprunghafte Veränderung der Intensitätsverhältnisse festgestellt werden: Der 100-Reflex nahm ab, während der 110-Reflex zunahm [78]. In einer anderen Studie BALLIRANOS und MELIS konnte eine ähnliche Beobachtung erneut gemacht werden. γ -Anhydrit wurde in einer verschlossenen Kapillare bei 50% relativer Feuchte von 30°C auf 434°C erhitzt und zeitgleich in Parallelstrahlgeometrie röntgenographisch untersucht. Zwischen 70°C und 110°C nahm kurzzeitig die Intensität des 100-Reflexes ab, während die des 110-Reflexes zunahm. Dieser Effekt wurde einer kurzzeitigen und partiellen Rehydratation zu Bassanit zugeordnet. Ab 110°C nahmen die Reflexintensitäten wieder Ausgangswerte an und blieben bis 182°C konstant auf diesem Niveau: Ab hier ist der Beginn eines stetigen Abfalls der Intensitäten zu erkennen. Diesem Punkt wird die beginnende Umwandlung von γ -Anhydrit zu β -Anhydrit zugeordnet [63]. Eine kurz darauf veröffentlichte Studie von BALLIRANO und MELIS beschäftigt sich mit Bassanit, der durch Rehydratation aus γ -Anhydrit entstanden war. In 5°C Schritten wurde im Temperaturbereich zwischen 30°C und 170°C die Umwandlung Bassanit zu γ -Anhydrit isotherm röntgenographisch verfolgt. Die Proben befanden sich in Glaskapillaren in einer Heizkammer bei 50% relativer Feuchte der umgebenden Atmosphäre. Für jede Temperatur wurde eine neue Probe verwendet. Zwischen 115°C und 120°C konnte eine rasche Umwandlung beobachtet werden, die sich in Form von leichten Reflexverschiebungen darstellte [57].

Die in-situ Heizröntgen-Untersuchungen von PRIETO-TABOADA et al. liefern ähnliche Ergebnisse [34]. Da Bassanit und γ -Anhydrit nur sehr schwer im Diffraktogramm voneinander zu unterscheiden sind, konnte durch Dekonvolution der 200/400-Reflexintensitäten, die sich Bassanit und γ -Anhydrit teilen, ein Hinweis auf die Anzahl der anwesenden Phasen geliefert werden. Beim Erhitzen einer Gipsprobe auf 1310°C konnte zunächst kein Bassanit als intermediäre Phase registriert werden: Gips ging direkt in γ -Anhydrit über. In einem anschließenden Experiment wurde bei 200°C aus Gips γ -Anhydrit erzeugt, dessen Rehydrata-

tion beim Abkühlen auf 30°C mit einer Rampe von 0,1 K/min verfolgt wurde. Bei 85°C konnte ein eindeutiger Phasenübergang (Reflexshifts analog zu BALLIRANO et al.) identifiziert werden, der der Rehydratation des γ -Anhydrits zu Bassanit zugeordnet wurde. Die Autoren merken an, dass in zukünftigen Studien Experimente bei unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden sollten, um anhand von Heiz-Kühl-Prozessen realistische Phasendiagramme dieses komplexen Systems zu erhalten, womit sich der Entwässerungsgrad der Phasen besser zuordnen lässt. Solche Studien sind bisher nicht veröffentlicht worden.

JACQUES et al. [59] untersuchten das Entwässerungsverhalten von Gips in Glaskapillaren an einer Synchrotronquelle. In einer Versuchsreihe wurde die Gipsprobe zusammen mit einem Überschuss an Wasser in einer Glaskapillare versiegelt und kontinuierlich mit 10 K/min auf 450°C erhitzt. Der Übergang von Gips zu Bassanit wird zwischen 160-170°C beobachtet. Bei 250°C ist eine leichte Verschiebung von Reflexpositionen, analog zu den Erkenntnissen von BALLIRANO und MELIS, zu sehen, die der Umwandlung von Bassanit in γ -Anhydrit zugeordnet wird. Zeitgleich findet ein Sprung in den Reflexintensitäten statt. Zudem konnte mittels Rietveldverfeinerungen der Wasserplätze im Bassanit gezeigt werden, dass ab ca. 235°C die Besetzung sinkt, also Wasser aus der Struktur entweicht, und bei ca. 248°C eine wasserfreie Bassanitstruktur erhalten wird. Erst ab 252°C lässt sich für die γ -Anhydritstruktur eine Verfeinerung vornehmen, zuvor nicht. γ -Anhydrit beginnt kurz darauf beständig zu β -Anhydrit umzuwandeln. β -Anhydrit ist bei 260°C bereits zu 15% enthalten. Der 50%-Wert liegt bei ca. 291°C. Die genannten Umwandlungstemperaturen liegen sehr viel höher als sonst in der Literatur zu finden, die Untersuchungen wurden aber auch unter besonderen experimentellen Bedingungen durchgeführt, da sich die Gipsprobe in einer geschlossenen Glaskapillare mit einem Überschuss an Wasser befand. Dadurch bildete sich beim Erhitzen eine gesättigte Wasserdampfatosphäre. Ab 100°C bildete sich vermutlich auch ein Überdruck und es wurden hydrothermale Bedingungen erzeugt. JACQUES et al. präsentieren aber auch Ergebnisse unter anderen atmosphärischen Bedingungen (offene Glaskapillare mit/ohne N₂-Gasspülung, versiegelte Kapillare, versiegelte Kapillare mit Wasser). Aus diesen Ergebnissen ist klar zu erkennen, dass mit zunehmender Feuchte im System die Umwandlungstemperaturen zu höheren Werten verschoben werden. Das zeigt beispielsweise die Bildungstemperatur von γ -Anhydrit: Im offenen System lag diese Temperatur bei 184°C, beim geschlossenen System bei 216°C und beim geschlossenen System, das zusätzlich mit überschüssigem Wasser versehen war, bei 251°C.

Die aufgeführten Studien nutzten Heizröntgenuntersuchungen zur Aufklärung der Sachverhalte. Einige Ergebnisse sind von besonderer Bedeutung für die nachfolgende Arbeit:

- Bei der Entwässerung von Bassanit zu γ -Anhydrit wurden Veränderungen der Reflexintensitäten beobachtet. Während der 100-Reflex des Bassanits an Intensität verlor, nahm die des 110 Reflexes zu.
- Bei der Entwässerung von Bassanit zu γ -Anhydrit wurden leichte Reflexshifts beobachtet
- Rietveld-Verfeinerungen der Wasserpositionen zeigten, dass das Wasser aus der Bassanitstruktur ab einer kritischen Temperatur zu entweichen beginnt und zuletzt eine wasserfreie Bassanitstruktur vorliegt, die als γ -Anhydrit bezeichnet wird.

Folgende Punkte wurden bisher in der Literatur nicht näher erforscht:

- Das System CaSO₄ - H₂O wurde bisher nicht in einer XRD & DTA - Methodenkopplung untersucht.
- Es wurde zumeist unter unkontrollierten atmosphärischen Bedingungen (unbekannte relative Feuchte) gemessen.
- Zumeist wurde nur das Entwässerungsverhalten beim Aufheizen betrachtet, nicht aber die Rehydratation beim Abkühlen.

Ziel des Kapitels 5 dieser Arbeit soll daher sein, das System CaSO₄ - H₂O unter definierten Bedingungen mittels systematischer Experimente in μ -XRD² & DTA - Methodenkopplung zu untersuchen. Dabei soll nicht nur das Entwässerungsverhalten beim Erhitzen, sondern auch im Besonderen die Rehydratation beim Abkühlen näher untersucht werden.

5.1.5 Eigene Vorarbeiten

In der Diplomarbeit zum Thema „In-situ Methodenkopplung von Röntgenbeugung & Differenzthermoanalyse. Entwicklung einer DTA-Heizkammer und Bewertung erster gekoppelter Untersuchungen“ [17] wurden bereits Untersuchungen am System Gips – Bassanit – Anhydrit durchgeführt, deren Ergebnisse auch im *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* veröffentlicht wurden [89].

Beim Erhitzen konnte röntgenographisch in einem breiten Temperaturbereich (100-150°C) die Umwandlung von Gips zu Bassanit verfolgt werden, die parallel von einem endothermen Entwässerungssignal begleitet wurde. Kurz darauf, bei nur geringfügig höheren Temperaturen, zeigte ein weiteres endothermes DTA-Signal die Entwässerung des Bassanits an, röntgenographisch konnte jedoch keine Veränderung im Beugungssignal festgestellt werden. Der wasserfreie Bassanit blieb bis zu Temperaturen von 350°C stabil, wo er begann sich zu β -Anhydrit umzuwandeln, begleitet von einem exothermen DTA-Signal. In separaten Experimenten an Bassanit konnte analog zu BALLIRANO et al. eine Veränderung der Reflexintensitäten des Bassanits beim Erhitzen/ bzw. Entwässern und Abkühlen/ bzw. Rehydrieren beobachtet werden.

In dieser Vorarbeit wurde die De- und Rehydratation des Bassanits bereits betrachtet, allerdings aus technischen Gründen unter undefinierten feuchten Umgebungsbedingungen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuteten auf die Existenz eines wasserfreien Bassanits hin.

5.2 Ziel dieser Teilstudie

Das Ziel dieser Studie war, das Entwässerungsverhalten bzw. Rehydratationsverhalten des wasserhaltigen Bassanits/wasserfreien Bassanits näher zu beleuchten.

Wichtige Fragen hierbei waren:

- Wie verhält sich Bassanit unter trockener Atmosphäre und Temperatureinwirkung?
- Wie schnell rehydriert entwässerter Bassanit zu wasserhaltigem Bassanit zurück?
- Wie verläuft die Rehydratation unter unterschiedlichen vordefinierten Feuchtwerten?
- Welchen Einfluss hat das Kristallwasser auf das Kristallgitter?
- Sind strukturelle Unterschiede zwischen wasserfreiem Bassanit und dem sogenannten γ -Anhydrit bemerkbar?

5.3 Probenmaterial und Messbedingungen

Für die Untersuchungen am System CaSO₄-H₂O wurde als Ausgangsmaterial ein klarer Gipseinkristall natürlichen Ursprungs verwendet, welcher von Hand in einem Achatmörser zu feinem Pulver weiterverarbeitet wurde. Das Gipspulver wurde unter Raumatmosphäre gelagert. Es fand keine Auslagerung im Trockenschrank statt, um den Wassergehalt der Probe nicht zu beeinträchtigen. Für Untersuchungen an Bassanit wurde das vorhandene Gipspulver in gekoppelten μ -XRD² & DTA oder reinen DTA Experimenten bei Temperaturen bis maximal 250°C zu Bassanit entwässert.

Die gekoppelten μ -XRD² & DTA Untersuchungen an Bassanit wurden parallel zur Entwicklung der Messapparatur gestartet und durchgeführt. Daher sind einige der gezeigten Experimente mit einem älteren Messkopfaufbau durchgeführt worden.

5.3.1 Hinweis zu den Messergebnissen

Es wurde eine Vorauswahl getroffen und sich auf relevante Aussagen beschränkt. Daher spiegeln die im Nachfolgenden gezeigten Ergebnisse nur einen Teil der durchgeführten Messungen wider. Die gezeigten Experimente wurden mehrfach wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Wiederholungsmessungen sind ebenfalls nicht gezeigt.

Des Weiteren werden immer die unkorrigierten Rohdaten einer Messung gezeigt. Bei den Röntgendaten wurde auf eine Untergrundkorrektur verzichtet, bei den Differenzthermoanalysekurven auf eine Basislinienkorrektur, wenn nicht in der Bildunterschrift angegeben.

5.3.2 Nomenklatur

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 dargelegt, finden sich in der Literatur diverse Bezeichnungen für die im CaSO₄ - H₂O System vorkommenden Phasen. Um im Nachfolgenden Text für Klarheit zu sorgen, soll an dieser Stelle noch einmal erwähnt werden, welche Phasenbezeichnungen bestehen und welche Bezeichnung in dieser Arbeit verwendet wurde.

In dieser Arbeit verwendeter Name	Chemie	äquivalente Bezeichnungen
Gips	CaSO ₄ · 2H ₂ O	Marienglas, Selenit, Alabaster
Bassanit	CaSO ₄ · 0,5H ₂ O	Halbhydrat, Hemihydrat
Wasserfreier Bassanit	CaSO ₄	γ -Anhydrit, Anhydrit III
β-Anhydrit	CaSO ₄	Anhydrit, β -Anhydrit, Anhydrit II
α-Anhydrit	CaSO ₄	Anhydrit I

Für die Bassanit, als auch sogenannte γ -Anhydrit Struktur gibt es, wie in Kapitel 5.1.1, Tabelle 3 dargestellt, mehrere Strukturösungen. Werden Reflexe mit ihren hkl angesprochen, muss angegeben sein, auf welche Strukturösung man sich bezieht, denn bei gleicher Raumgruppe aber unterschiedlicher kristallographischer Aufstellung der Elementarzelle verändert sich die hkl-Bezeichnung der Reflexe. Wenn im Nachfolgenden Reflexe von Bassanit oder γ -Anhydrit mit ihren hkl benannt werden, beziehen sie sich auf die ICDD PDF Karte 41-0224 von Bassanit. Auch für γ -Anhydrit wurden die Reflexbezeichnungen des Bassanits verwendet, auch wenn dieser in der Literatur üblicherweise trigonal und nicht wie Bassanit monoklin aufgestellt wird. Für die β -Anhydrit Phase wurde die Karte 37-1496 verwendet.

5.4 Rehydrationsverhalten allgemein unter Raumatmosphäre

Wie bereits in der Literatur gezeigt (Kap. 5.1.5 auf S. 75), ist das Entwässern des Bassanits in der DTA-Kurve gut als endothermer Ausschlag erkennbar. In einem ersten Schritt wurde folgendes reines DTA-Experiment durchgeführt: Eine Bassanitprobe wurde unter normalfeuchten Raumbedingungen zyklisch mit 10 K/min mehrfach auf 200°C erhitzt und wieder abgekühlt. Beim Abkühlen wurde schrittweise zu immer niedrigeren Temperaturen abgekühlt. In Abbildung 5.3 sind die einzelnen DTA-Aufheizkurven der unterschiedlichen Messungen dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die DTA-Kurven in y-Richtung gegeneinander verschoben. Das Rehydrieren des Bassanits konnte jedoch nicht erfasst werden, da zu diesem Zeitpunkt ein kontrolliertes Abkühlen der Probe ohne aktive Kühlung noch nicht möglich war.

Je tiefer die vorangegangene Abkühltemperatur lag, desto größer ist beim nachfolgenden Aufheizen die Fläche des endothermen DTA-Peaks. Da es sich bei der betrachteten Reaktion um eine Entwässerung handelt, spiegelt die Fläche des DTA-Peaks beim erneuten Entwässern die Menge des freigesetzten Wassers wider. Das kann zum einen darauf begründet sein, dass bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Maximalmengen an Wasser in die Kristallstruktur aufgenommen werden. Zum anderen kann es auch ein Diffusionseffekt sein und der längeren Auslagerungszeit in feuchter Atmosphäre geschuldet sein, da bei tieferen Abkühltemperaturen der Abkühlprozess länger andauerte.

Um diesen Zusammenhang zu klären, müssen Auslagerungsexperimente von Bassanit unter trockener und feuchter Atmosphäre durchgeführt werden.

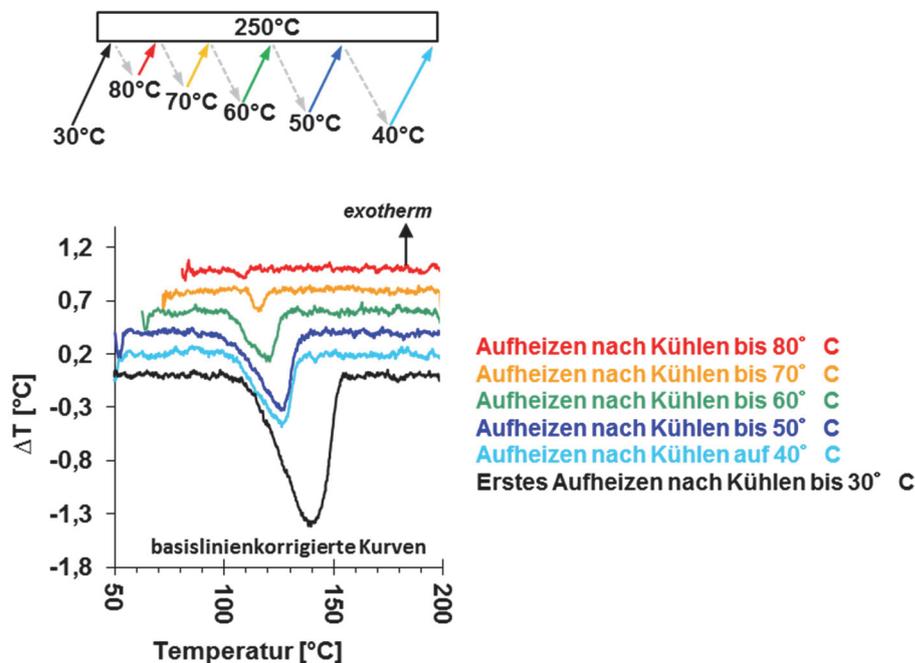


Abbildung 5.3: Die Peakfläche des endothermen DTA-Entwässerungssignals korreliert mit der Abkühltemperatur bzw. mit der aufgenommenen Menge an Wasser: Je tiefer die Abkühltemperatur, desto größer die aufgenommene Menge an Wasser und desto größer die Peakfläche des Entwässerungssignals beim anschließenden Erhitzen.

5.5 Entwässerungsverhalten im Detail unter trockener Atmosphäre

Aufgrund der Ergebnisse der Vorarbeit (Kap. 5.1.5 und 5.4) war ein Ziel für folgende Untersuchungen, auch den Abkühlprozess per DTA mitzuverfolgen. Nach technischen Veränderungen am Messaufbau (Implementierung einer aktiven Kühleinheit) war dies möglich. Ein weiteres Ziel war, auch unter trockener Atmosphäre Messungen durchführen zu können. Zum Zeitpunkt der Messung war noch keine Kontrolle oder Messung der Kammeratmosphäre möglich. Die existierende Raumatmosfera stellte feuchte Bedingungen (relative Feuchte unbekannt) dar und trockene Bedingungen in der Kammer wurden über die Verwendung von Trockenmittel erzeugt. In einem ersten Schritt wurde dazu eine Gipsprobe bis 250°C erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

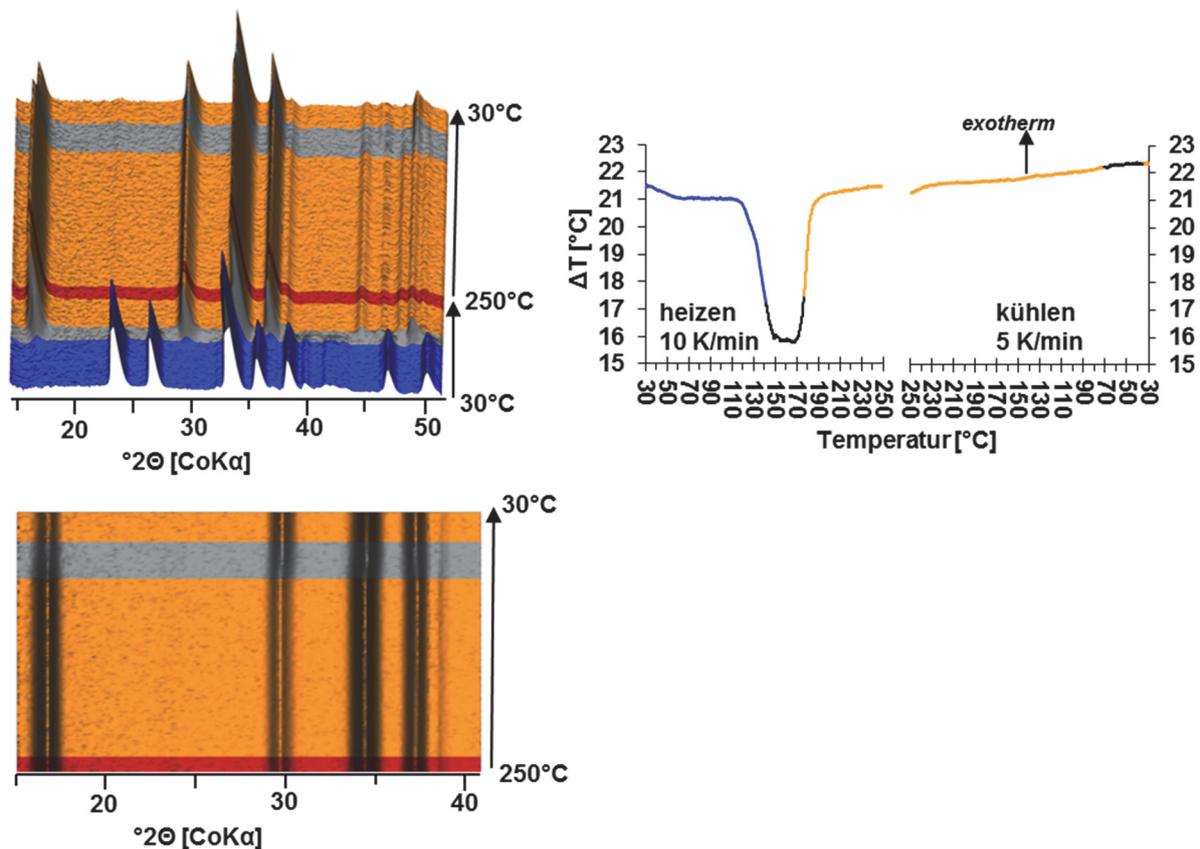


Abbildung 5.4: Schritt 1: Entwässerung von Gips zu Bassanit unter Raumatmosfera. Oben links Schrägansicht des Gesamtexperiments: Gips (blau) wandelt sich in einem breiteren Bereich (schwarz) in Bassanit (orange) um. Die isotherme Haltezeit bei 250°C ist in rot dargestellt. Beim Abkühlen verändern sich die Reflexintensitäten des Bassanits (Umwandlungsbereich ebenfalls in schwarz). Unten links eine Vergrößerung des Abkühlvorgangs als Aufsicht. Die geringen Reflexshifts sind hier besser zu erkennen. Oben rechts: DTA-Kurve des Heiz-Kühl-Experiments. Die Kurve ist entsprechend der röntgenographisch beobachteten stabilen Phasen eingefärbt.

Messbedingungen: DTA-Messkopf im Anfangsstadium mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Einwaage 43,7 mg, Heizrampe 10 K/min, Kühlrampe 5 K/min, Messkopfabdeckung aus Version C mit 2,5 mm Schneidblende. XRD: Polykapillaroptik FWHM=200 μm, $\theta_1=12^\circ$, $\theta_2=21,5^\circ$, $t=10$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/30 mA).

In Abbildung 5.4 ist in den Diffraktogrammen ab 140°C die Umwandlung (schwarz) von Gips (blau) zu Bassanit (orange) zu sehen. Die DTA-Kurve wurde entsprechend dieser Beobachtungen eingefärbt. Diese Umwandlung von Gips zu Bassanit geht einher mit dem endothermen Entwässerungssignal in der DTA (Onsettemperatur 115°C). Das endotherme

DTA-Signal ist sehr breit und die in der Literatur beschriebene zweistufige Entwässerung ist nicht erkennbar. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zur Literatur und auch zu den in Kap. 5.1.5 (S. 75) dargestellten Ergebnissen. Dieser Unterschied liegt am veränderten DTA-Setup im Vergleich zu den Messungen der Vorarbeiten. Bei den Vorarbeiten war die Probe innerhalb des Messkopfs in schmale und tiefe Bohrungen eingefüllt worden. Dadurch konnte sich im zylinderförmigen Probenvolumen während der Entwässerung aufgrund des langen Diffusionswegs eine lokale Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks ausbilden. Diese lokale Erhöhung hatte zur Folge, dass sich die Temperatur der Bassanitentwässerung zu höheren Werten verschob. Dadurch konnten in diesem Setup die Gipsentwässerung und die Bassanitentwässerung als einzelne Peaks beobachtet werden.

In den hier dargestellten Experimenten befindet sich die Probe in einem flachen Tiegel, in dem sich ein solcher autogener Wasserdampfpartialdruck aufgrund der flachen Probengeometrie nicht besonders stark ausbilden kann. Die Temperaturen der Gipsentwässerung und der Bassanitentwässerung liegen daher näher beieinander und sind schlechter voneinander zu trennen.

Beim Abkühlen zeigt der Bassanit die schon beschriebenen Veränderungen seiner Reflexintensitäten und die geringen Reflexshifts (schwarz eingefärbt). In der DTA-Kurve ist allerdings kein zugehöriges DTA-Signal zu beobachten. In der DTA-Kurve würde man bei reversiblen Prozessen wie Entwässerungen und Rehydratationen inverse DTA-Signale beim Erhitzen und Abkühlen erwarten, in diesem Fall also ein endothermes Entwässerungssignal beim Erhitzen und ein exothermes Rehydratationssignal beim Abkühlen. Das fehlende DTA-Signal der Rehydratation beim Abkühlen lässt sich an dieser Stelle auf einen langsam ablaufenden Prozess zurückführen: Beim Rehydrieren muss das Kristallwasser zunächst durch die Raumluft herbei diffundieren um dann durch die Kanäle zurück in die Struktur zu wandern und dabei einen gewissen Diffusionsweg zurücklegen, wodurch das erwartete exotherme Rehydratationssignal über einen weiten zeitlichen Bereich verschmiert wird.

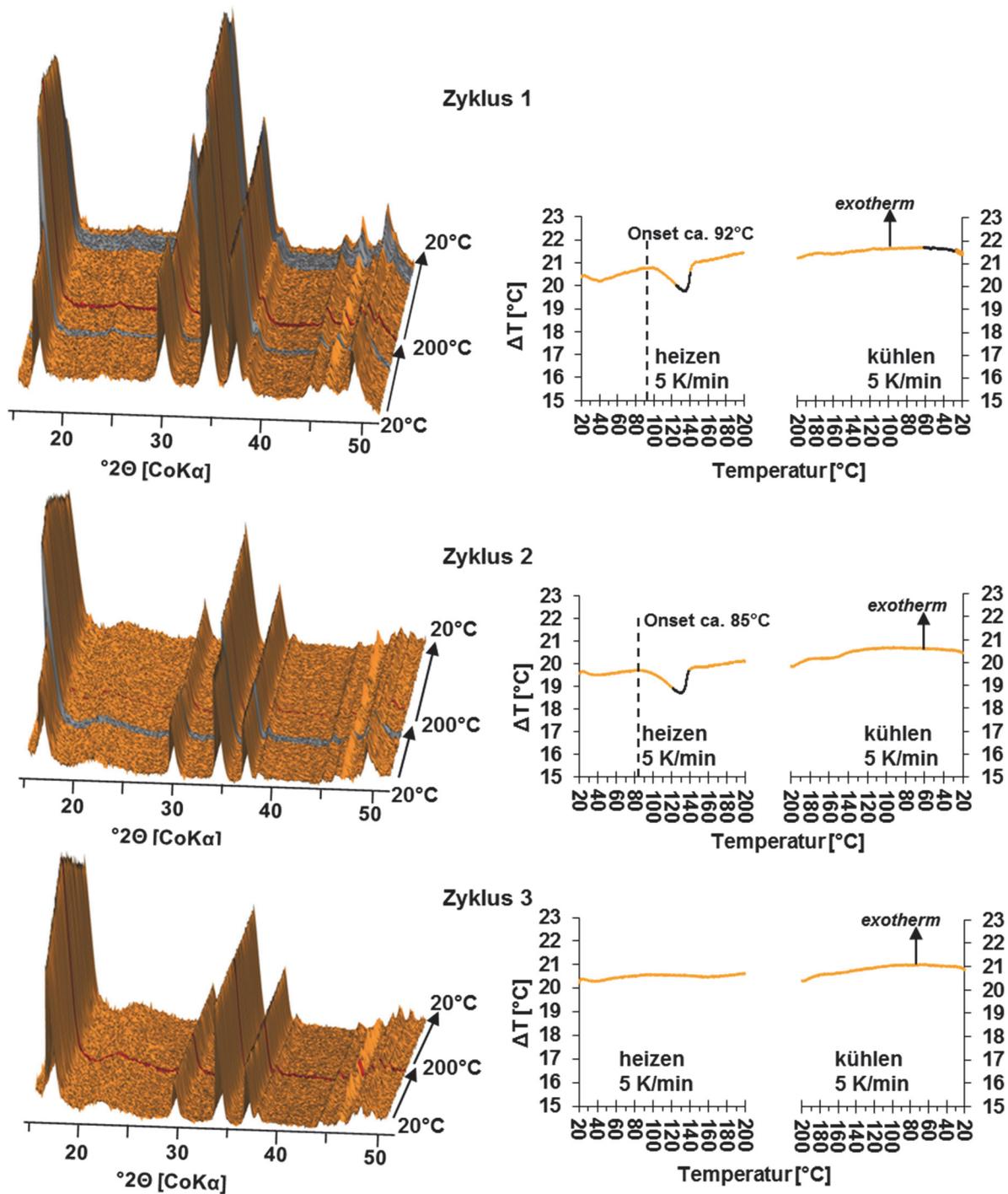


Abbildung 5.5: Schritt 2: Entwässerungs- und Rehydrationsverhalten von Bassanit. Zyklus 1: Bassanit wird unter Raumatmosphäre erhitzt und abgekühlt. Zyklus 2: Die Kammer wird mit Trockenmittel befüllt, der Bassanit darin erhitzt und abgekühlt. Zyklus 3: Erneutes Erhitzen und Abkühlen des Bassanits mit Trockenmittel in Kammer, im direkten Anschluss an Zyklus 2.

Messbedingungen: DTA-Messkopf im Anfangsstadium mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Einwaage 43,7 mg, Heiz-/Kühlrampe 5 K/min, Messkopfabdeckung aus Version C mit 2,5 mm Schneidblende. XRD: Polykapillaroptik FWHM=200 μ m, $\theta_1=12^\circ$, $\theta_2=21,5^\circ$, $t=10$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/30 mA).

Die auf diese Weise erzeugte Bassanitprobe wurde in einem zweiten Schritt zunächst in Zyklus 1 unter Raumatmosphäre auf 200°C erhitzt und wieder abgekühlt. Anschließend wurde

die Heizkammer mit Trockenmittel (Silicagel) befüllt, um eine trockene Atmosphäre zu erzeugen, geschlossen und zwei weitere Heiz-Kühl-Zyklen durchgeführt (Zyklus 2 und 3).

In Abbildung 5.5 sieht man in Zyklus 1, dass bei offener Heizkammer erneut die charakteristischen Reflexveränderungen und Reflexshifts beim Erhitzen und Abkühlen des Bassanits unter Raumbedingungen zu sehen sind. Die DTA-Kurve zeigt erneut nur beim Erhitzen ein endothermes Entwässerungssignal und kein DTA-Signal beim Abkühlen. Im nächsten Schritt soll nun überprüft werden, ob unter trockenen Bedingungen ebenfalls die Intensitätsveränderungen zu beobachten sind. Hierfür wurde nach Zyklus 1 und vor Versuchsbeginn von Zyklus 2 Trockenmittel in die Heizkammer gefüllt und diese verschlossen. Beim Aufheizen entwässert der Bassanit wie gewohnt: Intensitäten der Reflexe verändern sich und verschieben sich in geringem Maße. Parallel wird ein endothermes DTA-Signal registriert. Beim anschließenden Abkühlen sind keine Reflexshifts und nur minimale Intensitätsveränderungen analog zum Rehydratationsverhalten am 200-Reflex bei 17°2 θ zu sehen. Die Reflexintensität erreicht dabei aber noch nicht das Ausgangsniveau des wasserhaltigen Bassanits. Das bei der Entwässerung entwichene Wasser wurde vom Trockenmittel gebunden. Damit ist der Beweis erbracht, dass dieses Phänomen dem Effekt des Wassers zuzuschreiben ist. Da eine Überprüfung der herrschenden Feuchte in der DTA-Heizkammer zu diesem Zeitpunkt nicht möglich war, kann hier nur vermutet werden, dass das Trockenmittel nur einen Großteil der Feuchte adsorbiert hat. Die minimale Intensitätsverringerung des 200-Reflexes beim Abkühlen in Zyklus 2 deutet auf eine Restfeuchte hin. Reflexshifts sind jedoch nicht zu beobachten.

Bestätigt wird dies durch das Verhalten des wasserfreien Bassanits in Zyklus 3: Unter getrockneten Bedingungen sind nur am 200-Reflex bei 17°2 θ Intensitätsveränderungen der Reflexe zu sehen, bei allen anderen Reflexen nicht und auch keine Reflexshifts. Nach dieser Experimentserie wurde die DTA-Heizkammer belüftet. Eine XRD-Einzelmessung zeigte, dass sich bereits wenige Minuten nach dem Belüften die Reflexintensitäten und Positionen des Bassanits auf ihre Ausgangspositionen zurückbewegt hatten. Der Bassanit war damit unter Einfluss der Raumfeuchte wieder rehydriert.

Die Experimente bestätigen die Beobachtungen der eigenen Vorarbeiten und der Studien aus der Literatur von BALLIRANO et al. [63, 57, 78], PRIETO-TABOADA [34] und JACQUES et al. [59]: Die Veränderungen der Bassanit-Reflexintensitäten beim Erhitzen und Abkühlen, begleitet von geringen Reflexverschiebungen sind der Entwässerung/der Rehydratation des Bassanits zuzuordnen.

Um direkt im laufenden μ -XRD² & DTA-Experiment Veränderungen durch die Atmosphärenfeuchte beobachten zu können, muss die Atmosphärenfeuchte in weiterführenden Untersuchungen von außen definiert und überwacht werden können.

5.6 Spontane Rehydratation in feuchter Atmosphäre

Nach einigen technischen Ergänzungen am Messaufbau (Flansch am Kammerdeckel, Aufbau eines gasdichten Leitungssystems, vgl. Kap. 3.4) konnte die DTA-Heizkammer auch mit einer Gasspülung versehen werden. Zur Gasspülung wurde synthetische Luft (Westfalen AG) verwendet, welche lediglich einen Restgehalt Feuchte <5 Vol.-ppm aufweist. Zu Messungen unter trockenen Bedingungen wurde somit reine synthetische Luft verwendet. Um unter feuchten Bedingungen zu messen, ermöglichte es der Aufbau, das Spülgas auch über eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche umzuleiten, wo es befeuchtet wurde. Eine Dosierung der zugeführten Wassermenge war nicht möglich. Es konnte folglich entweder unter trockener oder sehr feuchter Atmosphäre gemessen werden. Über einen Feuchtesensor in der Kammer konnte jedoch die Feuchte der zugeführten Atmosphäre gemessen werden. Durch die Gasspülung kann nun im laufenden Experiment von trockener auf feuchte Atmosphäre umgestellt werden und so eine spontane Rehydratation eingeleitet werden.

In Abbildung 5.6 ist ein solches Experiment dargestellt. In Schritt 1 wurde wasserhaltiger Bassanit ohne Gasspülung unter stehender, feuchter Raumatmosphäre (~42% rel. Feuchte) auf 250°C erhitzt, dann wurde die Kammer mit trockener Atmosphäre gespült. Die Probe wurde bei 250°C ca. 25 min lang gehalten, bis der Feuchtesensor eine Restfeuchte in der Kammer <1% anzeigte. Darauf wurde die Probe unter trockenen Bedingungen abgekühlt. Beim erstmaligen Erhitzen des Bassanits unter feuchten Bedingungen entwässerte dieser in einem endothermen DTA-Signal (markiert als Bereich A in Abbildung 5.6) und parallel änderten sich die Reflexintensitäten. Der Feuchtesensor konnte zeitgleich einen sprunghaften Anstieg der Feuchte in der Kammer verzeichnen. In der anschließenden Haltezeit und beim Abkühlen unter trockenen Bedingungen fand keine weitere Veränderung statt. Die wasserfreie Bassanitstruktur scheint sich unter trockenen Bedingungen auch bei Raumtemperatur konservieren zu lassen. Um das zu überprüfen, wurde die Probe in Schritt 2 erneut unter trockenen Bedingungen auf 250°C erhitzt und abgekühlt. Es fanden hierbei keine Veränderung der Reflexintensitäten und auch keine Reflexshifts statt und auch in der DTA-Kurve war kein Ausschlag zu sehen. In Schritt 3 wurde die wasserfreie Bassanitprobe bei Raumtemperatur unter trockenen Bedingungen einige Zeit gehalten und dann spontan befeuchtet. Bereits wenige Sekunden nach dem Umschalten auf feuchte Gasspülung (rel. Feuchte ~88%) war in der DTA-Kurve ein eindeutiger exothermer Signalausschlag zu sehen. Parallel bewegten sich die Reflexintensitäten des Bassanits (Bereich B) zurück auf Ausgangsniveau. In Schritt 4 ist noch ein Heiz-Kühl-Prozess unter feuchter Atmosphäre (~88% rel. Feuchte) gezeigt. In Bereich C veränderten sich die Reflexintensitäten, parallel ist ein endothermes DTA-Signal zu sehen. Beim Abkühlen fand in Bereich D eine inverse Veränderung der Reflexintensitäten statt. Im direkten Vergleich der DTA-Abkühlkurven von Schritt 4 (feucht abgekühlt) zu Schritt 2 (trocken abgekühlt) fällt auf, dass die Basislinie in Schritt 4 bei Temperaturen ab ca. 100°C exotherm ausgelenkt wird, zudem kann ab ca. 90°C per XRD eine Veränderung in den Reflexintensitäten beobachtet werden.

In den Detailansichten (a) und (b), dargestellt in Abbildung 5.7 (Bereiche markiert in Abbildung 5.6), lassen sich diese Effekte noch besser erkennen. In der Aufsicht auf die Röntgendiffraktogramme ist der geringe Reflexshift der Reflexe zu erkennen (markiert mit weißen Pfeilen in Abbildung 5.7). Bei der spontanen Rehydratation bei 30°C in (a) ist der Shift klarer zu sehen, als bei der kontinuierlichen Abkühlung mit 10 K/min in (b).

Es konnte gezeigt werden, dass die beobachteten Intensitätsveränderungen der Bassanitreflexe sowie auch die geringen Positionsshifts mit der An- oder Abwesenheit von Feuchtigkeit in Verbindung stehen. Ein unter trockenen Bedingungen abgekühlter wasserfreier Bassanit kann solange in dieser Form auch bei Raumtemperatur konserviert werden, wie Wasser ferngehalten wird. Bei Kontakt zu feuchter Atmosphäre findet eine sofortige Rehydratation zu Bassanit statt.

Eine rasche Rehydratation des wasserfreien Bassanits ist leicht nachvollziehbar, da die Wassermoleküle direkt in die bereits vorhandenen Kanäle inkorporiert werden können. Die resultierende Gitterverzerrung von wasserfreiem Bassanit zu wasserhaltigem Bassanit ist auf den Einfluss der Wassermoleküle zurückzuführen.

Wichtige Fragen in diesem Zusammenhang sind:

- Ist wasserfreier Bassanit ein aggressives Trocknungsmittel? Ab welchen Auslagerungsfeuchten beginnt die Rehydratation? Gibt es einen Schwellenwert?
- Inwieweit lässt sich diese Rehydratation hinsichtlich ihrer Kinetik mitverfolgen?
- Bei welcher Umgebungsfeuchte oder welchem Rehydratationsgrad beginnt sich die Struktur zu verzerren?
- Wie hängen Reflexshift und Intensitätsveränderungen zusammen? Laufen zwei Prozesse parallel zueinander ab, oder handelt es sich um einen globalen Zusammenhang? Wie ist der zeitliche Zusammenhang zwischen Intensitätsveränderungen und Reflexshift?

Eine Klärung dieses Sachverhalts kann mit diesem Aufbau nur durch Auslagerung von wasserfreiem Bassanit unter definiert eingestellten Feuchten erfolgen.

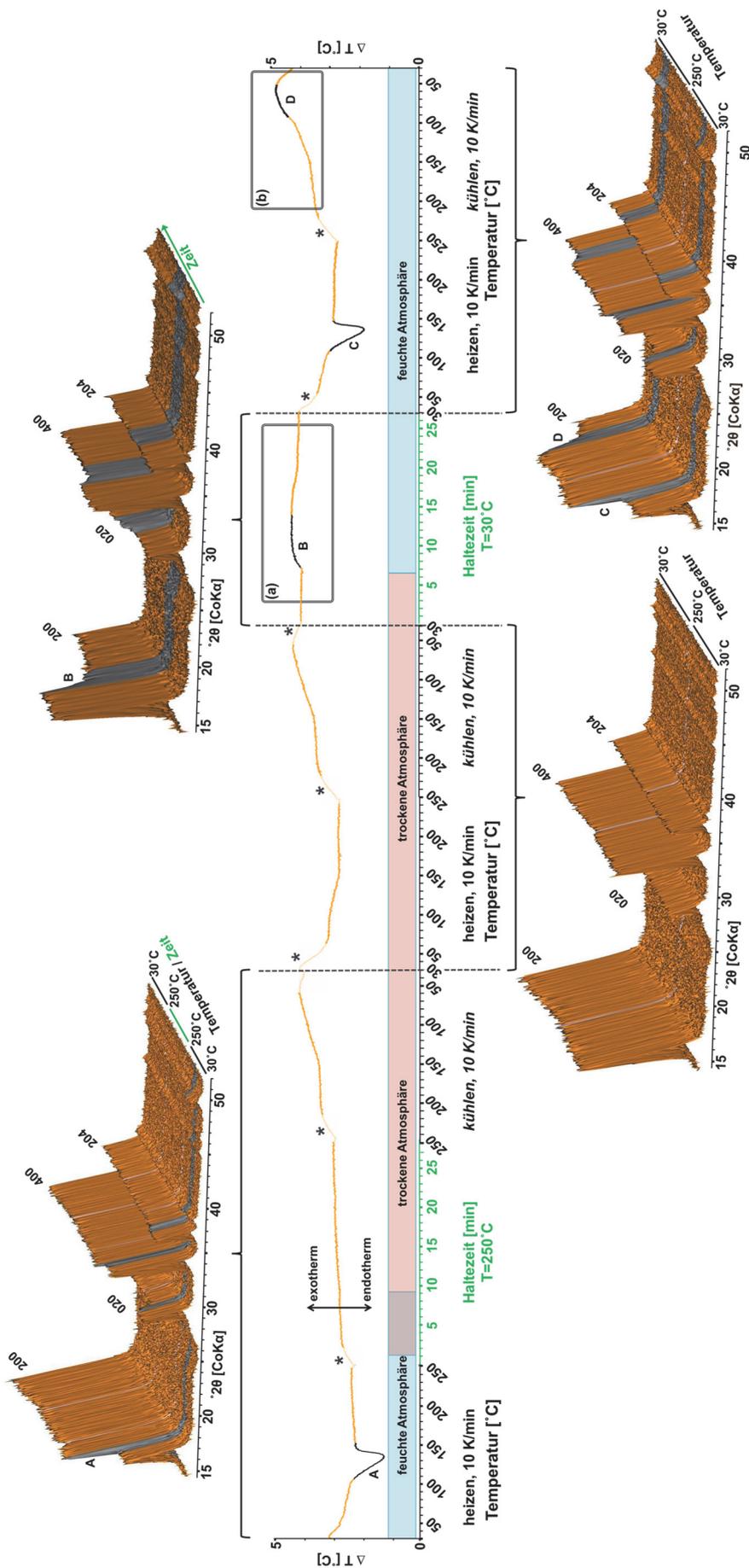


Abbildung 5.6: Ergebnisse eines Heiz-Kühl-Zyklus unter trockenen/ feuchten atmosphärischen Bedingungen. Alle Daten sind Rohdaten und wurden nicht korrigiert. Die mit * gekennzeichneten Bereiche markieren Übergänge von Heizen zu Kühlen oder Übergänge von der Haltezeit in die Haltezeit; diese Bereiche der DTA-Kurve sind verfälscht und nicht interpretierbar.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf (mit Kühleinheit) DTA: Alutiegel, Einwaage 20 mg, Heiz-/Kühlrampe 10 K/min, Messkopfabdeckung Version C.

XRD: Polykapillaroptik FWHM=200 μm, $\theta_1=\theta_2=20^\circ$, $t=10$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/30 mA)

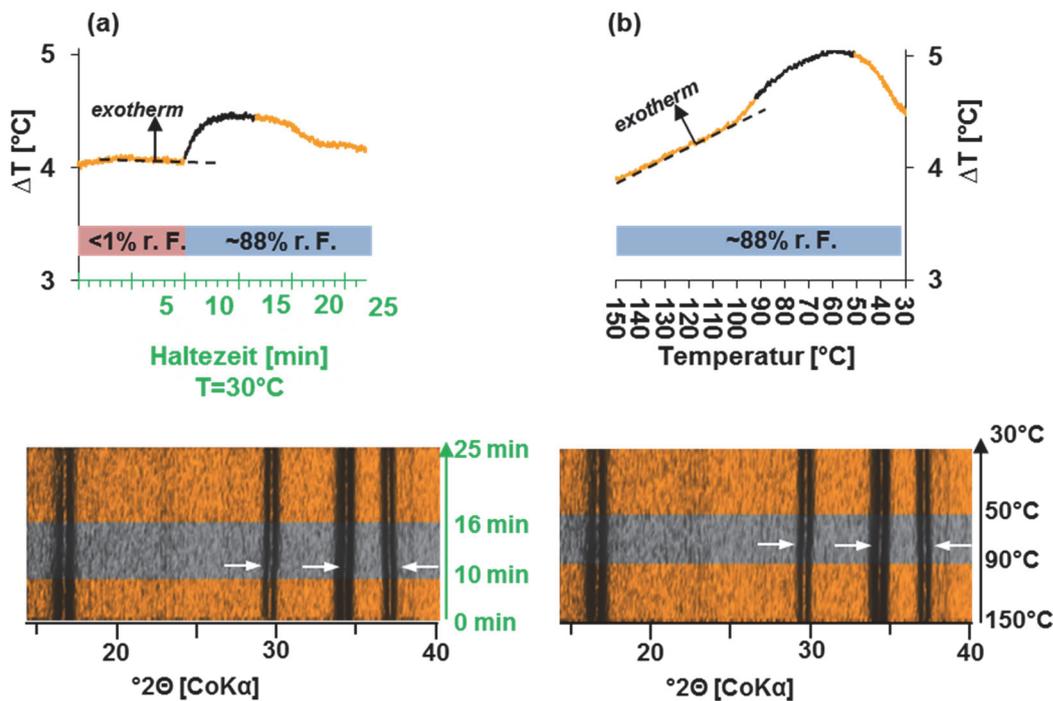


Abbildung 5.7: Detailsansichten der markierten Bereiche (a) und (b) aus Abbildung 5.6. Mit gestrichelten Linien wurden die Basislinien angedeutet, um die Peakonsets besser erkenntlich zu machen.

(a) Rehydratation bei 30°C. Der exotherme Signalaussschlag beginnt sofort nach der Zugabe der Feuchte (ca. 88% rel. Feuchte) in die Kammer. Parallel beginnen die Reflexintensitäten sich wieder auf ihr Ausgangsniveau zurückzubewegen (markiert als schwarzer Bereich). Währenddessen findet der Reflexshift (markiert mit weißen Pfeilen) statt.

(b) Rehydratation beim Abkühlen mit 10 K/min und ca. 88% relativer Feuchte. Bei ca. 90°C liegt der Peakonset der exothermen Abweichung von der Basislinie. Beim kontinuierlichen Abkühlen wird das Signal über einen größeren Temperatur- und Zeitraum verschmiert als bei der spontanen Rehydratation in (a). Parallel beginnen auch hier die Reflexintensitäten sich wieder auf ihr Ausgangsniveau zurückzubewegen (markiert als schwarzer Bereich) und der Reflexshift (markiert mit weißen Pfeilen) findet statt.

5.7 Auslagerung unter definierten Feuchten

5.7.1 Heiz-Kühl-Zyklen mit schrittweiser Erhöhung der Feuchte

In einem zyklischen Heiz-Kühl-Experiment wurde eine Probe Bassanit mehrfach von 30°C auf 250°C erhitzt und wieder auf 30°C abgekühlt. In einem ersten Schritt wurde die Probe unter trockenen Bedingungen entwässert, um wasserfreien Bassanit zu erhalten (gekennzeichnet als Startmessung). Dann startet Zyklus 1 mit Abkühlen und Erhitzen der Probe unter trockenen Bedingungen (relative Feuchte <0,1%), um eine Vergleichsmessung zu erhalten. Nun wurde schrittweise von Zyklus zu Zyklus die Feuchte beim Abkühlen in der DTA-Heizkammer erhöht, bis zuletzt auf 73% relative Feuchte (vgl. Abbildung 5.8 a).

Im direkten Vergleich der DTA-Kurven zeigt sich folgendes: Bei einer sehr geringen rel. Feuchte von bis zu ca. 2% r. F. ist noch kein Entwässerungssignal in den DTA-Kurven erkennbar. Ab einer Auslagerungsfeuchte von 3,5% r. F. ist ein schwaches endothermes DTA-Entwässerungssignal erkennbar. Mit zunehmender Auslagerungsfeuchte im vorangegangenen Abkühlprozess nimmt die Fläche des Entwässerungspeaks beim anschließenden Aufheizen zu. Zudem wandert die Onsettemperatur der Entwässerung mit zunehmender Feuch-

te hin zu höheren Temperaturen. Besonders gut ausgeprägt sieht man das am direkten Vergleich der Startmessung, die die Entwässerung der an Raumluft hydratisierten Probe unter trockenen Bedingungen darstellt (Onsettemperatur: $\sim 91^\circ\text{C}$), mit der Entwässerungskurve der bei 75% relativer Feuchte hydratisierten und entwässerten Probe (Onsettemperatur: $\sim 102^\circ\text{C}$).

Die DTA-Abkühlkurven zeigen nur sehr geringe Abweichungen voneinander mit steigender Auslagerungsfeuchte beim Rehydratisieren der Probe. Der exotherme Effekt der Rehydratation auf die DTA-Kurve ist, wie in Kap. 5.6 bereits gezeigt, recht gering und das Signal ist über einen breiten Temperaturbereich verschmiert. Das mag erklären, warum die Kurven bei geringer Auslagerungsfeuchte $< 5,5\%$ quasi deckungsgleich verlaufen. Einen wirklich deutlichen exothermen Signalausschlag erkennt man erst bei der hohen Auslagerungsfeuchte von ca. 73%.

Die zugehörigen Diffraktogramme sind ebenfalls in Abbildung 5.8 in einem Wasserfalldiagramm dargestellt. Zyklische Schwankungen der Reflexintensitäten sind daraus direkt ersichtlich. In der Vergrößerung (Abbildung 5.8 unten rechts) kann man am 200-Reflex des Bassanits bei $17^\circ 2\theta$ die Intensitätsveränderungen beim Entwässern und Befeuchten gut verfolgen: Bei der Startmessung nimmt die Intensität des Reflexes während des Erhitzens, also beim Entwässern, zu. Anschließend schwankt sie zwar in gewisser Masse auf und ab, die 200-Intensität sinkt mit zunehmender Temperatur und steigt mit abnehmender Temperatur wieder an, bleibt aber auf dem hohen Intensitätsniveau der wasserfreien Phase. Dieser eher geringe Effekt wird in der gewählten Illustration aufgrund der vielen hintereinander gedrängten Diffraktogramme stark überhöht dargestellt. Erst ab einem Wert von 3,5% relativer Feuchte lässt sich gegen Ende des Abkühlens eine Abnahme der Reflexintensitäten beobachten. Je höher die umgebende Feuchte beim Abkühlen, desto tiefer sinken die Reflexintensitäten. Der tiefste Punkt und das Erreichen des Ausgangsniveaus erfolgt ab der Auslagerung bei 73% relativer Feuchte.

Die Fläche eines DTA-Entwässerungssignals korreliert mit der Menge an abgegebenem Wasser. Mit steigender Auslagerungsfeuchte bei der Rehydratation der Probe nimmt die Fläche des Entwässerungssignals zu und parallel lässt sich dazu eine Abhängigkeit des Intensitätsniveaus der Reflexe beobachten. Somit besteht den Beobachtungen zu Folge eine Korrelation zwischen der Höhe der Reflexintensität und der Menge an aufgenommenem Wasser in die Bassanitstruktur. Es stellt sich die Frage, ob Bassanit generell bei niedrigen Auslagerungsfeuchten weniger Wasser aufnimmt, also mit der umgebenden Atmosphäre ein Gleichgewicht einstellt, oder ob die Wasseraufnahme zeitabhängig ist und bei geringen Auslagerungsfeuchten die Dauer des Abkühlvorgangs in diesem Experiment nur zu kurz war, bis alle Wasserplätze der Bassanitstruktur belegt waren. Um diese Frage zu klären, wurden Langzeitauslagerungen unter definierten Feuchten durchgeführt.

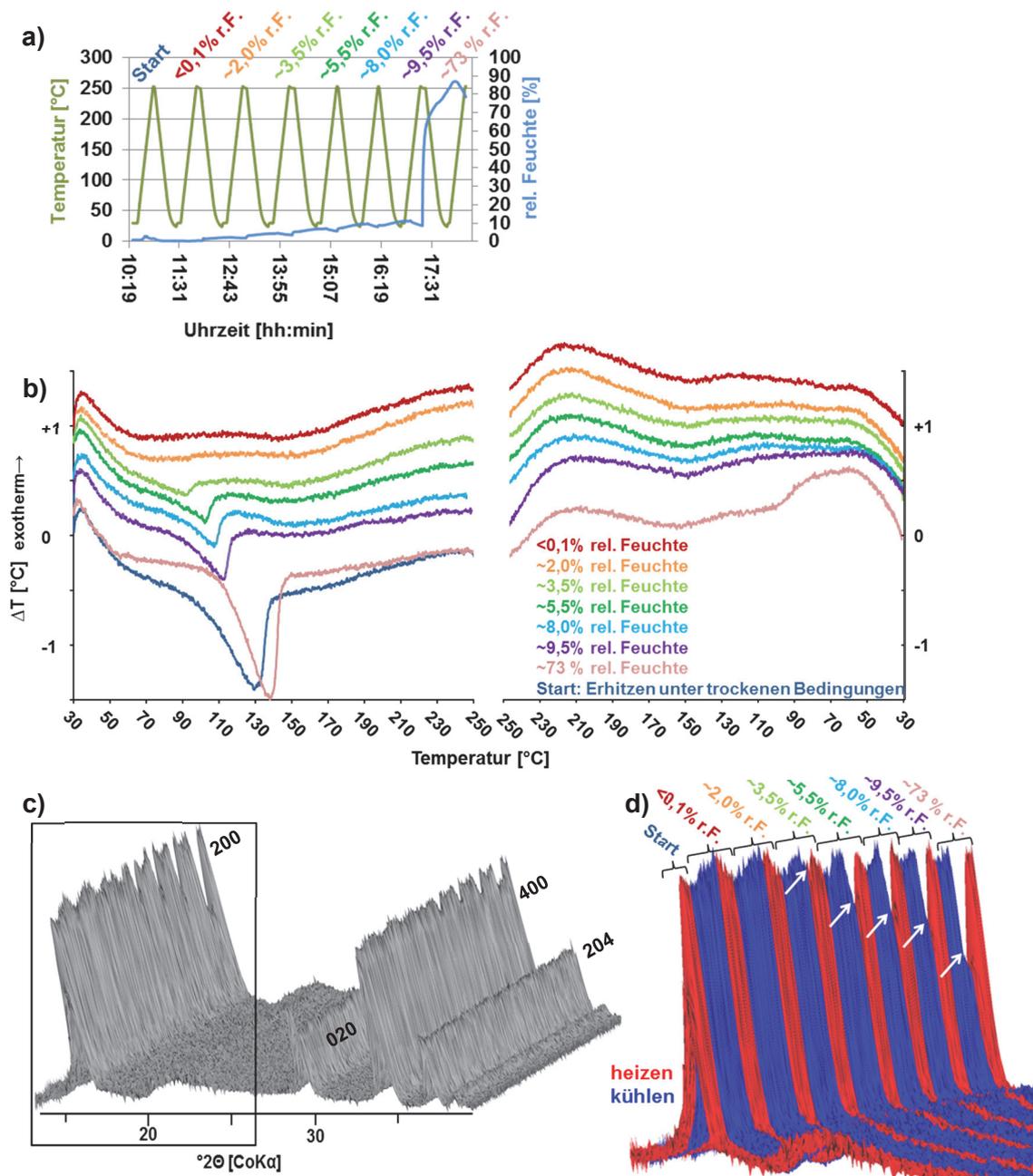


Abbildung 5.8: Heiz-Kühl-Zyklen mit schrittweiser Erhöhung der Feuchte.

a) Illustration des experimentellen Ablaufs.

b) DTA-Kurven der einzelnen Aufheiz- und Abkühlvorgänge. Die Kurven wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit gegeneinander in y-Richtung verschoben. Mit steigender Auslagerungsfeuchte nimmt das endotherme Entwässerungssignal zu. Die Abkühlkurven verlaufen alle sehr deckungsgleich; erst bei einer Auslagerungsfeuchte von 73 % ist eine exotherme Auslenkung des DTA-Signals erkennbar.

c) XRD-Ergebnisse im Überblick

d) Detailansicht des 200-Reflexes bei $16^\circ 2\theta$. In rot Aufheizvorgänge und in blau Abkühlvorgänge. Weiße Pfeile markieren die Abnahme der Reflexintensität mit zunehmender Auslagerungsfeuchte beim Abkühlen. Bei 73 % rel. Feuchte ist Ausgangsniveau wieder erreicht.

Messbedingungen: DTA: Alutiegel, Einwaage 28,3 mg, Heiz- /Kühlrampe 10 K/min, finaler DTA-Messkopf mit Messkopfabdeckung Version C XRD: Polykapillaro-optik FWHM=200 μm , $\theta_1=12^\circ$, $\theta_2=20,5^\circ$, $t=10$ sec pro Detektorbild, CoKa (40 kV/30 mA), 500sccm Gasspülung, Heiz-Kühlrate 10 K/min

5.7.2 Langzeitauslagerung unter definierten Feuchten

Für diese Experimente wurde Bassanit unter trockener Atmosphäre auf 250°C erhitzt und danach auf RT abgekühlt. Der erhaltene wasserfreie Bassanit wurde anschließend isotherm unter definierten Feuchten längere Zeit ausgelagert, um dessen Rehydratationsverhalten aufzuzeichnen. Diese Experimente wurden in Methodenkopplung durchgeführt.

Allerdings sind isotherme Langzeitauslagerungen generell per DTA problematisch zu überwachen. Da bei langsamen Prozessen nur sehr geringe Reaktionswärmen pro Zeiteinheit umgesetzt werden, gehen diese im natürlichen Rauschen der Kurve unter. Die simultan erfassten DTA-Kurven der Rehydratation weisen leider keine auswertbaren Signale auf, da über den gesamten betrachteten Zeitraum die Basislinie „wegläuft“ und ungleichen Schwankungen unterworfen zu sein scheint. An diesem Punkt ist ein Limit des Messsystems erreicht. Für die beabsichtigte Aufklärung des Rehydratationsverhaltens steht die Interpretation der Röntgendaten an vorderster Stelle, die Interpretation der Langzeit-DTA-Kurve ist hier von geringerer Relevanz.

Es wurden insgesamt bei 30°C Auslagerungstemperatur Messungen bei folgenden Feuchtewerten durchgeführt: 2,5%, 4%, 6%, 8%, 16%, 80% r.F. Dabei stammten die Messungen bei 4%, 8%, 16% und 80% relativer Feuchte und 30°C aus einer Messreihe, die mit der Monokapillaroptik (Messzeit je Diffraktogramm 20 sec) gemessen wurde. Die Monokapillaroptik wurde gewählt, um die Rehydratation mit einer besseren Winkelauflösung mitverfolgen zu können und die Reflexshifts besser auflösen zu können. Die bei 2,5% und 6% relativer Feuchte bei 30°C ausgelagerten Messungen stammen aus einer anderen Messreihe, die mit der Polykapillaroptik (Messzeit je Diffraktogramm 10 sec) angefertigt wurde. Aus dieser Messreihe stammen auch Messungen, die bei höheren Auslagerungstemperaturen erfolgten. Diese Messungen sind aber aufgrund der höheren Divergenz der Polykapillaroptik und der daraus resultierenden geringeren Winkelauflösung in 2 θ schwieriger auszuwerten.

Zu Beginn eines jeden Langzeitauslagerungs-Experiments wurde Bassanit auf 250°C unter trockener Atmosphäre erhitzt, zu wasserfreiem Bassanit entwässert und anschließend unter trockenen Bedingungen abgekühlt. Parallel wurde in Methodenkopplung der Prozess überwacht. Es lag nun konservierter wasserfreier Bassanit bei 30°C vor. Nach einer kurzen Haltezeit wurde immer von trockener Atmosphäre auf eine definierte feuchte Atmosphäre umgestellt. Gegen Ende des Experiments wurde die Kammer immer mit 80 % relativer Luftfeuchte gespült, um aufzeigen zu können, ob die Probe auf die höhere Luftfeuchte mit weiteren Veränderungen reagiert.

Die Auslagerung unter 16 % relativer Luftfeuchte, gezeigt in Abbildung 5.9 dauerte mehrere Stunden an. Zu Beginn des Experiments ist die Entwässerung des Bassanits zu wasserfreiem Bassanit unter trockenen Bedingungen (schwarzer Bereich) zu sehen: Der Bereich der Reflexintensitätsveränderungen ist orange eingefärbt, der Reflexshift findet innerhalb dieses Bereichs statt. Es schließt sich an den Abkühlvorgang die isotherme Haltezeit bei 30°C an. Nach einer kurzen Haltezeit bei 30°C wurde die Kammer mit feuchter Atmosphäre (16 % rel. Feuchte) geflutet (hellblauer Bereich). Daraufhin kann beobachtet werden, wie sich die Reflexintensitäten wieder zurück in Richtung ihrer Ausgangsintensitäten bewegen (orangener Bereich). Parallel kann in diesem Bereich auch ein Reflexshift erfasst werden. Die Reflexintensitäten scheinen sich bei weiterer Auslagerungszeit nicht weiter zu verändern und stabile Werte angenommen zu haben. Bei der finalen Spülung der Kammer mit ca. 80 % rel. Feuchte

(grüner Bereich) lässt sich jedoch eine weitere Abnahme der 200-Reflexintensität erahnen. Zeitgleich ist ein Shift des 204-Reflexes bei $37^\circ 2\theta$ zu größeren d-Werten zu sehen.

In Abbildung 5.9 sind die XRD Ergebnisse dieses Experiments zunächst einmal grafisch zusammengefasst. Um den Effekt der Reflexintensitätsveränderungen besser darstellen zu können, wurden die Diffraktogramme hinsichtlich Peakflächen- und d-Wert-Veränderung ausgewertet und in nachfolgendem Abschnitt 5.7.3 dargestellt und näher beleuchtet.

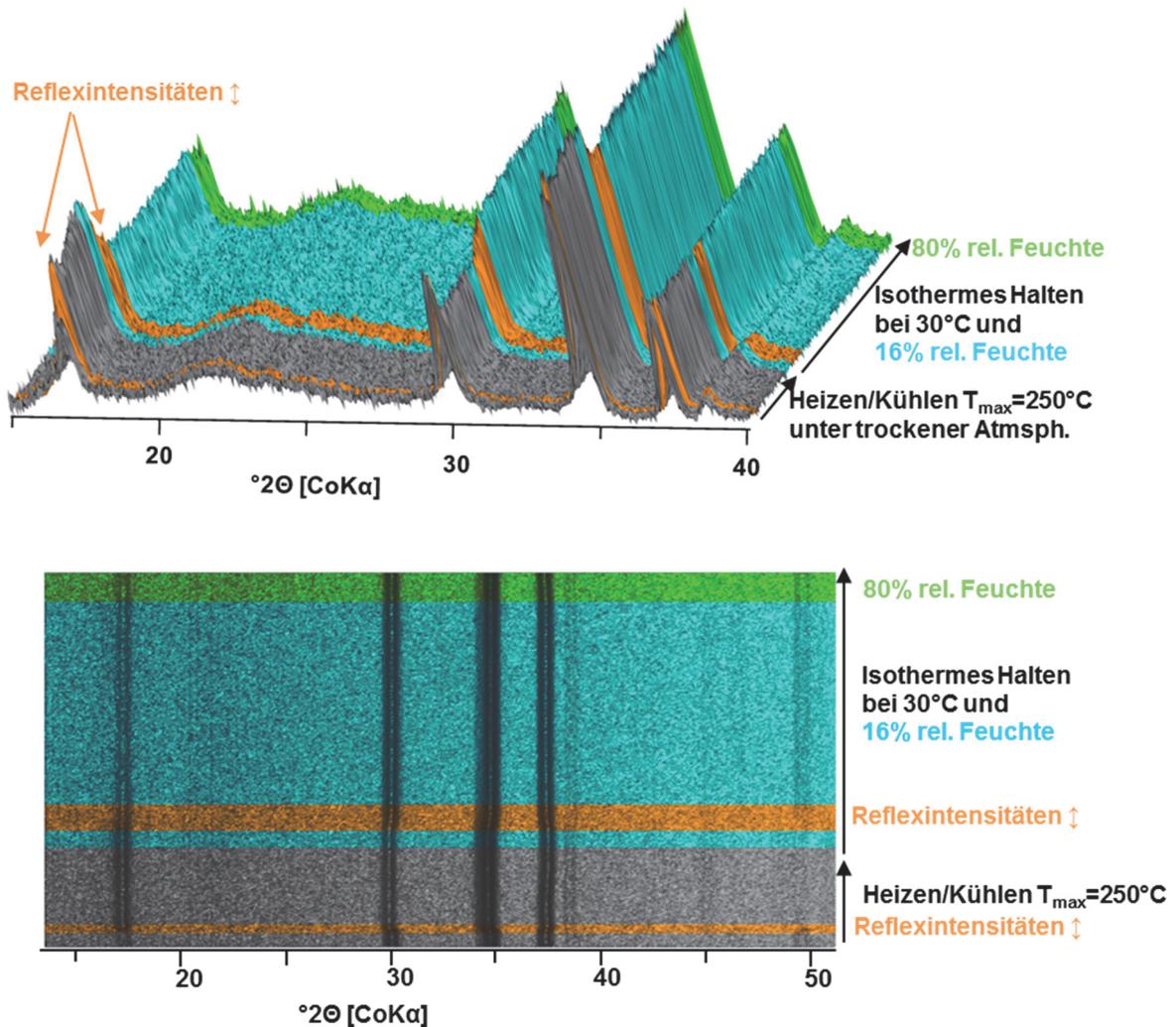


Abbildung 5.9: Beispielhaftes Langzeit-Auslagerungsexperiment von wasserfreiem Bassanit bei 16 % relativer Feuchte und 30°C Auslagerungstemperatur. Messbedingungen: finaler DTA-Messkopf; DTA: Alutiegel, Heiz-/Kühlrampe 10 K/min , Messkopfabdeckung Version C, 500 sccm Gasspülung trockene synth. Luft bzw. befeuchtete synth. Luft. XRD: Monokapillaroptyk mit $500\ \mu\text{m}$ Durchmesser und $500\ \mu\text{m}$ Lochblende, $\theta_1=12^\circ$, $\theta_2=20,5^\circ$, $t=20\text{ sec}$ pro Detektorbild, $\text{CoK}\alpha$ ($40\text{ kV}/40\text{ mA}$).

5.7.3 Datenauswertung der Langzeitauslagerungsexperimente

5.7.3.1 Reflexverschiebung und Intensitätsveränderung in Abhängigkeit der rel. Feuchte

Mittels des Auswerteprogramms DiffracEVA (Bruker AXS GmbH) wurde für die gemessenen Diffraktogramme eine Peakanalyse durchgeführt. Die Veränderung der integralen Reflexintensität und der Netzebenenabstände ist in Abbildung 5.10 für das bereits in Abbildung 5.9 vorgestellte Experiment bei 16 % Auslagerungsfeuchte dargestellt. Für diese Darstellung wurde für jeden Reflex die unkorrigierte Reflexfläche „raw area“ (enthält Untergrund) und der d-Wert am Reflexmaximum bestimmt. Auch wenn bisher meistens von Intensitätsänderungen der Reflexe die Rede war, ist es sinnvoller die Veränderung der Reflexfläche zu betrachten, da sie die integrale Intensität eines Reflexes darstellt und weniger stör- und rausch anfällig ist als die Maximumsintensität. Die bisher in den Wasserfalldiagrammen beobachteten Effekte lassen sich anhand der Darstellung in Abbildung 5.10 noch deutlicher verfolgen. Aufgrund der unterschiedlichen Kurvenlagen in y-Richtung ist es schwierig eine Achsenskalierung zu finden, die erlaubt, die Feinheiten einer jeden Kurve zu erkennen. Daher wurden sämtliche Kurven normiert, um sie alle besser miteinander vergleichen zu können. Die Reflexflächenkurven wurden normiert auf A_0 , der Reflexfläche zu Beginn des Experiments. A_0 entspricht dem Mittelwert der ersten 5 Messwerte. Die Normierung der d-Werte erfolgte auf

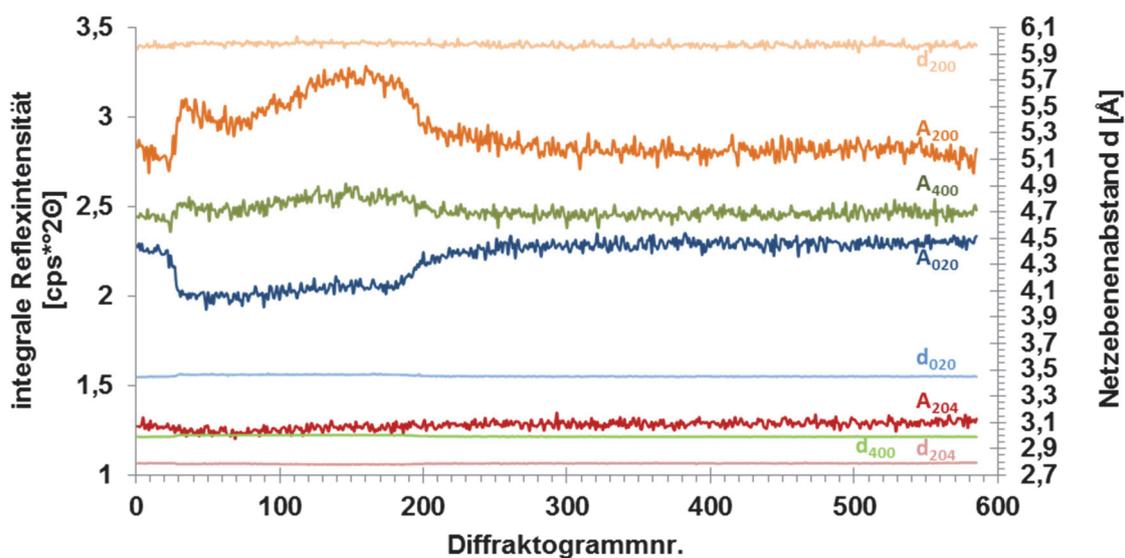


Abbildung 5.10: Entwicklung der Reflexdaten Reflexfläche und d-Wert während des gesamten Experiments. Messung bei 16 % Auslagerungsfeuchte und 30°C Auslagerungstemperatur. Man erkennt die synchronen Sprünge der Reflexflächen. Die synchronen Sprünge der d-Werte sind in dieser Grafik aufgrund der Skalierung nur schlecht zu erkennen. Eine genauere Auswertung ist deshalb in Abbildung 5.11 gezeigt.

Messbedingungen: finaler DTA-Messkopf; DTA: Alutiegel, Heiz- /Kühlrampe 10 K/min, Messkopfabdeckung Version C, 500 sccm Gasspülung trockene synth. Luft bzw. befeuchtete synth. Luft. XRD: Monokapillaroptik mit 500 µm Durchmesser und 500 µm Lochblende, $\theta_1=12^\circ$, $\theta_2=20,5^\circ$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoKa (40 kV/40 mA).

den maximalen d-Wert d/d_m , wobei d_m als Mittelwert zwischen den Messwerten 60-100 gebildet wurde.

Aus Abbildung 5.10 ist bereits ersichtlich, dass die bestimmten d-Werte des 200-Reflexes ein deutlich größeres Rauschen aufweisen, als die d-Werte der anderen Reflexe. In der normierten Darstellung überlagert die 200-Reflexflächenkurve durch dieses starke Rauschen die an-

deren Kurven und mindert die Übersichtlichkeit, weshalb diese Kurve in Abbildung 5.11 nicht dargestellt wurde.

In Abbildung 5.11 wurden mit den Markierungen 1-4 unterschiedliche zeitliche Ereignisse gekennzeichnet. Es ist ein klarer Zusammenhang zwischen den Ereignissen und den Veränderungen der Kurven zu erkennen:

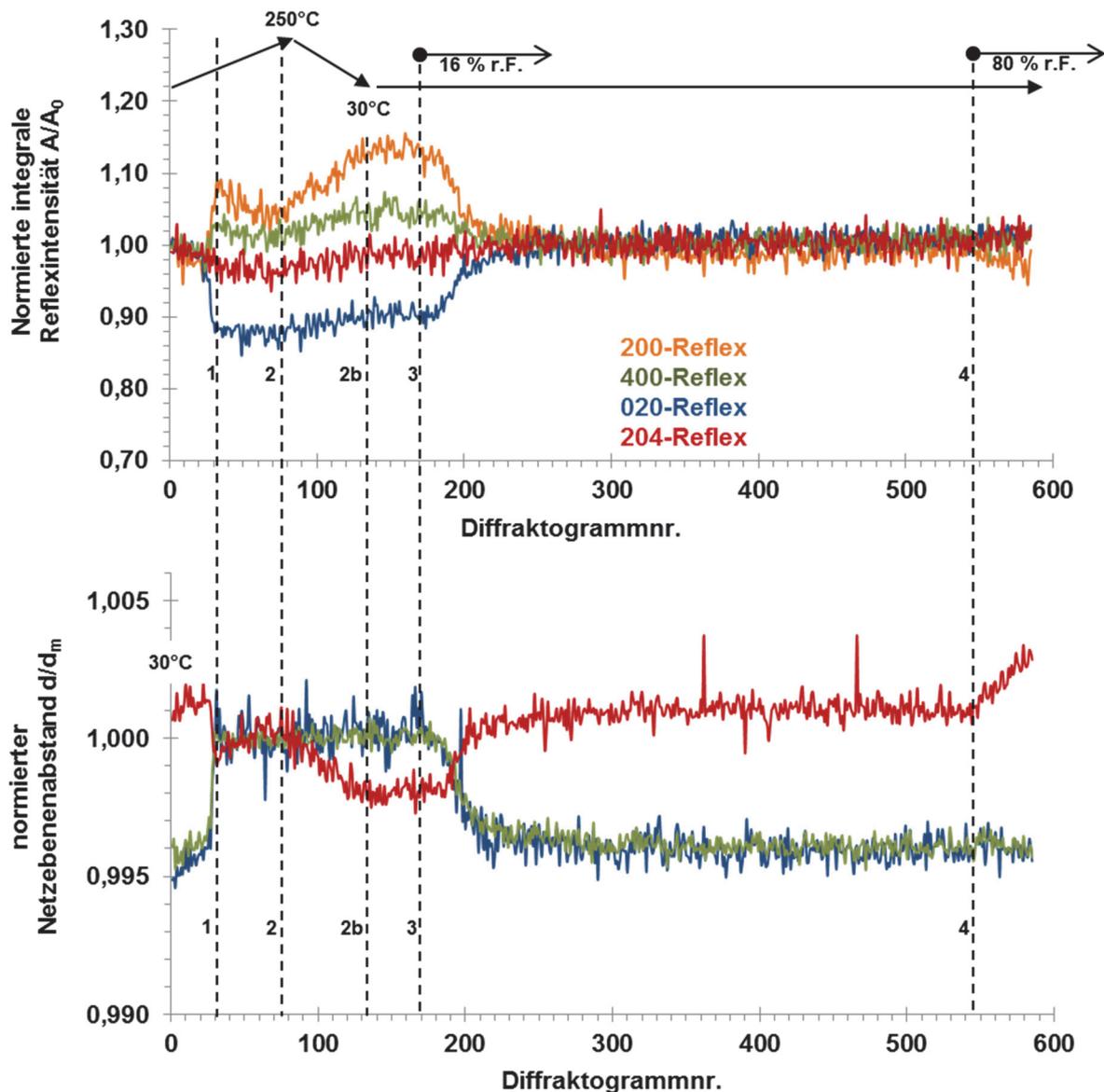


Abbildung 5.11: Normierte Peakdaten für die Messung bei 16 % Auslagerungsfeuchte und 30°C Auslagerungstemperatur. Oben die normierte Peakfläche und unten der normierte d-Wert aufgetragen gegen die Diffraktogrammnummer. Bei den normierten d-Wert-Kurven wurde der 200-Reflex weggelassen, da die Kurve ein zu großes Rauschen zeigte und nicht bewertbar war. Die Zahlen 1-4 markieren spezielle Ereignisse. 1: Entwässerung des Bassanits zu wasserfreiem Bassanit; sprunghafte Veränderung der Reflexflächen und der d-Werte beim Aufheizen. 2: Ende des Aufheizvorgangs bei 250°C; Reflexintensität des 200 Reflexes des wasserfreien Bassanits erreicht Tiefpunkt, parallel beginnt der normierte d-Wert des 204-Reflexes zu sinken 2b: Ende des Abkühlvorgangs bei 30°C; 204-d-Wert erreicht Plateau 3: Feuchte Atmosphäre von 16 % r.F. wird zugegeben; kurz darauf beginnen die Peakflächen und d-Werte zurück auf ihre Ausgangsniveaus zu laufen 4: Zugabe von 80 % relativer Feuchte in die Kammer; Effekt bei 200-Peakfläche und 204-d-Wert sichtbar.

Bei Markierung 1 findet während des Aufheizvorgangs die Entwässerung von Bassanit zu wasserfreiem Bassanit statt und geht einher mit sprunghaften Veränderungen der integralen Reflexintensitäten. Synchron hierzu verändern sich die d-Werte der Reflexe sprunghaft. Bei

Markierung 3 wird zu der auf 30°C abgekühlten Probe feuchte Atmosphäre in die DTA-Heizkammer gegeben. Kurz darauf beginnen sich die Reflexintensitäten und d-Werte erneut auf ihr Ausgangsniveau zurückzubewegen, jedoch langsamer als beim Aufheizvorgang. Bei Markierung 4 wurde zuletzt eine Atmosphäre mit 80 % relativer Feuchte hinzugegeben, um zu testen, ob die Rehydratation zu Bassanit bereits abgeschlossen war oder nicht. An diesem Punkt verändern sich nochmals zwei Kurven: Die 200-Reflexfläche nimmt noch ein wenig ab und der 204-d-Wert steigt rasant an. Markierungen 2 und 2b kennzeichnen Besonderheiten: Bei Markierung 2 befindet sich das Ende des Aufheizvorgangs bei 250°C und das seichte Absinken der integralen 200-Reflexintensität erreicht seinen Tiefpunkt. Beim nachfolgenden Abkühlen steigt die integrale 200-Reflexintensität wieder an. Außerdem beginnt an diesem Punkt der 204-d-Wert zu sinken. Bei Markierung 2b endet der Abkühlvorgang und der 204-d-Wert erreicht ein stabiles Plateau.

Diese Beobachtungen sind übertragbar auf alle anderen Experimente dieser Messreihe, in welcher zunächst aus Bassanit wasserfreier Bassanit erzeugt wurde, welcher dann bei Feuchten von 4 %, 8 %, 16 % und 80 % r. F. ausgelagert wurde. Für einen weiteren Vergleich über alle Auslagerungsfeuchten hinweg wurden nur noch die Veränderung der integralen 200-Reflexintensität und die d-Wert-Veränderung des 020-Reflexmaximums gegen die Zeit aufgetragen.

Dieser Vergleich über alle Experimente der Messreihe hinweg ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Man erkennt, dass Reflexshift und Intensitätsänderung der Reflexe zeitgleich ablaufen, sowohl beim Entwässern als auch beim Befeuchten. Mit zunehmender Auslagerungsfeuchte wird der Zeitraum vom Zugeben der Feuchte bis zur ersten Reaktion in den Kurvenverläufen verkürzt. Je höher die Auslagerungsfeuchte, desto schneller beginnt die Rehydratation und desto geringer ist die Inkubationszeit. In diesem Zusammenhang muss berücksichtigt werden, dass es bei einem Kammervolumen von ca. 500 ccm zunächst zu Mischungseffekten zwischen der bestehenden trockenen Kammeratmosphäre und der zugeführten Feuchte kommt. Daher wurde mit einem gegenüber den „Standardversuchen“ erhöhten Spülgasfluss von 500 sccm gearbeitet.

Mit zunehmender Auslagerungsfeuchte verläuft der Kurvenabfall deutlich steiler, demnach läuft die Rehydratation schneller ab. Der Kurvenverlauf könnte einer Sigmoidalfunktion im Sinne einer Dosis-Wirkungs-Kurve entsprechen, oder durch eine veränderte e-Funktion beschrieben werden.

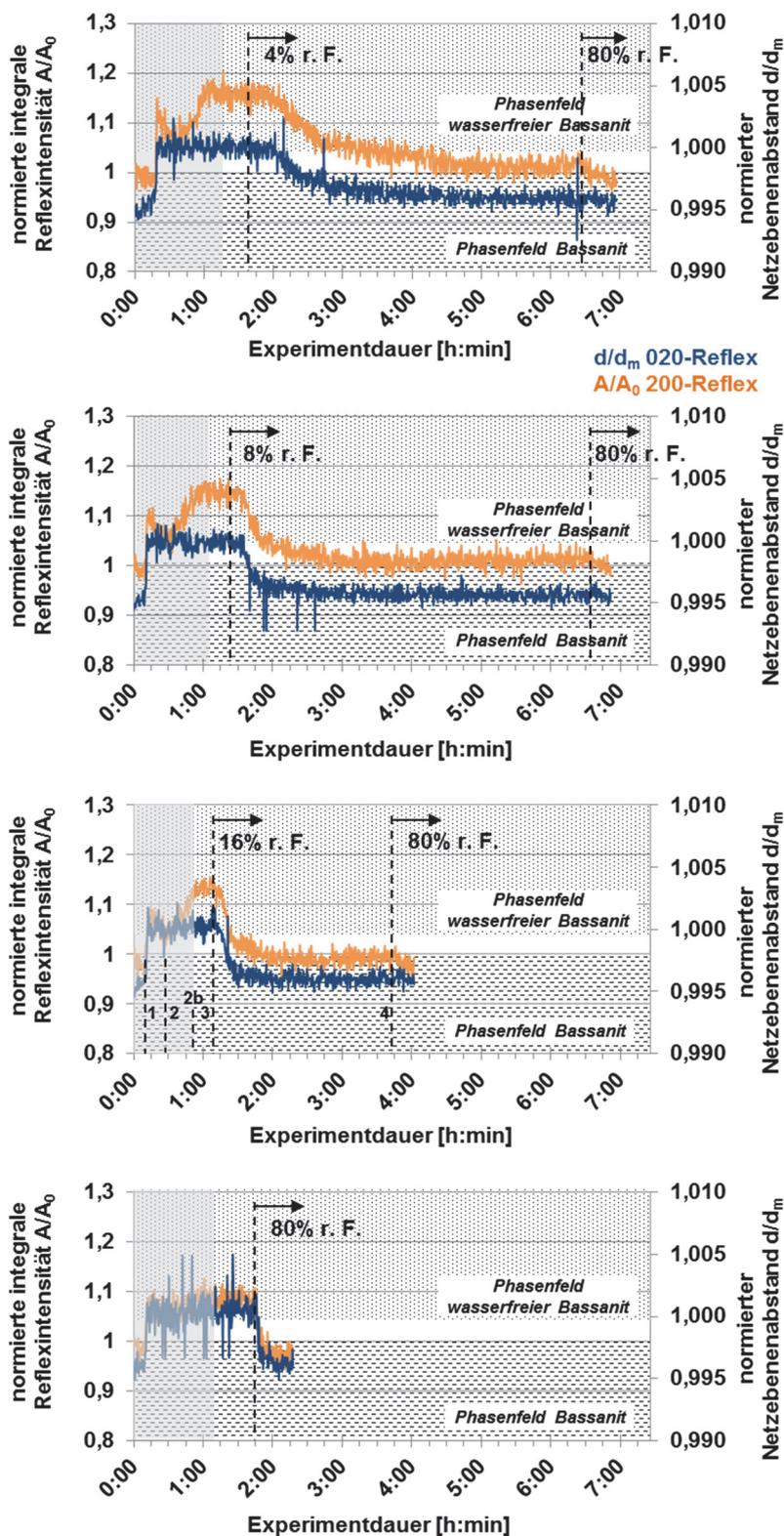


Abbildung 5.12: Einfluss der Auslagerungsfeuchte auf die Rehydrationsgeschwindigkeit des wasserfreien Bassanits zu Bassanit bei 30°C Auslagerungstemperatur. Je höher die Auslagerungsfeuchte, desto schneller sinken die integrale Reflexintensität (Reflexfläche) und der d-Wert am Reflexmaximum auf ihre Ausgangswerte. 1: Entwässerung des Bassanits zu wasserfreiem Bassanit; 2: Ende des Aufheizvorgangs bei 250°C 2b: Ende des Abkühlvorgangs bei 30°C; 3: Feuchte Atmosphäre wird zugegeben; kurz darauf beginnen die Peakflächen und d-Werte zurück auf ihr Ausgangsniveau zu laufen; 4: Erhöhung der Feuchte auf 80 % r. F.; Nicht-Isothermer Bereich zu Beginn des Experiments ist flächig eingraut.

5.7.3.2 Verhalten des 204-Reflexes

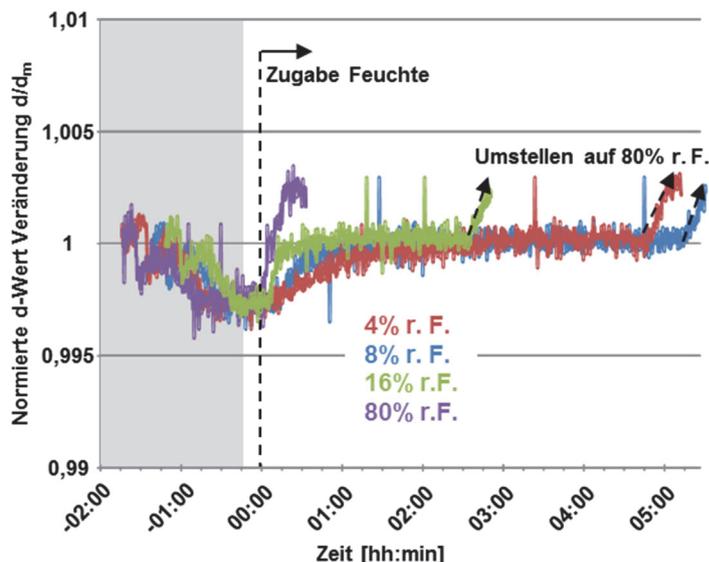


Abbildung 5.13: d-Wert-Entwicklung des 204-Reflexes über die Zeit, dargestellt für die bereits gezeigten Auslagerungsexperimente bei 30°C und 4 % (rot), 8 % (blau), 16 % (grün) und 80 % (violett) relativer Feuchte. Der nicht-isotherme Bereich zu Beginn des Experiments ist eingegraut. Interessant ist der Kurvenverlauf ab Zugabe der Feuchte. Der d-Wert des 204-Reflexes steigt bei Zugabe der Feuchte und in Abhängigkeit des Feuchtwerts unterschiedlich steil an und erreicht nach einiger Auslagerungszeit einen stabilen Wert. Die finale Spülung am Ende eines jeden Experiments mit maximaler Feuchte von 80 % relativer Feuchte lässt den eingependelten d-Wert des 204-Reflexes erneut ansteigen (mit gleicher Steigung über alle Experimente). Dieser scheint sich über alle Experimente hinweg ebenfalls bei einem stabilen Wert einzupendeln, der auf gleichem Niveau liegt wie der Wert bei einer direkten Auslagerung bei 80 % r.F. und höher liegt als der Startwert des bei Raumtemperatur gelagerten Bassanits.

Das besondere Verhalten des 204-Netzebenenabstands bei einer Änderung der Temperatur und der Feuchte wurde bereits in Abbildung 5.11 dargestellt. In Abbildung 5.13 ist die Entwicklung des 204-Netzebenenabstandes für die vier Auslagerungsexperimente gezeigt, die auch für Abbildung 5.12 verwendet wurden. Der 204-Netzebenenabstand pendelt sich bei jedem Auslagerungsexperiment in der isothermen Haltezeit bei 30°C und unter trockenen Bedingungen auf demselben Niveau ein. Bei Zugabe der jeweiligen Feuchte steigt der d-Wert an. Je höher die Auslagerungsfeuchte, desto steiler verläuft der Anstieg des d-Wertes. Nach einiger Auslagerungszeit erreicht der 204-Netzebenenabstand einen stabilen Wert. Das erreichte Niveau ist bei jeder Auslagerungsfeuchte ein anderes. Auch hier lässt sich ein Zusammenhang mit der Auslagerungsfeuchte beobachten: Je höher die Feuchte, desto höher die 204-Gleichgewichtsintensität. Am Ende eines jeden Auslagerungsexperiments wird, wie bereits beschrieben, die Auslagerungsfeuchte auf den Maximalwert von 80 % angehoben, um zu sehen, ob weitere Veränderungen zu beobachten sind. Der 204-Netzebenenabstand reagiert auf die Erhöhung der Feuchte sehr drastisch. In allen Fällen steigt der d-Wert mit der gleichen Steigung an und erreicht wieder ein stabiles Niveau, das sich auf gleicher Höhe befindet, wie in dem letzten Experiment der Reihe, bei dem direkt bei 80 % relativer Feuchte ausgelagert wird.

Der 204-Netzebenenabstand scheint ein gutes Maß für Temperatur- und Wassergehalt des Bassanits zu sein, da er steigt / sinkt mit steigender/ sinkender Temperatur, aber auch mit steigendem/ sinkendem Wassergehalt in der Struktur. Bei isothermen Bedingungen und

konstantem Wassergehalt bleibt 204 stabil und fällt bei sinkender Temperatur. Unter isothermen Bedingungen steigt 204 ebenso an, wenn die extern anliegende Feuchte ansteigt und erreicht einen stabilen Wert, wenn ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Bei weiterer Feuchterhöhung steigt der 204-d-Wert weiter an.

Das Verhalten dieses Reflexes liefert neben der Temperatur also auch Informationen zur Menge des eingebauten Wassers in das Bassanitgitter.

5.7.3.3 Zusammenhang Feuchte, Temperatur und Rehydratationszeit

In Tabelle 4 sind sämtliche Auslagerungsexperimente zusammengefasst. Bei manchen Kombinationen von Auslagerungsfeuchte und Auslagerungstemperatur konnten keine Veränderungen der Reflexintensitäten und Positionen beobachtet werden: Für die Auslagerungen bei 70°C bei 1,4 % r. F. und 90°C bei 2,5 und 1,2 % r.F. konnte keine Rehydratation festgestellt werden, die wasserfreien Bassanitreflexe blieben bis zum Abbruch des Experiments auf ein und demselben Niveau.

Tabelle 4: Auslagerungsbedingungen und Rehydratationsdauer im Überblick. M. mit Monokapillaroptik angefertigte Messungen P: mit Polykapillaroptik angefertigte Messungen. Relative Feuchten bei 30°C gemessen, bei Experimenten mit höheren Temperaturen wurde die bei 30°C gemessene rel. Feuchte auf den entsprechenden Wert, den sie bei Proben temperatur annehmen würde, umgerechnet.

Feuchte [% r. F.] (bei 30°C)	Umgerechnete rel. Feuchte bei Proben temperatur	Temperatur [°C]	Rehydratationsdauer	Hinweise
80	-	30	11min	M
16	-	30	1h 26min	M
8	-	30	1h 54min	M
6	-	30	1h 57min	P
4	-	30	3h	M
2,5	-	30	7h 7min	P
8,5	3,1	50	2h 44min	P
4,5	1,6	50	nach 5h kein GG erreicht	P
17,5	2,7	70	1h 41min	P
9	1,4	70	-	P
70	5,1	90	29min	P
34	2,5	90	-	P
17	1,2	90	-	P

Im Falle der Auslagerung bei 50°C bei 1,6 % r. F. konnte die Rehydratation beobachtet werden, zu Experimentende hatte sich jedoch noch kein Gleichgewichtswert eingestellt, weshalb keine Rehydratationsdauer bestimmt werden konnte. In Abbildung 5.14 wurde dargestellt, wie sich die benötigte Rehydratationszeit des wasserfreien Bassanits zu der relativen Auslagerungsfeuchte verhält. Die Rehydratationszeit wurde wie folgt bestimmt: Die Zeitdifferenz zwischen dem Punkt, an dem die integralen 200-Reflexintensitäten zu sinken beginnen, bzw. der 020-Reflexshift einsetzt und dem Punkt, an dem ein stabiles Niveau beider Werte wieder erreicht ist und sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Je höher die Auslagerungsfeuchte ist, desto kürzer ist die benötigte Zeit zwischen dem Einsetzen der Rehydratation und dem Erreichen eines stabilen Wertes. Die Auslagerungsfeuchte kann somit als treibende Kraft betrachtet werden. Es ist ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Auslagerungsfeuchte und Rehydratationszeit zu erkennen.

Bei steigender Auslagerungstemperatur und quasi gleichbleibender Auslagerungsfeuchte nimmt zudem die Rehydratationszeit ab: bei 30°C Auslagerungstemperatur dauert die Rehydratation bei 4 % r.F. noch 3 Stunden, wohingegen die Rehydratationsdauer bei 50°C Auslagerungstemperatur und 3,1 % r.F bereits bei 2h 44 min liegt, bei 70°C und 2,7 % r.F. nur noch 1h 41min beträgt.

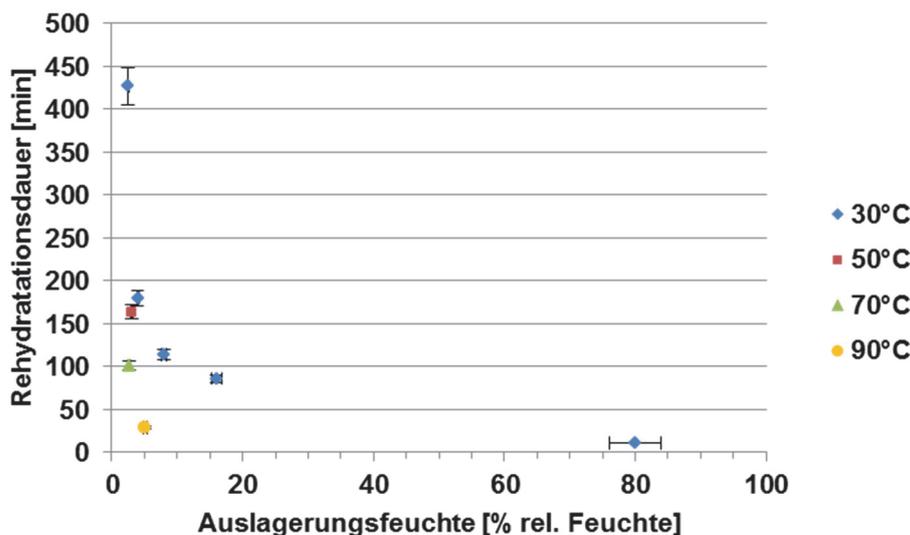


Abbildung 5.14: Zusammenhang zwischen Auslagerungsfeuchte und Rehydratationsdauer des wasserfreien Bassanits bei unterschiedlichen Auslagerungsfeuchten und einer Auslagerungstemperatur von 30°C. Ermittelt wurde die Zeitdifferenz zwischen dem Zeitpunkt des Einsetzens des 020-Reflexshifts bzw. der Abnahme der integralen Intensität des 200-Reflexes und dem Punkt, an dem ein stabiler Wert erreicht war.

5.7.4 Diskussion und Interpretation der Rehydratationsexperimente

Schwellenwert, Inkubations- und Rehydratationszeit

In Tabelle 4 auf S. 95 fällt auf, dass für manche Kombinationen von Auslagerungstemperatur und Auslagerungsfeuchte keine Rehydratation des wasserfreien Bassanits festgestellt werden konnte. Es ist anzunehmen, dass es bei jeder Auslagerungstemperatur auch einen Schwellenwert gibt unterhalb dessen keine Rehydratation stattfindet (1,4 % r.F. bei 70°C, 1,2 und 2,5 % r.F. bei 90°C). Bei Raumtemperatur, bzw. 30°C fand auch bei der geringsten Ausla-

gerungsfeuchte von 2,5 % eine Rehydratation statt. Geringere Feuchtwerte sind schwer einzustellen und konnten bei 30°C nicht untersucht werden.

Mit steigender Auslagerungstemperatur konnte eine Abnahme der Rehydratationsdauer beobachtet werden, was für eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit spricht. Durch eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur kann die Rehydratation also im Sinne der van't-Hoff'schen RGT-Regel beschleunigt werden, die beschreibt, dass bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 K die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion verdoppelt bis vervierfacht.

Der Zusammenhang zwischen Auslagerungsfeuchte und Rehydratationsdauer bei gleichbleibender Temperatur ist in Abbildung 5.14 auf S.96 zu sehen. Der Kurvenverlauf ist nicht linear und kann durch eine $1/x$ -Funktion oder eine veränderte e-Funktion beschrieben werden, wie der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Gleichung für isotherme Zustandsänderungen [90].

Um kinetische Analysen der Festkörperreaktion nach AVRAMI berechnen zu können, müssten jedoch umfassendere Experimente durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in den Studien von CRIADO et al.[91] oder BRAY et al.[92] gemacht wurden. Hier wurde beispielsweise darauf geachtet, mit ausreichend kleinen Proben zu arbeiten, damit durch die Probengröße kein Einfluss auf den Masse- und Wärmestrom der Reaktion besteht. Unter anderem wurde auch auf eine einheitliche Partikelgröße geachtet, da sämtliche in der Literatur verfügbaren Formeln auf der Annahme entwickelt wurden, dass die Probe eine einheitliche Korngröße besitzt.[91]

Die in Abbildung 5.14 gezeigten Daten liefern erste Hinweise, die zur Aufklärung der Rehydratationskinetik dienen können. Es ist anhand des Kurvenverlaufs ein Effekt sichtbar, dennoch ist die Datengrundlage für Berechnungen zu gering. Für umfassende Berechnungen müssten deutlich mehr Datenpunkte vorliegen. Ein experimenteller Ablauf müsste wie folgt aussehen: Rehydratations-Versuchsreihen in geringeren Temperaturabständen, beispielsweise bei 30°C, 40°C, 50°C, 60°C und 70°C, die mittels Thermoanalyse überwacht werden. Innerhalb jeder Temperaturreihe sollte der Bereich zwischen 0 % und 80 % relativer Feuchte mit ca. 8-10 Messpunkten abgedeckt sein, beispielsweise bei 1 %, 3 %, 6 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 40 %, 60 % und 80 % relativer Feuchte. Dabei sollten die Proben <30mg Gewicht und eine einheitliche Korngröße besitzen. Dabei wäre wichtig, bei diesen Experimenten eine direkte Messung des Wassergehalts im Bassanit durchzuführen, was mit Thermogravimetrie möglich wäre. Bei der Ermittlung der Rehydratationsdauer über den Reflexshift bzw. die Veränderung der Reflexintensität handelt es sich nur um eine indirekte und nicht kalibrierte Methode. Um den Wassergehalt im Bassanit direkt bestimmen zu können, müssten die isothermen Rehydratationsexperimente unter definierten relativen Auslagerungsfeuchten mittels Thermogravimetrie überwacht werden, um über die Gewichtsveränderung einen Rückschluss auf die Wasseraufnahme ziehen zu können.

Gleichgewichtswert und Ausgangsniveau

Zu Experimentbeginn liegt Bassanit vor, der bei Raumbedingungen gelagert wurde. Nach dem Entwässern liegt wasserfreier Bassanit vor, der nach Zugabe der Feuchte zu rehydrieren beginnt. Nach mehreren Stunden Auslagerungszeit stellten sich stabile Werte für die integra-

len Reflexintensitäten und die Netzebenenabstände ein. Diese stabilen Gleichgewichtswerte entsprechen nicht für jede Auslagerungsfeuchte auch dem Startwert des bei Raumbedingungen gelagerten Bassanits. Das deutet darauf hin, dass Bassanit mit der Raumatmosphäre im Gleichgewicht steht und sein Wassergehalt variabel ist. Vermutlich jedoch nur innerhalb eines geringen Bereichs. Da sich die integralen Reflexintensitäten und Netzebenenabstände wieder sehr nahe an die Ausgangswerte zurück bewegen kann nicht angenommen werden, dass der Wassergehalt des Bassanits innerhalb beliebiger Grenzen nur über die Umgebungsfeuchte einstellbar ist. Vermutlich gibt es einen bestimmten Wassergehalt, der angestrebt wird, da er eine energetisch günstige Besetzung der Wassermoleküle in den Kanälen bedingt. Dieses Gleichgewicht kann vermutlich innerhalb gewisser Grenzen verschoben werden und reagiert durch das Prinzip des geringsten Zwangs auf äußere Einflüsse wie sie im Experiment durch Zugabe hoher Feuchtigkeit von 80 % relativer Feuchte verursacht wurden.

Da weder (thermo-)gravimetrische Untersuchung der Wassergehalte des Startbassanits, noch des rehydrierten Bassanits gemacht wurden, kann auch an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden, welcher Wasserwert sich bei welcher Feuchte eingestellt hatte. Die Veränderung des 204-Netzebenenabstandes stellte sich als besonders sensitiv auf Änderungen der Feuchte dar und kann als Maß der Veränderung des Systems betrachtet werden.

Aufgrund der Beobachtungen in den gezeigten Auslagerungsexperimenten und der langen Rehydratationszeiten kann an dieser Stelle nur betont werden, dass der Faktor Zeit nicht zu vernachlässigen ist. Damit wird die Aussage von WEISER et al. bekräftigt, dass manche in der Literatur beschriebenen Subhydrate nur darin ihren Ursprung finden, dass deren Entdecker wahrscheinlich nicht lange genug gewartet hatten, bis sich thermodynamisches Gleichgewicht einstellen konnte.

5.8 Vom Bassanit zum β -Anhydrit

5.8.1 Sinkende Reflexintensität des wasserfreien Bassanits beim Erhitzen

Die bisher gezeigten Ergebnisse der gekoppelten μ -XRD² & DTA Messungen zeigen, dass mit steigender Temperatur die Intensitäten der Röntgenreflexe von wasserfreiem Bassanit minimal sinken und mit sinkender Temperatur wieder ansteigen. Anhand Abbildung 5.11 auf S. 91 kann dieser Effekt nochmals kurz vorgestellt werden:

Die integrale Reflexintensität des 200-Reflexes nimmt während des Aufheizens an Markierung 1 sprunghaft zu. Hier findet die Entwässerung von Bassanit zu wasserfreiem Bassanit statt. Mit steigender Temperatur fällt die integrale Reflexintensität des wasserfreien Bassanits jedoch kontinuierlich wieder ab und erreicht am Temperaturmaximum ihren Tiefpunkt (Markierung 2). Beim anschließenden Abkühlen steigt die integrale Reflexintensität wieder an und übersteigt das ursprüngliche Niveau von Markierung 1 bis dann am Ende des Abkühlvorgangs bei Markierung 2b ein stabiler Wert erreicht wird, der bei der anschließenden isothermen Haltezeit bei 30°C unter trockenen Bedingungen unverändert bleibt.

Es könnte sich hierbei um ein Messartefakt handeln. Denkbar ist eine kontinuierliche Aufwärts- / Abwärtsbewegung der Probe aus der Fokusebene heraus, was aber auch ein Wan-

dern der Reflexpositionen zur Folge haben müsste. Das ist aber nicht erkennbar. Eine gerätebedingte temperaturabhängige Probenbewegung müsste auch bei anderen Proben zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Das ist aber auch nicht zu beobachten: Vergleichsmessungen mit Korund zeigen über das gesamte Temperaturfenster von Raumtemperatur bis ca. 600°C keine ebensolchen Intensitätsphänomene der Röntgenreflexe. Lediglich die thermische Dehnung des Korunds ist anhand sich kontinuierlich bewegender Reflexpositionen erkennbar (vgl. Kap. 4.2.1 Abbildung 4.5). Ein Messartefakt ist somit unwahrscheinlich.

Daher muss dieser Abwärtstrend der Reflexintensitäten beim Erhitzen als Probeninformation betrachtet werden. Möglicherweise ist dieser Effekt allein auf die Temperaturerhöhung zurückzuführen, denn durch eine Temperaturzunahme nimmt die thermische Schwingung der Atome um ihre Gleichgewichtslage im Kristallgitter zu, wodurch es zu einer Verringerung der Streuintensität im Beugungsexperiment kommt. Dieser Effekt liefert bei größeren Beugungswinkeln einen größeren Beitrag zum Diffraktogramm, als bei kleineren Beugungswinkeln. Das passt aber wiederum nicht mit den Beobachtungen aus den Experimenten überein: Im Experiment wurde im vorderen Winkelbereich ein größerer Einfluss der Intensitätsabnahme bemerkt, als bei höheren Beugungswinkeln, da am ausgeprägtesten der 200-Reflex im vorderen 2θ -Winkelbereich betroffen ist. Eine theoretische Simulation der Veränderungen auf das Diffraktogramm ist in Abbildung 5.15 vorgestellt. Alternativ ist auch denkbar, dass es sich bei diesem Phänomen um die bereits beginnende Umwandlung des wasserfreien Bassanits zum β -Anhydrit handelt. Ein Hinweis darauf geben die Ergebnisse von CHRISTENSEN et al. [44], der bei der thermischen Zersetzung von α -CaSO₄ · 0,5H₂O nach der Umwandlung zu wasserfreiem Bassanit bei ca. 250°C bereits ca. 15 % β -Anhydrit im Diffraktogramm quantitativ bestimmen konnte. Auch SEUFERT [60] und JACQUES [59] bestimmten in vergleichbaren Studien bereits bei Temperaturen von ca. 250-260°C β -Anhydritanteile von 15-20 %. Im nachfolgenden Abschnitt ist ein solches Experiment und die Auswertung der erhaltenen Daten gezeigt.

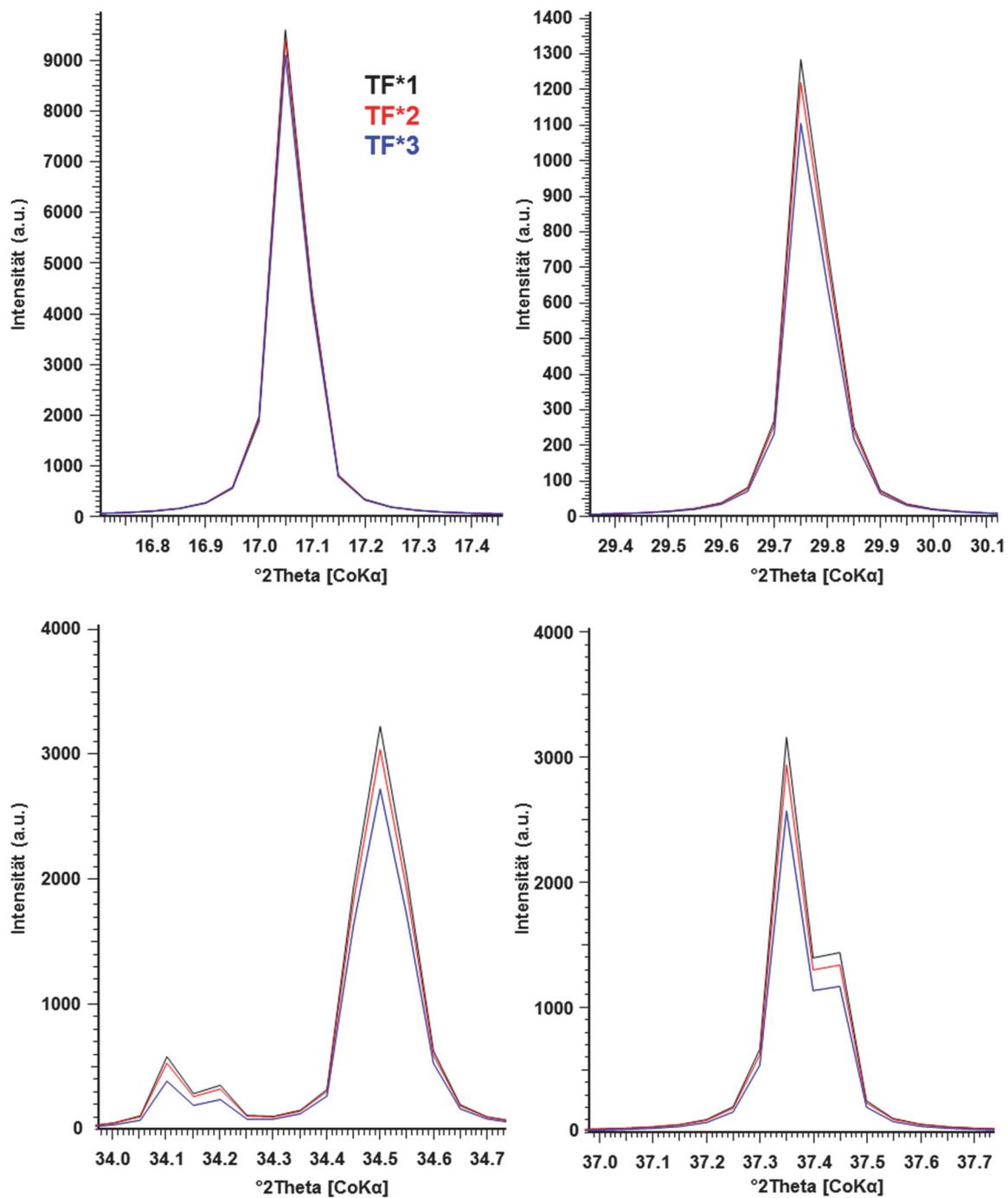


Abbildung 5.15: Simulation der Auswirkungen des Temperaturfaktors B auf das Diffraktogramm (erstellt mit PowderCell). In schwarz das Diffraktogramm von wasserfreiem Bassanit (γ -Anhydrit Struktur nach Lager, ICSD Nr. 86316) mit unveränderten B -Werten. Das rote Diffraktogramm wurde mit verdoppelten B -Werten simuliert, das blaue Diffraktogramm mit verdreifachten Werten, um sichtbare Auswirkungen zu erhalten. Die Reflexintensitäten nehmen bei höheren Beugungswinkeln stärker als bei niedrigen Beugungswinkeln ab, je höher der Temperaturfaktor ausfällt.

5.8.2 Experiment: Bassanit zu β -Anhydrit

In einem weiteren Experiment in Methodenkopplung wurde Bassanit unter trockener Atmosphäre bis 450°C erhitzt, um β -Anhydrit zu erzeugen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.16 gezeigt. Zu Beginn des Experiments findet die Entwässerung von Bassanit zu wasserfreiem Bassanit statt, zu erkennen an den bereits bekannten Reflexverschiebungen und den gleichzeitigen Intensitätsveränderungen begleitet - von einem endothermen Entwässerungssignal in der DTA-Kurve (DTA Onset ca. 74°C, XRD Umwandlungsbereich U1: 93-118°C). Die wasserfreie Bassanitphase ist bis Temperaturen über 330°C stabil, dann tauchen langsam neue Reflexe auf und bestehende verschwinden: Der β -Anhydrit wird gebildet, begleitet von einem geringintensiven exothermen DTA-Signal (Onset: 442°C, XRD Umwandlungsbereich U2: 337-356°C).

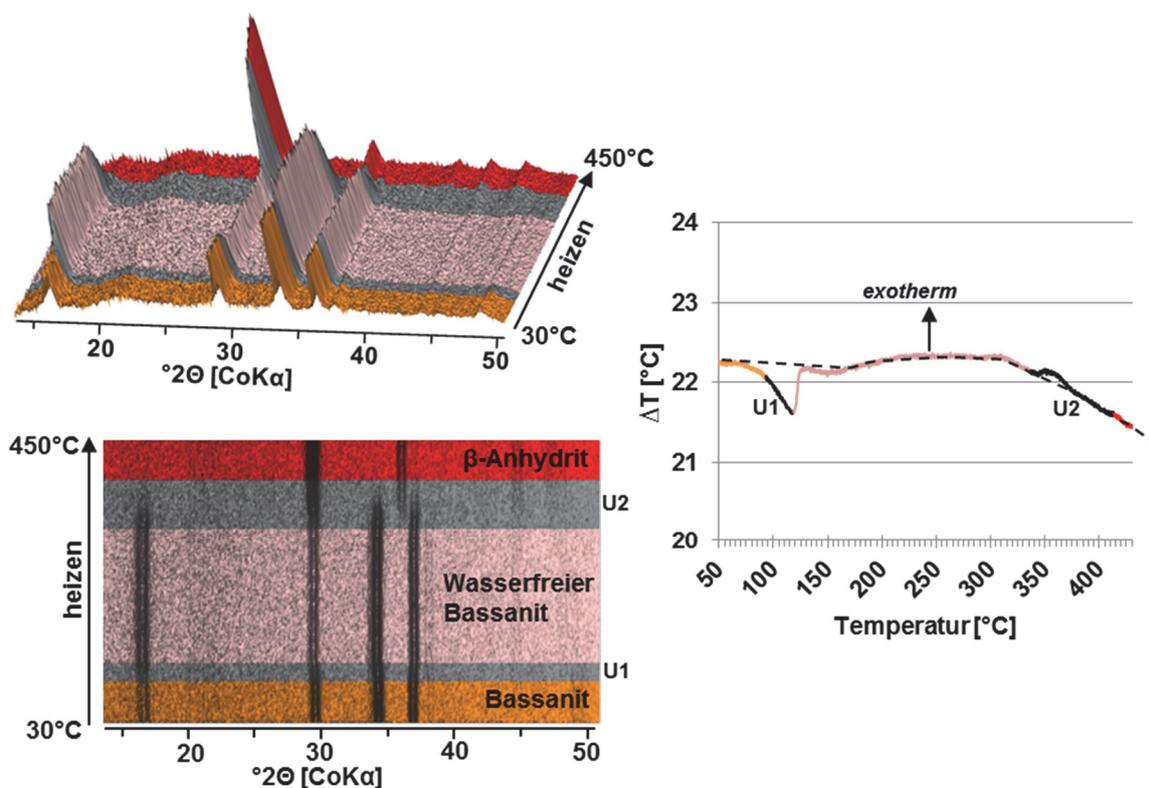


Abbildung 5.16: Erhitzungsexperiment von Bassanit in μ -XRD² & DTA-Methodenkopplung. Die XRD-Wasserfalldiagramme wurden entsprechend der zu beobachtenden Phasen eingefärbt und auf die DTA-Kurve übertragen: Bassanit (orange), wasserfreier Bassanit (rosa), β -Anhydrit (rot), Umwandlungsbereiche U1 und U2 (schwarz). In schwarz gestrichelt ist der hypothetische Basislinienverlauf skizziert.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 5 K/min, Messkopfabdeckung Version C, 500 sccm Gasspülung trockene synth. Luft. XRD: Monokapillaroptik mit 500 μ m Durchmesser und 500 μ m Lochblende, $\theta_1=12^\circ$, $\theta_2=20,5^\circ$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA).

Betrachtet man den Verlauf des 200-Bassanitreflexes bei $17^\circ 2\theta$ in Abbildung 5.17 genauer, erkennt man, dass nach dem Intensitätsanstieg und der Entwässerung U1 zu wasserfreiem Bassanit die Reflexintensität nicht viel, aber stetig abnimmt, bis sie schließlich am Umwandlungspunkt U2 zu β -Anhydrit einen Punkt erreicht, an dem sie schlagartig steil abfällt. Die DTA-Kurve zeigt zwischen U1 und U2 keine besonderen Signalauslässe an und gibt keinen Hinweis auf Reaktionen oder Umwandlungen. Leider ist bei diesem Experiment die Interpretation der Basislinie der DTA-Kurve erschwert: Der Knick in der Basislinie bei ca.

300°C ist wahrscheinlich auf ein Problem bei der Messkopffisolation zurückzuführen, wie es auch in vorangegangenen Messungen bereits der Fall war (vgl. Kapitel 4.2.1).

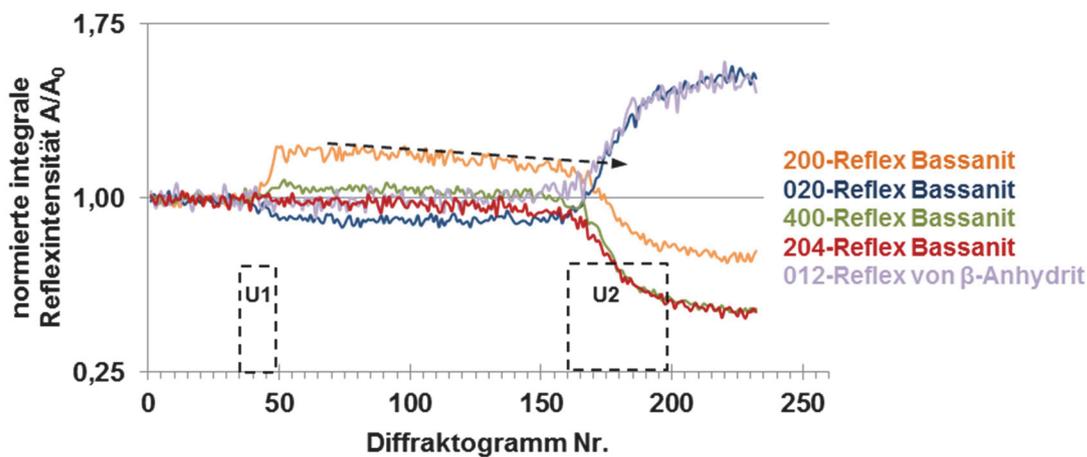


Abbildung 5.17: Entwicklung der normierten integralen Reflexintensität beim Erhitzen von Bassanit auf 450°C. Es wird zunächst am Punkt U1 (Diffraktogramm Nr. 35-48) Bassanit zu wasserfreiem Bassanit entwässert, der stabil ist bis U2 (Diffraktogramm Nr. 161-199) wo die Umwandlung zu β -Anhydrit stattfindet. Es ist ersichtlich, dass die integrale 200-Reflexintensität nach der Entwässerung zu wasserfreiem Bassanit stetig aber schwach absinkt, bis sie bei U2 steil abfällt.

Ob diese Beobachtung der stetig abfallenden 200-Reflexintensität des wasserfreien Bassanits wirklich auf eine beginnende Umwandlung zu β -Anhydrit zurückzuführen ist, kann nicht beantwortet werden. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Phasen zueinander und der Überlappung der Hauptreflexe kann ohne Dekonvolution nur schlecht eine Aussage getroffen werden. Dennoch konnte anhand dieses Experiments gezeigt werden, dass dieser Effekt als Probeninformation gewertet werden kann.

Eine Dekonvolution oder Rietveldanalyse der im Experiment erhaltenen Diffraktogramme ist aber aus folgenden Gründen zu hinterfragen:

Die Zählstatistik der erhaltenen Diffraktogramme ist zur Ermittlung von Phasenübergängen und des qualitativen Phasenbestands der Probe völlig ausreichend, aber für weitergehende Betrachtungen zu schlecht. Bei den verwendeten kurzen Messzeiten, die aber aufgrund der notwendigen Temporauflösung bei den verwendeten Heizrampen von 5-10 K/min verwendet werden mussten, ist eine detaillierte Profilanalyse der Reflexe nicht möglich. Berücksichtigt man noch, dass es bei der Unterscheidung und Quantifizierung der sehr ähnlichen Strukturen auch auf den Beitrag geringintensiver Nebenreflexe ebenso ankommt, wie auf die Hauptreflexe, dann kann eine solche Quantifizierung nicht guten Gewissens durchgeführt werden. Zudem kommt es für derartige Analysen auf weitere Details wie die Verfeinerung des Temperaturfaktors an. Dadurch sind deutlich höhere Ansprüche an die Qualität eines Beugungsdiagramms zu stellen, die für die Experimente im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich waren.

5.9 Wassermoleküle im Kristallgitter: Theoretische Simulation der Vorgänge

Die Auswirkung der Wassermoleküle auf das Calciumsulfatgitter ist wichtig für das Verständnis der beobachteten Vorgänge im Experiment. Daher wurden in diesem Kapitel, um die Beobachtungen der Rehydratationsexperimente besser einordnen zu können, theoretisch

sche Überlegungen angestellt und Diffraktogramme anhand manuell veränderter Kristallstrukturen simuliert.

Prinzipiell kann dieser Effekt per Rietveldverfeinerung der Struktur bestimmt werden. Hierbei würde man für jedes gemessene Diffraktogramm die Kristallwasserpositionen und das Calciumsulfatgitter freigeben und deren Positionen verfeinern. Im Idealfall kann man anschließend aus den erhaltenen Strukturen erkennen, wie sich beim Entwässern und Rehydrieren das Kristallwasser in der Struktur bewegt und wie sich das eventuell auf das Calciumsulfatgitter hinsichtlich Gitterverzerrungen auswirkt. Die qualitativen Anforderungen an ein Diffraktogramm sind jedoch sehr hoch, um Atompositionen verfeinern zu können. Diese Anforderungen können von den vorliegenden Diffraktogrammen nicht erfüllt werden. An dieser Stelle stehen die benötigte Temperaturauflösung für die Methodenkopplung, die schnell aufeinander folgende Messungen benötigt, und die Anforderungen zur Rietveldverfeinerung in gegenseitigem Widerspruch zueinander. Die innerhalb von zehn bis zwanzig Sekunden Messzeit aufgenommenen Diffraktogramme können nicht mit der benötigten Zählstatistik dienen, die erforderlich wäre für eine Rietveldverfeinerung. Hinzu kommt, dass die Halbwertsbreiten der Reflexe aufgrund der Divergenz der verwendeten Röntgenoptiken relativ breit sind. Solch empfindliche Parameter wie Atompositionen können anhand dieser Diffraktogramme schlichtweg nicht verfeinert werden.

In Abbildung 5.18 sind exemplarisch zwei Diffraktogramme aus einem Experiment gezeigt, die an dieser Stelle noch einmal verdeutlichen sollen, wie sich welche Reflexe in ihrer Intensität und Position über die Bassanitentwässerung hinweg verändern:

Der 200-Reflex gewinnt ca. 10 % an Intensität, der 020-Reflex verliert ca. 10 %, der 400-Reflex gewinnt ca. 5 % an Intensität und der 204-Reflex bleibt unverändert. Zudem sind leichte Reflexverschiebungen zu erkennen.

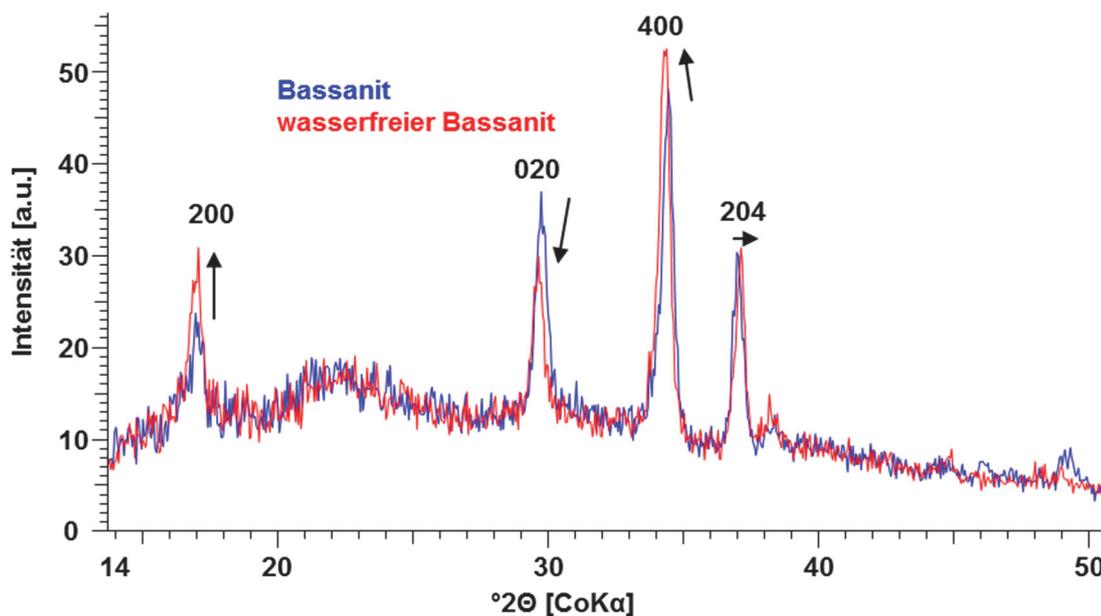


Abbildung 5.18: Repräsentative Diffraktogramme von Bassanit und wasserfreiem Bassanit, entnommen aus einem μ -XRD²&DTA-Experiment zur Illustration der beobachteten Intensitäts- und Positionsveränderungen der Bassanitreflexe beim Entwässern.

Grundsätzlich sind diese Effekte wie folgt erklärbar:

Intensitätsveränderungen:

Die Veränderungen der Reflexintensitäten sind durch Veränderungen in der Gitterbesetzung zurückzuführen. Je dichter eine Netzebene besetzt ist, desto stärker streut sie auch das Röntgenlicht. Wenn nun Wassermoleküle das Kristallgitter verlassen, verringert sich die Besetzungsdichte mancher Netzebenen und die Reflexintensität der betroffenen Netzebene sinkt. Ein weiterer Effekt, nämlich der der positiven oder negativen Interferenz kommt noch hinzu. Je nach Position der Wassermoleküle im Kristallgitter kann es sein, dass das an den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle gebeugte Röntgenlicht für positive oder negative Interferenz, also einer Zu- oder Abnahme anderer Reflexe sorgt.

Reflexverschiebungen:

Reflexverschiebungen sind Veränderungen der d-Werte, also der Netzebenenabstände. Die im Experiment beobachteten sehr geringen Reflexverschiebungen sind durch eine geringe Dehnung/ Stauchung des Gitters erklärbar. Durch die Anwesenheit der dipolaren Wassermoleküle kommt es zu veränderten Anziehungs- und Abstoßungseffekten, die das Gitter minimal verzerren.

5.9.1 Kristallstrukturen im Überblick

Die Kristallstrukturen von wasserfreiem Bassanit (in der Literatur auch als γ -Anhydrit bezeichnet) und Bassanit sind in Abbildung 5.19 zu sehen. Für Bassanit wurde die Strukturlösung von SCHMIDT et al. [46] (ICSD Nr. 262106) und für wasserfreien Bassanit die γ -Anhydrit-Struktur von LAGER et al. [56] (ICSD Nr. 86316) verwendet. Beide Strukturösungen passen bezogen auf die Reflexpositionen gut zu eigenen experimentellen Daten. Die hexagonförmigen Kanäle sind in der wasserfreien Bassanitstruktur gut ersichtlich. Bei der niedriger symmetrischen wasserhaltigen Bassanitstruktur sind die Kanäle zu einem pseudotrigonalen Querschnitt verzerrt, aber dennoch zu erkennen. Die Wassermoleküle befinden sich in den Kanälen auf zwei unterschiedlichen Positionen, in der Struktur als O13 und O14 Platz bezeichnet. Es sind damit zwei unterschiedliche Wasserplätze, die entlang der Kanäle alternierend besetzt sind. Mit diesen beiden Strukturen wurden mit dem Programm PowderCell (Version 2.4) Diffraktogramme simuliert, die ebenfalls in Abbildung 5.19 dargestellt sind. Die während der Bassanitentwässerung theoretisch erwarteten Veränderungen im Beugungsbild lassen sich wie folgt zusammenfassen: Der 200-Reflex gewinnt ca. 140 % an Intensität, der 020-Reflex verliert ca. 31 %, der 400-Reflex gewinnt ca. 3 % an Intensität und der 204-Reflex verliert ca. 13 % und shiftet stark in seiner Position. Die verwendeten Strukturen stammen jedoch von unterschiedlichen Autoren und dementsprechend aus unterschiedlichen Entwässerungsexperimenten. Die Datengrundlage zur jeweiligen Strukturverfeinerung wurde unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen und an unterschiedlichen Messaufbauten gewonnen. Auch wenn die Strukturdaten gut zu den eigenen experimentellen Daten bezüglich der Reflexpositionen passen, der Fehler, der sich in diesem Vergleich möglicherweise verstecken kann, ist schwer einzuschätzen: Die berechneten prozentualen Intensitätsveränderungen müssen demnach nicht so zutreffen. Aber als grober Richtwert und als erste Einschätzung der theoretischen Veränderungen im Diffraktogramm ist dieser Vergleich dennoch durchführbar.

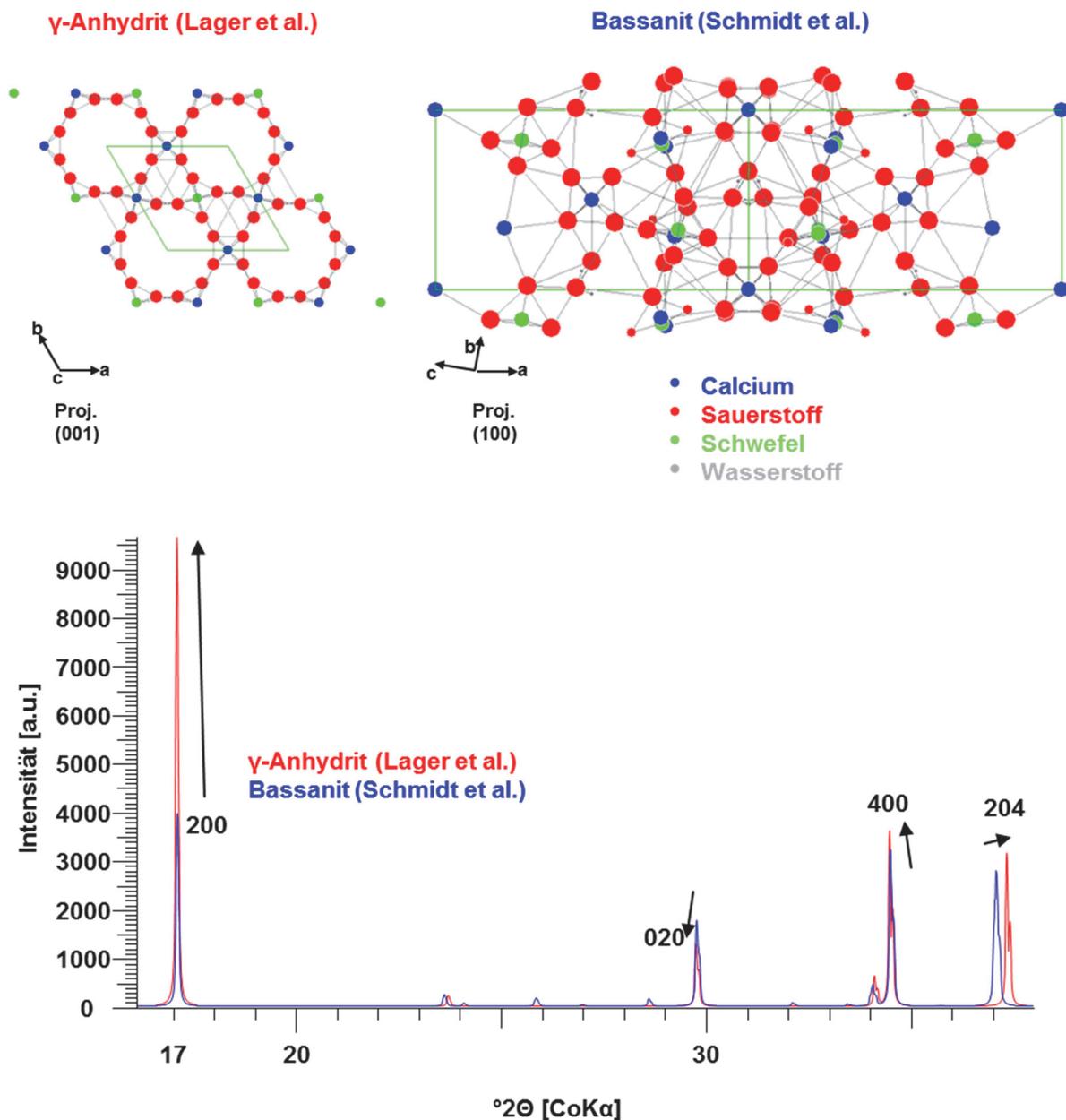


Abbildung 5.19: Kristallstruktur von γ -Anhydrit, CaSO₄, oben links (nach Lager et al. ICSD Nr. 86316) und Bassanit, CaSO₄·0,5H₂O, oben rechts (nach Schmidt et al. ICSD Nr. 262106). Die Strukturdaten aus der ICSD wurden mit PowderCell dargestellt und daraus ein Diffraktogramm simuliert (unten im Bild). Die theoretischen Reflexveränderungen bezüglich Intensität und Position wurden mit Pfeilen markiert.

5.9.2 Bassanit minus Wasser

Die Entwässerung von Bassanit zu wasserfreiem Bassanit bzw. γ -Anhydrit und die spontan ablaufende reversible Rehydratation legten bereits in der Literatur die Vermutung nahe, dass es sich um eine zeolithische/topotaktische Reaktion handelt, bei der das Calciumsulfatgerüst strukturell nicht signifikant beeinflusst wird. Die Wassermoleküle werden in den Kanälen dieser Struktur nur ein- und ausgebaut. Dieses „Verhalten“ wurde bereits in der Literatur mehrfach diskutiert, aber es gibt bis jetzt widersprüchliche „Konzepte“ (vgl. Kap. 5.1.3). Um aufgrund der Beobachtungen der durchgeführten Experimente die Auswirkungen der Wassermoleküle auf das Bassanit-Kristallgitter verstehen zu lernen, wurde auch die Abwesenheit der Wassermoleküle simuliert. Als Basis wurde die Strukturlösung von Schmidt et al. (ICSD

Nr. 262106) verwendet. Die Simulation erfolgte über den Besetzungsfaktor SOF (site occupancy factor) der Sauerstoffatome der Wassermoleküle O13 und O14, der schrittweise von 1 auf 0 reduziert wurde. Für jeden angenommenen Wert des SOF wurde mittels PowderCell ein Diffraktogramm simuliert. Ein Besetzungsfaktor von 1 besagt, dass alle in der Struktur vorhandenen Plätze belegt sind. Bei einem Besetzungsfaktor von 0,8 sind nur 80 % der Plätze belegt, bei einem Besetzungsfaktor von 0 ist kein Platz besetzt. Auch bei dieser Simulation wurde das CaSO₄-Kristallgitter nicht verzerrt.

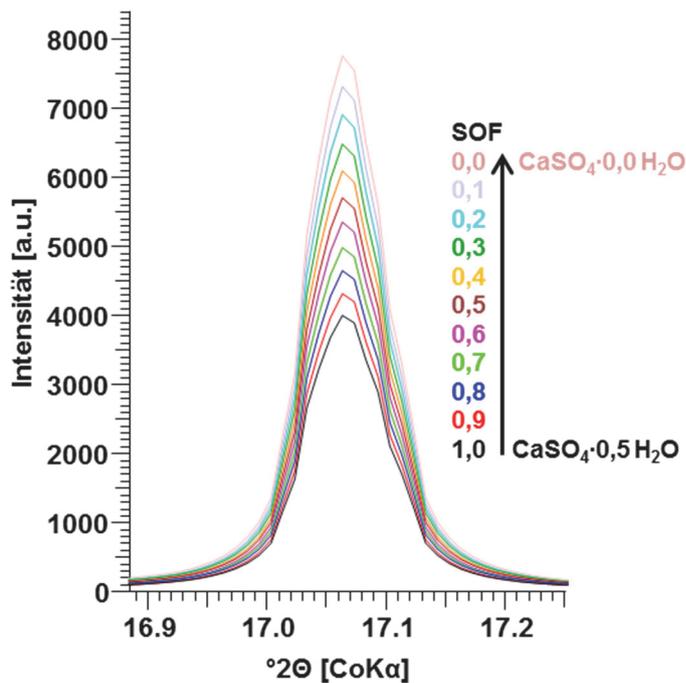


Abbildung 5.20: Auswirkungen des Besetzungsfaktors SOF des Wassers auf das Diffraktogramm, dargestellt am Beispiel des 200-Bassanitreflexes bei ca. 17,5°2θ. Verwendet wurde die Struktur der Nr. 262106 aus der ICSD Datenbank nach Schmidt et al. Bei einem Besetzungsfaktor von 1,0 sind alle vorhandenen Wasserplätze in der Struktur belegt (CaSO₄·0,5H₂O), bei einem Besetzungsfaktor von 0,5 sind 50 % der Wasserplätze belegt (CaSO₄·0,25H₂O) und bei einem Besetzungsfaktor von 0,0 sind alle Wasserplätze unbelegt (CaSO₄·0,0H₂O). Je weniger Wasserplätze belegt sind, desto höher ist die Intensität des betrachteten Reflexes (vgl. auch Abbildung 5.21).

In Abbildung 5.20 ist exemplarisch am Reflex bei 17°2θ gezeigt, wie sich die sukzessive Entfernung der Wassermoleküle aus der Struktur auf das Diffraktogramm auswirkt. Es ist erkennbar, dass die Reflexintensitäten der Reflexe mit dem Besetzungsfaktor der Wassermoleküle skalieren. Da sich die Bassanitstruktur nicht in Abhängigkeit des Wassergehalts änderte, sind keine Änderungen der d-Werte und damit der Reflexpositionen zu beobachten. Die Auswirkungen auf die integrale Reflexintensität wurden in Abbildung 5.21 zusammengefasst.

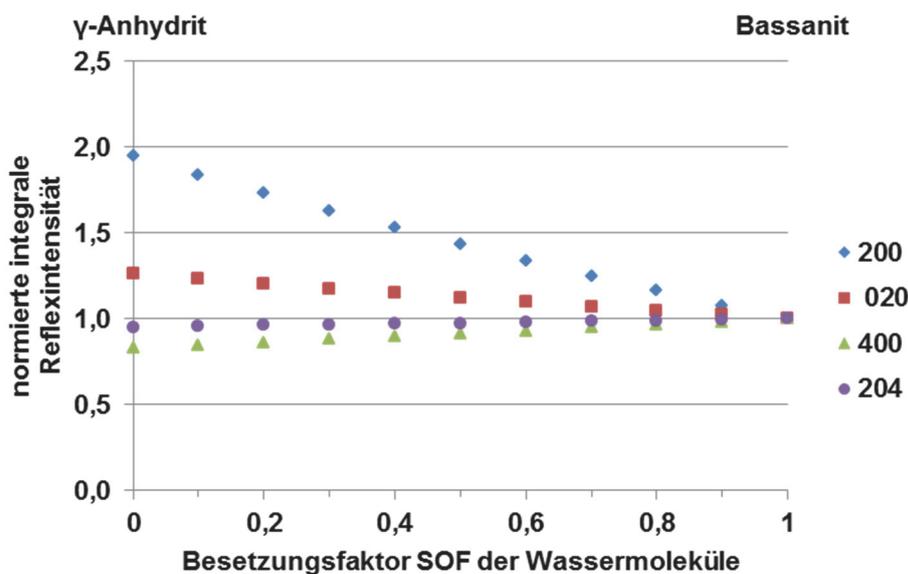


Abbildung 5.21: Normierte integrale Reflexintensitäten des Bassanits in Abhängigkeit des Besetzungsfaktors. Der Besetzungsfaktor der Sauerstoffatome des Wassers O13 und O14 in der Bassanitstruktur (ICSD Nr. 262106) wurde schrittweise verringert und ein Diffraktogramm simuliert (mittels PowderCell V2.4). Die integralen Reflexintensitäten wurden auf den jeweiligen Wert bei einem Besetzungsfaktor von 1,0 normiert.

Die simulierten Auswirkungen der Wassermoleküle auf das Diffraktogramm sind sehr deutlich: Der 200-Reflex gewinnt ca. 95 % an Intensität, der 020-Reflex gewinnt ca. 26 %, der 400-Reflex verliert ca. 17 % und der 204-Reflex verliert ca. 5 % an Intensität durch das Entfernen der Wassermoleküle aus der Struktur. Der Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Beugungsintensität wirkt auf den ersten Blick linear, ist es aber nicht.

5.9.3 Wasserfreier Bassanit plus Wasser

In einer Simulation mit dem Programm PowderCell wurden in die Kanäle der wasserfreien Bassanitstruktur (γ -Anhydritstruktur nach LAGER et al. ICSD Nr. 86316) Wassermoleküle, bzw. Sauerstoffatome platziert, um die Auswirkungen auf das Diffraktogramm zu studieren. Aufgrund der raschen Rehydratationsfähigkeit von wasserfreiem Bassanit stellte sich die Frage, inwiefern sich das Beugungssignal verändert, wenn in die Kanäle des unaffektierten Kristallgitters Wassermoleküle eingelagert werden.

Setzt man Wassermoleküle in die Kanäle, so verändern sich erwartungsgemäß die simulierten Intensitäten der Reflexe. Unabhängig von der Position der Sauerstoffatome in den Kanälen, sorgen sie dafür, dass manche Reflexe an Intensität gewinnen und andere verlieren. Die absoluten Reflexpositionen veränderten sich durch das Hinzufügen von Wasser in den Kanälen nicht, da bei dieser einfachen Simulation das eigentliche Calciumsulfat-Kristallgitter durch die Wassermoleküle nicht verzerrt wurde.

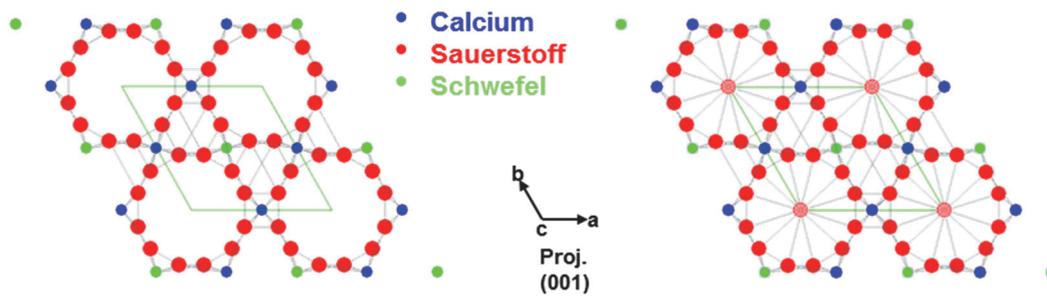


Abbildung 5.22: Struktur von wasserfreiem Bassanit (γ -Anhydrit nach Lager et al.; ICSD Nr. 86316, hexagonale Aufstellung in Raumgruppe 180 $P6_322$) links im Originalzustand und rechts mit mittig im Kanal manuell eingefügtem Wassermolekül in Form eines Sauerstoffatoms.

In Abbildung 5.22 links ist die originale γ -Anhydritstruktur nach Lager (ICSD Nr. 86316) gezeigt, rechts im Bild eine durch die Simulation veränderte Struktur, in der in diesem Fall mittig in die Kanäle ein Sauerstoffatom gesetzt wurde. Diese so manuell veränderte Struktur kommt auf einen Wassergehalt von $\text{CaSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Für die auf diesem Weg erzeugte wasserhaltige γ -Anhydritstruktur wurde mittels PowderCell ein Diffraktogramm simuliert. Durch die Veränderung des Besetzungsfaktors der eingefügten Wassermoleküle wurden auch für geringere Wassergehalte Diffraktogramme simuliert. Das Diagramm in Abbildung 5.23 zeigt die Veränderung der normierten integralen Reflexintensitäten für die in Abbildung 5.22 gezeigten Strukturen in Abhängigkeit des Wassergehalts x .

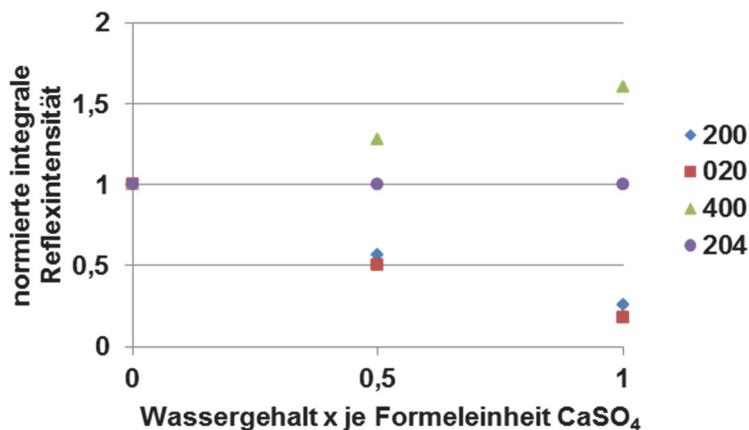


Abbildung 5.23: Veränderung der normierten integralen Reflexintensitäten von wasserfreiem Bassanit/ γ -Anhydrit wenn willkürlich in den Kanälen der Struktur Wasser platziert wird. In Abhängigkeit der Wasser-Besetzungszahl ist die Veränderung der integralen Reflexintensität unterschiedlich stark ausgeprägt.

Betrachtet man nun diesen hypothetischen Entwässerungsvorgang von wasserhaltigem γ -Anhydrit $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ zu wasserfreiem γ -Anhydrit, wie in Abbildung 5.23 werden folgende Veränderungen der integralen Reflexintensitäten simuliert: Der 200-Reflex gewinnt ca. 90 % an Intensität, der 020-Reflex gewinnt ca. 100 %, der 400-Reflex verliert ca. 20 % an Intensität und der 204-Reflex bleibt unverändert während des Entwässerns. Dieser Entwicklungstrend der jeweiligen integralen Reflexintensitäten ist jedoch auch stark von der Position der Wassermoleküle in den Kanälen abhängig (mittig im Kanal, nicht mittig im Kanal) und kann schlecht prognostiziert werden. An dieser Stelle lässt sich nur zusammenfassend sagen, dass die Reflexintensitäten des wasserfreien Bassanits/ γ -Anhydrits durch Wassereinbau in den Kanälen beeinträchtigt werden.

5.9.4 Vergleich der Simulations- mit Literatur- und experimentellen Daten

In den gekoppelten μ -XRD² & DTA-Experimenten wurden Veränderungen der integralen Reflexintensitäten während des Entwässerns beobachtet und versucht in Simulationen die Vorgänge theoretisch nachzustellen.

Eine direkte Gegenüberstellung der Intensitätsveränderungen der experimentellen Daten und der Simulationsdaten ist in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5: Veränderung der einzelnen Werte beim Entwässern von Bassanit zu wasserfreiem Bassanit/ γ -Anhydrit

Integrale Reflexintensität	200	020	400	204
Im Experiment beobachtet	+10 %	-10 %	+5 %	±0 %
Simuliert über SOF (Kap. 5.9.2)	+95 %	+26 %	-20 %	-5 %
Theoretischer Trend aus Literatur (Kap. 5.9.1)	+140 %	-31 %	+3 %	-13 %
d-Wert Veränderung	200	020	400	204
Im Experiment beobachtet	0 %	+0,37 %	+0,35 %	-0,27 %
Simuliert über SOF	0 %	0 %	0 %	0 %
Theoretischer Trend aus Literatur	+0,06 %	+0,06 %	+0,07 %	-0,66 %

Eigentlich ist nur für den 200-Reflex eine Übereinstimmung des simulierten Entwässerungsverhaltens (Kap. 5.9.1 und 5.9.2) und des beobachteten Entwässerungsverhaltens gegeben, da in beiden Fällen die integrale Reflexintensität zunimmt. Alle anderen Reflexintensitäten entwickeln sich im Experiment nicht wie prognostiziert. Beim 200-Reflex stimmt zwar die Richtung der Intensitätsveränderung überein, das Ausmaß der Veränderung müsste laut Simulation jedoch viel höher ausfallen. Der theoretische Trend (ermittelt in Kapitel 5.9.1) wiederum bestätigt die Richtungen der experimentell beobachteten integralen Intensitätsveränderungen der Reflexe (abgesehen vom 204-Reflex), das Ausmaß der Veränderung weicht dennoch stark ab.

Die Veränderungen der integralen Reflexintensitäten beim Entwässern und Rehydrieren lassen sich demnach mit einem reinen Entfernen der Wassermoleküle aus der Calciumsulfatstruktur nicht erklären.

Die Beobachtungen in den Experimenten zeigen aber auch, dass parallel zu den Intensitätsveränderungen auch eine Positionsveränderung der Reflexe stattfindet: Dieser Effekt durch die Umstrukturierung der Atompositionen hat ebenfalls Einfluss auf die Beugungsintensitäten der Reflexe und überlagert vermutlich die Effekte, die durch das Entfernen der Wassermoleküle hervorgerufen werden. Gegebenenfalls so stark, dass erwartete positive Intensitätsveränderungen ins Negative verschoben werden.

Die Veränderung der Netzebenenabstände ist ebenfalls in Tabelle 5 gezeigt. Der theoretische Trend (ermittelt in Kapitel 5.9.1) bestätigt die Richtungen der beobachteten Veränderungen im Netzebenenabstand der Reflexe beim Entwässern von Bassanit zu wasserfreiem Bassanit. Die theoretisch erwarteten Werte werden im Experiment allerdings nicht erreicht. Aufgrund der hohen Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe im Experiment ist die Bestimmung des d -Wertmaximums mit einiger Unsicherheit behaftet, zudem handelt es sich um natürliche Gipsproben, die für die Gewinnung des Bassanits herangezogen wurden, auch hier sind Abweichungen von den Literaturdaten denkbar.

An dieser Stelle ist eine Verschränkung dieser beiden Phänomene *Intensitätsveränderung* und *d -Wert-Veränderung* notwendig, um die genauen Vorgänge erklären zu können. Das muss über eine Simulation erfolgen, in der die genaue Positionierung der Wassermoleküle in den Kanälen, die Anziehungs- und Abstoßungskräfte der Wassermoleküle und deren Auswirkung auf das Gitter über die Menge der abgegebenen Wassermoleküle beim Entwässern betrachtet wird und deren Ergebnisse mit einer Rietveldverfeinerung experimenteller Daten verschränkt werden. Eine solche Simulation ist jedoch sehr aufwendig und sprengt an dieser Stelle den Rahmen dieser Arbeit. Zudem ist die Qualität der in Methodenkopplung gewonnenen Diffraktogramme für solche Rietvelduntersuchungen nicht ausreichend.

5.9.5 Fazit der theoretischen Simulation

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, inwiefern sich das theoretische Diffraktogramm von Bassanit verändert, wenn man sukzessive die Menge an Wassermolekülen in der Struktur verändert.

Das Entfernen der Wassermoleküle aus der Bassanitstruktur führt zu einer reinen Veränderung der Reflexintensitäten, ohne deren Positionen zu verändern.

Ebenso sind die Auswirkungen auf das Diffraktogramm des wasserfreien Bassanits/ γ -Anhydrits gezeigt, wenn man willkürlich Wassermoleküle im Inneren der Kanäle platziert: Unabhängig von der Position der Wassermoleküle in der γ -Anhydritstruktur beeinflussen diese mit ihrer Anwesenheit lediglich die Reflexintensitäten.

Vergleicht man die erhaltenen Effekte mit den real beobachteten Effekten, kommt man zu keiner simplen Erklärung der Zusammenhänge. Der Übergang von Bassanit in γ -Anhydrit ist kein reiner Entwässerungsvorgang, bei dem das Wasser aus der Struktur entfernt wird und das Gerüst unverändert bestehen bleibt, sondern auch mit einer Gitterveränderung verbunden. Diese Veränderung betrifft nur eine geringe Gitterverzerrung, ist aber dennoch messbar.

Die Calciumsulfat-Wirtsstruktur deformiert durch den minimalen Einfluss der Anziehungs- und Abstoßungskräfte durch die Anwesenheit der Wasser-Gastmoleküle im Gitter. Die Frage, die sich stellt, ist, ob eine so geringe Gitterverzerrung mit einer Phasenumwandlung beschrieben werden sollte. Eigentlich sollte es, anstatt scharfe Grenzen ziehen zu wollen, um ein generelles Verständnis der ablaufenden De- und Rehydratationsprozesse im System CaSO₄ - H₂O gehen. Daher wird in dieser Arbeit der Begriff des γ

-Anhydrits nicht unterstützt, sondern die Bezeichnung wasserfreier Bassanit verwendet.

5.10 Erkenntnisse im Überblick

De- und Rehydratation von Bassanit:

Von Experiment zu Experiment konnte sich ein tieferer Einblick in das Entwässerungsverhalten des Bassanits verschafft werden. Der zu Beginn der Untersuchungen zur Verfügung stehende μ -XRD² & DTA-Messaufbau konnte so vorteilhaft erweitert werden, um umfangreiche Entwässerungs- und Rehydratationsexperimente am System CaSO₄-H₂O durchführen zu können. Die Möglichkeit, die Probe nicht nur simultan per μ -XRD² und DTA, sondern auch parallel bei definierten atmosphärischen Bedingungen untersuchen zu können, ermöglichte ein detaillierteres Verständnis der komplexen Zusammenhänge.

Die einzelnen Untersuchungsschritte wurden bereits in eigenen Kapiteln vorgestellt, beschrieben und auch interpretiert. Daher soll an dieser Stelle nur noch einmal in einem kurzen Überblick auf die jeweiligen Erkenntnisse verwiesen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die beobachteten **Intensitätsveränderungen und die geringen Positionsshifts der Bassanitreflexe beim Erhitzen, als auch beim Abkühlen auftreten und mit der Dehydratation/ Rehydratation des Bassanits in Verbindung stehen** (Kap. 5.5). Das bestätigt die Beobachtungen der eigenen Vorarbeiten (vgl. Kap. 5.1.5) und der Studien aus der Literatur von BALLIRANO et al.[63, 57, 78], PRIETO-TABOADA [34] und JACQUES et al. [59]. Da beim Erhitzen mittels DTA ein deutliches endothermes Entwässerungssignal zu sehen ist, beim kontinuierlichen Abkühlen jedoch nur eine leichte exotherme Auslenkung der Basislinie zu sehen ist, weist das darauf hin, dass die **Rehydratation ein langsam stattfindender und kontinuierlicher Prozess ist**. In zyklischen Heiz-Kühl-Experimenten, in denen Bassanit auf 250°C erhitzt und abgekühlt wurde (vgl. Kap. 5.7.1), konnte eine Wechselbeziehung zwischen der Fläche des DTA-Signals bei der Entwässerung und der Höhe der Intensitätsveränderungen der Bassanitreflexe erfasst werden. Da das DTA-Signal mit der Menge an abgegebenem Wasser korreliert, ist ein **direkter Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt des Bassanits und dem Betrag der Veränderung der Reflexintensitäten abzuleiten**.

Ein unter trockenen atmosphärischen Bedingungen erhitzter Bassanit entwässert unter Beobachtung der bekannten Intensitäts- und Positionsveränderungen seiner Reflexe und wird zu wasserfreiem Bassanit. Beim anschließenden Abkühlen unter trockener Atmosphäre kann jedoch keine Rückumwandlung zu Bassanit beobachtet werden. **Wasserfreier Bassanit lässt sich demnach unter trockenen Bedingungen auch bei Raumtemperatur konservieren** (vgl. Kap. 5.6). Die Intensitäts- und Reflexpositionsveränderungen sind an die Einlagerung der Wassermoleküle in das Calciumsulfatgerüst geknüpft, welche eine Gitterverzerrung verursachen!

Wasserfreier Bassanit rehydriert bei der Zugabe von Feuchte bei Raumtemperatur spontan und begleitet von einer deutlich exothermen Reaktion zu Bassanit. Parallel können Intensitäts- und Positionsveränderungen der Reflexe beobachtet werden (vgl. Kap. 5.6).

Bei Langzeitauslagerungsexperimenten konnte gezeigt werden, dass **wasserfreier Bassanit eine starke Hygroskopie aufweist**, da er bereits bei 30°C und niedrigen Umgebungsfeuchten von 2,5 % relativer Feuchte zu rehydrieren beginnt. Bei Variationen unterschiedlicher Auslagerungsfeuchten und erhöhten Auslagerungstemperaturen konnte aber auch beobachtet werden, dass über mehrere Stunden hinweg keine Rehydratation stattfindet, weshalb

anzunehmen ist, dass es zu jeder Temperatur auch einen gewissen Feuchte-Schwellenwert gibt, unterhalb dessen keine Rehydratation stattfindet (vgl. Kap. 5.7).

Langzeitauslagerungen von wasserfreiem Bassanit bei unterschiedlich hohen Umgebungsfeuchten zeigten zudem, dass sowohl **der Positionsshift, als auch die Intensitätsveränderungen beim Rehydrieren des wasserfreien Bassanits zu Bassanit zeitgleich einsetzen und parallel ablaufen**. Je höher die Auslagerungstemperatur, desto schneller läuft dieser Prozess ab. Ebenso gilt das für die Auslagerungsfeuchte: Je höher die Auslagerungsfeuchte, desto schneller wird auch ein stabiler Gleichgewichtswert der Reflexintensitäten und der d-Werte beim Rehydrieren erreicht. Dieser stabile Gleichgewichtswert entspricht nicht immer genau dem Ausgangsniveau des wasserhaltigen Bassanits bei Raumbedingungen. Bei geringen Auslagerungsfeuchten liegt das Gleichgewichtsniveau der Reflexintensitäten und d-Werte nicht auf Ausgangs-Bassanitniveau, sondern weicht geringfügig ab. Durch ein Erhöhen der Umgebungsfeuchte kann hingegen eine weitere Veränderung der Werte verursacht werden. **Das deutet darauf hin, dass Bassanit (CaSO₄ · xH₂O) im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre steht und sein Wassergehalt nicht exakte $x = 0,5$ betragen muss**. Bei einer üblichen Umgebungsfeuchte von 40 % relativer Feuchte liegt der Wassergehalt bei $x = 0,5$, kann aber innerhalb gewisser Grenzen verändert werden. Eine ähnliche Vermutung äußerten auch bereits SCHMIDT et al. 2011[46].

Mittels Methodenkopplung aus μ -XRD² & DTA wurde Schritt für Schritt in vielen unterschiedlichen Experimenten das Entwässerungs- und Rehydratationsverhalten des Bassanits untersucht. Da Rietveldverfeinerungen an den Röntgendaten nicht durchführbar waren (vgl. Kap. 5.9), wurden theoretische Überlegungen angestellt, um die Vorgänge im Kristallgitter visualisieren zu können. Dafür wurden bestehende Bassanitstrukturen in ihrem Wassergehalt manuell verändert und daraus wurden theoretische Diffraktogramme simuliert. **Ein klarer Zusammenhang zwischen Reflexintensität und verändertem Wassergehalt der theoretischen Diffraktogramme war dabei ersichtlich**. Die d-Wert-Veränderungen ließen sich jedoch nicht nachstellen (vgl. Kap. 5.9).

Aufgrund der besonderen Kristallographie des Calciumsulfatgerüsts ist eine Rehydratation durch die bestehende Kanalstruktur sehr leicht durchführbar. Die Ergebnisse der Rehydratationsversuche zeigen, **dass jedes aufgenommene Wassermolekül durch seinen Streubeitrag für eine Veränderung der Reflexintensitäten sorgt. Zudem verursacht jedes aufgenommene Wassermolekül durch Anziehungs- und Abstoßungskräfte eine leichte Gitterverzerrung, die sich als geringe d-Wert-Veränderung auswirkt**. Die Rehydratationskurven deuten darauf hin, dass es einen bestimmten Wassergehalt im Bassanit gibt, der angestrebt wird, der jedoch innerhalb gewisser Grenzen variabel bleibt und im Gleichgewicht mit der Umgebungsfeuchte steht. Des Weiteren zeigte sich bei den Langzeitauslagerungen, dass die Veränderung des 204-Netzebenenabstandes sich als besonders sensitiv auf Änderungen der Feuchte darstellte und möglicherweise als Maß der Veränderung des Systems betrachtet werden kann (vgl. Kap. 5.7.3.2).

Fraglich ist, ob eine solch geringe Gitterveränderung einer Wirtsstruktur, die sich durch den minimalen Einfluss der Anziehungs- und Abstoßungskräfte durch die Gastmoleküle deformiert, mit einer Phasenumwandlung beschrieben werden sollte. Vielmehr sollte anstatt die Phasen gegeneinander abtrennen und scharfe Grenzen ziehen zu wollen ein generelles Verständnis der ablaufenden De- und Rehydratationsprozesse im System CaSO₄ - H₂O, sprich der Wirt-Gast-Beziehung erforscht und entwickelt werden. In diesem Sinne wird in dieser Arbeit der Begriff des γ -Anhydrits abgelehnt und stattdessen der Begriff „wasserfreier Bassanit“ verwendet.

Ausblick:

Zur Aufklärung der genauen Entwässerungs- oder Rehydratationsvorgänge der Bassanitstruktur ist eine Verschränkung der beiden Phänomene *Intensitätsveränderung* und *d-Wert-Veränderung* notwendig. Das muss über eine aufwendigere Simulation mit vielen Parametern erfolgen, in der die genaue Positionierung der Wassermoleküle in den Kanälen, die Anziehungs- und Abstoßungskräfte der Wassermoleküle und deren Auswirkung auf das Gitter über die Menge der abgegebenen Wassermoleküle beim Entwässern/ Rehydrieren betrachtet wird; zudem müssen diese Simulationsergebnisse mit einer Rietveldverfeinerung experimenteller Daten verschränkt werden. Diese Experimente müssten an einem hochauflösenden Diffraktometer durchgeführt werden, um Diffraktogramme in ausreichender Winkelauflösung und Zählstatistik zu erhalten, um daran eine Strukturverfeinerung vornehmen zu können. Für die Simulation müssten gezielte Auslagerungsexperimente durchgeführt werden. Für diese Versuche sollten Proben verwendet werden, die vorab bei klar definierten Feuchten isotherm ausgelagert wurden und deren genauer Wassergehalt bestimmt wurde. Durch eine Variation der Auslagerungstemperatur und -feuchte ist mittels der hochaufgelösten Diffraktogramme und den daraus resultierenden Strukturverfeinerungen höchstwahrscheinlich ein Einblick in die genauen Rehydratationsvorgänge der Struktur in Abhängigkeit der Zeit möglich.

Die Sensitivität des 204-Reflexes bei Veränderungen in Temperatur und Auslagerungsfeuchte sollte hierbei ebenso genauer untersucht werden. Gegebenenfalls kann eine Abhängigkeit zwischen 204-d-Wert und Wassergehalt des Bassanits bestimmt werden.

Des Weiteren ist eine Verschränkung mit weiteren Methoden zur Strukturaufklärung sinnvoll, wie zum Beispiel mit der IR-Spektroskopie, bei der sich mittels polarisiertem IR-Licht der Mindestgehalt an Kristallwasser im Bassanit bestimmen ließe.

6 Weitere Anwendungsbeispiele

6.1 Gibbsit

Im Rahmen einer Kooperation mit der Robert Bosch GmbH wurden Untersuchungen in Methodenkopplung an einem Calciumaluminat-basierten Zementssystem (=CAC-calcium aluminate cement) durchgeführt. Die eigentlichen Messungen an besagtem System sind Teil einer anderen Dissertation und wurden von Stefan Käßner veröffentlicht.[93, 94]

Zum tieferen Verständnis der Messergebnisse am CAC-System wurde das Entwässerungsverhalten von Gibbsit (Hydrargillit) untersucht. Gibbsit entsteht unter anderem beim Abbinden des Zements mit Wasser und beeinflusst vermutlich das Entwässerungsverhalten der Proben.

Gibbsit ist chemisch betrachtet γ -Al(OH)₃ und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Nr. 14 mit dem Symbol P2₁/n [15]. Beim Erhitzen über 100°C spaltet Gibbsit H₂O ab und wandelt in Diaspor, α -AlO(OH) um [95]. Andere Literaturstellen beschreiben in CAC-Kompositen ab Temperaturen von ca. 140°C eine direkte Umwandlung des Gibbsits in Böhmit, γ -AlO(OH), und Wasser [22].

Da sich in der Literatur widersprüchliche Beobachtungen finden, wurde das Entwässerungsverhalten von Gibbsit untersucht.

Gekoppeltes μ -XRD² & DTA Experiment an Gibbsit

Für die Messungen in Methodenkopplung wurde ein synthetisches Aluminiumhydroxid der Firma Merck (Artikelnr. 101093) verwendet, welches vor der Benutzung manuell in einem Achatmörser aufgemahlen wurde. Anschließend wurde die Probe in einen Aluminiumtiegel präpariert und in der DTA-Heizkammer bei stehender Raumatmosphäre, sprich ohne Gasspülung, mit einer Rampe von 5 K/min auf 300°C erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Integrationszeit des Detektors pro Beugungsbild betrug 60 Sekunden. Ein Diffraktogramm ist demnach über ein Temperaturintervall von 5 K gemessen. Die Ergebnisse der gekoppelten Messung sind in Abbildung 6.1 gezeigt.

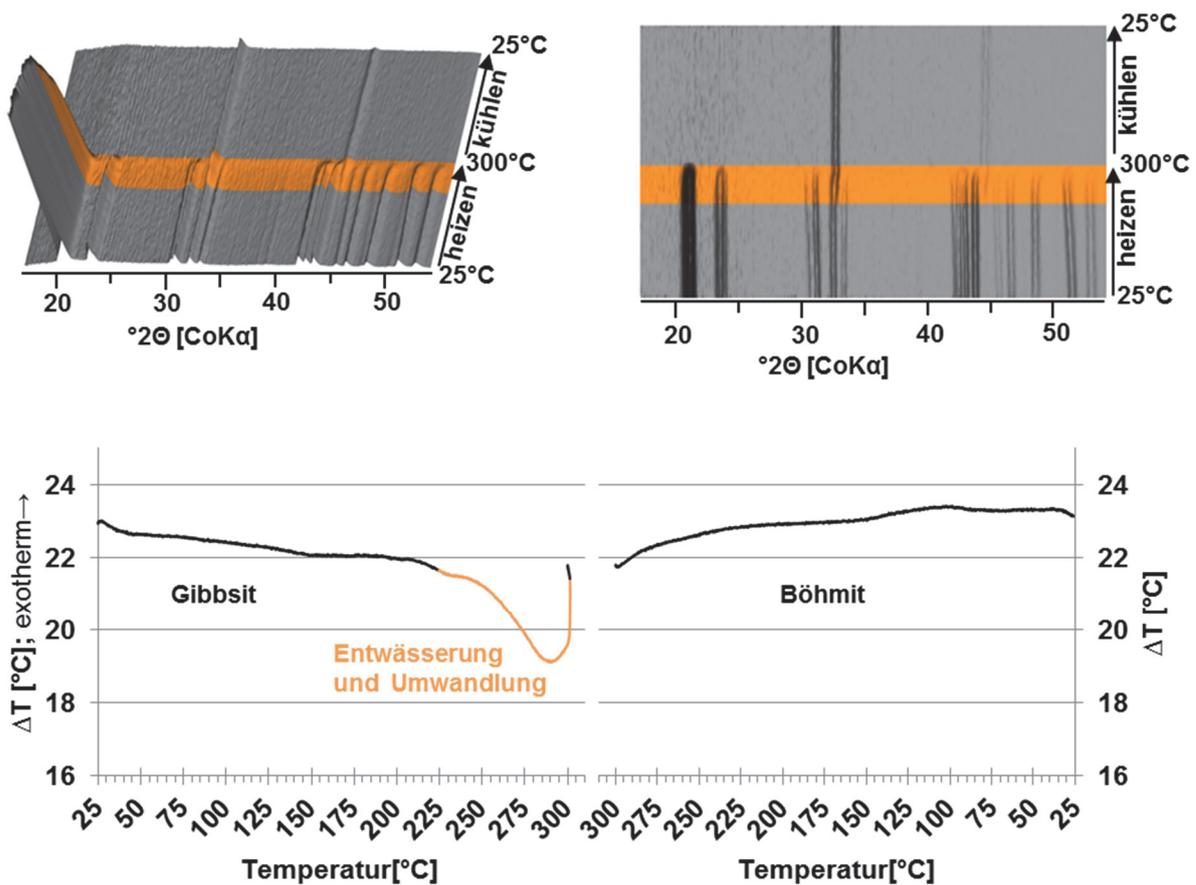


Abbildung 6.1: Ergebnisse des gekoppelten μ -XRD² & DTA Experiments an synthetischem Gibbsit. Zu Beginn ist Gibbsit stabil, der begleitet von einem zweistufigen endothermen Entwässerungssignal in Böhmit umwandelt.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 5 K/min, Messkopfabdeckung Version C, keine Gasspülung, stehende Raumatmosphäre. XRD: Monokapillaroptik mit 500 μ m Durchmesser und 500 μ m Lochblende, $\theta_1=12^\circ$, $\theta_2=24^\circ$, $t=60$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA).

Bei Raumtemperatur liegt Gibbsit vor. In den Diffraktogrammen ist bei ca. 224°C eine Umwandlung zu Böhmit zu beobachten. Die Umwandlung ist beim Erreichen der Maximaltemperatur von 300°C noch nicht vollständig abgeschlossen. Beim anschließenden Abkühlen liegt nur noch Böhmit vor. Die Phase Diaspor konnte nicht gefunden werden. Zur Phasenbestimmung wurden folgende PDF-Karten zum Abgleich verwendet: Gibbsit 070-2038, Böhmit 088-2112, Diaspor 084-0175. Betrachtet man nun die parallel aufgezeichnete DTA-Kurve, fällt ein intensives und zweistufiges endothermes DTA-Signal auf. Die Umwandlung von Gibbsit zu Böhmit ist mit der Freisetzung von einem Mol Wasser je Mol Gibbsit verbunden. Da beim Erreichen der Maximaltemperatur von 300°C die Entwässerung und Umwandlung zu Böhmit noch nicht abgeschlossen war, ist die Bestimmung des Reaktionsonsets erschwert, da die Basislinie nicht über den Reaktionsbereich hinweg interpoliert werden kann. Der Reaktionsonset der Umwandlung Gibbsit zu Böhmit ist zwischen 180 und 200°C zu verorten.

An dieser Stelle kann Abbildung 6.2 weiteren Aufschluss geben. In dieser Abbildung sind das DTA-Signal und die absolute Feuchte gegen die Experimentdauer aufgetragen für die Gibbsitprobe und eine Korundprobe (Kalibrierprobe).

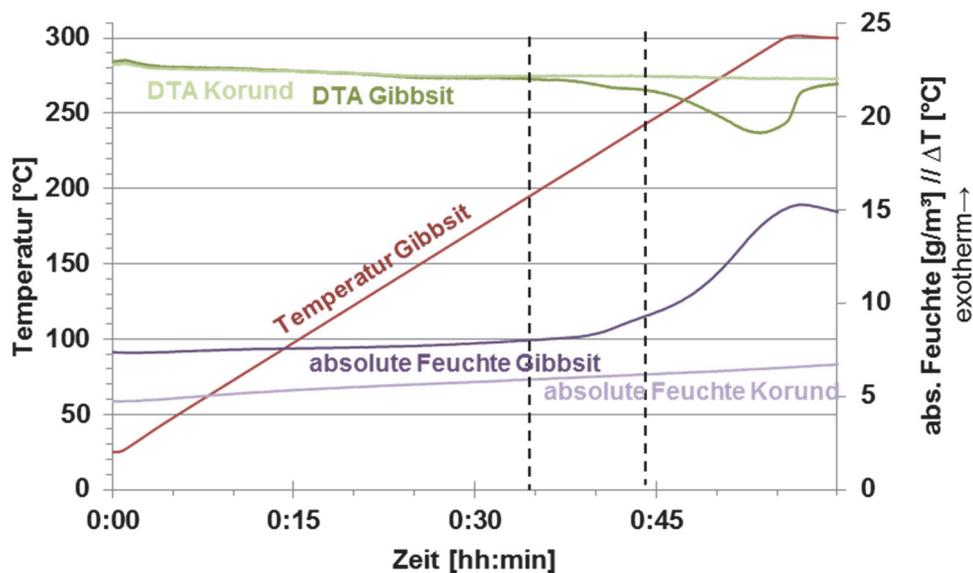


Abbildung 6.2: DTA-Signal der Gibbsitprobe und Entwicklung der absoluten Feuchte in der DTA-Heizkammer, aufgetragen gegen die Experimentdauer. Zum Vergleich sind die Werte einer Kalibrierung mit Korund dargestellt. Die beiden senkrechten gestrichelten Linien markieren den Onset der beiden Entwässerungsstufen. Nr. 1 liegt bei ca. 195°C und Nr. 2 bei ca. 240°C.

Im direkten Vergleich kann anhand des Korund-Basislinienverlaufs der Onset der Gibbsit-entwässerung besser bestimmt werden und lässt sich bei 195°C festlegen. Der Onset der zweiten Entwässerungsstufe liegt bei ca. 240°C. Die Entwicklung der absoluten Feuchte in der Kammer gibt außerdem einen interessanten Einblick in das Entwässerungsverhalten des Gibbsits. Die Zweistufigkeit des DTA-Signals findet sich auch im Kurvenverlauf der absoluten Feuchte wieder. Zunächst findet ein seichter Anstieg der absoluten Feuchte ab ca. 195°C statt, der kurz abflacht, um dann erneut bei 240°C steil anzusteigen. Um zu verdeutlichen, dass hier kein Messartefakt vorliegt, wurde zum Vergleich die Entwicklung der absoluten Feuchte von Korund in einem vergleichbaren Experiment dargestellt. Die absolute Feuchte wird in Gramm je Kubikmeter gemessen. Da sich die Kammeratmosphäre beim Erhitzen ausdehnt, würde bei gleichbleibender Feuchte, sprich Wassermenge der Wert der absoluten Feuchte bei einem Erhitzungsexperiment erwartungsgemäß absinken. Da sich im System auch adsorptiv gebundenes Wasser befindet, welches im Laufe der Zeit mit der Erwärmung der Kammer von deren Oberflächen, als auch der Probenoberfläche, freigesetzt wird, ist wiederum mit einer Erhöhung der Feuchtemenge zu rechnen. Die absolute Feuchte steigt in der Kammer bei der Korundprobe linear an, jedoch bei weitem nicht so stark, wie bei der Gibbsitprobe. Die Anstiege in der absoluten Feuchte beim Gibbsit-Experiment korreliert exakt mit den beobachteten endothermen DTA-Signalen, welche somit klar als Entwässerungen identifiziert werden können.

In der dargestellten Untersuchung an Gibbsit konnte gezeigt werden, dass Gibbsit bei der Entwässerung direkt in Böhmit umwandelt, was die Beobachtungen in der Literatur [22] bestätigt. Der Beginn der Entwässerungsreaktion ist in der Literatur für 140°C angegeben, in der vorliegenden Arbeit konnte die Gibbsitentwässerung erst ab 195°C beobachtet werden. Dieser Unterschied kann auf unterschiedliche Messbedingungen (Wasserdampfpartialdruck der Atmosphäre, Packungsdichte der Probe, etc.) zurückgeführt werden. Die Entwässerung wurde zwar als zweistufiges DTA-Signal registriert, das simultan zur Umwandlung Gibbsit

zu Böhmit zu beobachten ist, die Bildung einer intermediären Phase konnte aber nicht beobachtet werden. Die Entwässerungsrouten über Diaspor, wie sie anderweitig in der Literatur beschrieben wird [95], konnte nicht bestätigt werden.

Diese Ergebnisse sind für die Interpretation der weiteren Untersuchungen an CAC-Kompositen relevant [94], in denen die Gibbssit-Entwässerung eine wichtige Rolle spielt.

6.2 Wavellit

In Kooperation mit Dr. Ronny Kaden (Institut für Geowissenschaften und Geographie, Universität Halle) wurde das thermische Verhalten von Wavellit in μ -XRD²&DTA-Methodenkopplung untersucht.

Wavellit ist ein wasserhaltiges Phosphat mit der Strukturformel $\text{Al}_3[(\text{OH},\text{F})_3(\text{PO}_4)_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pcmn (Kristallklasse 2/m 2/m 2/m) [96, 97]. Bei Voruntersuchungen von unterschiedlichen Wavellitproben traten Unterschiede im thermischen Verhalten bei kombinierten TG/DTA-Messungen auf. Auch das Verhalten der Struktur bei Heizröntgenexperimenten war je nach Probenchemismus unterschiedlich. Es wird vermutet, dass der Fluoridgehalt einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Struktur besitzt [98].

In einigen Voruntersuchungen mittels kombinierter TG/DTA konnte bei fluoridarmen Proben aus Bonito, Brasilien zwischen 60-70°C ein schwaches endothermes DTA Signal beobachtet werden, begleitet von einem geringen Masseverlust, der der Abgabe von 0,5 H₂O entspricht. In ex-situ Heizröntgenexperimenten konnte bei 70°C ein reversibler Phasenübergang beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen ab ca. 110-120°C startete ein starkes endothermes DTA-Signal, welches von einem großen Masseverlust begleitet wurde. Hier startet die irreversible Hauptentwässerung und Zersetzung der Struktur [98].

Im Gegensatz hierzu zeigten fluoridreiche Wavellitproben aus dem bayerischen Freihung, Deutschland bereits bei sehr niedrigen Temperaturen zwischen 25°C und 40°C ein schwaches endothermes DTA-Signal begleitet von einem nur geringen Masseverlust von 1 Gew.-%. In ex-situ Heizröntgenexperimenten konnte lediglich eine Verringerung des Zellvolumens bis ca. 40/45°C beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen von ca. 110°C startet auch hier die Hauptentwässerung und Zersetzung des Wavellits [98].

In den nachfolgenden gekoppelten μ -XRD²&DTA-Experimenten soll an einer fluoridarmen und einer fluoridreichen Wavellitprobe das thermische Verhalten auf Unterschiede überprüft werden.

6.2.1 Fluoridarmer Wavellit aus Bonito, Brasilien

Dieses gekoppelte μ -XRD²&DTA-Experiment wurde an einer Wavellitprobe durchgeführt, die aus Bonito, Brasilien stammt und eher fluoridarm ist. Die chemische Zusammensetzung liegt bei $\text{Al}_3[(\text{OH}_{0.94(5)}\text{F}_{0.06(5)})_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Probe wurde manuell in einem Achatmörser aufgemahlen und in einen Aluminiumtiegel präpariert. Aufgrund der geringen Probenmenge war es sehr schwierig die Probe in ausreichender Güte aufzumahlen. Im zweidimensionalen Detektorbild erkennt man Einkristallreflexe auf den Beugungsringen. Um ein Diffraktogramm mit ausreichender Zählstatistik zu erreichen, musste 20 Sekunden gemessen werden. Aufgrund der geringen Erhitzungstemperaturen konnte auch ohne Messkopfabdeckung gearbeitet werden, wodurch eine Absorption der gebeugten Röntgenstrahlung und eine daraus resultierende Verlängerung der Messzeit verhindert werden konnte.

Die erste Entwässerungsstufe mit Phasenübergang bei ca. 65°C wurde in den Voruntersuchungen als reversibel beobachtet und sollte in gekoppelten μ -XRD²&DTA-Experimenten umfassender untersucht werden.

In Abbildung 6.3 ist eine Übersicht zum Ablauf des Experiments gezeigt.

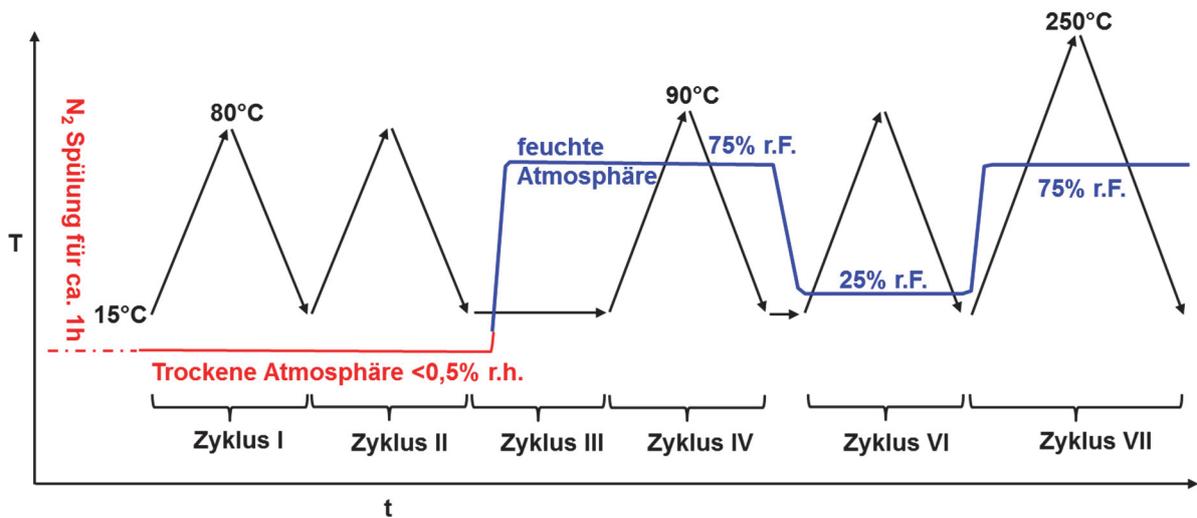


Abbildung 6.3: Ablauf des gekoppelten Experiments an fluoridarmem Wavellit aus Bonito, Brasilien. Vor Experimentbeginn wurde die DTA-Heizkammer für ca. eine Stunde mit Stickstoff gespült, bis die relative Feuchte auf $<0,5\%$ r.F. gesunken war. Zunächst unter trockener und dann unter feuchten Atmosphären wurden diverse Heiz-Kühl-Zyklen mit einer Rampe von 5 K/min durchgeführt.

Zu Beginn des Experiments wurde die DTA-Heizkammer für ca. eine Stunde mit Stickstoff gespült, bis die relative Feuchte in der Kammer auf unter 0,5 % r. F. gefallen war. Unter trockener Atmosphäre wurde nun in Zyklus I die Probe auf 80°C erhitzt und wieder abgekühlt, um das Entwässerungsverhalten bei niedrigen Temperaturen beobachten zu können. In Abbildung 6.4 links sind die gekoppelten Ergebnisse von Zyklus I gezeigt: Beim Erhitzen ist in den Diffraktogrammen bei ca. 45-50°C ein Phasenübergang erkennbar, der jedoch keinem DTA-Signal zugeordnet werden kann. Aufgrund der Voruntersuchungen war hier ein endothermes Entwässerungssignal erwartet worden. Vermutlich wurde der Probe bereits vor Experimentbeginn beim Spülen der Heizkammer mit Stickstoff das gebundene Kristallwasser entzogen. Beim anschließenden Abkühlvorgang unter trockener Atmosphäre findet keine Rückumwandlung der Struktur statt.

Die in Zyklus I unter trockenen Bedingungen abgekühlte Probe sollte in Zyklus II zur Sicherheit erneut unter trockenen Bedingungen erhitzt und abgekühlt werden. Hier findet weder beim Erhitzen, noch beim Abkühlen eine Phasentransformation statt. Auch die DTA-Kurven zeigen keine exothermen oder endothermen Signale (vgl. Abbildung 6.4 rechts).

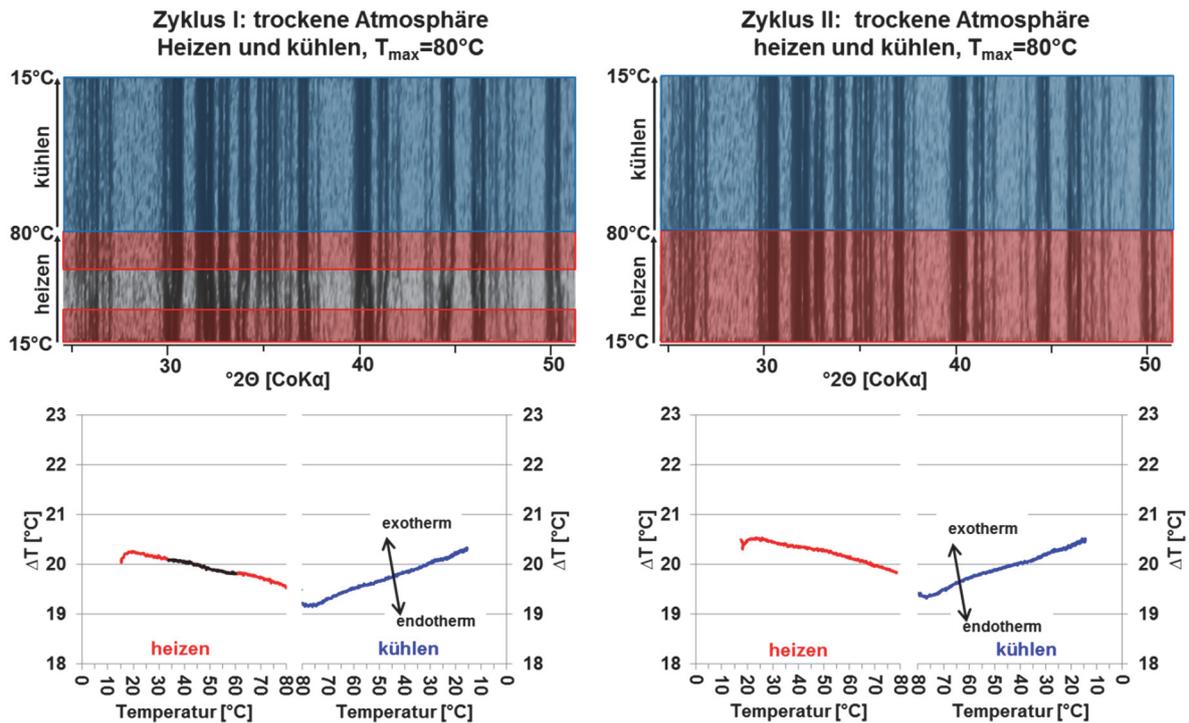


Abbildung 6.4: Zyklus I (links) und Zyklus II (rechts). Die Wavellitprobe wurde unter trockenen Bedingungen bis 80°C (Aufheizprozess rot eingefärbt) und wieder abgekühlt (Abkühlvorgang blau eingefärbt). In Zyklus I ist bei ca. 45°C ein Phasenübergang (schwarzer Bereich) zu sehen, parallel ist jedoch kein DTA-Signal zu erkennen. In Zyklus II sind keine Phasenübergänge und keine DTA-Signale erkennbar.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 5 K/min , keine Messkopf-abdeckung (wg. Absorption), 300 sccm Stickstoffgasspülung. XRD: Monokapillaroptik mit $500\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser und $500\text{ }\mu\text{m}$ Lochblende, $\theta_1=13^{\circ}$, $\theta_2=23,5^{\circ}$, $t=20\text{ sec}$ pro Detektorbild, CoK α ($40\text{ kV}/40\text{ mA}$).

Im anschließenden Zyklus III wurde die trockene Probe isotherm bei 15°C gehalten und spontan unter Zugabe feuchter Atmosphäre rehydriert (vgl. Abbildung 6.5). Nur ca. 30 Sekunden nachdem die feuchte Atmosphäre in die DTA-Heizkammer gegeben wurde, wurde ein exothermes DTA-Signal registriert. Simultan war eine Phasentransformation in den Diffraktogrammen zu beobachten.

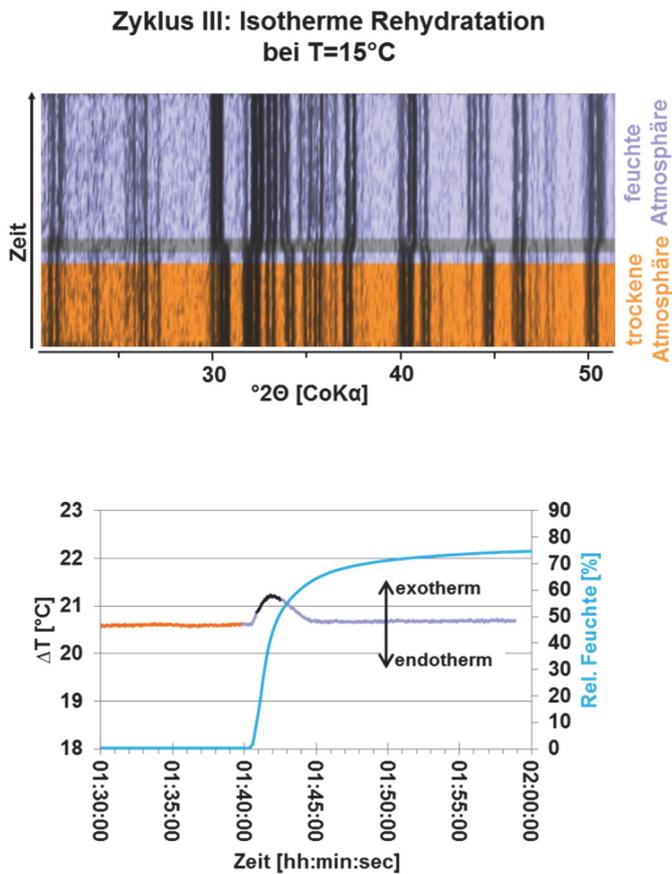


Abbildung 6.5: Isotherme Rehydratation der wasserfreien Wavellitprobe. Die in Zyklus II erhitzte und entwässerte Wavellitprobe wurde zunächst isotherm bei 15°C unter trockener Atmosphäre (orange) gehalten, dann wurde die Probenkammer mit feuchter Atmosphäre (violett) geflutet. Zwischen Zugabe der feuchten Atmosphäre (75 % r. F.) und Onset des exothermen Rehydratationssignals vergehen nur ca. 30 Sekunden. Die Rehydratation wird begleitet von einer Phasenumwandlung (schwarz).

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 5 K/min, keine Messkopf-abdeckung (wg. Absorption), 300 sccm Gasspülung. XRD: Monokapillaroptik mit 500 µm Durchmesser und 500 µm Lochblende, $\theta_1=13^\circ$, $\theta_2=23,5^\circ$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA).

In den darauffolgenden Heiz-Kühl-Zyklen IV und VI wurde die Wavellitprobe bei unterschiedlichen Feuchten (in Zyklus IV bei 75 % relativer Feuchte und in Zyklus VI bei 25 % relativer Feuchte) auf 90°C erhitzt und abgekühlt (vgl. Abbildung 6.6). In Zyklus V wurde bei isothermen 15°C die Feuchte in der Kammer von 75 % r. F. auf 25 % r. F. reduziert und ist daher nicht dargestellt.

In den beiden Heiz-Kühl-Experimenten IV und VI unter feuchter Atmosphäre ist beim Erhitzen ein endothermes Entwässerungssignal gepaart mit einer Phasenumwandlung zu beobachten. Beim Abkühlen taucht in beiden Fällen ein exothermes Rehydratationssignal auf, welches von einer Phasen-Rückumwandlung begleitet wird. Im direkten Vergleich zeigt sich, dass bei 25 % relativer Feuchte die Onsettemperatur der Entwässerung bei ca. 64°C liegt und bei 75 % relativer Feuchte bei ca. 78°C. Auch das exotherme Rehydratationssignal verschiebt sich mit der Auslagerungsfeuchte: Bei 25 % r. F. liegt die Onsettemperatur der Rehydratation bei ca. 61°C, bei 75 % r. F. ca. bei 81°C. Dieses Verhalten folgt dem Prinzip des kleinsten Zwangs, wodurch bei hohen Umgebungsfeuchten Entwässerungsreaktionen zu höheren Temperaturen verschoben werden, verglichen mit niedrigen Umgebungsfeuchten.

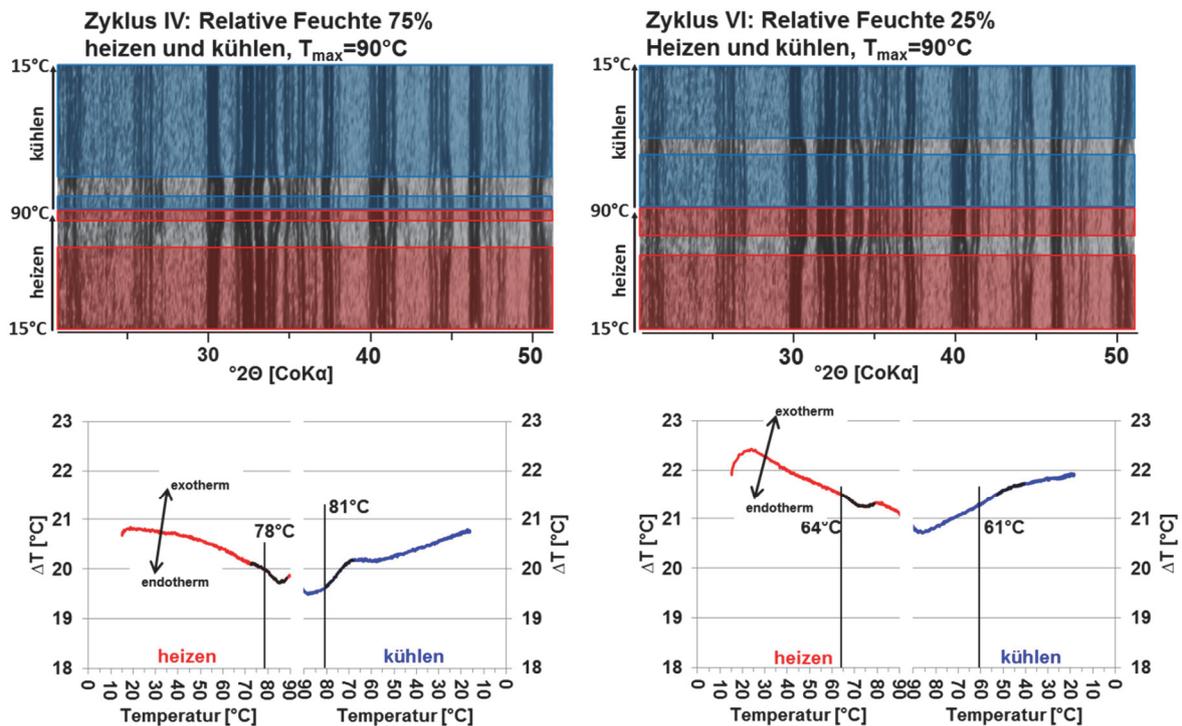


Abbildung 6.6: Zyklus IV bei 75 % r. F. und Zyklus VI bei 25 % r. F. (Im nicht dargestellten Zyklus V wurde nur die Feuchte reduziert.) Die Aufheizprozesse sind rot markiert, die Abkühlprozesse sind blau markiert. In beiden Zyklen ist beim Erhitzen eine Phasenumwandlung (schwarz markiert), begleitet von einem endothermen DTA-Entwässerungssignal zu sehen. Beim Abkühlen ist röntgenographisch die Rückumwandlung zu sehen (schwarz markiert), begleitet von einem exothermen DTA-Signal. Die höhere Auslagerungsfeuchte verschiebt die Onsettemperaturen der Entwässerung und Rehydratation zu höheren Werten.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 5 K/min, keine Messkopf-abdeckung (wg. Absorption), 300 sccm Gasspülung. XRD: Monokapillaroptyk mit 500 μm Durchmesser und 500 μm Lochblende, $\theta_1=13^\circ$, $\theta_2=23,5^\circ$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA).

Beim anschließenden Zyklus VII wurde die Probe bei 75 % relativer Feuchte auf 250°C erhitzt und wieder abgekühlt (vgl. Abbildung 6.7). Beim Erhitzen sind mehrere Phasenumwandlungen zu erkennen. Bei ca. 80°C Onsettemperatur findet erneut die reversible und endotherme Entwässerungsreaktion mit Phasenumwandlung statt. Ab ca. 154°C setzt ein weiteres und intensives endothermes DTA-Signal ein, welches von weiteren Veränderungen in der Röntgenbeugung begleitet wird. Hier findet die Hauptentwässerung und die Zersetzung des Wavellits statt. Beim Abkühlen findet keine weitere Veränderung des Phasenbestands statt.

Bei diesem Heiz-Kühl-Zyklus VII fällt der Abfall der DTA-Basislinie stark auf. Das liegt daran, dass die Messungen ohne Probenabdeckung durchgeführt wurden, um eine Abschwächung des Beugungssignals zu vermeiden. Da überwiegend nur bis 80-90°C Maximaltemperatur gemessen wurde, konnte auch ohne Messkopfabdeckung gearbeitet werden. Bei der letzten Messung bis zu einer Maximaltemperatur von 250°C, wie in Zyklus VII, macht sich die fehlende Probenisolation jedoch bemerkbar.

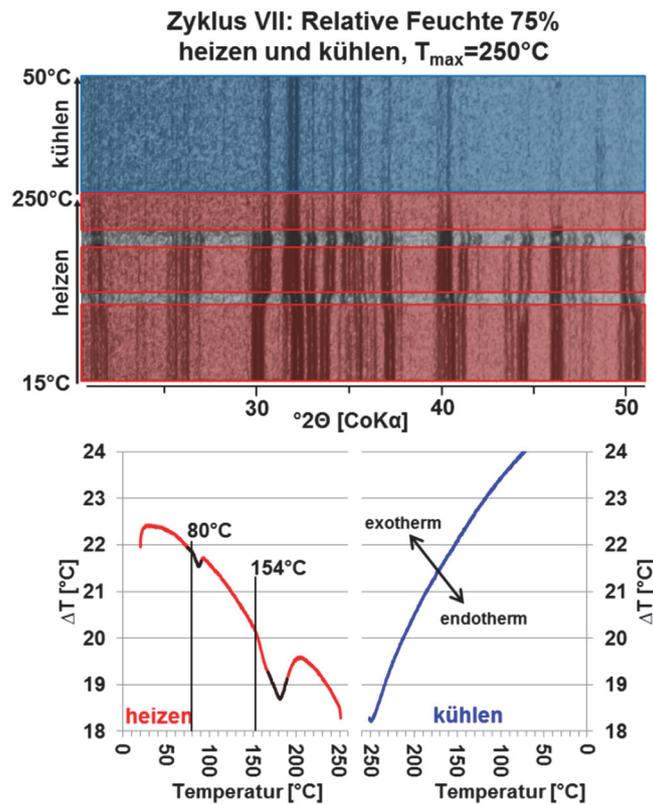


Abbildung 6.7: Zyklus VII bei 75 % r. F und 250°C Maximaltemperatur. Beim Erhitzen ist erneut die endotherme Entwässerung mit Phasenumwandlung bei ca. 80°C zu sehen. Die endotherme Zersetzung beginnt bei ca. 154°C und wird von einer Phasenumwandlung begleitet. Beim Abkühlen ist keine weitere Veränderung der Probe zu erkennen. Rot: Aufheizen, Blau: Abkühlen; Schwarz: Phasenumwandlungen.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 5 K/min, keine Messkopf-abdeckung (wg. Absorption), 300 sccm Gasspülung. XRD: Monokapillaroptik mit 500 μm Durchmesser und 500 μm Lochblende, $\theta_1=13^{\circ}$, $\theta_2=23,5^{\circ}$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA).

Die verwendete fluoridarme Wavellitprobe zeigte mehrere Effekte im gekoppelten μ -XRD²&DTA-Experiment. Der Wavellit entwässerte teilweise in Abhängigkeit der Umgebungsfeuchte bei Temperaturen zwischen 60°C (bei 25 % r. F.) und 80°C (bei 75 % r. F.), begleitet von einer Phasenumwandlung. Dieses Kristallwasser scheint leicht entfernbar zu sein, denn nach längerer Auslagerung des Wavellits unter trockener Atmosphäre ließ sich anschließend kein Entwässerungssignal in der DTA-Kurve mehr nachweisen. Die Phasentransformation konnte durch reine Trocknung jedoch nicht angeregt werden. Die getrocknete Wavellitprobe zeigte beim Erhitzen bei bereits sehr niedrigen Temperaturen von 40 - 45°C die Phasenumwandlung. Diese Entwässerungsreaktion bei niedrigen Temperaturen (zwischen 40 - 80°C) ist reversibel. Beim isothermen Befeuchten der wasserfreien Probe findet eine spontane Rehydratation statt. Aber auch beim kontinuierlichen Abkühlen ist eine Rehydratation des Wavellits per DTA erkennbar. Bei Temperaturen über 150°C beginnt die Hauptentwässerung und Zersetzung des Wavellits. Diese Reaktion ist irreversibel und führt zu einem kristallinen Zersetzungsprodukt des Wavellits.

6.2.2 Fluoridreicher Wavellit aus Freihung, Deutschland

Dieses gekoppelte μ -XRD²&DTA-Experiment wurde an einer Wavellitprobe durchgeführt, die aus Freihung, Deutschland stammt und fluoridreich ist. Der per Elektronenstrahlmikrosonde bestimmte Fluoridgehalt liegt bei 0,71 apfu (atoms per formula unit).

Die erste Entwässerungsstufe mit einem Masseverlust von ca. 1 Gew.-% und einem endothermen DTA-Signal bei 40-45°C wurde als reversibel beobachtet und sollte in gekoppelten μ -XRD²&DTA-Experimenten umfassender untersucht werden. Ab ca. 110°C ist mit der irreversiblen Hauptentwässerung des Wavellits zu rechnen.

In Abbildung 6.8 ist eine Übersicht zum experimentellen Ablauf gezeigt. Die Heizkammer wurde zunächst wieder mit Stickstoff ca. 1 Stunde lang gespült, bis die relative Feuchte in der Kammer unter 0,5 % r. F. gefallen war. Daraufhin wurde das zyklische Heiz-Kühl-Experiment in Methodenkopplung gestartet. Die Wavellitprobe wurde in Zyklus I unter trockener Atmosphäre auf 70°C erhitzt und abgekühlt und in Zyklus II noch einmal zur Wiederholung. In Zyklus III wurde die Probe isotherm bei 15°C gehalten und unter Zugabe feuchter Atmosphäre spontan rehydriert. In Zyklus IV wurde anschließend das Entwässerungsverhalten des Wavellits unter feuchten Bedingungen (75 % r. F.) untersucht. Im finalen Zyklus V wurde der Wavellit unter feuchten Bedingungen auf 250°C erhitzt.

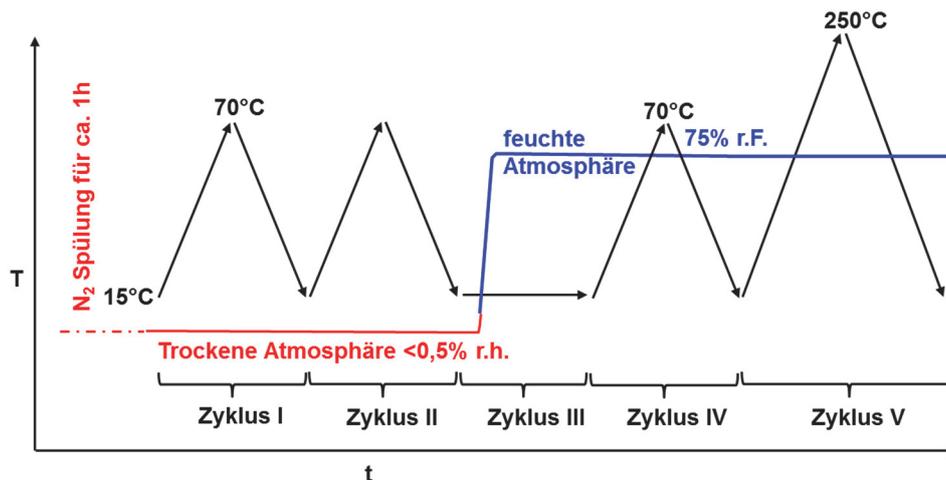


Abbildung 6.8: Ablauf des gekoppelten Experiments an fluoridreichem Wavellit aus Freihung, Deutschland. Vor Experimentbeginn wurde die DTA-Heizkammer für ca. eine Stunde mit Stickstoff gespült, bis die relative Feuchte auf <0,5 % r.F. gesunken war. Zunächst unter trockener und dann unter feuchter Atmosphäre wurden diverse Heiz-Kühl-Zyklen mit einer Rampe von 5 K/min durchgeführt.

In Abbildung 6.9 sind über alle Zyklen die Ergebnisse aus der Mikrodiffraction zusammengefasst. Es lassen sich keine deutlichen Phasenumwandlungen/ Reflexshifts erkennen, abgesehen von der Zersetzung des Wavellits, die in Zyklus V beim Erhitzen stattfindet (Z V heizen). Die Reflexpositionen scheinen über Zyklus I und Zyklus II hinweg minimal zu variieren und um einen Mittelwert zu schwanken. In Abbildung 6.10 ist ein Detektorbild der Wavellitprobe dargestellt. Aufgrund der geringen Probenmenge war es sehr schwierig die Probe in ausreichender Güte aufzunehmen. Im zweidimensionalen Detektorbild erkennt man, dass grobe Einkristallreflexe die Positionen der Beugungsringe beeinflussen und auslenken. Daher sind geringe Schwankungen der d-Werte in diesem Experiment nicht bewertbar. Möglicherweise ist ein minimaler Reflexshift beim Rehydrieren der Wavellitprobe in Zyklus III (Z

III) zu erkennen (markiert mit blauen Pfeilen), aufgrund der generellen Schwankungen aber nicht sicher zu belegen.

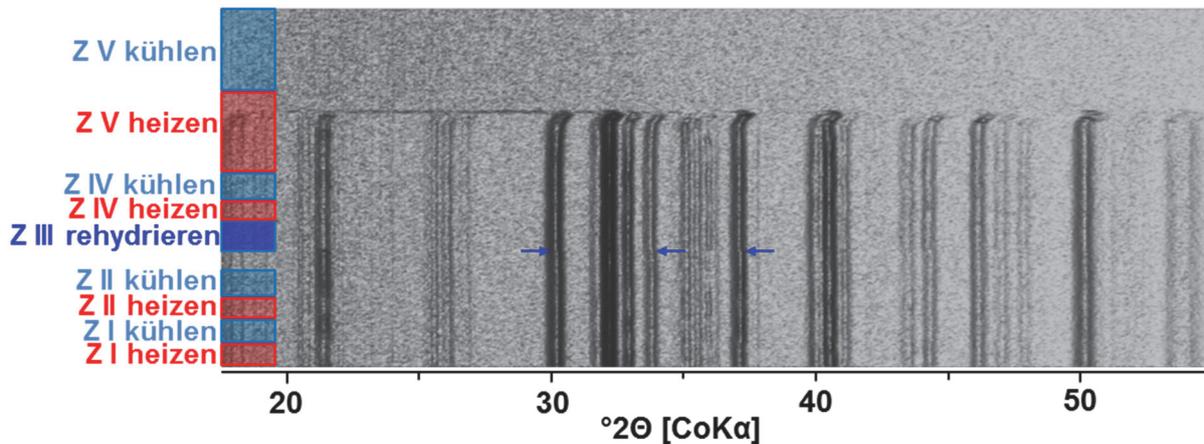


Abbildung 6.9: Gesamtansicht des zyklischen Heiz-Kühl-Experiments an fluoridreichem Wavellit aus Freihung, Deutschland. Die Lage der einzelnen Zyklen ist am linken Bildrand markiert. Eine röntgenographische Veränderung der Probe ist über die gesamten Heiz-Kühl-Zyklen Z I bis Z IV, die die Entwässerung und Rehydratation bei Temperaturen bis 80°C untersuchen, nicht zu erkennen. Erst in Zyklus V beim Erhitzen auf 250°C ist die Zersetzung der Probe zu sehen. Die Rehydratation in Z III geht möglicherweise mit geringen Reflexshifts einher (markiert mit blauen Pfeilen), dieser Shift bewegt sich jedoch im Rahmen des Messfehlers und ist damit nicht sicher zu belegen.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 5 K/min, keine Messkopf-abdeckung (wg. Abschattung und Absorption), 300 sccm Gasspülung. XRD: Monokapillaroptik mit 500 µm Durchmesser und 500 µm Lochblende, $\theta_1=13^\circ$, $\theta_2=23,5^\circ$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA).

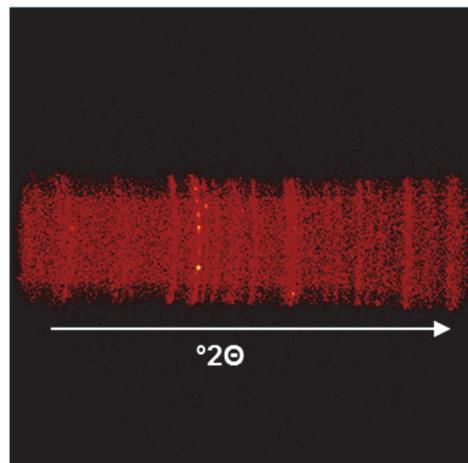


Abbildung 6.10: Detektorbild der fluoridreichen Wavellitprobe aus Freihung, Deutschland. Die Probe ist nicht einheitlich aufgemahlen, erkennbar an den groben Einkristallreflexen auf den Beugungsringen. Damit sind Schwankungen in den Reflexintensitäten und minimale d -Wert Veränderungen der Reflexe schlecht zu bewerten.

Die simultan erfassten DTA-Kurven der einzelnen Heiz-Kühl-Zyklen sind in Abbildung 6.11 dargestellt. In Zyklus I und Zyklus II ist kein DTA-Signal auszumachen. In Zyklus I wäre aufgrund der Voruntersuchungen ein Entwässerungssignal bei 40-45°C zu erwarten gewesen. Vermutlich wurde auch in diesem Fall dem Wavellit dieser Anteil Kristallwasser bereits bei der Stickstoffspülung der Heizkammer entzogen. Denn in Zyklus III ist bei der Zugabe

von feuchter Atmosphäre eine spontane Rehydratation anhand eines exothermen DTA-Signals zu erkennen. Bei den anschließenden Heiz-Kühl-Experimenten unter feuchten Bedingungen ist in Zyklus IV ein schwaches endothermes DTA-Signal ab ca. 33°C zu sehen. Eine exotherme Rehydratation ist beim Abkühlen nicht auszumachen, das Signal ist aber vermutlich zu geringintensiv. In Zyklus V ist erneut die geringintensive endotherme Entwässerung bei 33°C zu sehen. Des Weiteren findet ab ca. 155°C die Hauptentwässerung mit einhergehender Zersetzung des Wavellits in einem zweistufigen Prozess statt. Diese Reaktion ist irreversibel und die Probe anschließend amorph.

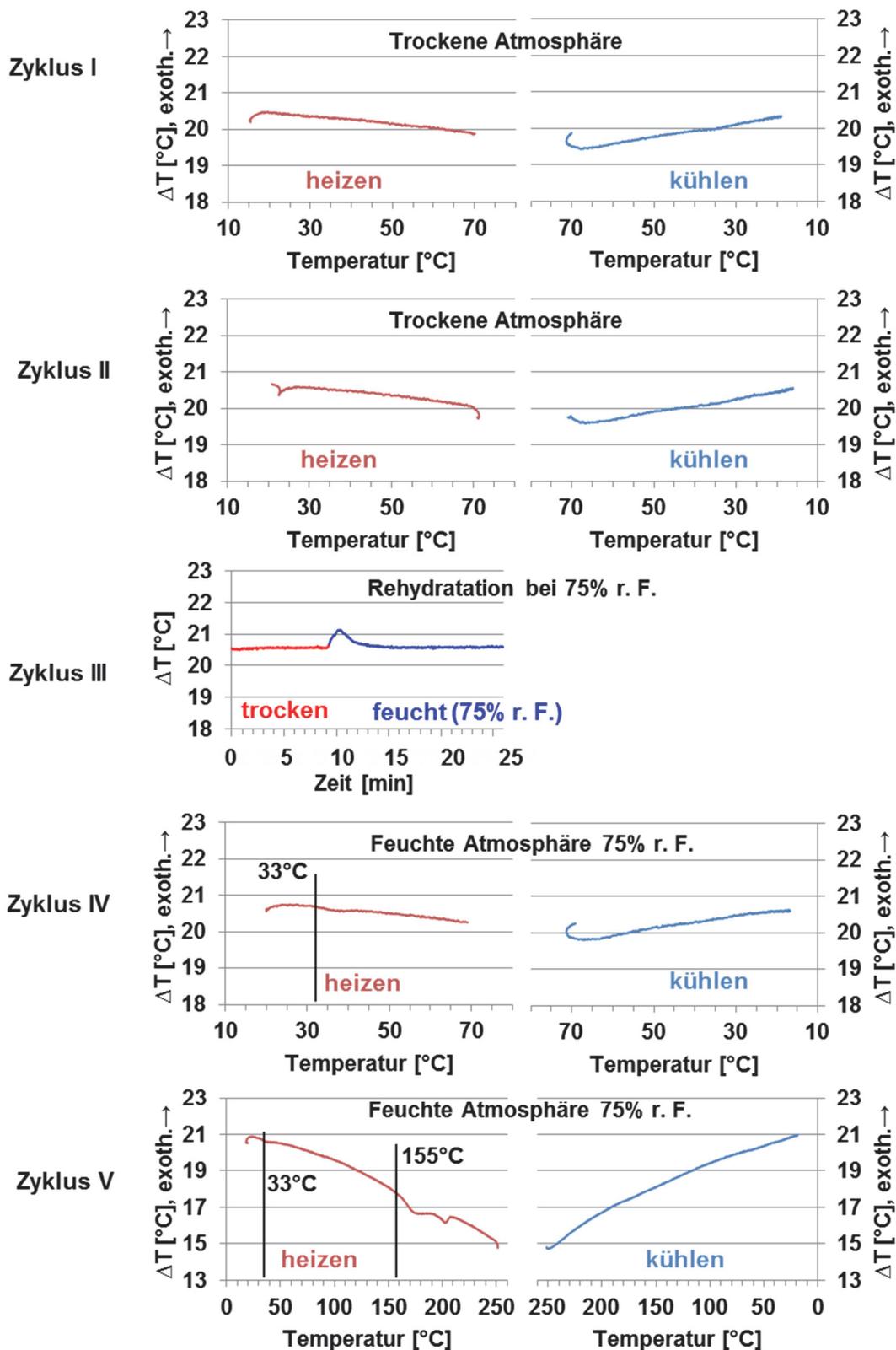


Abbildung 6.11: DTA-Kurven der einzelnen Heiz-Kühl-Zyklen. In Zyklus I und II sind keine DTA-Signale zu erkennen. Die Rehydratation in Zyklus III geht einher mit einem exothermen DTA-Signal. In Zyklus IV ist die Entwässerung bei ca. 33 $^{\circ}\text{C}$ als schwaches endothermes DTA-Signal zu erkennen. In Zyklus V ist ebenfalls bei ca. 33 $^{\circ}\text{C}$ ein schwaches endothermes Entwässerungssignal zu erkennen. Ab ca. 155 $^{\circ}\text{C}$ setzt die zweistufige endotherme Zersetzung der Probe ein. In allen zugehörigen Abkühlkurven sind keine DTA-Signale zu sehen. Zu Beginn und am Ende der DTA-Kurven kommt es aufgrund des Übergangs von der Heizrampe in die Haltezeit zu

Schwankungen des DTA-Signals (v.a. bei den Aufheizkurven zu erkennen). Diese Randbereiche der DTA-Kurven sind verfälscht und dürfen nicht interpretiert werden.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 5 K/min, keine Messkopf-abdeckung (wg. Abschattung und Absorption), 300 sccm Gasspülung.

6.2.3 Zusammenfassung Wavellit

Die fluoridreiche Wavellitprobe zeigt im Vergleich zur fluoridarmen Wavellitprobe deutliche Unterschiede im thermischen Verhalten. Die fluoridreiche Wavellitprobe scheint keinen Phasenübergang bei der ersten Entwässerungsstufe aufzuweisen, zudem liegt diese Entwässerung bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei der fluoridarmen Probe. Bei beiden Proben konnte beobachtet werden, dass sich das an dieser Stelle freigesetzte Kristallwasser auch durch Trocknung der Probe bei Raumtemperatur entfernen lässt. Zudem ist dieser Entwässerungsschritt reversibel.

Bei Temperaturen über 155°C beginnen beide Wavellitproben weiter zu entwässern und sich zu zersetzen. Anschließend ist bei der fluoridreichen Wavellitprobe kein Beugungssignal mehr vorhanden und die Probe amorph. Die fluoridarme Wavellitprobe entwässerte ebenfalls im gleichen Temperaturbereich ab 154°C, amorphisierte jedoch nicht wie die fluoridreiche Probe, sondern bildete ein kristallines Zersetzungsprodukt.

Durch die Methodenkopplung von μ -XRD²&DTA in Kombination mit feuchter Atmosphäre ist eine detaillierte in-situ Untersuchung des Entwässerungs- und Rehydratationsverhaltens von Wavellit ermöglicht. Der Einfluss feuchter Atmosphäre auf die Kristallstruktur kann somit live im Experiment mittels Röntgenbeugung und thermischer Analyse mitverfolgt werden, wodurch eine klare Zuordnung der Messsignale zu ablaufenden Prozessen in der Probe gegeben ist. Die beiden untersuchten Wavellitprobe unterscheiden sich deutlich im thermischen Verhalten, damit ist die Vermutung bestätigt, dass unterschiedliche Fluoridgehalte einen Einfluss auf das Verhalten der Wavellitstruktur haben.

6.3 Strontiumcyanurat

In einer Kooperation mit Dr. Markus Kalmutzki und Dr. Konstantin Dolabdjian aus der Arbeitsgruppe von Prof. Hans-Jürgen Meyer (Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen) wurde das thermische Verhalten von Strontiumcyanurat (=SCY) in μ -XRD²&DTA-Methodenkopplung untersucht. Die Ergebnisse dieser Kooperation wurden bereits veröffentlicht [99, 100].

Die Metallcyanurate $\text{Ca}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$ und $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$ gehören aufgrund ihres Frequenzverdopplungsverhaltens (SHG: second harmonic generation) zu der Gruppe der nichtlinear optischen Materialien, die beispielsweise in der Lasertechnik Einsatz finden.

Strontiumcyanurat $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$ kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe R3c und ist damit isotyp zu β -BBO (Bariumborat), welches kommerziell verwendet wird. In Vergleichsmessungen zeigte sich, dass β -SCY sowohl eine höhere SHG-Intensität [101] als auch eine höhere Beständigkeit gegenüber Hydrolyse als β -BBO aufweist. Anfängliche Versuche der Kristallzucht von β -SCY aus der Schmelze nach dem Czochralski-Verfahren scheiterten allerdings. Des Weiteren war bei der Synthese von β -SCY gelegentlich eine unbekannt Phase, später als α -SCY identifiziert, im Pulverdiffraktogramm zu erkennen. Ziel dieser Arbeiten war es also, den Zusammenhang der Modifikationen von SCY zu untersuchen, sowie weitere, für die Kristallzucht relevante Erkenntnisse zu erlangen.

Das Strontiumcyanurat wurde durch eine Reaktion stöchiometrischer Mengen von SrCl_2 mit $\text{K}(\text{OCN})$ bei 525°C erhalten [101]. Das Koprodukt KCl wurde mit Wasser ausgewaschen, um die reine β -Strontiumcyanuratphase zu erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Phase liegt bei 628°C und wurde mittels DSC bestimmt. Die DSC-Kurve zeigte keine Signale zwischen Raumtemperatur und Schmelzpunkt. Erhitzt man die synthetisierte β -Phase in einem evakuierten Quarzrohr auf Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt (628°C), kann anschließend bei Raumtemperatur die Bildung eines Polymorphs, der α -Phase mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Des Weiteren wurden β - $\text{Sr}(\text{CN}_2)$ und SrCO_3 als Nebenphasen (<10 Gew.%) identifiziert [99].

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur von β -SCY zu α -SCY wurden in-situ μ -XRD²&DTA-Untersuchungen durchgeführt.

Vor Messbeginn wurde das synthetisierte Strontiumcyanurat unter Isopropanol in einer Kugelmühle aufgemahlen (Mahlkugeln aus ZrO_2) und anschließend an Raumluft getrocknet. Danach wurde die Probe in mehreren aufeinander folgenden Heiz-Kühl-Zyklen mit einer Rate von 10 K/min von 50°C auf unterschiedliche Maximaltemperaturen T_{max} erhitzt und wieder auf 50°C abgekühlt. Von Zyklus zu Zyklus wurde T_{max} erhöht; Werte für T_{max} waren: 300°C , 400°C , 500°C , 550°C , 620°C . Das μ -XRD²&DTA-Experiment fand unter Stickstoffatmosphäre statt (300 sccm Spülgasfluß).

Über die ersten drei Heiz-Kühl-Zyklen ($T_{\text{max}}=300^\circ\text{C}$, 400°C , 500°C) hinweg konnten nur kontinuierliche Reflexverschiebungen aufgrund von thermischer Dehnung beobachtet werden. Strukturelle Veränderung der Probe oder Ausschläge in der DTA-Kurve konnten nicht erfasst werden. Bei dem Heiz-Kühl-Zyklus IV bis $T_{\text{max}}=550^\circ\text{C}$, der in Abbildung 6.12 zu sehen ist, erscheinen in der Haltezeit bei 550°C zusätzliche Reflexe, die auf die irreversible Bildung

von Strontiumcarbonat, $\text{Sr}(\text{CO}_3)$, zurückgeführt werden können und auch beim anschließenden Abkühlvorgang bestehen bleiben.

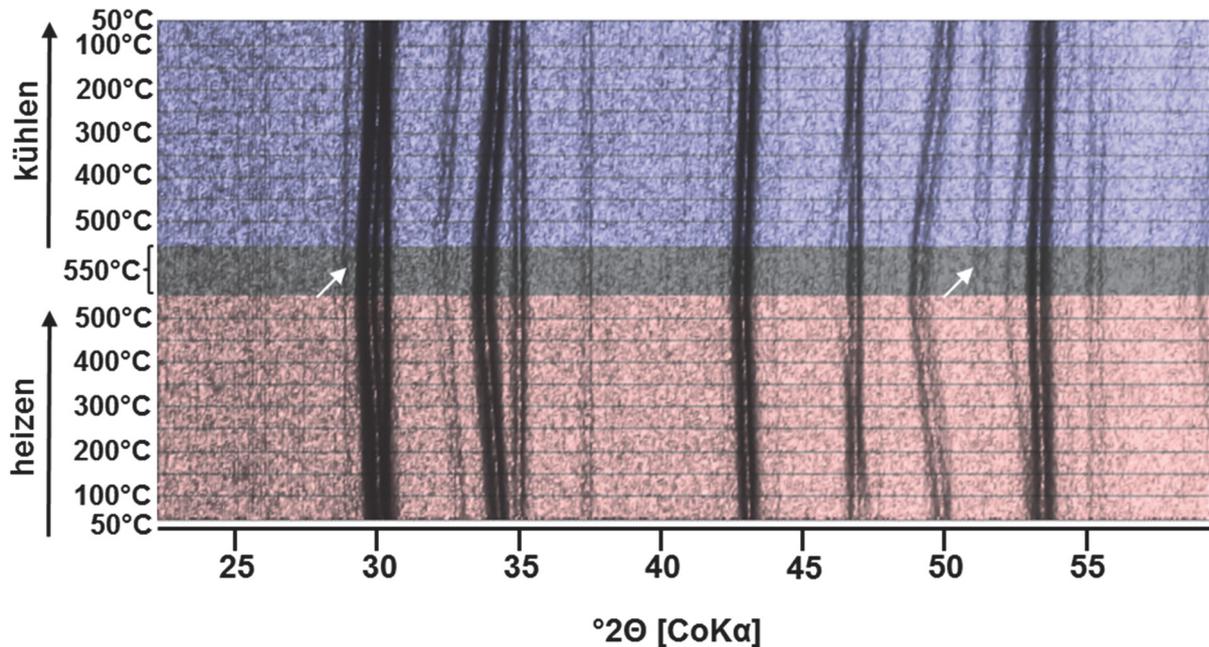


Abbildung 6.12: Heiz-Kühl-Zyklus IV bis $T_{max}=550^\circ\text{C}$. Ab der Haltezeit bei 550°C erscheinen Reflexe von $\text{Sr}(\text{CO}_3)$ (111-Reflex bei $29,3^\circ 2\theta$ und 122-Reflex bei $51,6^\circ 2\theta$; markiert mit weißen Pfeilen), deren Intensität bei weiterer Temperaturzunahme ansteigt.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 10 K/min, 300 sccm Stickstoff-Gasspülung. XRD: Monokapillaroptik mit $500\ \mu\text{m}$ Durchmesser und $500\ \mu\text{m}$ Lochblende, $\theta_1=17^\circ$, $\theta_2=24^\circ$, $t=20\ \text{sec}$ pro Detektorbild, $\text{CoK}\alpha$ (40 kV/40 mA).

Im nächsten Heiz-Kühl-Zyklus V, in dem die Probe auf 620°C Maximaltemperatur erhitzt wurde (vgl. Abbildung 6.13), erscheint gegen Ende des Aufheizvorgangs bei ca. 600°C ein weiterer Reflex, der der Bildung von β -Strontiumcarbodiimid, $\beta\text{-Sr}(\text{CN}_2)$, zugeordnet werden kann. Beim darauffolgenden Abkühlprozess kann bei ca. 150°C eine Phasenumwandlung von dem bisher bekannten $\beta\text{-SCY}$ zu $\alpha\text{-SCY}$ beobachtet werden.

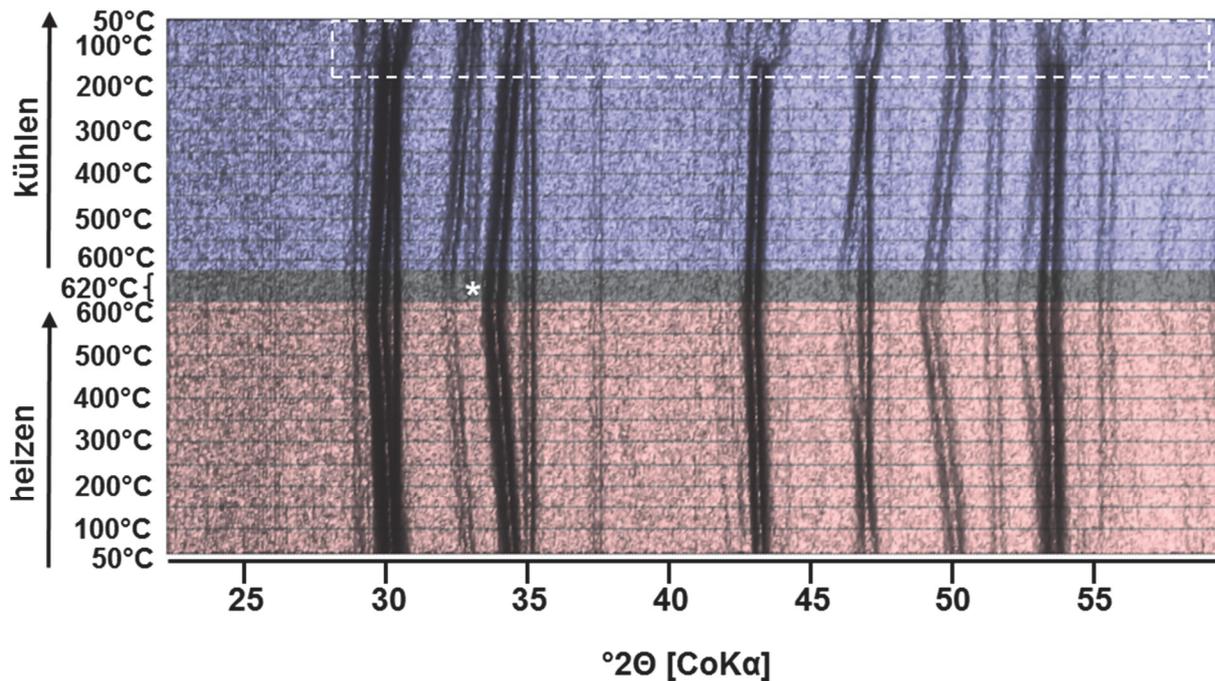


Abbildung 6.13: Heiz-Kühl-Zyklus V bis $T_{max}=620^{\circ}\text{C}$. Ab ca. 600°C taucht in diesem Experiment beim Aufheizen ein Reflex von $\beta\text{-Sr}(\text{CN}_2)$ auf (012-Reflex bei $33,0^{\circ}2\theta$, Markiert mit weißem *). Beim anschließenden Abkühlen kann bei ca. 150°C die Phasenumwandlung von $\beta\text{-SCY}$ zu $\alpha\text{-SCY}$ beobachtet werden (markiert mit weißer Box).

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 10 K/min, 300 sccm Stickstoff-Gasspülung. XRD: Monokapillaroptik mit 500 μm Durchmesser und 500 μm Lochblende, $\theta_1=17^{\circ}$, $\theta_2=24^{\circ}$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA).

In einem weiteren Experiment wurde untersucht, ob diese bei 150°C beobachtete polymorphe Phasenumwandlung des Strontiumcyanurats reversibel ist. Hierfür wurde die erhaltene $\alpha\text{-SCY}$ Probe in einem weiteren Heiz-Kühl-Zyklus Nr. VI unter unveränderten Messbedingungen von 50°C auf 200°C erhitzt und wieder auf 50°C abgekühlt. Abbildung 6.14 zeigt dieses Experiment. Bei ca. 150°C ist die reversible Phasenumwandlung sowohl beim Erhitzen als auch Abkühlen zu beobachten. $\alpha\text{-SCY}$ ist die Niedertemperaturphase, $\beta\text{-SCY}$ die Hochtemperaturphase.

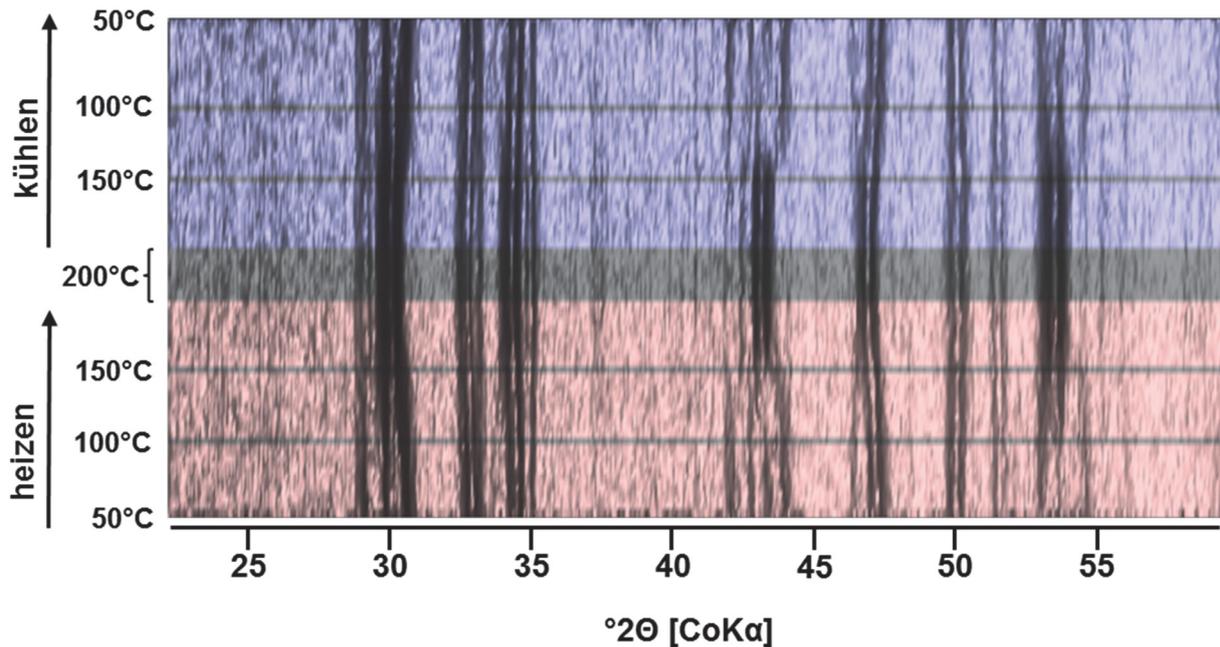


Abbildung 6.14: Anschließender Heiz-Kühl-Zyklus VI bis $T_{max}=200^{\circ}\text{C}$. Der reversible Phasenübergang von α -SCY zu β -SCY ist sowohl beim Aufheizen als auch Abkühlen bei ca. 150°C zu sehen.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 10 K/min, 300 sccm Stickstoff-Gasspülung. XRD: Monokapillaroptik mit 500 μm Durchmesser und 500 μm Lochblende, $\theta_1=17^{\circ}$, $\theta_2=24^{\circ}$, $t=20$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/40 mA).

Die simultan gemessenen DTA-Kurven der Heiz-Kühl-Zyklen IV, V und VI, sowie eine Vergleichsmessung an inertem Korund sind in Abbildung 6.15 zu sehen. Die DTA-Kurven der Zyklen IV, V und VI zeigen jedoch keine auswertbaren DTA-Signale. Im Vergleich zur Korundmessung ist nur ein leicht verschobener Basislinienverlauf zu erkennen, woraus sich jedoch keine Probeninformation ableiten lässt. Die in der Röntgendiffraktion beobachtete Bildung der Nebenphasen $\text{Sr}(\text{CO}_3)$ und $\text{Sr}(\text{CN}_2)$ verläuft kontinuierlich und kann mit dem vorliegenden DTA-Aufbau nicht aufgelöst werden. Auch die Phasenumwandlung von α -SCY zu β -SCY ist in der DTA-Kurve nicht nachweisbar. Bei Vergleichsuntersuchungen, die an einem kommerziellen DSC-System durchgeführt wurden, konnten ebenfalls keine thermischen Signale beim Erhitzen einer vergleichbaren Probe festgestellt werden [99]. Vermutlich ist der Energieinhalt der polymorphen Phasenumwandlung gering und liegt selbst bei einem empfindlichen DSC-System unterhalb der Nachweisgrenze.

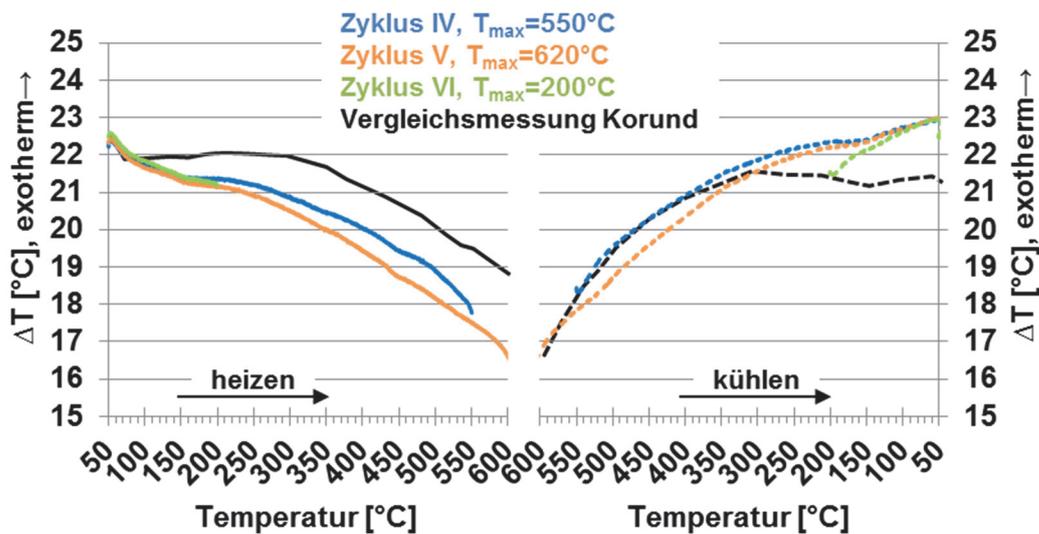


Abbildung 6.15: DTA Kurven der Heiz-Kühl-Zyklen IV ($T_{max}=550^{\circ}\text{C}$), V ($T_{max}=620^{\circ}\text{C}$) und VI ($T_{max}=200^{\circ}\text{C}$). Die DTA-Kurven des SCY verlaufen leicht verschoben zur Vergleichsmessung an Korund und zeigen keine auswertbaren DTA-Signale.

Messbedingungen: Finaler DTA-Messkopf mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 10 K/min, 300 sccm Stickstoff-Gasspülung.

In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass β -SCY nur unter Anwesenheit von Verunreinigungen, den in-situ gebildeten Nebenphasen $\text{Sr}(\text{CO}_3)$ und $\text{Sr}(\text{CN}_2)$, zu α -SCY umwandelt. Anhand anderer Systeme konnte in der Literatur gezeigt werden, dass die Kinetik von Phasenumwandlungen von unterschiedlichen Variablen, wie beispielsweise von Verunreinigungen, der Kristallmorphologie, der Probenpräparation oder den Wärmestrombedingungen abhängen können [102]. Aufgrund der spontanen und diskontinuierlichen Umwandlung von α -SCY zu β -SCY in Abbildung 6.14 wird eine Phasenumwandlung erster Ordnung vermutet. Der genaue Umwandlungsmechanismus der SCY-Phasen bleibt unklar, da innerhalb dieser Studie die benötigten Veränderungen der Strukturparameter nahe des Phasenübergangs nicht bestimmt werden konnten.

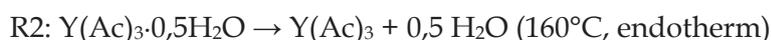
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass β -SCY als reine Phase zwischen Raumtemperatur und dem Schmelzpunkt bei ca. 628°C stabil ist. Eine Niedertemperaturmodifikation, α -SCY, lässt sich erhalten, wenn β -SCY nahe dem Schmelzpunkt getempert wird und sich infolgedessen Verunreinigungen durch Zersetzung des β -SCY bilden. Die polymorphe Phasenumwandlung α -SCY \rightarrow β -SCY ist reversibel und findet bei ca. 150°C statt.

Durch die Methodenkopplung von μ -XRD & DTA konnte dieser Zusammenhang in-situ beobachtet und die Phasenbeziehungen zwischen α -SCY und β -SCY aufgelöst werden.

6.4 Yttriumacetat Tetrahydrat

In einer Kooperation mit Frau Neus Roca Castells aus der Arbeitsgruppe von Prof. H.-J. Meyer (Institut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen) sollte das thermische Verhalten von Yttriumacetat Tetrahydrat $Y(\text{Ac})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Methodenkopplung untersucht werden. Voruntersuchungen mittels gekoppelter Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie unter Schutzgasatmosphäre lagen vor und zeigten bei $95,4^\circ\text{C}$, 125°C und $332,7^\circ\text{C}$ endotherme DTA-Signale begleitet von $-17,8\%$, $-2,57\%$ und $-40,2\%$ Masseverlust.

In einer Studie zum thermischen Verhalten von Yttriumacetat Tetrahydrat beobachteten RIBOT [103] et al. folgende Zusammenhänge (gemessen bei stehender Raumatmosphäre mittels DSC&TGA):



In Abbildung 6.16 ist das Ergebnis der gekoppelten μ -XRD²&DTA Messung gezeigt. Die zur Verfügung gestellte Pulverprobe wurde vor Versuchsbeginn einige Minuten lang manuell in einem Achatmörser aufgemahlen.

Die bei Raumtemperatur stabile blaue Hydratphase wandelt sich zwischen ca. 90 - 110°C in eine Zwischenphase (orange) um, begleitet von einem breiten und intensiven endothermen DTA-Signal (Onset ca. 70°C). Die orangene Zwischenphase wandelt sich zwischen 125 - 145°C in die grüne Phase um, begleitet von einem schwachen endothermen DTA-Signal (Onset ca. 115°C). Zwischen 375°C und 400°C beginnt die Probe amorph zu werden (schwarzer Bereich), was von einem schwach exothermen DTA-Signal begleitet wird (Onset 391°C). Die Probe bleibt bis ca. 550°C amorph, dann beginnt langsam eine neue Phase zu rekristallisieren (roter Bereich). Die idealen Reflexlagen der roten Phase stimmen mit denen für Yttriumoxid überein (PDF No. 41-1105). Dieser Rekristallisationsvorgang ist in der DTA-Kurve nicht sichtbar. Für die anderen beobachteten kristallinen Phasen (blau, orange und grün) konnten leider keine passenden PDF-Karten zum Abgleich gefunden werden.

Vergleicht man die gemessenen Onsettemperaturen im Experiment mit den beobachteten Umwandlungstemperaturen per XRD, ist die Diskrepanz zwischen den Werten relativ groß. Das liegt daran, dass diese gekoppelte Messung zu Beginn der Methodenentwicklung durchgeführt wurde und der DTA-Messkopf sich noch im Anfangsstadium befand. Der Temperaturgradient innerhalb der Probe war noch sehr ausgeprägt.

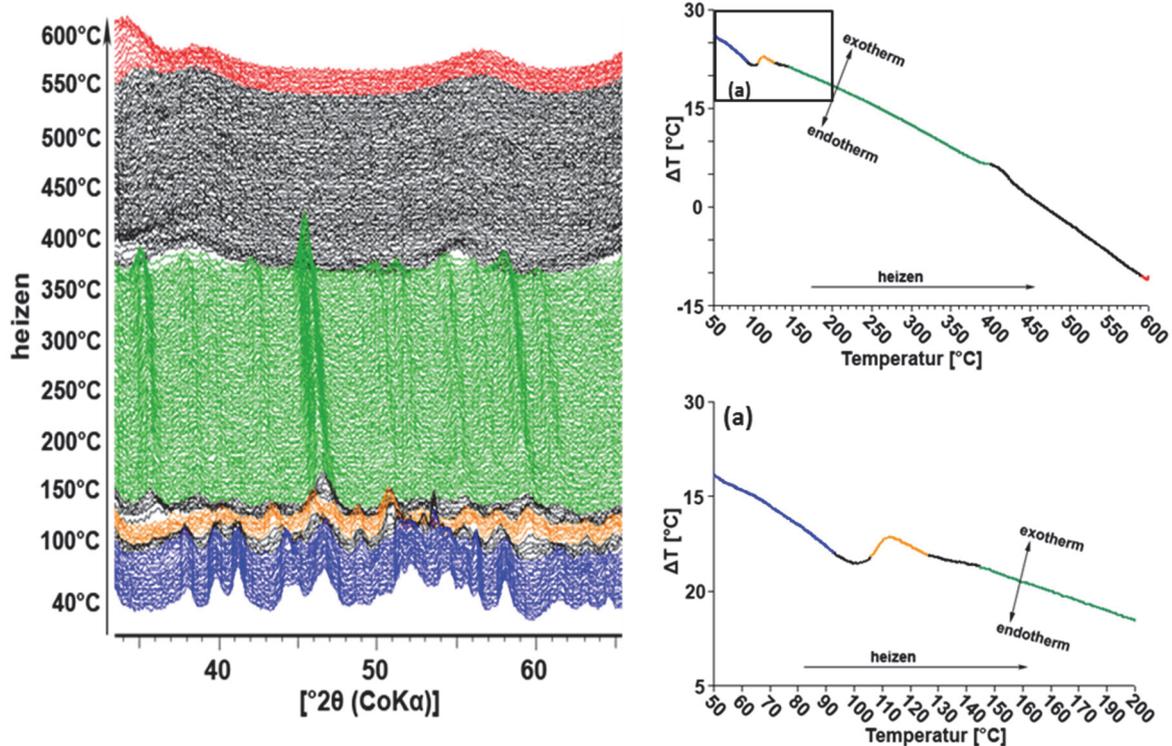


Abbildung 6.16: Ergebnisse des gekoppelten μ -XRD² & DTA Experiments an Yttriumacetat Tetrahydrat. Zu Beginn liegt Yttriumacetat Tetrahydrat vor, welches in einem zweistufigen Prozess zwischen 70°C und 150°C über eine Zwischenphase entwässert. Bei ca. 400°C findet die Zersetzung des Acetats zum Oxycarbonat statt, begleitet von einem exothermen DTA-Signal, und die Probe wird amorph. Ab ca. 550°C ist die Rekristallisation einer neuen Phase zu sehen. Die Reflexlagen stimmen mit denen von Yttriumoxid überein.

Messbedingungen: DTA-Messkopf im Anfangsstadium; DTA: Alutiegel, Heizrampe 10 K/min, Messkopfabdeckung Version A, keine Gasspülung, stehende Raumatmosphäre. XRD: Polykapillaroptik mit 200 μ m FWHM, $\theta_1=20^\circ$, $\theta_2=30^\circ$, $t=10$ sec pro Detektorbild, CoKa (40 kV/40 mA).

In Tabelle 6 sind die Onsettemperaturen der beobachteten Peaks aufgelistet und den Literaturwerten gegenübergestellt.

	R1	R2	R3	R4	
Ribot et al.	115°C, ↓	160°C, ↓	380°C, ↓	400°C, ↑	590°C, ↓
DTA&TG	95,4°C, ↓	125°C, ↓	332,7°C, ↓		
DTA& μ -XRD ²	70°C, ↓	115°C, ↓	391°C, ↑		550°C*

Tabelle 6: Vergleich der Onsettemperaturen der Reaktionen aus der Voruntersuchung mittels gekoppelter DTA&TG-Untersuchung, der gekoppelten μ -XRD²&DTA-Untersuchung und den Literaturwerten. Die Pfeile hinter den jeweiligen Temperaturen geben die energetische Richtung der jeweiligen Reaktion an: ↑ exotherm, ↓ endotherm. Die mit * markierte Temperatur ist keine Onsettemperatur, da kein beobachtbares DTA-Signal vorlag. Es handelt sich die um die mittels XRD bestimmte Rekristallisationstemperatur.

In den Voruntersuchungen mittels gekoppelter DTA&TG unter Argon-Schutzgasatmosphäre wurden drei endotherme DTA-Signale gemessen, die dritte bei einer Onsettemperatur von 332,7°C. Im Experiment in Methodenkopplung, konnte die Umwandlung bei 391°C als ein-

deutig exotherm identifiziert werden. In der Studie von RIBOT wurde beobachtet, dass bei 380°C eine schwache endotherme Reaktion einsetzt, die ab 400°C von einer starken exothermen Reaktion überlagert wird. Die exotherme Reaktion wird der Verbrennung organischer Substanzen zugeschrieben [103]. Die DTA&TG-Untersuchungen wurden allerdings unter Argonatmosphäre gemessen, wo es unter Abwesenheit von Sauerstoff zu keiner Verbrennung kommen kann. Darum konnte bei diesen Messungen nur ein endothermes Signal registriert werden. Beim Experiment in Methodenkopplung μ -XRD²&DTA ist anzunehmen, dass die geringintensive endotherme Umwandlung bei 380°C nicht aufgelöst oder überlagert wird und daher nur das exotherme DTA-Signal der Verbrennung zu erkennen ist.

Die Ergebnisse des gekoppelten μ -XRD² & DTA- Experiments lieferten einen Überblick über die Entwicklung des Phasenbestands der Probe beim Erhitzen und konnten die Beobachtungen RIBOTS bestätigen. Anhand der Ergebnisse war es den Kooperationspartnern möglich, in weiterführenden Experimenten Teilbereiche des Systems mit weiteren Methoden detaillierter zu betrachten.

6.5 Hemicarboaluminat

Hemicarboaluminat mit der Strukturformel $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{OH}(\text{CO}_3)_{0.5}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ist eine Zementphase, die zur Familie der LDHs (Layered Double Hydroxides) gehört und bildet eine Schichtstruktur aus. Entsprechend der Stapelfolge kommt es zur Polytypenbildung [104]. Bei Raumtemperatur und Standardbedingungen sind zwei Hauptphasen bekannt, das Hemicarboaluminat (Hc) und das Karbonatisierte-Hemicarboaluminat (cHc). Beim Erhitzen geht die Hc-Phase in die cHc-Phase über [3].

In Kooperation mit Dr. Stefan Stöber (Institut für Geowissenschaften und Geographie, Universität Halle) wurde das Verhalten von Hemicarboaluminat unter Temperatureinwirkung und anschließendem Auslagern in feuchter Atmosphäre mittels $\mu\text{-XRD}^2\&\text{DTA}$ -Methodenkopplung untersucht (vgl. Abbildung 6.17). Ziel der Untersuchungen war es, herauszufinden, wann und wie schnell eine Rehydratation einsetzt.

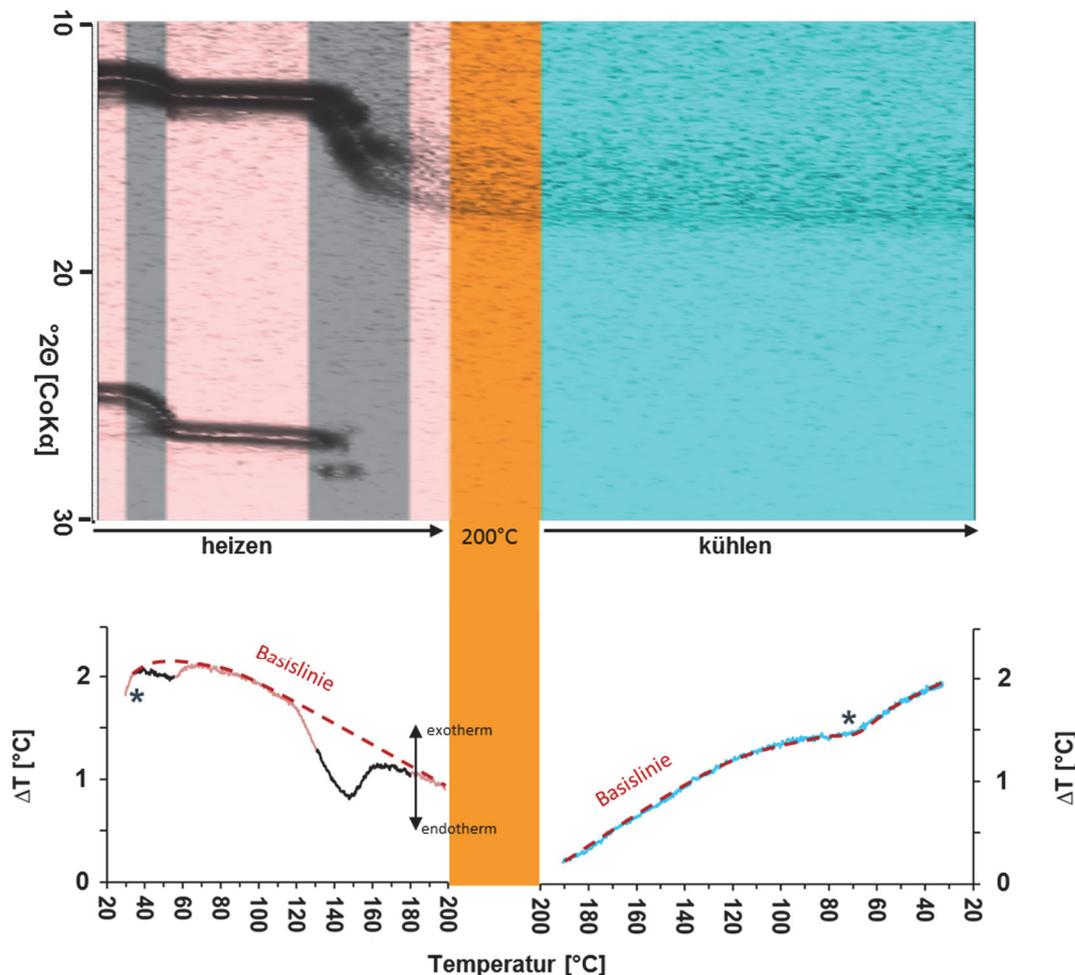


Abbildung 6.17: Ergebnisse des gekoppelten $\mu\text{-XRD}^2\&\text{DTA}$ -Experiments an Hemicarboaluminat. In dieser Darstellung wurde das XRD-Wasserfalldiagramm um 90° gedreht. Die mit * gekennzeichneten Bereiche der DTA-Basislinie sind von Messartefakten überlagert, die aufgrund des Regler-Einschwingens in die Rampe beim Aufheizen, bzw. Auslaufen aus der Rampe beim Abkühlen verursacht werden.

Messbedingungen: DTA-Messkopf im Anfangsstadium mit Kühleinheit; DTA: Alutiegel, Heizrampe 10 K/min, keine Messkopfabdeckung, Kammer geschlossen, keine Gasspülung: stehende Raumtemperatur. XRD: Polypillaroptik mit $200 \mu\text{m}$ FWHM, $\theta_1=8^\circ$, $\theta_2=15^\circ$, $t=60 \text{ sec}$ pro Detektorbild, CoK α (40 kV/30 mA). Es wurde keine Messkopfabdeckung verwendet, daher fällt die Basislinie steil ab.

Die bei Raumtemperatur stabile Phase I beginnt bereits bei niedrigen Temperaturen von ca. 35°C über einen breiten Temperaturbereich hinweg in Phase II umzuwandeln. Diese Umwandlung wird von einem endothermen DTA-Signal begleitet. Phase II bleibt bis ca. 130°C per Röntgenbeugung stabil und beginnt dann sich zu zersetzen und zu amorphisieren, begleitet von einem intensiven endothermen DTA-Signal (Onset bereits bei 120°C). Beim anschließenden Abkühlen kann keine röntgenographische Veränderung detektiert werden, ebenso wenig ein DTA-Signal.

Im Anschluß an dieses gekoppelte μ -XRD²&DTA-Experiment wurde die Probe in der DTA-Heizkammer belassen und längere Zeit unter feuchter Atmosphäre ausgelagert. In regelmäßigen Abständen wurden Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt, um Veränderungen in der Probe zu dokumentieren. Eine durchgängige Überwachung der Probenentwicklungen in Methodenkopplung wurde nicht durchgeführt. Mit diesem DTA-Aufbau kann keine Langzeitüberwachung durchgeführt werden, da die Empfindlichkeit der DTA-Einheit nicht ausreichend ist.

Die Ergebnisse der Langzeitauslagerung der erhitzten Hemicarboaluminatprobe ist in Abbildung 6.18 gezeigt. Nach ca. 36 Stunden Inkubationszeit tauchen zwei zusätzliche Reflexe bei 12 und 26°2 θ im Diffraktogramm auf. Mit steigender Auslagerungszeit nimmt deren Intensität zu. Parallel verliert der Reflex bei 17°2 θ an Intensität. Nach ca. 144 Stunden bzw. 6 Tagen scheint ein Gleichgewicht erreicht zu sein. Die Entwicklung der integralen Reflexintensitäten von zwei Reflexen ist ebenfalls in Abbildung 6.18 (oben rechts) dargestellt. Die neu kristallisierte Phase unter feuchter Atmosphäre entspricht allerdings nicht der Ausgangsphase Hemicarboaluminat. Die Reflexlagen sind ähnlich, aber in ihrer Position verschoben.

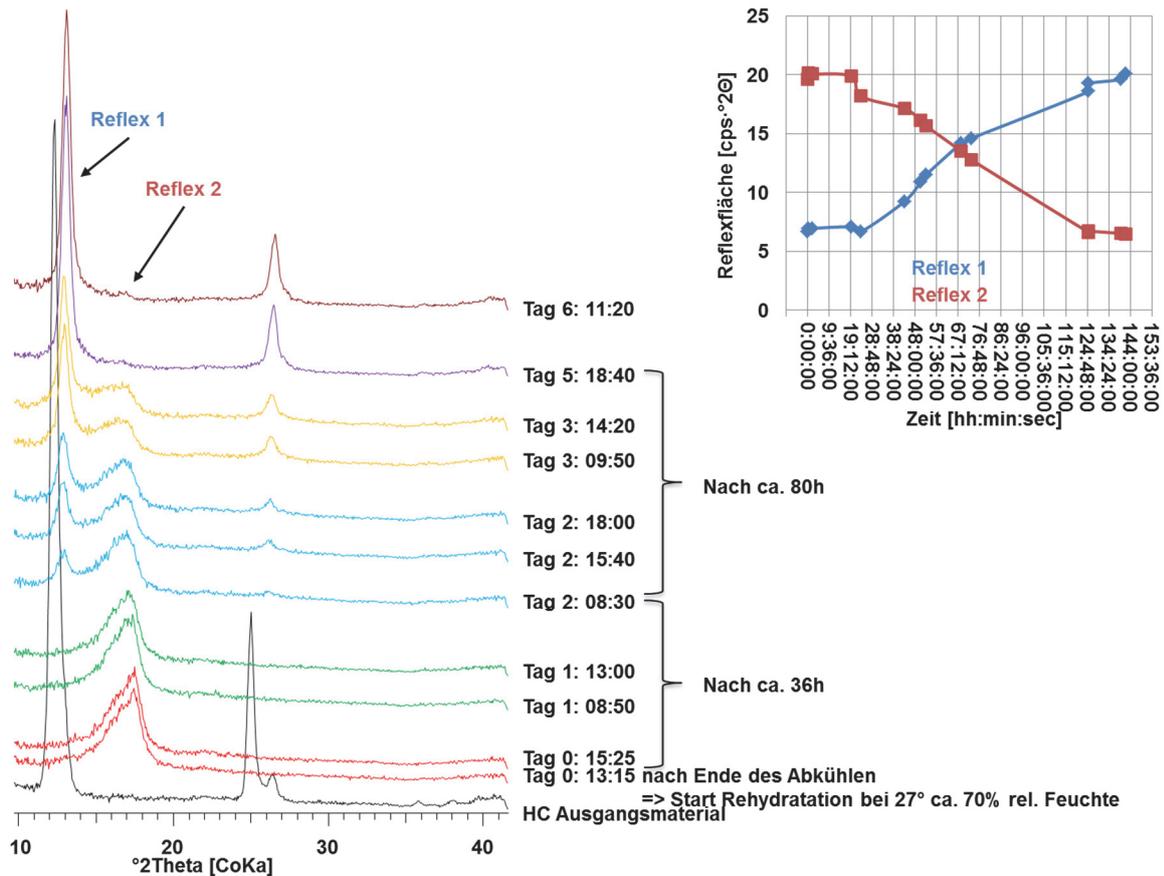


Abbildung 6.18: Langzeitauslagerung bei Raumtemperatur unter 70 % relativer Feuchte der bis 200°C erhitzten Hemicarboaluminatprobe aus Abbildung 6.17. Nach ca. 36 Stunden Inkubationszeit beginnen zwei neue Reflexe bei 12 und 26°2θ aufzutreten. Mit steigender Auslagerungszeit nimmt deren Reflexintensität zu. Parallel sinkt die Reflexintensität des Reflexes bei 17°2θ. Nach ca. 144h scheint ein Gleichgewicht erreicht zu sein. Die Entwicklung der Reflexintensitäten ist anhand einer Grafik (oben rechts im Bild) verdeutlicht. Es wurde die integrale Reflexintensität (Reflexfläche ohne Untergrundkorrektur) gegen die Zeit aufgetragen.

Messbedingungen: Kammer geschlossen, 100 sccm Gasspülung (70 % relative Feuchte). XRD: Polykapillaro-optik mit 200 µm FWHM, $\theta_1=8^\circ$, $\theta_2=15^\circ$, $t=60$ sec pro Detektorbild, CoK α (40 kV/30 mA).

Zur Aufklärung solcher Fragestellung ist die Methodenkopplung aus μ -XRD² und DTA unter definierten atmosphärischen Bedingungen perfekt geeignet. Zusammenfassend ließ sich beobachten, das Hemicarboaluminat beim Erhitzen bis 200°C zunächst bei Temperaturen von ca. 35°C eine Phasenumwandlung, begleitet von einem endothermen DTA-Signal durchläuft. Bei 120°C startet die endotherme Zersetzung des Materials, die Probe wird dabei stark amorphisiert. Die thermisch zersetzte Hemicarboaluminatprobe zeigte beim Abkühlen unter feuchter Atmosphäre zunächst keinerlei Rehydratation. Erst nach einer ca. 36 stündigen Auslagerung bei 70 % relativer Feuchte konnte die Rekrystallisation einer neuen, unbekannt Phase beobachtet werden. Nach ca. 6 Tagen hat die Rekrystallisation einer neuen Phase ein Gleichgewicht erreicht. Allerdings stieß die Methodenkopplung bei dieser langen Auslagerungszeit an ihre Grenzen. Durch die extrem langen Rehydratationszeiten konnte die DTA-Kurve nicht mehr aufgezeichnet werden.

7 Fazit zur Methodenkopplung

Das Kernziel dieser Arbeit war es, eine DTA-Einheit zum Einbau in ein kommerziell erhältliches Laborröntgendiffraktometer zu entwerfen, entwickeln und diese an unterschiedlichen natürlichen und synthetischen Materialien zu evaluieren. Aus der Literatur bekannte Apparaturen waren bisher auf Synchrotronstrahlung angewiesen oder hatten Einschränkungen im Temperatur- oder XRD-Winkelbereich.

Die Anforderungen an die DTA-Einheit waren dabei folgende:

- Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600°C
- Heizen und auch aktives Kühlen sollte möglich sein bei üblichen Heiz-/ Kühlraten von 5-10 K/min
- Ein geschlossener Kammeraufbau, um auch unter nicht-Raumatmosphären messen zu können.
- Die Kontrolle der Atmosphärenfeuchte
- Möglichst geringe Einschränkungen im messbaren Winkelbereich sowohl in θ - als auch γ -Richtung

Diese Anforderungen konnten allesamt im Lauf dieser Arbeit umgesetzt werden. Der Aufbau, die Evaluierung und Kalibration des Messaufbaus wurden in den Kapiteln 3 und 4 behandelt und es wurde eine messfähige Messapparatur vorgestellt, die in ein kommerzielles Labordiffraktometer integriert werden konnte:

Die Zielerreichung der DTA-Einheit lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Temperaturmessbereich liegt zwischen Raumtemperatur bis 600°C
- Beliebige Heiz- und Kühlrampen zwischen 1 und 20 K/min können gefahren werden
- Bei geschlossener Kammer können Experimente unter Nicht-Raumbedingungen durchgeführt werden.
- Die Atmosphärenfeuchte kann im Bereich zwischen 0 % und ca. 85 % rel. Feuchte eingestellt werden, es kann aber auch unter beliebigen Schutzgasatmosphären gearbeitet werden.
- Der DTA-Aufbau schränkt den messbaren Winkelbereich der Mikrodiffraktion nur geringfügig ein: Mit DTA-Messkopfabdeckung Version C kann beispielsweise ab $3^\circ 2\theta$ gemessen werden; der obere Winkelbereich wird durch die Kammer nicht eingeschränkt. Bei geschlossener Heizkammer schränkt das Kaptonfenster den 2D-Winkelbereich in γ -Richtung von 40° auf ca. 18° ein.
- Je nach verwendeter Röntgenkapillaroptyk kann in Kombination mit dem großen 2D Flächendetektor binnen 10-20 Sekunden ein Diffraktogramm mit ausreichender Zählstatistik für die Phasenbestimmung detektiert werden.

Limitationen des Messaufbaus und Ausblick:

- Reaktionen mit sehr geringen Energieinhalten gehen im Rauschen der Basislinie unter. Bei langsamen diffusionskontrollierten Reaktionen, wie beispielsweise Rehydratationen kommt es beim kontinuierlichen Abkühlen zu einem Verschmieren der Rehydratationsenergie über einen großen Zeitraum und das Signal kann im Rauschen der Basislinie verschwinden.
 - ⇒ Um auch Reaktionen mit sehr geringen Energieinhalten untersuchen zu können, müssten Veränderungen am DTA-Messkopf vorgenommen werden. Ein geringerer Wärmeübergang von Probe zu Messkopf ist über eine Veränderung des Messkopfmateri als möglich. Das macht den Messaufbau sensitiver auf geringe Reaktionsenthalpien, aber dafür ist auch der Wärmetransport in die Probe schlechter was Einschränkungen im Temperaturmessbereich und den einstellbaren Heiz- und Kühlrampen mit sich bringt.
- Ein Langzeit-DTA-Signal bei isothermer Auslagerung der Probe kann nicht ausgewertet werden, da die Basislinie über den betrachteten Zeitraum von mehreren Stunden „wegläuft“.
 - ⇒ Isotherme Langzeit-DTA-Messungen sind ein sehr spezieller Anwendungsfall und die Umsetzung solcher Messungen wird noch einiges an Entwicklungsarbeit benötigen. Für Langzeit-DTA-Messungen müsste einerseits der Messkopf sensitiver werden, aber auch eine schwankungsfreie Langzeitstabilität der Temperaturregelung gegeben sein, was mit dem aktuell verbauten Regelkreis wahrscheinlich nicht zu leisten ist.
- Die relative Feuchte der Kammeratmosphäre wird bisher bei Raumtemperatur über eine Gasmischanlage manuell (Ungenauigkeit von $\pm 2,5$ % r.F.) eingestellt und unbeheizt in die Kammer eingeleitet. Da die relative Feuchte sich mit steigender oder sinkender Temperatur verändert, muss die gemessene relative Feuchte der eingeleiteten Kammeratmosphäre händisch umgerechnet werden, wenn Auslagerungsexperimente bei nicht-Raumtemperatur durchgeführt werden.
 - ⇒ Es gibt kommerziell erhältliche Feuchtegeneratoren, die relative Feuchten im Bereich zwischen 5 % und 99 % r. F. bei Temperaturen zwischen -10°C und 70°C generieren können. Die Anschaffung eines solchen Feuchtegenerators wird als sehr gewinnbringend für den Messaufbau und zukünftige Messungen betrachtet.
- Die innerhalb von zehn bis zwanzig Sekunden Messzeit aufgenommenen Diffraktogramme können nicht mit der benötigten Zählstatistik dienen, die erforderlich wäre für eine Rietveldverfeinerung. Hinzu kommt, dass die Halbwertsbreiten der Reflexe aufgrund der Divergenz der verwendeten Röntgenoptiken relativ breit sind. Empfindliche Parameter wie zum Beispiel Atompositionen können anhand dieser Diffraktogramme nicht verfeinert werden.
 - ⇒ Für die Methodenkopplung von $\mu\text{-XRD}^2$ & DTA sind aber gerade die kurzen Messzeiten und die schnell aufeinander folgenden Röntgenbeugungsmessungen von essentieller Wichtigkeit, da nur dadurch die Zeit- und Temperaturauflösung gegeben ist, um ein DTA-Experiment mit üblichen Heiz-/Kühlraten von 10 K/min mitzuverfolgen. Hier stehen die benötigte Tempe-

raturauflösung und die Anforderungen zur Rietveldverfeinerung in gegenseitigem Widerspruch zueinander.

In vielen unterschiedlichen Studien (vgl. Kap. 5 und 6) konnte mit Hilfe der Methodenkopplung ein tieferer Einblick in temperaturabhängige Prozesse gewonnen werden, als es bei unverschränkten, also entkoppelten Einzelmessungen der Fall gewesen wäre.

„1+1>2“ Der generierte Mehrwert durch die in-situ Methodenkopplung aus μ -XRD² & DTA ist durch folgende Punkte gegeben:

- Die Verknüpfung der Messergebnisse bei in-situ Messungen in Methodenkopplung ist einfacher als bei ex-situ durchgeführten Messungen an unterschiedlichen Proben. Da an ein und derselben Probe simultan beide analytische Methoden gemessen werden, ist die Methodenkopplung erhaben über Verknüpfungsfehler (Temperaturverschiebungen o.ä.), die durch Unterschiede in der Probenpräparation bei ex-situ Messungen entstehen.
- Durch die simultane Messung kann deutlich zwischen DTA-Peaks mit und ohne einhergehender Phasenumwandlung unterschieden werden.
- Zudem kann in Methodenkopplung bei schnell aufeinander abfolgenden Prozessen klar verortet werden in welchem zeitlichen Zusammenhang das DTA-Signal zu den Beobachtungen im Beugungsbild steht.
- Auch bei langsamen Reaktionen können durch die Information aus der Röntgenbeugung geringfügige Auslenkungen der Basislinie als breit verschmierte DTA-Signale erkannt werden.
- Einen bedeutenden Beitrag für die Interpretation der Ergebnisse liefert der große zweidimensionale Detektor. Er ermöglicht zusätzlich tiefere Einblicke in Kristallisationsprozesse: Zeit- und temperaturabhängige Kristallitgrößenveränderungen und Veränderungen der Probenstruktur (Vorzugsorientierungen) können direkt in Echtzeit im Experiment mitverfolgt werden. Dadurch werden Kristallitreifungsprozesse oder Rekristallisationsvorgänge anhand der Beugungsringe sichtbar und können direkt Temperaturen und Vorgängen in der DTA-Kurve zugeordnet werden. Über das 2D Beugungsbild kann außerdem die Beugungsstatistik der Probe bewertet werden, weshalb eine korrekte Interpretation von Intensitätsveränderungen von einzelnen Reflexen überhaupt erst ermöglicht wird.
- Der implementierte Feuchtesensor erkennt geringe Anstiege in der Kammeratmosphäre und kann helfen Entwässerungsreaktionen klarer zuzuordnen.
- Die Feuchtekontrolle der Kammeratmosphäre erlaubt die Echtzeit-Überwachung von Rehydratationsreaktionen und deren Auswirkungen auf das DTA-Signal und die Kristallinität der Probe.

Die Methodenkopplung aus zeit-, temperatur- und orts aufgelöster 2-dimensionaler Röntgenbeugung und Differenzthermoanalyse liefert umfassende Probeninformationen: Phasenumwandlungen, Rekristallisationsphänomene und Zersetzungsreaktionen können genauer untersucht werden, denn die aus der Methodenkopplung gewonnenen Informationen erlauben tiefere Einblicke in das Probenverhalten unter Temperatureinwirkung in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen. Veränderungen in der Kristallstruktur und Kristallinität, als auch Informationen über Reaktionstemperaturen, Reaktionsenthalpien und die Reaktionskinetik werden simultan miteinander verknüpft, was einen großen Nutzen darstellt und wodurch ein tieferes Prozessverständnis erst ermöglicht wird. Die Verwendung der Methodenkopplung aus μ -XRD² & DTA ist demnach ein sehr kraftvolles Werkzeug zur Aufklärung temperaturabhängiger Prozesse!

8 Literaturverzeichnis

1. Ackermann RJ, Sorrell CA. Thermal expansion and the high-low transformation in quartz. I. High-temperature X-ray studies. *Journal of Applied Crystallography*. 1974;7(5):461-7. doi:10.1107/S0021889874010211.
2. Schultze D. Differentialthermoanalyse. 1 ed. Weinheim: Verlag Chemie; 1969.
3. Runcevski T, Dinnebier RE, Magdysyuk OV, Pollmann H. Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data. *Acta Crystallographica Section B*. 2012;68(5):493-500. doi:10.1107/S010876811203042X.
4. Wefers K. Gleichzeitige Röntgen- und DTA-Untersuchung fester Stoffe. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*. 1965;42(2):35-60.
5. Berthold C, Bjeoumikhov A, Brügemann L. Fast XRD² Microdiffraction with Focusing X-Ray Microlenses. Part Part Syst Char. 2009;26(3):107-11. doi:10.1002/Ppsc.200800038.
6. Hemminger W, Cammenga H. *Methoden der Thermischen Analyse*. 1 ed. Berlin: Springer Verlag; 1989.
7. Hedvall JA, Lindner R, Hartler N. Die thermische Analyse bei der Untersuchung der kristallographischen Umwandlung des Silbersulfates. *Acta Chemica Scandinavica*. 1950;4:p. 1099-108.
8. Garn PD. Comparison of Sample Holder Materials for Differential Thermal Analysis. *J Amer Ceram Soc*. 1965;48(3):167-8.
9. Lippmann F. Über eine Apparatur zur Differentialthermoanalyse (DTA). *Keramische Zeitschrift*. 1959;11(9+10):475-80, 524-8.
10. Webb TL. Comparative performance of nickel and porous alumina sample holders for differential thermal analysis. *Nature*. 1954;174:686-8.
11. Fawcett TG, Crowder CE, Whiting LF, Tou JC, Scott WF, Newman RA et al. The rapid simultaneous measurement of thermal and structural data by a novel DSC/XRD instrument. *Adv X-Ray Anal*. 1985;28:227-32.
12. Newman RA, Blazy JA, Fawcett TG, Whiting LF, Stowe RA. Use of the Dow-developed DSC/XRD/MS in the study of several model copper-based catalyst systems. *Adv X-Ray Anal*. 1987;30:493-502.
13. Bras W, Derbyshire GE, Devine A, Clark SM, Cooke J, Komanschek BE et al. The Combination of Thermal Analysis and Time-Resolved X-ray Techniques: a Powerful Method for Materials Characterization. *J Appl Crys*. 1995;28(1):26-32. doi:10.1107/S0021889894008320.
14. Kalnin D, Garnaud G, Amenitsch H, Ollivon M. Monitoring fat crystallization in aerated food emulsions by combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction. *Food Research International*. 2002;35(10):927 - 34.
15. Strunz H, Nickel EH. *Strunz Mineralogical Tables*
Chemical-Structural Mineral Classification System. 9. ed. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
(Nägele u. Obermiller); 2001.

16. Kishi A, Toraya H. Simultaneous measurements of X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) data under controlled humidity condition: Instrumentation and application to studies on hydration, dehydration, and rehydration processes of pharmaceutical compounds. *Powder Diffraction*. 2004;19(1):31-5. doi:10.1154/1.1649321.
17. Huber N. In-situ Methodenkopplung von Röntgenbeugung & Differenzthermoanalyse: Entwicklung einer DTA-Heizkammer und Bewertung erster gekoppelter Untersuchungen [Diploma Thesis]. Tübingen: Eberhard Karls Universität Tübingen; 2010.
18. Salhotra, al. e. Polymorphism of Rubidium Nitrate. *Phys Stat Sol*. 1968;29:859-64.
19. Brown RN, McLaren AC. The thermal transformations in solid rubidium nitrate. *Acta Crystallographica*. 1962;15(10):974-6. doi:10.1107/S0365110X62002583.
20. Charsley EL, Laye PG, Markham HM, Hill JO, Berger B, Griffiths TT. Determination of the equilibrium temperatures and enthalpies of the solid-solid transitions of rubidium nitrate by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*. 2008;469(1-2):65-70. doi:10.1016/j.tca.2007.12.008.
21. Hurttä M, Pitkänen I, Knuutinen J. Melting behaviour of d-sucrose, d-glucose and d-fructose. *Carbohydrate Research*. 2004;339(13):2267-73. doi:10.1016/j.carres.2004.06.022.
22. Salmang H, Scholze H. *Keramik*. 2 ed. Springer; 2007.
23. Nimmo JK, Lucas BW. The crystal structures of [gamma]- and [beta]-KNO₃ and the [alpha] <-- [gamma] <-- [beta] phase transformations. *Acta Crystallographica Section B*. 1976;32(7):1968-71. doi:10.1107/S0567740876006894.
24. Davis BL, Adams LH. Transition rates of KNO₃ high-pressure polymorphs. *J Phys Chem Solids*. 1963;24(7):787-94. doi:10.1016/0022-3697(63)90057-X.
25. Nolte JP, Schubring NW, Dork RA. Temperature Dependence of the III–II Transition Rate of KNO₃ at Atmospheric Pressure. *The Journal of Chemical Physics*. 1965;42(2):508-10. doi:10.1063/1.1695964.
26. Tsuneyuki S, Aoki H, Tsukada M, Matsui Y. Molecular-dynamics study of the alpha to beta structural phase transition of quartz. *Physical Review Letters*. 1990;64(7):776-9.
27. Chang LLY, Howie RA, Zussman JE. *Rock-Forming Minerals - Non-Silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides*. 2. ed. London: The Geological Society; 1998.
28. MacKenzie RC. *Differential Thermal Analysis Vol. 2: Applications*. 1. ed. London: Academic Press; 1972.
29. Atoji M, Rundle RE. Neutron Diffraction Study of Gypsum, CaSO₄*2H₂O. *The Journal of Chemical Physics*. 1958;29(6):1306-11. doi:10.1063/1.1744713.
30. Cole WF, Lancucki CJ. A refinement of the crystal structure of gypsum CaSO₄.2H₂O. *Acta Crystallographica Section B*. 1974;30(4):921-9. doi:10.1107/S0567740874004055.
31. Pedersen BF, Semmingsen D. Neutron diffraction refinement of the structure of gypsum, CaSO₄.2H₂O. *Acta Crystallographica Section B*. 1982;38(4):1074-7. doi:10.1107/S0567740882004993.
32. Freyer D, Voigt W. Crystallization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄-based salts. *Monatsh Chem*. 2003;134:693-719.
33. Weiss H, Bräu MF. How Much Water Does Calcined Gypsum Contain? *Angewandte Chemie-International Edition*. 2009;48(19):3520-4. doi:10.1002/anie.200900726.

34. Prieto-Taboada N, Larrañaga A, Gómez-Laserna O, Martínez-Arkarazo I, Olazabal MA, Madariaga JM. The relevance of the combination of XRD and Raman spectroscopy for the characterization of the CaSO₄-H₂O system compounds. *Microchemical Journal*. 2015;122:102-9. doi:10.1016/j.microc.2015.04.010.
35. Kirfel A, Will G. Charge density in anhydrite, CaSO₄, from X-ray and neutron diffraction measurements. *Acta Crystallographica Section B*. 1980;36(12):2881-90. doi:10.1107/S0567740880010461.
36. Abriel W, Nesper R. Bestimmung der Kristallstruktur von CaSO₄(H₂O)_{0.5} mit Röntgenbeugungsmethoden und mit Potentialprofil-Rechnungen. *Z Kristallogr*. 1993;205:99-113.
37. Cheng GCH, Zussman J. The crystal structure of anhydrite (CaSO₄). *Acta Crystallographica*. 1963;16(8):767-9. doi:10.1107/S0365110X63001997.
38. Bushuev N. *Doklady Akad Nauk SSSR*. 1980;255:1104-9.
39. Abriel W. Calcium sulfat subhydrat, CaSO₄·0.8H₂O. *Acta Crystallographica Section C*. 1983;39(8):956-8. doi:10.1107/S0108270183006988.
40. Bezou C, Christensen AN, Cox D, Lehmann M, Nonat A. *Compt rend hebdomadaire Séances Acad Sci, Ser 2*. 1991;312(43).
41. Bezou C, Nonat A, Mutin J-C, Noerlund Christensen A, Lehmann MS. Investigation of the crystal structure of γ-CaSO₄, CaSO₄·0.5H₂O, and CaSO₄·0.6H₂O by powder diffraction methods. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995;117(1):165 - 76.
42. Ballirano P, Caminiti R. Rietveld refinements on laboratory energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) data. *Journal of Applied Crystallography*. 2001;34(6):757-62. doi:10.1107/S0021889801014728.
43. Gallitelli P. Ricerche sul solfato di calcio semidrato e sull'anidrite solubile. *Per Miner Roma*. 1933;4:1-42.
44. Christensen AN, Olesen M, Cerenius Y, Jensen TR. Formation and Transformation of Five Different Phases in the CaSO₄-H₂O System: Crystal Structure of the Subhydrate beta-CaSO₄·0.5H₂O and Soluble Anhydrite CaSO₄. *Chem Mater*. 2008;20:2124-32.
45. Christensen AN, Jensen TR, Nonat A. *Dansk Tidsskrift for Farmaci*. 2010;39:2044-8.
46. Schmidt H, Paschke I, Freyer D, Voigt W. Water channel structure of bassanite at high air humidity: crystal structure of CaSO₄·0.625H₂O. *Acta Crystallographica Section B*. 2011;68(1):92-. doi:10.1107/s0108768111051639.
47. Pöllmann H, Kuzel H-J. ICDD Grant-in-Aid. 1989;PDF No. 41-0224.
48. Bushuev NN, Borisov VM. X-Ray Investigation of CaSO₄·0.67H₂O. *Russ J Inorg Chem*. 1982;27:341-4.
49. Caspari. Calcium Sulphate Hemihydrate and the Anhydrites. I. *Crystallography. Proc Roy Soc (London)*. 1936;155:41.
50. Gay P. Some crystallographic studies in the system CaSO₄ - CaSO₄·H₂O. The hydrous forms. *Min Mag*. 1965;35:354-62.
51. Bushuev N, Frolova N, Nosov V, Karmyshov V. *Russ J Inorg Chem*. 1978;23:1767.
52. Frik M, Kuzel H-J. Röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen an Calciumsulfat-Halbhydrat. *Fortschr Miner* 1982;60(Beih. 1):79-80.

53. Kuzel H-J, Hauner M. Chemische und kristallographische Eigenschaften von Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit III Zement, Kalk, Gips International. 1987;40:628-32.
54. Abriel W, Reisdorf K. Dehydration Reactions of Gypsum: A Neutron and X-Ray Diffraction Study. *J of Solid State Chem.* 1990(85):23-30.
55. Flörke OW. Kristallographische und röntgenographische Untersuchungen im System $\text{CaSO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen.* 1952;84:189-240.
56. Lager GA, Armbruster T, Rotella FJ, Jorgensen JD, Hinks DG. A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hemihydrate $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, and $\gamma\text{-CaSO}_4$. *Am Miner.* 1984;69(9 - 10):910 - 9.
57. Ballirano P, Melis E. Thermal behaviour and kinetics of dehydration in air of bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), from X-ray powder diffraction. *Eur J Mineral.* 2009;21(5):985-93. doi:10.1127/0935-1221/2009/0021-1973.
58. Christensen AN, Lehmann MS, Pannetier J. A time-resolved neutron powder diffraction investigation of the hydration of $\text{CaSO}_4\cdot 1/2\text{D}_2\text{O}$ and of the dehydration of $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{D}_2\text{O}$. *Journal of Applied Crystallography.* 1985;18(3):170-2. doi:doi:10.1107/S0021889885010056.
59. Jacques SDM, González-Saborido A, Leynaud O, Bensted J, Tyrer M, Greaves RIW et al. Structural evolution during the dehydration of gypsum materials. *Mineralogical Magazine.* 2009;73:421-32.
60. Seufert S, Hesse C, Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J. Quantitative determination of anhydrite III from dehydrated gypsum by XRD. *Cement and Concrete Research.* 2009;39(10):936-41. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.018>.
61. Strydom CA, HudsonLamb DL, Potgieter JH, Dagg E. The thermal dehydration of synthetic gypsum. *Thermochimica Acta.* 1995;269:631-8.
62. Ballirano P, Maras A, Meloni S, Caminiti R. The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). *Eur J Mineral.* 2001;13(5):985-93.
63. Ballirano P, Melis E. The thermal behaviour of gamma- CaSO_4 . *Phys Chem Miner.* 2009;36(7):391-402. doi:10.1007/S00269-008-0285-8.
64. Chang H, Jane Huang P, Hou SC. Application of thermo-Raman spectroscopy to study dehydration of $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. *Materials Chemistry and Physics.* 1999;58(1):12 - 9.
65. Follner S, Wolter A, Preusser A, Indris S, Silber C, Follner H. The setting behavior of α - and β - $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a function of crystal structure and morphology. *Crystal Research and Technology.* 2002;37(10):1075 - 87.
66. Khalil AAA, Gad GM. Thermochemical behaviour of gypsum. *Build Intern.* 1972;5:145.
67. McConnell JDC, Astill DM, Hall PL. The pressure dependence of the dehydration of gypsum to bassanite. *Min Mag.* 1987;51:453-7.
68. Molony B, Ridge MJ. Kinetics of the dehydration of calcium sulfate dihydrate in vacuo. *Australian Journal of Chemistry.* 1968;21(4):1063 - 5.
69. Prasad PSR. Raman intensities near gypsum-bassanite transition in natural gypsum. *Journal of Raman Spectroscopy.* 1999;30(8):693 - 6.
70. Prasad PSR, Chaitanya VK, Prasad KS, Rao DN. Direct formation of the $\gamma\text{-CaSO}_4$ phase in dehydration process of gypsum: in situ FTIR study. *American Mineralogist.* 2005;90(4):672 - 8.

71. Prasad PSR, Pradhan A, Gowd TN. In situ micro-Raman investigation of dehydration mechanism in natural gypsum. *Current Science*. 2001;80(9):1203 - 7.
72. Riedmiller J, Pöllmann H, Motzet H. Quantification of calcium sulfate hydrates with x-ray diffractometry using the Rietveld analysis. *ZKG International*. 1998;51(8):452 - 9.
73. Satava V. A study of gypsum dehydration in aqueous medium. I. The growth kinetics of calcium sulphate hemihydrate crystals from aqueous solution. II. Kinetics of gypsum dissolution in water. *Silikaty*. 1974;18:281-93.
74. Chio CH, Sharma SK, Muenow DW. Micro-Raman studies of gypsum in the temperature range between 9 K and 373 K. *American Mineralogist*. 2004;89(2-3):390-5.
75. Powell DA. Transformation of the [alpha]- and [beta]-Forms of Calcium Sulphate Hemihydrate to Insoluble Anhydrite. *Nature*. 1958;182(4638):792-.
76. Morris RJ. X-ray diffraction identification of the α - and β -forms of calcium sulfate hemihydrate. *Nature*. 1963;198(4887):1298 - 9.
77. Bensted J, Prakash S. Investigation of the Calcium Sulphate-Water System by Infrared Spectroscopy. *Nature*. 1968;219(5149):60-1.
78. Carbone M, Ballirano P, Caminiti R. Kinetics of gypsum dehydration at reduced pressure: an energy dispersive X-ray diffraction study. *Eur J Mineral*. 2008;20:621-7.
79. Khasanov R, Nizamutdinov N, Khasanova N, Gubaïdullin A, Vinokurov V. Low-temperature dehydration of gypsum single crystals. *Crystallography Reports*. 2008;53(5):806-11. doi:10.1134/s1063774508050143.
80. Ball MC, Norwood LS. Studies in the system calcium sulphate-water. Part I. Kinetics of dehydration of calcium sulphate dihydrate. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. 1969:1633-7.
81. Badens E, Llewellyn P, Fulconis JM, Jourdan C, Veessler S, Boistelle R et al. Study of gypsum dehydration by controlled transformation rate thermal analysis (CRTA). *Journal of Solid State Chemistry*. 1998;139(1):37 - 44.
82. Lou W, Guan B, Wu Z. Dehydration behavior of FGD gypsum by simultaneous TG and DSC analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011;104(2):661-9. doi:10.1007/s10973-010-1100-6.
83. Hudson-Lamb DL, Strydom CA, Potgieter JH. The thermal dehydration of natural gypsum and pure calcium sulfate dihydrate (gypsum). *Thermochimica Acta*. 1996;282/283(1):483 - 92.
84. Bushuev NN. Water of Crystallisation in the $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ Structures *Russ J Inorg Chem*. 1882;27(3).
85. Balarew D. Über die Entwässerung des Gipses. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1926;156(1):258-60. doi:10.1002/zaac.19261560122.
86. Balarew D. Eine neuartige Entwässerung. *Kolloid-Zeitschrift*. 1929;48(1):63-70. doi:10.1007/BF01422369.
87. Weiser HB, Milligan WO, Ekholm WC. The Mechanism of the Dehydration of Calcium Sulfate Hemihydrate. *J Am Chem*. 1936;58:1261-5.
88. Milligan WO, Weiser HB. The Mechanism of the Dehydration of Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*. 1937;41(8):1029-40. doi:10.1021/j150386a001.

89. Berthold C, Presser V, Huber N, Nickel K. 1 + 1 = 3: Coupling μ -XRD and DTA
New insights in temperature-dependent phase transitions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011;103(3):917-23. doi:10.1007/s10973-010-1220-z.
90. Weinberg MC, Birnie DP, Shneidman VA. Crystallization kinetics and the JMAK equation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997;219:89-99. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00261-5.
91. Criado JM, Ortega A, Real C, Torres de Torres E. Re-Examination of the Kinetics of the Thermal Dehydroxylation of Kaolinite. *Clays Minerals*. 1984;19:653-61.
92. Bray HJ, Redfern SAT, Clark SM. The kinetics of dehydration in Ca-montmorillonite: an in situ X-ray diffraction study. *Mineralogical Magazine*. 2018;62(5):647-56. doi:10.1180/002646198548034.
93. Kaessner S. Thermisch effiziente Keramik-Komposite für die Verkapselung elektronischer Bauelemente. Tübingen: Universität Tübingen; 2019.
94. Kaessner S, Wichtner N, Hueller F, Berthold C, Nickel KG. Novel Cement-Ceramic Encapsulation Material for Electronic Packaging. *J Ceram Sci Technol*. 2018;9(4):381-90. doi:10.4416/JCST2018-00024.
95. Schröcke H, Weiner K-L. Mineralogie
Ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage. 1. ed. Berlin: Walter de Gruyter; 1981.
96. Araki T, Zoltai T. The Crystal Structure of Wavellite. *Z Kristallogr*. 1968;127(21-33).
97. Capitelli F, Della Ventura G, Bellatreccia F, Sodo A, Saviano M, Ghiara MR et al. Crystal-chemical study of wavellite from Zbirov, Czech Republic. *Mineralogical Magazine*. 2014;78:1057-70.
98. Kaden R. Ergebnisse aus ex-situ Thermoanalyse und HT-PXRD von Wavellitproben aus Freihung, Oberpfalz und Bonito, Brasilien. Persönliche Mitteilung 2016.
99. Kalmutzki MJ, Dolabdjian K, Wichtner N, Ströbele M, Berthold C, Meyer H-J. Formation, Structure, and Frequency-Doubling Effect of a Modification of Strontium Cyanurate (α -SCY). *Inorganic Chemistry*. 2017;56(6):3357-62. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02893.
100. Dolabdjian K. Über die Herstellung neuer Metalldinitridocarbonate, ihre strukturelle Charakterisierung und Eigenschaften. Eberhard Karls Universität Tübingen; 2018.
101. Kalmutzki M, Ströbele M, Wackenhut F, Meixner AJ, Meyer HJ. Synthesis and SHG Properties of Two New Cyanurates: $\text{Sr}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$ (SCY) and $\text{Eu}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$ (ECY). *Inorganic Chemistry*. 2014;53(23):12540-5. doi:10.1021/ic502035b.
102. Krings M, Wessel M, Wilsmann W, Müller P, Dronskowski R. Temperature-Dependent Synthetic Routes to and Thermochemical Ranking of α - and β -SrNCN. *Inorganic Chemistry*. 2010;49:2267-72.
103. Ribot F, Toledano P, Sanchez C. X-ray and spectroscopic investigations of the structure of yttrium acetate tetrahydrate. *Inorganica Chimica Acta*. 1991;185(2):239-45. doi:https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85449-3.
104. Renaudin G, Kubel F, Rivera JP, Francois M. Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedels salt, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*. 1999;29(12):1937-42. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00199-4.