

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Dipl. Min. Marc Johannes Bornefeld

aus Winsen (Luhe)

Tag der mündlichen Prüfung:

Einfluss von Kalium auf die Struktur
von nanokristallinen und kristallinen C-S-H Phasen
mit einem CaO/SiO₂-Verhältnis < 1

Gutachter: Prof. Dr. Horst Pentinghaus

Prof. Dr. Dominique Lattard

Zusammenfassung

Kaliumhaltige Calciumsilikathydrate treten in der Zement- und Baustoffindustrie häufig auf. Sie können das Reaktionsprodukt aus der Alkali-Silika-Reaktion, eine Schadreaktion in Betonen bei der der Baustoff seine Festigkeit verlieren kann, darstellen. Außerdem kann Kalium in größeren Konzentrationen in Zementstein vorkommen und es ist daher von Interesse, ob und in welchem Ausmaß nanokristalline Calciumsilikathydrate Kalium einbauen können und ob es zur Bildung kaliumhaltiger Calciumsilikathydrate kommt. Über die strukturellen Eigenschaften dieser kaliumhaltigen Calciumsilikathydrate ist nur wenig bekannt.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht in wie weit kristalline und nanokristalline Calciumsilikathydrate Kalium aufnehmen können. Die strukturellen Eigenschaften dieser Phasen wurden eingehend untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein analytischer Ansatz gewählt, der die Vorteile von spektroskopischen und röntgenographischen Methoden kombiniert. Es standen konventionelle Strahlungsquellen aber auch Synchrotronstrahlung zur Verfügung.

Die Versuche umfassten einen weiten Bereich der chemischen Zusammensetzung der nanokristallinen Calciumsilikathydrate mit einem CaO/SiO_2 -Verhältnis zwischen 0,2 bis 0,83 sowie verschiedenen Kaliumkonzentrationen. Für jedes CaO/SiO_2 -Verhältnis wurden basierend auf dem Calciumgehalt vier verschiedene Kaliumkonzentrationen gewählt. Das $\text{K}_2\text{O/CaO}$ – Verhältnis der Proben beträgt 0, 0,25, 0,5 und 1,0.

Einphasige, nur aus nanokristallinen kaliumhaltigen Calciumsilikathydraten bestehende Versuchsprodukte gelangen nur bei einem $\text{CaO/SiO}_2 = 0,67$ und $0,83$. Bei geringeren C/S-Verhältnissen von 0,2, 0,4 und 0,5 sind neben nanokristallinen kaliumhaltigen Calciumsilikathydraten (mit einem vermuteten CaO/SiO_2 -Verhältnis = $0,67$) auch amorphes SiO_2 , ein amorphes Kaliumsilikathydrat und zeolithähnliche Phasen vorhanden. Werden diese Phasengemische hydrothermal behandelt bilden sich kristalline Zeolithe, Kaliumsilikathydrat und Calciumsilikathydrate. Wird dagegen eine einphasige nanokristalline kaliumhaltige Calciumsilikathydrat-Probe mit $\text{CaO/SiO}_2 = 0,67$ oder $0,83$ hydrothermal behandelt, kommt es zur Bildung von kaliumhaltigen Tobermoriten. Dieser K-Tobermorit zeichnet sich gegenüber kaliumfreien 11\AA -Tobermorit durch eine verringerte Polymerisation der Silikatanionenstruktur aus, da die silikatischen Dreierdoppelketten in 11\AA -Tobermorit zu silikatischen Dreiereinfachketten in kaliumhaltigen Tobermorit depolymerisieren. Das chemische Endglied für $\text{CaO/SiO}_2 = 0,67$ kann mit $K_2\text{Ca}_4[\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ und für $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ mit $\text{KCa}_5[\text{HSi}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ angegeben werden.

Kalium wird in Tobermorit in der Zwischenschicht gebunden und mit Wasser koordiniert. Zwischen den Ca-Polyederschichten (auch Portlanditschicht genannt) von 11\AA -Tobermorit und K-Tobermorit ist kein nennenswerter Unterschied zu erkennen.

Die strukturelle Verwandtschaft von nanokristallinen Calciumsilikathydraten und 14\AA -Tobermorit konnte in dieser Arbeit bestätigt werden. Diese strukturelle Ähnlichkeit bleibt auch durch den Einbau von Kalium in die Struktur der nanokristallinen Calciumsilikathydrate bestehen. Weiterhin sind die zentralen strukturellen Baueinheiten eine aus siebenfach koordinierten Calciumpolyedern aufgebaute Ca-Polyederschicht, die in c -Richtung jeweils von Dreiereinfachketten begrenzt wird. Diese Abfolge aus Ca-Polyederschicht und den begrenzenden Silikatketten wird auch Komplexschicht genannt. Diese werden in c -Richtung gestapelt und durch eine Zwischenschicht miteinander verknüpft.

Das strukturelle Verhalten von nanokristallinen kaliumhaltigen Calciumsilikathydraten ist mit den strukturellen Eigenschaften von kaliumhaltigen Tobermorit vergleichbar. Nanokristalline kaliumhaltige Calciumsilikathydrate mit einem CaO/SiO_2 -Verhältnis = 0,67 zeigen gegenüber kaliumfreien Calciumsilikathydraten keine Depolymerisation der Dreiereinfachketten zu Dimeren. Lediglich eine geringere Kettenlänge lässt sich beobachten. Mittels Thermogravimetrie und spektroskopischen Methoden konnte nachgewiesen werden, dass kaliumhaltige nanokristalline Calciumsilikathydrate, im Gegensatz zu kaliumfreien Calciumsilikathydraten, deutlich weniger oder keine $(\text{OH})^-$ – Gruppen enthalten. Die maximale Konzentration von Kalium in der Struktur von nanokristallinen Calciumsilikathydraten wird demnach durch die Anzahl von Protonen bestimmt, die zum Ladungsausgleich entfernt werden können. Wird den Proben über diese Grenze weiterhin Kalium zugegeben bilden sich Kaliumkarbonate. Daraus kann für ein CaO/SiO_2 -Verhältnis = 0,67 ein kaliumreiches Endglied mit der Zusammensetzung $K_4\{Ca_4[Si_3O_9]_2\} \cdot nH_2O$ angegeben werden.

Bei nanokristallinen Calciumsilikathydraten mit einem $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ wird zunehmend Calcium anstatt von Protonen in die Zwischenschicht eingebaut, so dass diese Phasen weniger Kalium in die Zwischenschicht aufnehmen können. Durch IR- und Raman Spektroskopie konnten allerdings bei kaliumhaltigen nanokristallinen Calciumsilikathydraten Dimere nachgewiesen werden. Anders als bei nanokristallinen Calciumsilikathydraten mit CaO/SiO_2 -Verhältnis = 0,67 kommt es durch das höhere CaO/SiO_2 -Verhältnis = 0,83 zu einer Depolymerisation der silikatischen Dreiereinfachketten. Das kaliumreichste Endglied kann daher mit $K_5Ca\{Ca_4[HSi_2O_7]_3\} \cdot nH_2O$ angegeben werden. Aus der Strukturformel geht hervor, dass die Dreiereinfachketten vollständig zu Dimeren depolymerisiert sind.

Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an der Absorptionskante von Calcium (4,036 keV) konnte festgestellt werden, dass die Ca-Polyederschicht der nanokristallinen Calciumsilikathydrate durch den Einbau von Kalium unbeeinflusst bleibt.

Abstract

Potassic calciumsilicatehydrates are common in the cement and building materials industry. They can be the product of the alkali-silica-reaction resulting in the loss of the mechanical properties of the building material. Additionally potassium can occur in significant concentrations in hardened cement stone and it is therefore of particular interest if and in what extend potassium can be incorporated into nanocrystalline calciumsilicatehydrates. The structural properties of these potassic calciumsilicatehydrates are not well known.

The scope of this work is to find out in what extend crystalline and nanocrystalline calciumsilicatehydrates incorporate potassium. The structural properties of these phases were analysed. For this purpose an analytical approach combining the advantages of spectroscopy and x-ray diffraction was chosen. Synchrotron radiation as well as conventional sources were available.

The experiments involved a large span of the chemical composition of the nanocrystalline calciumsilicatehydrates with a CaO/SiO₂-ratio between 0.2 to 0.83 as well as different concentrations of potassium. For every CaO/SiO₂-ratio different potassium concentrations based on the calcium content were chosen. The K₂O/CaO – ratio of the samples is 0, 0.25, 0.5 and 1.0.

Pure potassic nanocrystalline calciumsilicatehydrates samples were prepared only at CaO/SiO₂ = 0.67 and 0.83. By lowering the C/S ratio to 0.5 and below the samples are made of potassic nanocrystalline calciumsilicatehydrates (with an assumed CaO/SiO₂-ratio = 0.67), amorphous SiO₂, amorphous potassiumsilicatehydrate and zeolitic phases. Hydrothermal treatments of these mixtures lead to the formation of crystalline zeolites, potassiumsilicatehydrate and calciumsilicatehydrate. In contrast hydrothermal treatment of a pure potassic nanocrystalline calciumsilicatehydrate leads to the formation of potassic tobermorite. Compared to 11Å-tobermorit the K-tobermorite shows a decreased polymerization of the silicate structure as the 'Dreierdoppelketten' in 11Å-Tobermorit are depolymerized to 'Dreiereinfachketten' in K-Tobermorite. The chemical endmember for CaO/SiO₂ = 0.67 can be specified with $K_2Ca_4[H_2Si_6O_{18}] \cdot nH_2O + H_2O$ and for CaO/SiO₂ = 0.83 with $KCa_5[HSi_6O_{18}] \cdot nH_2O$.

Potassium in Tobermorite is located in the interlayer sheet and coordinated with water molecules. No major difference is observable between the Ca-polyhedra layer (also known as portlandite layer) of potassic tobermorite and 11Å-tobermorit.

The structural relationship of nanocrystalline calciumsilicatehydrate with 14Å-tobermorit is confirmed in this work. This relationship even remains when potassium is incorporated into the structure of nanocrystalline calciumsilicatehydrate. Furthermore the major structural units are the Ca-polyhedra layer made up of sevenfold coordinated Ca-polyhedra. Adjoining in *c*-direction are Dreiereinfachketten. This sequence of Ca-polyhedra layer and Dreiereinfachketten is also known as complex layer. They are stacked in *c*-direction and linked with each other by interlayer sheets.

The structural behavior of potassic nanocrystalline calciumsilicatehydrate is comparable with the structural properties of potassic tobermorite. Potassic nanocrystalline calciumsilicatehydrates with a CaO/SiO₂-ratio = 0.67 show no depolymerisation of the silicate chains to dimers, in contrast to their potassium free analogue. Merely a shorter length of the silicate chains is observable. By means of thermogravimetry and spectroscopy it is demonstrated that potassic nanocrystalline calciumsilicatehydrates include less (OH)⁻ groups than potassium free calciumsilicatehydrates or even none. The highest concentration of

potassium in the structure of nanocrystalline calciumsilicatehydrates is therefore dependent on the amount of protons that can be removed for charge balance. If the concentration of potassium is further increased potassiumcarbonate is formed. For a CaO/SiO₂-ratio = 0.67 a potassic endmember with the composition $K_4\{Ca_4[Si_3O_9]_2\} \cdot nH_2O$ can be formulated.

Nanocrystalline calciumsilicatehydrates with a CaO/SiO₂ = 0.83 incorporate more calcium instead of protons in the interlayer sheet resulting in a lower ability to bond potassium in the interlayer sheet. By IR- and Raman spectroscopy dimers were detected in potassic nanocrystalline calciumsilicatehydrates with a CaO/SiO₂ = 0.83. In contrast to potassic nanocrystalline calciumsilicatehydrates with a CaO/SiO₂ = 0.67 the silicate chains depolymerise due to the higher CaO/SiO₂ ratio. Therefore the potassic endmember can be formulated as $K_5Ca\{Ca_4[HSi_2O_7]_3\} \cdot nH_2O$. From the chemical formula it is obvious that the silicate chains are depolymerised to dimers completely.

Experiments with x-ray absorption spectroscopy (XAS) at the absorption edge of Ca (4.046 keV) proved that the Ca-polyhedra layer remains unaffected by the incorporation of potassium into the calciumsilicatehydrate structure.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	V
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	IX
1 Einführung	1
1.1 Ziel und Aufbau der Arbeit	2
1.2 Zementmineralogie	2
1.2.1 Definition von Zement	2
1.2.2 Portlandzement	2
1.2.2.1 Zementhydratation / Zementstein	3
1.2.3 Zementsteinverwitterung	4
1.2.3.1 Alkali-Kieselsäure-Reaktion	4
1.2.3.2 Saure Verwitterung von Zementstein am Beispiel der Karbonatisierung	7
2 Struktur und Eigenschaften der wichtigsten C-S-H und alkalihaltigen C-S-H Phasen	8
2.1 C-S-H Gele und nanokristalline C-S-H Phasen	9
2.1.1 C-S-H Gele aus der Hydratation von Zementklinker	9
2.1.2 Synthetisch hergestellte C-S-H Gele	10
2.1.3 Alkalien in C-S-H Gele	11
2.2 Phasenbeziehungen von kristallinen Substanzen im calciumarmen Teil des C-S-H-Systems	12
2.2.1 Die Minerale der Gyrolith-Gruppe	13
2.2.1.1 Gyrolith	13
2.2.1.2 Reyerit	14
2.2.1.3 Truscottit	15
2.2.2 Die Minerale der Tobermorit-Gruppe	15
2.2.2.1 11Å-Tobermorit	16
2.2.2.2 14Å-Tobermorit	17

2.2.2.3	9Å-Tobermorit	18
2.2.3	Wichtige K-C-S-H Phasen	18
2.2.3.1	Charoit	18
2.2.3.2	Tokkoit	18
2.2.3.3	Rhodesit	19
3	Versuchsdurchführung	22
3.1	Präparative Voraussetzungen: Glovebox.....	22
3.2	Synthese von kaliumhaltigen nanokristallinen C-S-H-Phasen (K-C-S-H) durch mechano-chemische Behandlung	22
3.2.1	Mechano-chemische Behandlung	23
3.3	Synthese von kaliumhaltigen kristallinen C-S-H-Phasen (K-C-S-H).....	24
4	Methodik	25
4.1	Synchrotronstrahlungsquelle ANKA	25
4.2	Infrarot-Spektroskopie	26
4.2.1	Probenpräparation	27
4.3	Raman-Spektroskopie.....	28
4.4	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	28
4.4.1	Synchrotronbasierte Röntgendiffraktometrie	28
4.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	30
4.5.1	Grundlagen	30
4.5.2	EXAFS-Gleichung	31
4.5.3	XAS-Beamline an der ANKA.....	32
4.5.4	Datenauswertung.....	33
4.5.4.1	Vorbereitung der Daten.....	33
4.5.4.2	Bestimmung der strukturellen Parameter	35
4.6	Differenzial-Thermoanalyse / Thermogravimetrie (DTA/TG)	36
4.7	Rasterelektronenmikroskopie.....	36
5	Ergebnisse aus den Versuchen zur Synthese von nanokristallinen und kristallinen K-C-S-H Phasen.....	37
5.1	K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,2.....	37

5.1.1	XRD	37
5.1.2	IR-Spektroskopie.....	41
5.1.3	Raman-Spektroskopie	44
5.1.4	XAS.....	47
5.1.5	DTA/TG	49
5.1.6	Mineralogische Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,2	51
5.2	K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,4.....	54
5.2.1	XRD	54
5.2.2	IR-Spektroskopie.....	56
5.2.3	Raman-Spektroskopie	58
5.2.4	XAS.....	61
5.2.5	DTA/TG	62
5.2.6	Mineralogische Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,4	63
5.3	K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,5.....	65
5.3.1	XRD	65
5.3.2	IR-Spektroskopie.....	68
5.3.3	Raman-Spektroskopie	71
5.3.4	XAS.....	73
5.3.5	DTA/TG	74
5.3.6	Mineralogische Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,5	75
5.4	K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67.....	76
5.4.1	XRD	76
5.4.2	IR-Spektroskopie.....	79
5.4.3	Raman-Spektroskopie	83
5.4.4	XAS.....	85
5.4.5	DTA/TG	87
5.4.6	Mineralogische Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,67	88
5.5	K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83.....	89
5.5.1	XRD	89
5.5.2	IR-Spektroskopie.....	92
5.5.3	Raman-Spektroskopie	95
5.5.4	XAS.....	97
5.5.5	DTA/TG	99
5.5.6	Mineralogische Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,83	100

5.6	Mineralogische Zusammensetzung der verschiedenen Probenreihen	101
5.7	Einfluss von Kalium auf die strukturellen Eigenschaften von Tobermorit....	103
5.7.1	IR-Spektroskopie.....	103
5.7.2	Raman-Spektroskopie	105
5.7.3	XRD	107
5.7.4	DTA/TG	110
5.7.5	Diskussion	111
5.7.5.1	Auswirkungen von Kalium auf die Silikatanionenstruktur von 11Å-Tobermorit	111
5.7.5.2	Einfluss von Kalium auf die Kristallchemie von 11Å-Tobermorit.....	112
5.7.5.3	Reaktionsmechanismus zur Bildung von K-Tobermorit.....	113
5.8	Einfluss von Kalium auf die strukturellen Eigenschaften von nanokristallinen (K)-C-S-H Phasen.....	116
5.8.1	Reaktionen zur Bildung nanokristalliner K-C-S-H Phasen.....	120
5.8.2	Strukturelle Eigenschaften der K-C-S-H Phasen	121
5.8.2.1	Die Silikatanionenstruktur von nanokristallinen K-C-S-H Phasen.....	121
5.8.2.2	Auswirkungen auf die Zwischenschicht der nanokristallinen K-C-S-H Phasen	123
5.8.2.3	Auswirkungen auf die Portlanditschicht der nanokristallinen K-C-S-H Phasen	128
5.8.2.4	Vorschlag eines Strukturmodells für nanokristallines K-C-S-H.....	129
5.9	Ausblick.....	133
6	Anhang.....	134
6.1	Literaturverzeichnis.....	134
6.2	Abbildungsverzeichnis	142
6.3	Tabellenverzeichnis	147
6.4	Abkürzungsverzeichnis.....	149

1 Einführung

Kristalline und nanokristalline Calciumsilikathydrate sind in der Natur selten auftretende Minerale. Dagegen kommt ihnen eine große technische Bedeutung zu, da sie für die Dauerhaftigkeit von aus Zement und Beton errichteten Bauwerken von zentraler Bedeutung sind. Unter bestimmten Voraussetzungen kann es vorkommen, dass Calciumsilikathydrate mit alkalischen Lösungen in Kontakt kommen und mit diesen reagieren. Dies ist der Fall, wenn der Zement eine erhöhte Alkalikonzentration aufweist und diese Alkalien durch Wasser in den Poren des Zementsteins gelöst werden. Bei dieser so genannten Alkali-Kieselsäure-Reaktion (kurz: AKR) entstehen an Alkalien, Wasser und SiO_2 angereicherte Calciumsilikathydrate, die unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Diese neu gebildeten alkalireichen Calciumsilikathydrate können die Festigkeit von zementbasierten Bindemitteln stark reduzieren, so dass das Bauwerk sanierungsbedürftig werden kann.

Der Ablauf der AKR ist in der Literatur gut dokumentiert und weitestgehend bekannt. Dagegen sind die durch die AKR entstandenen alkalihaltigen und nanokristallinen Calciumsilikathydrate bisher kaum untersucht worden. Ein großes Hindernis einer systematischen Untersuchung der AKR Produkte ist die sehr geringe Kristallinität der alkaliangereicherten Calciumsilikathydrate und deren Eigenschaft mit in der Luft enthaltenem Kohlendioxid zu reagieren. Deshalb ist für die Untersuchung dieser Phasen ein größerer experimenteller Aufwand nötig.

Alkalireiche Calciumsilikathydrate, die zusätzlich Al enthalten treten als Reaktionsprodukt der Geopolymerisation auf. Bei den so genannten Geopolymeren handelt es sich um Baustoffe, die aus der alkalischen Aktivierung von Alumosilikaten mit konzentrierter Lauge und Wasserglas hergestellt werden. Diese Geopolymere zeichnen sich besonders durch eine hohe mechanische Festigkeit aus und sind zusätzlich feuerfest. Aufgrund dieser Eigenschaften sind Geopolymere Objekte intensiver Forschung, wobei die anwendungsorientierte Forschung im Vordergrund steht. Über die strukturellen Eigenschaften der amorphen oder nanokristallinen Geopolymere ist bisher wenig bekannt.

Zur Untersuchung der nanokristallinen Strukturen von (alkalihaltigen) Calciumsilikathydraten ist eine Kombination aus diffraktometrischen (Röntgendiffraktometrie) und spektroskopischen Methoden (IR- und Raman-Spektroskopie, Röntgenabsorptionsspektroskopie) unerlässlich. Jede Methode für sich kann jeweils nur einen Teil der Struktur der Calciumsilikathydrate abbilden. Während die Röntgenbeugung sehr gut Änderungen in der Struktur (z.B. Gitterkonstanten) auflösen kann, liegt die Stärke der spektroskopischen Methoden in der hohen Empfindlichkeit gegenüber kleinen Änderungen bei Bindungslängen, Bindungswinkeln oder dem Kondensationsgrad der Silikatanionenstruktur. In dieser Arbeit wurden konventionelle Strahlungsquellen, sowie Synchrotronstrahlung verwendet. Der Vorteil der Synchrotronstrahlung liegt in der hohen Brillanz, das heißt die Strahlung enthält eine besonders große Anzahl Photonen pro Flächeneinheit. Diese Fähigkeit erlaubt es dem Wissenschaftler beispielsweise eine besonders hohe Ortsauflösung bei Untersuchungen mit einem IR-Mikroskop zu erreichen. Synchrotronbasierte Röntgendiffraktometrie zeichnet sich durch eine sehr hohe Auflösung und ein deutlich verbessertes Signal/Rausch – Verhältnis aus. Diese Eigenschaft erleichtert besonders die Untersuchung von nanokristallinen Substanzen.

1.1 Ziel und Aufbau der Arbeit

Das Ziel der Arbeit ist es, den Einfluss von Alkalien, insbesondere Kalium, auf die Struktur von synthetischen nanokristallinen und kristallinen Calciumsilikathydraten in Abhängigkeit vom Calciumgehalt zu untersuchen und mögliche Rückschlüsse auf die in korrodierten Baustoffen auftretenden alkalihaltigen Calciumsilikathydrate zu ziehen. Zu diesem Zweck wird zu Beginn dieser Arbeit ein kurzer Einblick in die Zementmineralogie gegeben. Nachfolgend werden Strukturen und Eigenschaften von nanokristallinen und kristallinen Calciumsilikathydraten vorgestellt, bevor die Mess- und Versuchsmethoden dargelegt werden.

Der Hauptteil der Arbeit beinhaltet die Resultate aus den Versuchen zur Synthese von nanokristallinen und kristallinen, kaliumhaltigen Calciumsilikathydraten. Dabei werden die strukturellen Aspekte des Einbaus von Kalium, sowie die Menge des in der Struktur gebundenen Kaliums diskutiert. Ferner werden die chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen von nanokristallinen, kaliumhaltigen Calciumsilikathydraten erläutert.

Vorweg muss ein Hinweis auf die Nomenklatur gegeben werden. Viele Aspekte der kaliumhaltigen Calciumsilikathydrate werden mittels Vergleiche zu den kaliumfreien C-S-H Phasen dargestellt und erläutert. Es werden Begriffe wie Reaktionsmechanismus, Reaktionsgleichung, Polymerisation und Depolymerisation verwendet. Streng genommen ist dies nicht korrekt, da sich nicht erst kaliumfreie Calciumsilikathydrate bilden und diese dann Kalium einbauen und sich daraufhin deren Struktur ändert. Allerdings werden durch diese Vorgehensweise Vergleiche von Strukturen und Bildungsprozessen von kaliumfreien und kaliumhaltigen Calciumsilikathydraten besser veranschaulicht.

1.2 Zementmineralogie

Dieses Kapitel soll einen Einblick in die Zusammenhänge zwischen der Zementproduktion, der Zementhydratation und der Verwitterung von auf Zement basierten Baustoffen geben.

1.2.1 Definition von Zement

Allgemein bezeichnet der Begriff Zement jede Art von Bindemittel, das verschiedene Komponenten zu einem Ganzen verbindet. Im Bauwesen eingesetzte Zemente sind hydraulische Bindemittel. Zement ist demnach ein feingemahlener, anorganischer Stoff, der durch Hydratation mit Wasser zu raumbeständigen Zementstein erhärtet und auch nach dem abermaligen Kontakt mit Wasser seine Eigenschaften beibehält.

1.2.2 Portlandzement

Portlandzement (oft auch als CEM I bezeichnet) ist der mengenmäßig wichtigste Zement in Deutschland und wird deshalb hier besonders beschrieben. Im Gegensatz zu den Portlandkompositzementen (CEM II) enthält Portlandzement keine Zuschläge wie Flugaschen, Kalkstein oder Puzzolane. Zur Herstellung von Zement werden die natürlichen Rohstoffe Kalk, Sand und Mergel verwendet. In einigen Fällen müssen noch eisenhaltige Phasen hinzu gegeben werden. Die Rohstoffe werden homogenisiert, zerkleinert und nachfolgend in einem Drehrohrofen bei 1450°C zum so genannten Zementklinker gebrannt. Die Ausgangsstoffe reagieren dort zu den in Tab. 1.1 dargestellten Klinkerphasen. Als Klinkerphasen werden die durch den Brennprozess gebildeten Minerale bezeichnet. Zementklinker besteht zu etwa 67 % aus CaO, 22 % aus SiO₂, 5 % aus Al₂O₃ und 3 % aus Fe₂O₃. Die verbleibenden 3 % verteilen sich auf MgO, Na₂O und K₂O. Dem Zementklinker

wird nach dem Brennen maximal 5 Gew% Gips zugegeben, der eine allzu schnelle Hydratation unterbinden soll. Das Gemisch aus Klinker und Gips wird gemahlen und ergibt den fertigen Baustoff Zement.

Tab. 1.1: Zusammensetzung eines Portlandzementklinkers mit Angabe der verschiedenen Bezeichnungen und der chemischen Zusammensetzung. Die Mengenanteile der einzelnen Klinkerphasen am Zementklinker sind Richtwerte und können zum Teil deutlich von den angegebenen Werten abweichen (Zementtaschenbuch, 2000).

Chemische Bezeichnung	Mineralogische Bezeichnung	Formel	Kurzformel	Mengenanteil am Zementklinker (Gew%)
Tricalciumsilikat	Alit	Ca_3SiO_5	C_3S	63
Dicalciumsilikat	Belit	Ca_2SiO_4	C_2S	16
Tricalciumaluminat		$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	11
Calciumaluminatferrit	Brownmillerit	$\text{Ca}_4(\text{Al,Fe})_2\text{O}_7$	$\text{C}_4(\text{AF})$	8

In der Zementchemie wurde eine eigene Nomenklatur eingeführt, die für die Kurzformeln in Tab. 1.1 schon verwendet wurde. Dabei werden die chemischen Formeln immer als Oxide angegeben. Diese werden wiederum mit ihren Anfangsbuchstaben abgekürzt.



Aus Ca_3SiO_5 ergibt sich so $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und daraus C_3S . Diese Nomenklatur wird in dieser Arbeit verwendet. Zur Beschreibung der chemischen Zusammensetzung wird in der Zementindustrie häufig das CaO/SiO_2 -Verhältnis angegeben. Nach der oben beschriebenen Nomenklatur wird es als C/S-Verhältnis abgekürzt, analog ist die Bezeichnung für das $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ -Verhältnis kurz K/C. Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) wird sehr oft als Portlandit bezeichnet. Die Kurzformel lautet entsprechend der Nomenklatur in der Zementindustrie CH. Calciumsilikathydrate werden als C-S-H bezeichnet.

1.2.2.1 Zementhydratation / Zementstein

Bei der Verarbeitung von Zement werden weitere Zuschlagsstoffe eingesetzt. Die wichtigsten sind Sand und Kies. Es können aber auch organische Komponenten wie Farbpigmente beigemischt werden. Das Gemisch aus Zement und Zuschlägen wird beim „anmachen“ mit Wasser vermischt und von nun an als Beton bezeichnet. Ausgehärteter Beton besteht aus den verschiedenen Zuschlägen und Zementstein, dem erhärteten Reaktionsprodukt aus Zement und Wasser. Der Zementstein verbindet die verschiedenen Zuschläge im Beton zu einer Einheit. Das Verhältnis von Wasser zu Feststoff liegt beim anmachen meist zwischen 0,3 und 0,6. Die Zementhydratation setzt sofort nach dem Kontakt mit Wasser ein. Calcium aus Tricalciumsilikat geht inkongruent in Lösung, wodurch sich eine gesättigte Calciumhydroxidlösung bildet. Der Silikatanteil des C_3S bildet unlösliche Calciumsilikathydrate, die sich aus der Lösung abscheiden. Gelartige C-S-H Phasen bilden sich ebenfalls an der Oberfläche von C_3S . Dicalciumsilikat verhält sich ähnlich wie C_3S , allerdings ist die Reaktionskinetik deutlich langsamer. In Abb. 1.1 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von teilweise zu C-S-H hydratisiertem C_3S dargestellt. Die Hydratationsgeschwindigkeit der Silikate ist nicht konstant. Die Oberflächenreaktionen zu Beginn verlaufen sehr rasch, werden aber durch oberflächlich neu

gebildetes C-S-H Gel abgebremst. Die Diffusion von Wasser durch das C-S-H Gel kontrolliert die Geschwindigkeit der weiteren Reaktionen. Die aluminathaltigen Phasen (C_3A , $C_4(AF)$) hydratisieren unter Beteiligung von Sulfat. Dieses wird aus Gips freigesetzt, der dem Zement bei der Produktion zugegeben wurde. Außerdem sind im Zementklinker geringe

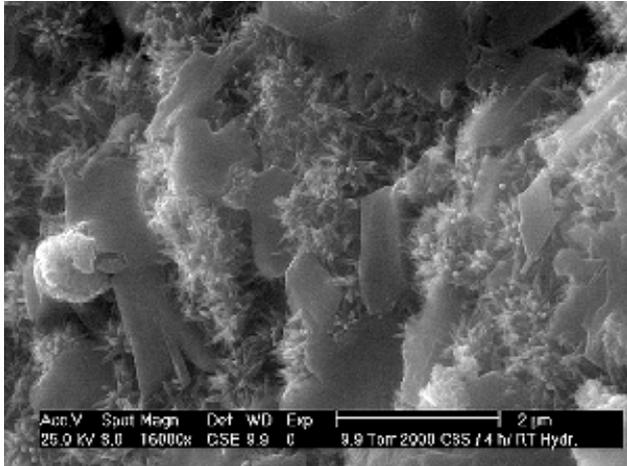


Abb. 1.1: SEM Bild von C_3S nach vierstündiger Hydratation. Auf den C_3S Oberflächen wachsen feine Kristalle von C-S-H-Phasen. (Quelle: www.uni-weimar.de)

Mengen der leichtlöslichen Alkalisulfate Thenardit (Na_2SO_4) und Arcanit (K_2SO_4) vorhanden. Auf der Oberfläche der Aluminate und Silikate bilden sich Aft-Phasen ($Al_2O_3-Fe_2O_3$ -triosulphat, Ettringite), die weiteren Wasserzutritt verhindern und die Hydratation verlangsamen. Die Ettringite sind ein sulfatreiches Zwischenprodukt. Nach dem vollständigen Verbrauch von Gips, reagiert überschüssiges C_3A zu den sulfatärmeren AFm-Phasen ($Al_2O_3-Fe_2O_3$ -monosulfat), die im Portlandzementstein das stabile Reaktionsendprodukt der Aluminate und Sulfate darstellen. Die Hydratation von

Zement ist ein sehr langwieriger Prozess. Die Erstarrung des Gemisches aus Klinker, Zuschlägen und Wasser beginnt zwar schon nach ein bis drei Stunden, die Festigkeit des neu entstandenen Zementsteins ist aber noch gering. Deshalb werden Untersuchungen über die Festigkeit des Zementsteins erst 28 Tage nach der Hydratation durchgeführt.

1.2.3 Zementsteinverwitterung

Die Verwitterung von Zementstein kann durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden. Einige Verwitterungsprozesse sind auf Umwelteinflüsse zurückzuführen. Z.B. greift saurer Regen Zementstein stärker an als es normale Niederschläge tun. Es gibt aber auch Korrosionsprozesse, die weniger von äußeren Einflüssen abhängig sind, sondern auf Fehler bei der Zementproduktion und Verarbeitung zurückzuführen sind, beispielsweise die Alkali-Kieselsäure-Reaktion.

1.2.3.1 Alkali-Kieselsäure-Reaktion

Als Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) wird die Reaktion von alkalischen Lösungen mit Kieselsäure bezeichnet. Dabei wird ein alkalihaltiges, calciumarmes Gel gebildet, das einen erhöhten Wassergehalt und dadurch ein vergrößertes Volumen aufweist. Durch die Volumenzunahme kommt es zur Rissbildung im Zementstein, der somit seine mechanischen Eigenschaften verliert und eine Sanierung des Bauwerkes notwendig wird. Abb. 1.2 zeigt eine BSE-Aufnahme eines geschädigten Betons. An den Korngrenzen des Zuschlags (dunkelgrau) hat sich ein Gel gebildet, dass die Rissbildung verursachte. Der entstandene Riss hat sich mit weiterem Gel verfüllt. Die Untersuchung synthetischer Proben, vergleichbar mit den durch eine AKR gebildeten Gele, ist ein Hauptthema dieser Arbeit.

Im Folgenden wird der Mechanismus der AKR genauer erläutert. Ausmaß und Ablauf der Reaktion hängen von verschiedenen Faktoren ab. Eine wichtige Rolle spielen Porosität und Korngröße der alkaliempfindlichen Zuschläge, sowie der Alkaligehalt der Porenlösung. Bei

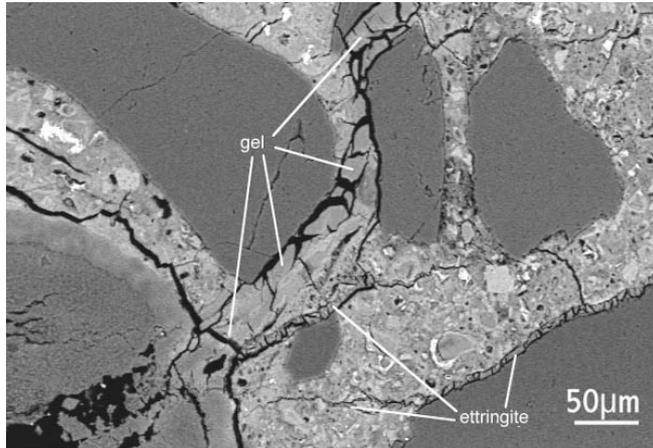


Abb. 1.2: BSE-Aufnahme von durch AKR geschädigtem Beton. In die durch die AKR entstandenen Risse ist neu gebildetes Gel eingedrungen. Teilweise hat sich auch Ettringit gebildet. (Quelle: www.understanding-cement.com).

der Porenlösung im Zementstein handelt es sich um eine konzentrierte Alkalihydroxidlösung mit einem pH-Wert von 13 und mehr. Die Alkalien stammen meist aus dem Zement, der bis zu 5 Gew% Alkalien enthalten darf. Weitere Quellen von Alkalien können aber auch Zuschläge oder Taumittel wie Streusalz sein. Alkalien sind im Zement meist in Sulfaten gebunden, die nach dem Anmachen sofort in Lösung gehen. Allerdings enthalten auch die Klinkerminerale (Alit, Belit) Alkalien, die erst nach Fortschreiten der Hydratation in Lösung gehen.

Ob und in welchem Ausmaß eine AKR auftritt ist sehr von der Zusammensetzung und Beschaffenheit des Zuschlags (Sand oder Kies) abhängig. Dabei ist die Kristallinität der Kieselsäure ein wesentlicher Faktor. Grobkristalliner Quarz reagiert nur schwach mit Alkalihydroxidlösungen. Diese Reaktion ist im geringen Ausmaß sogar gewünscht, da sie den Verbund in der Gesteinsmatrix verbessert. Liegt die Kieselsäure jedoch als Flint vor, oder ist der Quarz durch metamorphe Prozesse stark beansprucht, kann eine erhöhte Reaktivität mit Alkalihydroxidlösungen auftreten (Zementtaschenbuch, 2000).

Sprung und Sylla (1998) beschreiben die Bildung eines alkalihaltigen C-S-H Gels an der Grenzfläche zwischen Opal und Zement. Dieses Gel verursacht, im Gegensatz zu anderen Alkalisilikatgelen keine Rissbildung. Daraus lässt sich folgern, dass die Volumenzunahme bei der Bildung von Alkali-C-S-H deutlich geringer ist als bei Alkalisilikatgelen. Die Bildung dieses Gels gilt als Vorstufe zur eigentlichen AKR (siehe Abb. 1.3). Das Alkali-C-S-H Gel wirkt nachfolgend wie eine semipermeable Membran. Alkali-Ionen und Wasser diffundieren relativ zügig durch das Gel, während Ca meist in dem Gel gebunden wird. Die Folge ist eine weitere Reaktion des Zuschlagkorns mit den eindiffundierten Ionen unter Bildung eines Alkalisilikatgels. Durch die fortschreitende Wasseraufnahme erhöht sich die Zugspannung im Zuschlagkorn und es kommt nach Überschreiten der Zugspannung zur Rissbildung. Nachfolgend beschleunigt sich diese Reaktion und es kommt zu weiterer Gelbildung unter starker Volumenzunahme.

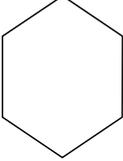
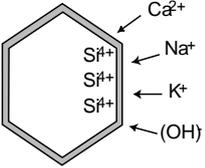
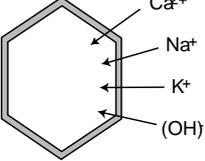
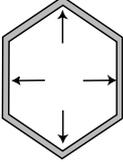
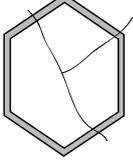
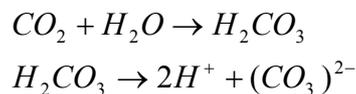
	<p>Ausgangszuschlagkorn, beispielsweise Quarz oder Opal</p>
	<p>Oberflächenreaktion des Zuschlags mit Alkali-, Calciumionen und Wasser des Zements zu nicht quellenden Alkali-C-S-H Gelen, Ausbildung einer semipermeablen Membran</p>
	<p>Diffusion von Alkalien, Calcium und Wasser in das Zuschlagkorninnere und Reaktion mit alkaliempfindlicher Kieselsäure zu Alkalisilikatgel</p>
	<p>Durch fortschreitende Reaktion und weiterer Wasseraufnahme erhöht sich der Innendruck</p>
	<p>Erste Rissbildung bei Überschreiten der Zugspannung</p>
	<p>Starke Gelbildung, Auflösung des Zuschlagkorns von innen heraus</p>

Abb. 1.3: Schematische Darstellung des Schadensmechanismus durch die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (nach Sprung und Sylla, 1998)

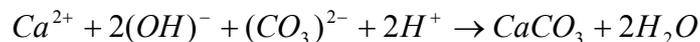
1.2.3.2 Saure Verwitterung von Zementstein am Beispiel der Karbonatisierung

Saure Verwitterung von Zementstein kann durch verschiedene Faktoren ausgelöst werden. Mikroorganismen können Säuren freisetzen. Fundamente im Erdboden sind Huminsäuren ausgesetzt. Saurer Regen ist hauptsächlich in industrialisierten Ballungszentren ein Problem. Bei jeder sauren Verwitterung sinken pH-Wert und C/S-Verhältnis im Zementstein, dagegen steigt die Polymerisation, dies bedeutet die Vernetzung der Silikattetraeder in den C-S-H-Phasen nimmt zu.

Die Karbonatisierung von C-S-H-Phasen ist ein Spezialfall einer sauren Verwitterung und ein wichtiger Prozess der Zementsteinverwitterung (Wicht, 1992). Sie löst verschiedene chemische und mineralogische Reaktionen aus, von denen u.a. die Zementsteinfestigkeit beeinflusst wird. Bei der Karbonatisierung dringt CO_2 über kleine Hohlräume in den Zementstein ein. Im noch vorhandenen, hochalkalischen Porenwasser löst sich CO_2 und bildet Kohlensäure, eine zweiprotonige Säure, die bei pH-Werten von über 10,5 vollständig dissoziiert vorliegt:



Die freiwerdenden Protonen neutralisieren die durch Dissoziation von Calciumhydroxid entstandenen $(\text{OH})^-$ Ionen. Der ursprünglich sehr hohe pH-Wert der Porenlösung sinkt von 12,5 auf unter 9,5. Das Karbonat reagiert mit Calciumionen zu Calciumkarbonat.



Durch die Karbonatisierung sinkt das C/S-Verhältnis der im Zementstein enthaltenen C-S-H Phasen, weil Ca aus dem C-S-H Gel gelöst wird und Calciumkarbonat bildet. Es kommt zu einer Polymerisation der Silikateinheiten und zu einer Änderung der physikalischen Eigenschaften. Zu Beginn erhöht sich die Druckfestigkeit des Zements. Bei weiterem Fortschreiten der Reaktion steigt die Porosität, womit eine Abnahme der Druckfestigkeit verbunden ist. Der genaue Mechanismus der Ca-Auslaugung und der damit verbundenen Strukturveränderungen sind derzeit noch unklar.

Ein sehr unangenehmer Nebeneffekt der Karbonatisierung ist die beginnende Korrosion von Armierungsstahl in Beton. In Bauteilen mit hohen Anforderungen an die Biege- und Zugfestigkeit werden Stahlarmierungen eingesetzt. Den Stahl umgibt ein schützender Film aus Eisenoxiden und Eisenhydroxiden, die eine weitere Oxidation verhindern. Dieser Schutzfilm ist bei sinkendem pH-Wert nicht stabil und der Stahl beginnt zu rosten. Da das Volumen der Korrosionsprodukte ebenfalls zunimmt, kommt es zu Sprengrisen im Beton. Dadurch kann verstärkt CO_2 aus der Luft in das Mauerwerk eindringen, die Karbonatisierung schreitet weiter voran.

2 Struktur und Eigenschaften der wichtigsten C-S-H und alkalihaltigen C-S-H Phasen

Im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ treten unter Raumtemperatur und niedrig hydrothermalen Bedingungen eine Vielzahl von Phasen auf (Abb. 2.1). Neben kristallinen Phasen existieren auch Phasen mit einer geringen strukturellen Ordnung. Dabei existiert eine gesamte Bandbreite unterschiedlicher Strukturordnungen, die von amorphen Verbindungen über Gele bis hin zu nanokristallinen Phasen reicht. Die Begriffe „Gel“ und „nanokristallin“ werden in den Kapiteln 2.1.1 und 2.1.2 definiert. In dieser Arbeit liegt das Augenmerk auf den nanokristallinen Phasen. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Calcium-Silikat-Hydrat Phasen zusammenfassend hinsichtlich ihrer strukturellen und chemischen Eigenschaften beschrieben. Dabei werden die Gele und nanokristallinen Phasen getrennt von den kristallinen Phasen diskutiert.

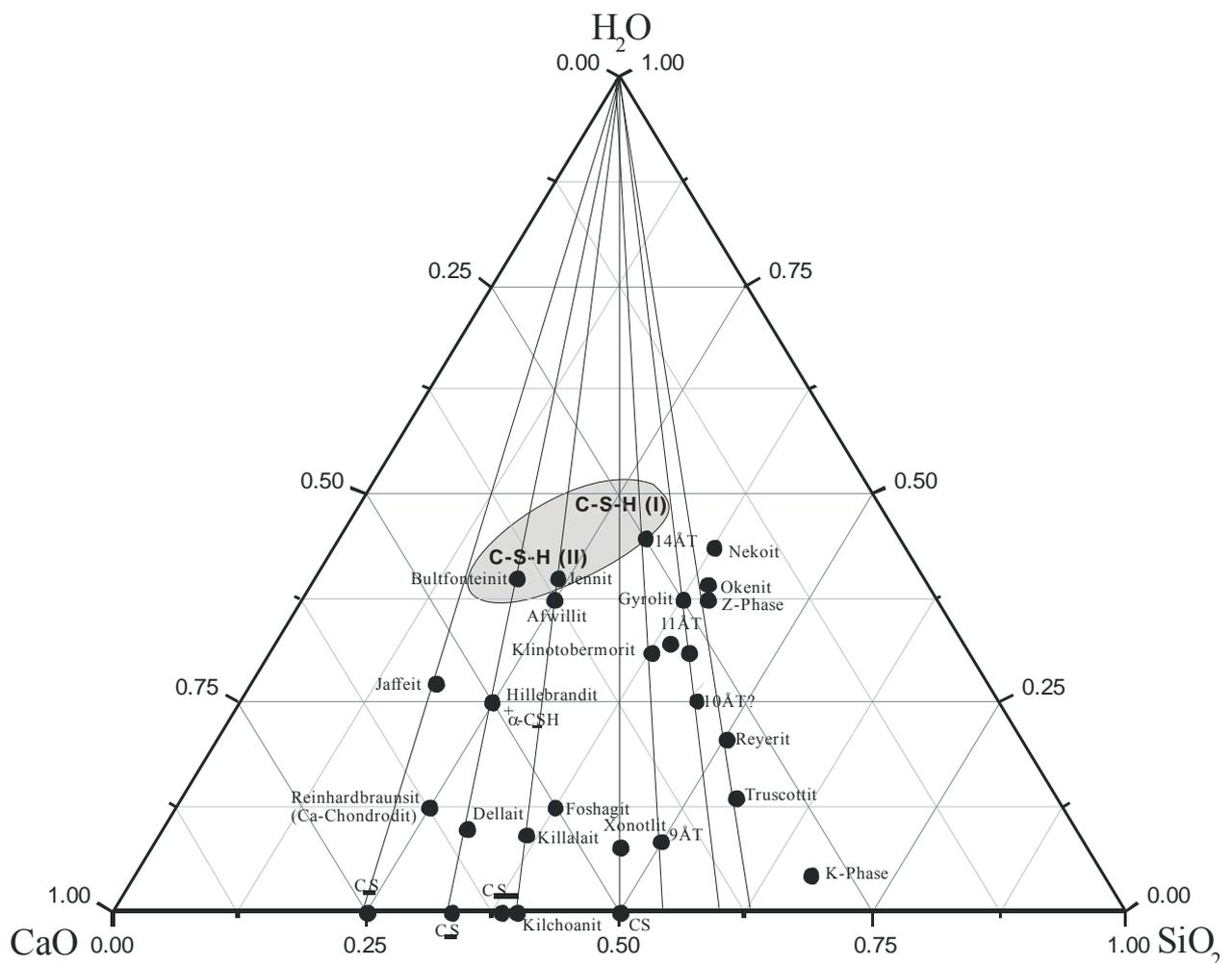


Abb. 2.1: Chemographisches Dreieck im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (modifiziert nach Taylor, 1964). T = Tobermorit. Die grau unterlegte Fläche gibt den Zusammensetzungsbereich der C-S-H Gele an.

2.1 C-S-H Gele und nanokristalline C-S-H Phasen

Eine einheitliche Nomenklatur der C-S-H Gele und nanokristallinen C-S-H Phasen hat sich in der Literatur bisher nicht durchgesetzt. Meist werden die Phasen aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung (C/S-Verhältnis) und anhand der Bildungsbedingungen unterschieden. Je nach Versuchsbedingungen unterscheiden sich die C-S-H Phasen beträchtlich voneinander. Deshalb werden im folgenden Abschnitt die gelartigen oder nanokristallinen C-S-H Phasen nach Bildungsbedingungen getrennt beschrieben.

2.1.1 C-S-H Gele aus der Hydratation von Zementklinker

C-S-H Gele sind das primäre Reaktionsprodukt der Klinkerminerale Alit (C_3S) und Belit (C_2S) mit Wasser und sind mit einem Anteil von 70 Gew% die dominierende Phase im Zementstein und daher für die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Zementsteins verantwortlich. Die aus der Reaktion mit den Klinkermineralen gebildeten Gele zeigen große Variationen hinsichtlich ihres Calcium- und Wassergehalts. Das C/S-Verhältnis variiert von 1.8 in frisch hydratisiertem Zementstein bis 1.0 in alten, ausgehärteten Zementsteinen. Durch Alterations- und Verwitterungsprozesse im Zementstein wie AKR oder

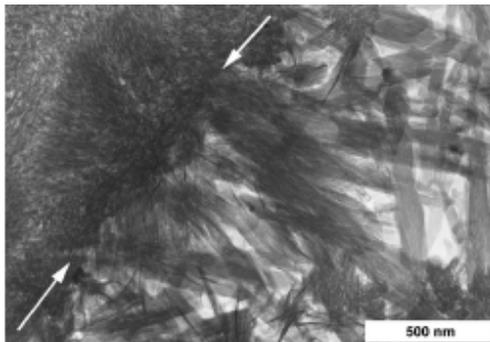


Abb. 2.2 : TEM Aufnahme von C-S-H, das durch Hydratation von C_3S entstanden ist. Reaktionszeit 8 Jahre bei $20^\circ C$. Aufnahme entnommen aus Richardson (2004).

Karbonatisierung (siehe Kapitel 1.2.3) verarmen die C-S-H Gele an Ca, so dass C/S-Verhältnisse von 0,5 oder weniger auftreten können. C-S-H Gele mit niedrigem C/S-Verhältnis treten außerdem in Flugaschezementen, Geopolymeren und mit Mikrosilica versetzten Zementen auf. Aus der Hydratation von Klinkern entstandenes C-S-H Gel ist nicht homogen. Das TEM-Gefügebild (Abb. 2.2 aus Richardson, 2004) zeigt in der linken oberen Bildhälfte sehr feinkörniges C-S-H Gel. Diese sehr kleinen Kristallite entstehen aus der Hydratation von großen C_3S Körnern. Wenn mehr Porenraum vorhanden ist kristallisiert das C-S-H Gel zu

größeren, prismatischen Kristallen. Die Grenze zwischen den unterschiedlichen Morphologien ist durch zwei weiße Pfeile markiert.

Es gibt unterschiedliche Vorstellungen über die Struktur von C-S-H Gelen. Die meisten Autoren gehen von zwei grundsätzlichen strukturellen Baueinheiten aus. Ca bildet 7-fach koordinierte Polyeder. Diese verzerrten Polyeder sind miteinander kantenverknüpft und bilden die so genannte Portlanditschicht. Die Namensgebung beruht auf der strukturellen Ähnlichkeit zu $Ca(OH)_2$. Eine ebenfalls häufig verwendete Bezeichnung ist Ca-Polyederschicht. Die SiO_4 -Tetraeder liegen im C-S-H Gel als Monomere, Dimere oder Ketten vor, abhängig von der chemischen Zusammensetzung und den Versuchsbedingungen. Vor allem die Hydratationszeit spielt eine wichtige Rolle. Zur Untersuchung der Polymerisation der SiO_4 -Tetraeder sind zahlreiche Studien mit NMR-Spektroskopie durchgeführt worden. Bei der gebräuchlichen Q^x -Nomenklatur gibt der Exponent x Auskunft über die Anzahl der brückenbildenden Sauerstoffe des SiO_4 -Tetraeders. Demnach kann x Werte zwischen null für isolierte SiO_4 -Tetraeder und vier für SiO_4 -Tetraeder in Gerüstsilikaten annehmen. Q^1 bezeichnet z.B. Dimere und Q^2 sind SiO_4 -Tetraeder mit zwei Si-O-Si Bindungen, z.B. Mittelgruppen in Ketten. Q^3 bezeichnet SiO_4 -Tetraeder, die zu Schichten kondensieren. Q^4

entspricht dreidimensional querverknüpfte SiO_4 -Tetraeder, beispielsweise in Quarz. Brough und Dobson (1994) untersuchten ein C-S-H Gel mit einem $C/S = 1,0$, das durch die Zugabe von Wasser und SiO_2 aus Alit hergestellt wurde. Zu Beginn der Hydratation ist die Polymerisation der Silikattetraeder gering, die Anionenstruktur besteht überwiegend aus Dimeren (Q^1). Nach längerer Reaktionsdauer steigt die Länge der Silikat-Ketten an, zu erkennen an der zunehmenden Intensität des Q^2 -Signals. Im Gegensatz zu Stade *et al.* (1985) konnten Brough und Dobson (1994) nach drei Monaten Reaktionszeit auch querverknüpfende SiO_4 -Tetraeder nachweisen (Q^3).

Trotz ihrer schlechten Kristallinität zeigen die C-S-H Gele im Röntgenbeugungsdiagramm einige, zumeist breite Reflexe (ICDD 33-0306). Diese liegen bei $3,04 \text{ \AA}$, $2,79 \text{ \AA}$ und $1,82 \text{ \AA}$. Diese Reflexe werden durch die Ca-Ca Abstände in den Ca-Polyederschichten im C-S-H Gel verursacht. Diese Schichten scheinen, im Gegensatz zu der Silikatstruktur, relativ gut geordnet zu sein. Eine dreidimensionale strukturelle Ordnung durch eine alternierende Stapelung von Portlandit- und Silikatschichten ist nicht vorhanden.

Es existieren zahlreiche Strukturmodelle in der Literatur, die sich teilweise widersprechen. Eine weit verbreitete Theorie wurde von Taylor (1986) postuliert. Danach ist die Struktur von C-S-H Gel ähnlich den Strukturen von 14\AA -Tobermorit und Jennit. Bei geringen Ca-Gehalten überwiegt der 14\AA -Tobermorit-Anteil, bei einer hohen Ca-Konzentration entspricht die Struktur eher der von Jennit. Allerdings muss hinzugefügt werden, dass die Struktur von Jennit 2004 von Bonaccorsi *et al.* vollständig gelöst wurde, dieses Modell aber noch Fragen offen lässt. Das „Defekt-Tobermorit-Modell“ von Cong und Kirkpatrick (1995) geht von stark fehlgeordneten Schichten aus SiO_4 -Dreierketten und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus. Grutzeck *et al.* (1999) postulierten das Sorosilikat-Modell. Die Autoren gehen davon aus, dass die Silikatanionenstruktur ausschließlich aus Dimeren besteht. Das C/S-Verhältnis liegt bei zwei. Sinkt das C/S-Verhältnis < 1 polymerisieren die Dimere zu Dreiereinfachketten. Die kristallographische Beschreibung dieser silikatischen Ketteneinheiten ist aus Liebau (1985) entnommen.

Hochpolymere C-S-H Phasen wurden bisher nur im Zusammenhang mit der Karbonatisierung von Zementstein mit NMR untersucht. Groves *et al.* (1991) untersuchten aus C_3S hergestelltes C-S-H Gel. Mit zunehmender Karbonatisierung steigt zuerst die Kettenlänge, bevor Q^3 und Q^4 -Signale auf eine weitere Polymerisierung des Gels schließen lassen. Thomas *et al.* (1993) bestätigen diese Ergebnisse, stellen aber Unterschiede zwischen C-S-H Gelen hergestellt aus C_3S und hydratisiertem Portlandzement fest. C-S-H Gele mit einem C/S-Verhältnis zwischen $0,5$ und $0,7$ werden in der Literatur als Gyrolith-Gel bezeichnet (Jauberthie *et al.*, 1996). Die Namensgebung bezieht sich auf strukturelle Ähnlichkeiten zwischen Gyrolith-Gel und Gyrolith. Neuere Untersuchungen von C-S-H Gel mit geringen Ca-Gehalten lassen allerdings Zweifel an dieser Theorie aufkommen (Garbev, 2006 pers. Mitteilung).

Als Faujasit-Gel (Garbev 2003) werden Gele mit einem C/S-Verhältnis $< 0,5$ bezeichnet. Diese Gele haben einen Reflex bei 14\AA , der für die Minerale der Faujasit-Gruppe charakteristisch ist.

2.1.2 Synthetisch hergestellte C-S-H Gele

Synthetisch hergestellte C-S-H Gele unterscheiden sich von Gelen, die aus der Hydratation von Portlandzement entstanden sind durch einen Reflex bei $14\text{-}12 \text{ \AA}$ im Röntgendiffraktogramm. Dieser Reflex deutet eine beginnende dreidimensionale Ordnung in *c*-Richtung an. Diese Gele werden in der Literatur als nanokristallin, semikristallin oder

semiamorph bezeichnet. In dieser Arbeit wird der Begriff nanokristallin verwendet, der so definiert ist, dass im Röntgendiffraktogramm Reflexe zu erkennen sind, die Kristallitgröße aber weniger als 10 nm beträgt. Als amorphe Bestandteile werden Phasen deklariert, die im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe zeigen also „röntgenamorph“ sind.

Nanokristalline Gele mit einem C/S < 1,5 und einem basalen Reflex bei 12,3 Å (ICDD 34-0002) werden als C-S-H (I) bezeichnet (Taylor, 1964). Die Lage der Reflexe ist vergleichbar mit dem Reflexmuster der kristallinen Phase Tobermorit. C-S-H (I) wird deshalb auch oft als Tobermorit-Gel bezeichnet. Die unter 2.1.1 beschriebenen strukturellen Baueinheiten bleiben erhalten, so dass die beschriebenen Strukturmodelle auch für C-S-H (I) gültig sind. Als C-S-H (II) werden Gele mit einem höheren Ca-Gehalt und einem basalen Reflex bei 9,6 Å (Taylor, 1986) bezeichnet. C-S-H (II) ist allerdings nicht von technischer Relevanz, da es bisher nur unter Laborbedingungen beobachtet wurde.

Stade (1980) und Stade und Wieker (1980) beschreiben die Synthese von C-S-H (I) durch eine Fällungsreaktion aus Natriumsilikatlösungen mit Calciumsalzen. Aus den Ergebnissen von Entwässerungsversuchen vertreten die Autoren die These, dass mit abnehmendem Ca-Gehalt die Sauerstoffe der SiO₄-Tetraeder stärker protoniert sind. Den Aufbau des C-S-H Gels leiten Stade und Wieker (1980) direkt von der Struktur von Tobermorit ab. Demnach liegt zwischen zwei Schichten aus Silikatanionen eine Ca-Polyederschicht. Diese Schichtpakete sind durch Zwischenschichten miteinander verbunden, in denen weitere Ca²⁺-, (OH)⁻-Ionen und Wasser gebunden sein können. Die SiO₄-Tetraeder liegen meist als Dimere oder kurzen Ketten vor. Dieses Strukturmodell ist mit den Modellen für C-S-H Gel aus hydratisierten Klinkerphasen sehr gut vereinbar.

Die Synthesemethode wurde so gewählt, dass C-S-H (I) Phasen entstehen, da sie Analoga der in der Praxis entstehenden C-S-H Phasen sind. Deshalb kommt den C-S-H (I) Gelen bzw. nanokristallinen C-S-H Phasen in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit zu.

2.1.3 Alkalien in C-S-H Gele

Alkalien kommen in größeren Konzentrationen in Zementstein vor und es ist daher von Interesse, ob und in welchem Ausmaß C-S-H Gele oder nanokristalline C-S-H Phasen Alkalien einbauen können. Bei der Verwendung von Portlandkompositzementen (CEM II) werden teilweise KOH oder NaOH zugegeben, um Zuschläge (meist Flugaschen) alkalisch zu aktivieren. Die daraus resultierenden C-S-H Gele enthalten neben Alkalien meist auch Al.

Kalousek (1944) führte die erste umfassende Arbeit im System Na₂O-SiO₂-CaO-H₂O durch. Er konnte dabei eine stabile Phase mit der Zusammensetzung $0,25Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$ nachweisen. Das Ergebnis wurde von Brown (1990) bestätigt. Der Autor vermutet, dass diese Phase eine wichtige Rolle bei der AKR spielen kann. Hong und Glasser (1999) führten Versuche zur Alkalisorption von C-S-H Gel mit einem C/S = 0,85 – 1,5 durch. Dabei kamen sie zu dem Ergebnis, dass C-S-H Gele mit einer geringen Ca-Konzentration deutlich mehr Alkalien aufnehmen können als Ca-reiche C-S-H Gele. Außerdem konnten keine Unterschiede zwischen Versuchen mit Na oder K festgestellt werden. Die Autoren schlagen eine Bindung der Alkalien an die Silanol-Gruppen (Si-OH) im C-S-H Gel vor. Stade (1989) kam zu ähnlichen Ergebnissen und konnte keine Auswirkungen von KOH auf die Polymerisation der Silikateinheiten nachweisen. Außerdem stellte der Autor fest, dass sich Al negativ auf den Kaliumeinbau in C-S-H auswirkt. Hong und Glasser (2002) kamen zu gegensätzlichen Aussagen. Die oben beschriebenen Arbeiten befassen sich nur mit alkalihaltigen C-S-H Gelen, die ein hohes C/S-Verhältnis aufweisen (C/S = 0,85 – 1,5). Aus Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung von Alkali-C-S-H Gelen, die durch

eine AKR entstanden sind ist bekannt, dass das C/S-Verhältnis dieser Gele oft deutlich niedriger ist. An den Korngrenzen von Quarz oder Opal können auch fast reine Silikathydratgele entstehen. (Rivard *et al.*, 2002). Knudsen und Thaulow (1975) ermittelten die chemische Zusammensetzung von AKR-Gelen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Dabei konnte festgestellt werden, dass Gele am Kontakt mit dem reaktiven Zuschlag (Opal) nur sehr geringe Mengen an Ca aufweisen. Bei zunehmender Distanz zur Kieselsäure nimmt der Ca-Gehalt kontinuierlich zu. Daher liegt in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf den Ca-armen C-S-H Gelen und ihrer Fähigkeit Alkalien aufzunehmen.

2.2 Phasenbeziehungen von kristallinen Substanzen im calciumarmen Teil des C-S-H-Systems

Untersuchungen zu Phasenbeziehungen im CaO-SiO₂-H₂O System bei C/S-Verhältnissen < 1 sind zahlreich (z.B. Assarson, 1956, 1957, 1958, 1961, Taylor, 1964). Auf die Phasenbeziehungen im calciumreichen Teil des C-S-H Systems wird nicht näher eingegangen, da diese Phasen für diese Arbeit nicht von Bedeutung sind. Abb. 2.3 gibt die von Garbev (2003) und El-Hemaly *et al.* (1977) experimentell bestimmten Phasenbeziehungen im Bereich C/S = 0 – 1,0 und 20 – 300°C an. Bei C/S-Verhältnissen zwischen 1 und 0,67 treten häufig Tobermorit-Modifikationen als kristalline Phasen auf. Die obere thermische Stabilität von 11Å-Tobermorit sollte nach El-Hemaly *et al.* (1977) bei 140°C liegen. Oftmals entsteht 11Å-Tobermorit aber auch bei deutlich höheren Temperaturen metastabil (Garbev, 2003, El-Hemaly *et al.*, 1977). Oberhalb von 140°C treten die Paragenesen Xonotlit und 10Å-Tobermorit und über 210°C Xonotlit und Gyrolith auf (Garbev, 2003). Bei C/S-Verhältnissen unterhalb von 0,67 und Temperaturen bis 180°C bildet sich Z-Phase. Es ist immer noch umstritten, ob Z-Phase ein eigenes Stabilitätsfeld hat oder nur metastabil auftritt. Bei Temperaturen oberhalb von 180°C bildet sich aus der Z-Phase Gyrolith.

Die Phasenbeziehungen bei noch geringeren C/S-Verhältnissen sind weitgehend unbekannt. Da die Polymerisation der C-S-H Phasen weiter zunimmt, treten Ca-reiche Zeolithe (Faujasit) auf. Generell werden bei hydrothormaler Behandlung nahezu ausschließlich Kondensationsreaktionen beobachtet, bei denen der Polymerisationsgrad der Silikatbaueinheiten steigt.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Phasenbeziehungen der Tobermorit- und Gyrolith-Gruppe näher erläutert, da diese Minerale die stabilen Phasen in dem chemischen Zusammensetzungsbereich der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche sind.

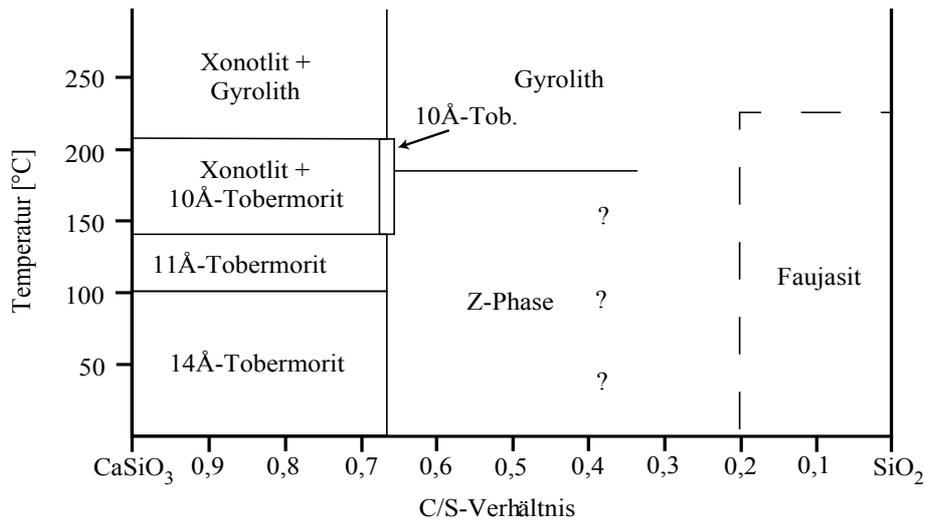


Abb. 2.3: Phasendiagramm von calciumarmen Calciumsilikathydraten bei gesättigtem Wasserdampfdruck, 1 bar basierend auf Versuchsergebnissen von Garbev (2003) und El-Hemaly (1977).

2.2.1 Die Minerale der Gyrolith-Gruppe

Gyrolith ist der Namensgeber einer Mineralgruppe (Gyrolith-Gruppe) zu der neben Gyrolith auch Truscottit, Reyerit, Z-Phase, K-Phase und Fedorit gehören. Es handelt sich dabei um Schichtsilikate, die hexagonale oder pseudohexagonale Kristalle mit (001)-Spaltbarkeit bilden. Bei Raumtemperatur bildet sich aus einer Mischung aus CaO, SiO₂ und Wasser eine nanokristalline Phase, die bisher als Gyrolith-Gel (Jaubertie, 1996) bezeichnet wird. Wird dieses Gel bei gesättigtem Wasserdampfdruck und Temperaturen bis 150°C hydrothermal behandelt bildet sich Z-Phase. Bei weiter steigenden Temperaturen bildet sich Gyrolith, der wiederum bei 400°C zu Truscottit umgewandelt wird.

Die Phasen der Gyrolith-Gruppe haben eine ähnliche Struktur, da sie aus den gleichen Bauelementen bestehen:

- Ca bildet sechsfach koordinierte, kantenverknüpfte Polyeder, die die so genannte Portlanditschicht bilden.
- Die Silikattetraeder formen Einzel- oder Doppelschichten mit Sechseringen. Diese Ringe können eine trigonale Symmetrie aufweisen oder verzerrt sein.

2.2.1.1 Gyrolith

Natürlicher Gyrolith wurde zum ersten Mal von Anderson (1851) in hydrothermal überprägten Basalten auf der Isle of Skye, Schottland beschrieben. Meist tritt Gyrolith in Paragenese mit Ca-reichen Zeolithen und weiteren C-S-H Phasen wie z.B. Okenit und Reyerit auf. Diese Gyrolithe enthalten auch geringe Mengen an Natrium und Kalium.

Synthetisch lässt sich Gyrolith hydrothermal aus einer Mischung aus CaO und SiO₂ mit einem C/S-Verhältnis = 0,67 bei 120 – 200°C herstellen (Taylor, 1964), allerdings bildet sich Gyrolith metastabil noch bis 270°C. Die ersten Gyrolith-Synthesen gelangen Flint (1938). Oberhalb von 400°C ist Truscottit die stabile Phase. Synthetische Gyrolithe haben eine Zusammensetzung entsprechend der Formel $Ca_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_8 \cdot (14 + x)H_2O$ mit $0 \leq x \leq 3$.

Natürliche Gyrolithe enthalten außer Ca, Si und Wasser geringe Mengen an Alkalien, Eisen und Aluminium. Merlino (1988^a) untersuchte die chemische Zusammensetzung von Gyrolith

von verschiedenen Fundstellen. Aus der durchschnittlichen Zusammensetzung ergibt sich folgende Formel: $(Na_{1,18}Ca_{15,22}Mg_{0,50}Fe_{0,08})(Si_{23,07}Al_{0,93})O_{60}(OH)_{7,93} \cdot 16,7H_2O$.

Gyrolith enthält die für die Minerale der Gyrolith-Gruppe typischen Strukturmerkmale:

- Eine Oktaederschicht O mit der Zusammensetzung $[Ca_7O_{10}(OH)_4]^{10-}$, die aus kantenverknüpften Calciumoktaedern besteht.
- Eine zentrosymmetrische Schicht S₁. Die Silikattetraeder bilden Sechseringe, die abwechselnd nach oben oder unten zeigen (Merlino, 1988^b).
- Eine weitere Silikattetraederschicht S₂. Je drei der abermals zu Sechseringen angeordneten Tetraeder zeigen nach oben, die folgenden drei Tetraeder nach unten (Garbev, 2003). Beide Tetraederschichten haben die Zusammensetzung $[Si_8O_{20}]^{8-}$.
- Eine Zwischenschicht X, die mit Calcium- und Alkali-Polyedern besetzt ist.

Die Stapelung der strukturellen Baueinheiten von Gyrolith erfolgt in der Reihenfolge S₂-O-S₁-O-S₂ (Abb. 2.4 links). Diese Stapelung wiederholt sich periodisch, wobei die einzelnen Pakete, auch Komplexschicht genannt, durch die Zwischenschicht X verbunden sind. Daraus ergibt sich folgende Stapelung S₂-O-S₁-O-S₂-X-S₂-O-S₁-O-S₂.

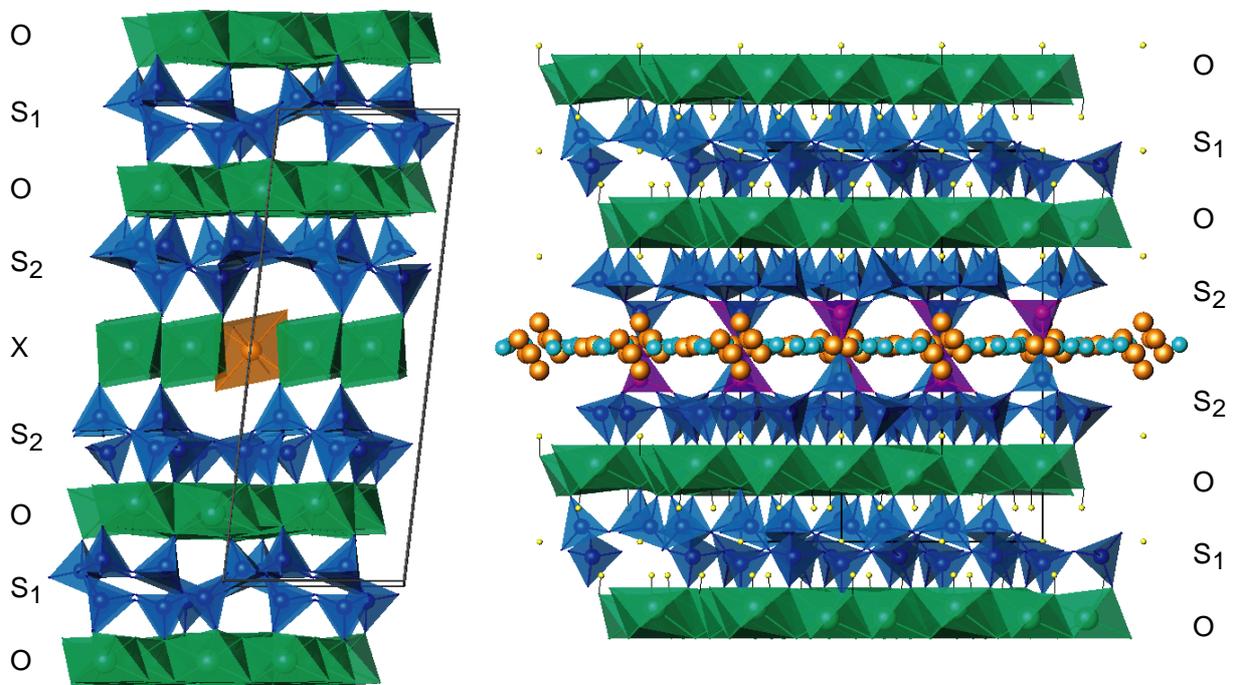


Abb. 2.4 links: Strukturen von Gyrolith (Merlino, 1988^a) und rechts von Reyerit (Merlino, 1988^b) auf (001). In violett sind Al-Tetraeder hervorgehoben. In den zeolithartigen Kanälen der S₂-Schicht von Reyerit können Alkalien und Wasser gebunden sein.

2.2.1.2 Reyerit

Reyerit $(Na, K)_2Ca_{14}Si_{22}Al_2O_{58}(OH)_8 \cdot 6H_2O$ wurde bereits 1906 von Cornu und Himmelbauer (1906) an Proben aus Grönland beschrieben. Merlino (1988^b) löste die Struktur in der Raumgruppe $P\bar{3}$. Die Struktur von Reyerit ist der Gyrolithstruktur sehr ähnlich (Abb. 2.4 rechts). In Reyerit fehlt allerdings die X-Schicht von Gyrolith. Dadurch kondensieren zwei S₂-Schichten zu einer Doppelschicht $[Si_{14}Al_2O_{38}]^{14-}$ in der zeolithische Kanäle vorhanden sind. In diesen Kanälen können Alkalien und Wasser aufgenommen werden. Weitere strukturelle Elemente in Reyerit sind die aus Gyrolith bekannten S₁- und Oktaederschichten.

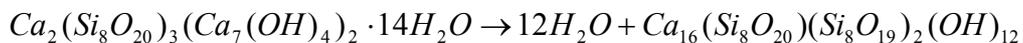
2.2.1.3 Truscottit

Natürlicher Truscottit wurde zum ersten Mal in der Lbong Donok Mine auf Sumatra gefunden (Hövig, 1914). Bruckner *et al.*, (1960) und Funk (1961) gelangen die ersten Truscottit-Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 250-400°C.

Die Struktur von Truscottit lässt sich direkt aus der Reyeritstruktur ableiten. In Truscottit fehlt der gekoppelte Ersatz von Aluminium und Alkalien gegen Silizium. Der Wassergehalt von Truscottit ist dementsprechend gegenüber Reyerit geringer, da die Alkalien durch Wasser koordiniert sind. Geringe Mengen Kalium, das vollständig durch Wasser koordiniert ist, kann nach Lachowski *et al.* (1979) in die Truscottitstruktur eingebaut werden.

Die Synthese von Truscottit aus Gyrolith wurde von Garbev (2003) untersucht. Dabei wurde nachgewiesen, dass durch eine thermische Behandlung von Gyrolith Truscottit entsteht. Bei 300°C entweicht das molekulare Wasser aus der X-Schicht. Dieser Vorgang ist noch reversibel. Zwischen 300-400°C findet die Umwandlung zu Truscottit statt. Durch das Fehlen der X-Schicht polymerisieren die Silikatschichten S₂ zu Doppelschichten. Dabei entstehen innerhalb der Doppelschicht zeolithartige Kanäle in denen verschiedene Kationen oder Moleküle gebunden sein können. Natürliche Truscottite, die aus der Umwandlung von Gyrolith entstanden sind, enthalten in den Kanälen meist Ca. Aus der Reaktion von CaO-SiO₂ und Wasser bei 400°C synthetisierte Truscottite binden in der Zwischenschicht ausschließlich Wasser. Durch die Polymerisation der S₂-Schichten verkürzt sich die *c*-Gitterkonstante von 22,3 Å in Gyrolith auf 18,62 Å in Truscottit (Garbev, 2003).

Die Umwandlung von Gyrolith in Truscottit kann durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben werden (Garbev, 2003):



2.2.2 Die Minerale der Tobermorit-Gruppe

Die Minerale der Tobermorit-Gruppe sind für diese Arbeit von besonderem Interesse, da sie mit den C-S-H Gelen eine enge strukturelle Verwandtschaft aufweisen. Tobermorit wurde von Heddle (1880) zum ersten Mal beschrieben. Der Mineralname leitet sich aus dem Fundort Tobermory auf der Insel Mull, Schottland ab.

Die Gruppe der Tobermorite umfasst fünf bekannte Mitglieder: 14Å-Tobermorit, 11Å-Tobermorit, 10Å-Tobermorit, 9Å-Tobermorit und Clinotobermorit. Die Nomenklatur der Tobermorite richtet sich nach dem *c*-Parameter der Elementarzelle. Dieser ist vom Wassergehalt und vom Anteil an Hydroxylionen abhängig. Durch Dehydratation von 14Å-Tobermorit bei 80-100°C schrumpft die *c*-Gitterkonstante und 11Å-Tobermorit entsteht. Dieser kann bei 300°C weiter entwässern und 9Å-Tobermorit bilden. El-Hemaly *et al.* (1977) und Mitsuda und Taylor (1978) beschreiben Tobermorite, bei denen nach der Dehydratation (300°C) der basale Reflex im Diffraktogramm weiterhin bei 11 Å liegt. Diese Tobermorite werden als „anomal“ bezeichnet. 10Å-Tobermorit konnte durch Dehydrieren bisher nicht synthetisiert werden und entsteht nur aus CaO-SiO₂-Mischungen mit einem C/S-Verhältnis = 0,67. In den nachfolgenden Kapiteln wird nur auf 14Å-Tobermorit, 11Å-Tobermorit und 9Å-Tobermorit genauer eingegangen, da diese Phasen im weiteren Verlauf der Arbeit von besonderer Bedeutung sind.

2.2.2.1 11Å-Tobermorit

Die allgemeine Formel von 11Å-Tobermorit lautet $Ca_{4+x}Si_6O_{15+2x}(OH)_{2-2x} \cdot 5H_2O$ ($x \leq 2$). Zwischen den molaren C/S-Verhältnissen 0,83 bis 0,67 existiert eine Mischkristallreihe. Die Zusammensetzungen der Endglieder lauten demnach $Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 5H_2O$ und $Ca_5Si_6O_{15} \cdot 5H_2O$. In natürlichen Tobermoriten tritt oft eine Substitution von Al für Si in der Tetraederposition auf. Der resultierende positive Ladungsüberschuss wird durch den zusätzlichen Einbau eines Alkaliions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) oder durch den Ersatz von Sauerstoffanionen O^{2-} durch eine Hydroxylgruppe $(OH)^-$ kompensiert. Untersuchungen an natürlichen Proben ergeben, dass maximal 1/6 aller Si-Atome durch Al substituiert werden können. Diese Beobachtung wurde von Stumm *et al.* (2004^a) experimentell bestätigt. Die Formel für das Al-reiche Endglied lautet $Ca_5Si_5AlO_{16}(OH) \cdot 5H_2O$. Aluminiumhaltige Tobermorite sind von großem technischem Interesse, da sie ein Hauptbestandteil von Porenbeton sind. Quantitative Mikrosondenanalysen wurden von Garbev (2003) durchgeführt. Aus den Analysen ergibt sich die gemittelte Strukturformel von $Ca_{4,5}(Al_{0,2}Si_{5,8}O_{15,8}(OH)_{0,2})(OH) \cdot 5H_2O$.

Alle Mitglieder der Tobermorit-Gruppe enthalten ähnliche grundlegende Strukturbausteine, die für alle Tobermorit-Modifikationen charakteristisch sind. Calcium ist siebenfach koordiniert und bildet unregelmäßig geformte Polyeder. Die pyramidale Ecke der Ca-Polyeder ist mit H_2O , $(OH)^-$ oder O^{2-} Ionen besetzt (Merlino *et al.*, 1999). Diese Polyeder bilden kantenverknüpfte Schichten, die durch Silikatdreiereinfachketten vom Wollastonittyp begrenzt werden. Dadurch entstehen so genannte Komplexschichten, die aus je einer Ca-Polyederschicht und zwei Einfachketten zusammengesetzt sind. Zwischen zwei Komplexschichten befindet sich die Zwischenschicht in der Wasser, Hydroxylionen, Ca^{2+} oder K^+ Kationen gebunden sein können. Der Abstand zwischen zwei Ca-Polyederschichten beträgt 11,3 Å. Durch Kondensation von zwei Komplexschichten können Dreierdoppelketten entstehen.

Von 11Å-Tobermorit existieren zahlreiche Strukturuntersuchungen. Seit der Arbeit von Megaw und Kelsey (1956) sind die grundlegenden Strukturmerkmale der Tobermorite bekannt. Die hohe strukturelle Unordnung der Tobermorite erwies sich aber als Haupthindernis um ein umfassendes Verständnis für die Kristallstruktur von Tobermorit zu erhalten. Taylor (1957), Mamedov und Belov (1958) und Hamid (1981) führten weitere Strukturbestimmungen an 11Å-Tobermorit durch. Die bisher umfassendsten Arbeiten über die Struktur von 11Å-Tobermorit wurden von Merlino *et al.* (1999, 2001) durchgeführt. An natürlichen Tobermoriten aus der Wessels Mine (Kalahari) konnte mit Hilfe der OD (order-disorder) Theorie ein orthorhombischer (MDO1) und ein monokliner (MDO2) Polytyp von 11Å-Tobermorit ermittelt werden. In Tab. 2.1 sind die Ergebnisse aus den Strukturuntersuchungen von Merlino *et al.* (1999, 2001) und Hamid (1981) zusammenfassend dargestellt.

Tab. 2.1: Übersicht über die verschiedenen Polytypen von 11Å-Tobermorit

Phase Fundort	Raum- gruppe	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	Referenz
11Å-Tobermorit Zeilberg	<i>P112₁</i>	5,586	3,696	22,779	90	90	90	Hamid (1981)
11Å-Tobermorit (MDO1) Wessels Mine	<i>F2dd</i>	11,265	7,386	44,970	90	90	90	Merlino <i>et al.</i> (2001)
11Å-Tobermorit (MDO2) Wessels Mine	<i>B11m</i>	6,735	7,385	22,487	90	90	123,25	Merlino <i>et al.</i> (1999)

Hamid (1981) löste die Struktur von 11Å-Tobermorit in der Raumgruppe $P112_1$. Dabei treten nur Einfachketten auf, die relativ zueinander um $b/2$ verschoben sind. In Abb. 2.5 ist rechts diese Struktur entlang (110) zur besseren Verdeutlichung der Einfachketten dargestellt. Der von Merlino et al. (2001) ermittelte orthorhombische Polytyp MDO1 mit der Raumgruppe $F2dd$ hat verdoppelte a - und c -Gitterkonstanten, die Struktur für den monoklinen Polytyp MDO2 wurde in der monoklinen Raumgruppe $B11m$ gelöst. Für beide Polytypen sind die zu Doppelketten kondensierten Einfachketten charakteristisch. Die Struktur für den Polytyp MDO2 ist in Abb. 2.5 links dargestellt. Organova et al. (2002) beschreibt K und Al-reiche Tobemorite aus dem Khibiny Massif (Kola-Halbinsel). Für diese Tobemorite wird eine weitere Struktur vorgeschlagen, die sich durch einen sehr hohen Kondensationsgrad der Doppelketten und damit auch größeren zeolithischen Hohlräumen entlang der c -Gitterkonstante auszeichnet. In diesen Hohlräumen kann K oder Na gebunden werden. Die Autoren machen keine Angaben über die Menge an Alkalien in den Tobermoriten.

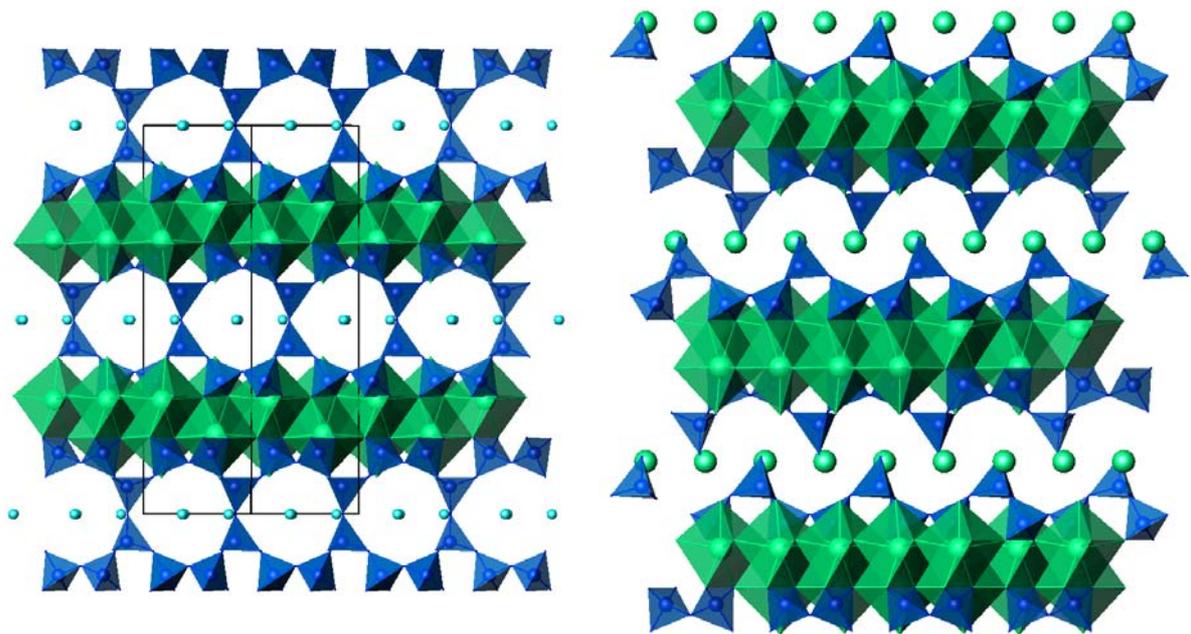


Abb. 2.5: Tobermoritstrukturen entlang (110). Der von Merlino (1999) ermittelte Polytyp in der Raumgruppe $B11m$ mit Doppelketten ist links abgebildet. Rechts ist die Struktur nach Hamid (1981) mit Einfachketten dargestellt.

2.2.2.2 14Å-Tobermorit

14Å-Tobermorit ist eine synthetische Verbindung und wurde von Hara et al. (1978) im Labor synthetisiert. Natürliche Vorkommen sind aus Crestmore (USA) bekannt (McConnel, 1954, 1955). Die Phase wird auch als Plombierit bezeichnet. Die Struktur von 14Å-Tobermorit wurde von Bonacorssi et al. (2005) in der Raumgruppe $B11b$ gelöst und enthält ähnliche Baueinheiten wie 11Å-Tobermorit. Allerdings sind zusätzliche Zwischenschichten vorhanden, die mit Wasser und Ca-Ionen besetzt sind. Wird 14Å-Tobermorit auf Temperaturen von 100-180°C aufgeheizt entsteht 11Å-Tobermorit, der ebenfalls aus Dreiereinfachketten aufgebaut ist (Wieker, 1968, Cong und Kirkpatrick, 1996).

2.2.2.3 9Å-Tobermorit

9Å-Tobermorit tritt als natürliches Mineral Riversideit auf. Synthetisch lässt es sich durch Aufheizen von 11Å-Tobermorit bei 300°C herstellen (Taylor, 1957). Allerdings gibt es 11Å-Tobermorite, die bei 300°C nicht in 9Å-Tobermorit umgewandelt werden. Dieses Verhalten wird als „anomal“ bezeichnet. Über die Gründe für dieses Verhalten gibt es zahlreiche Thesen, die sich meist widersprechen. Die Entwässerung 11Å-Tobermorit zu 9Å-Tobermorit kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Eine Strukturbestimmung von 9Å-Tobermorit wurde von Merlino *et al.* (1999) an einem entwässerten Clinotobermoritkristall vorgenommen. Die Autoren ermittelten einen monoklinen Polytypen in *C2/c* und einen triklinen Polytypen in *C1*. In 9Å-Tobermorit treten ausschließlich Dreiereinfachketten auf.

2.2.3 Wichtige K-C-S-H Phasen

Natürliche K-C-S-H Phasen sind in der Natur selten und kommen meist in sehr alkalireichen Gesteinen vor. Die bekanntesten Phasen sind Rhodesit, Charoit und Tokkoit. Die Bildungsbedingungen und die chemische Zusammensetzung dieser Phasen sind vergleichbar mit den experimentellen Bedingungen, die für einige Versuche in dieser Arbeit gewählt wurden. Deshalb wird auf diese Phasen an dieser Stelle kurz eingegangen.

2.2.3.1 Charoit

Charoit $K_5Ca_8(Si_6O_{15})_2(Si_2O_7)Si_4O_9(OH) \cdot 3H_2O$ kommt in metasomatisch überprägten alkalireichen Gesteinen und Syeniten vor. Teilweise auch in den Reaktionszonen von kontaktmetamorphen Gesteinen zwischen Kalken und granitischen Intrusionen. Das Mineral wurde zuerst von Rogova *et al.* (1978) am Malyi Murun Massif, Russland beschrieben. Bei Charoit handelt es sich um ein monoklines Mineral mit $a = 31,82 \text{ \AA}$, $b = 7,13 \text{ \AA}$, $c = 22,1 \text{ \AA}$ und $\beta = 94,25^\circ$. Eine vollständige Beschreibung der Struktur ist in Nikishova *et al.* (2003) zu finden.

2.2.3.2 Tokkoit

Tokkoit kommt ebenso wie Charoit im Malyi Murun Massif, Russland vor (Lazebnik *et al.*, 1986). Rozhdestvenskaya *et al.* (1989) führten eine umfassende Studie zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und Struktur von Tokkoit durch. Die vereinfachte Formel wird mit $K_2Ca_4Si_7O_{17}(O,F,OH)_4$ angegeben. Allerdings ist die Bandbreite der chemischen Zusammensetzung von Tokkoit sehr groß. Meist enthält die Phase geringe Mengen Na, Ti, Mn und Fe.

Die Struktur von Tokkoit ist in Abb. 2.6 dargestellt. Die Silikatstruktur von Tokkoit besteht aus zwei Dreiereinfachketten vom Wollastonittyp, die mit einem zusätzlichen SiO_4 -Tetraeder zu Doppelketten kondensiert sind. Zwischen den Ketten bilden sich Kanäle entlang der *c*-Achse in denen zehnfach koordiniertes Na und K gebunden werden können. Ca ist sechsfach koordiniert und bildet eine Schicht aus kanten- und eckenverknüpften Oktaedern.

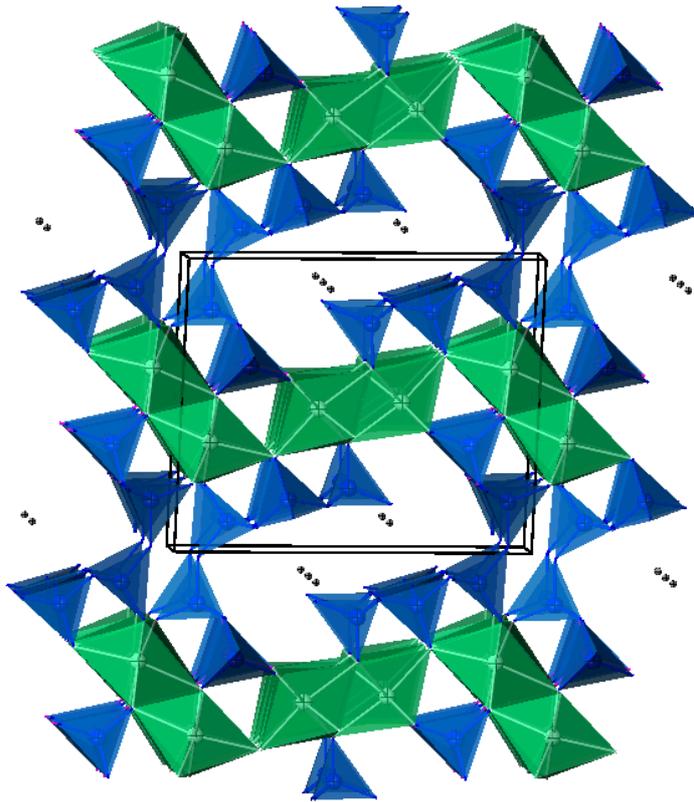


Abb. 2.6: Kristallstruktur von Tokkoit entlang der *c*-Achse.

2.2.3.3 Rhodesit

Rhodesit wurde zuerst von Mountain (1957) als ein Alkali-Calcium-Silikat-Hydrat aus der Bultfontein Mine, Südafrika beschrieben. Gard und Taylor (1957) publizierten die ersten kristallographischen Daten von Rhodesit und führten Messungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung durch. Die durchschnittliche Formel wird mit $(Ca, Na_2, K_2)_{16}Si_{32}O_{80} \cdot 22H_2O$ angegeben. Hesse et al. (1992) führten Strukturuntersuchungen an Rhodesit aus Zeilberg (Deutschland), Trinity County (USA) und San Vianzo (Italien) durch. Die folgende Strukturbeschreibung beruht auf den Untersuchungen der oben zuletzt zitierten Autoren. Die Silikatstruktur (Abb. 2.7) von Rhodesit besteht aus Doppelschichten. Drei von vier SiO_4 -Tetraeder haben drei brückenbildende Sauerstoffatome und ein viertel der SiO_4 -Tetraeder vier brückenbildende Sauerstoffatome. Die Doppelschichten sind aus Vierer- und Achterrungen aufgebaut. Nach der Klassifikation von Liebau (1985) kann die Silikatstruktur auf folgende Weise konstruiert werden:

- I. Vier Tetraeder werden zu Viererringen verknüpft.
- II. Durch Verknüpfung der Viererringe bilden sich Dreiereinfachketten, die entlang (010) und (001) laufen.
- III. Eine unendliche Anzahl der Dreiereinfachketten kondensieren zu einer Schicht, die entlang (100) verläuft. Durch die Verknüpfung der Ketten bilden sich Achterrige. In den Viererringen zeigt jeweils die Spitze eines Tetraeders nach unten, während alle anderen nach oben zeigen.

IV. Je zwei Schichten sind über die nach unten zeigenden Tetraeder zu Doppelschichten verknüpft. Zwischen diesen Schichten verläuft eine Spiegelebene. Durch die Verknüpfung der Einzelschichten zu Doppelschichten bilden sich weitere Achterringe.

Aus Abb. 2.7 und Abb. 2.8 ist zu erkennen, dass es zwei Positionen in der Struktur von Rhodesit gibt, in denen größere Kationen oder Wasser gebunden werden können. Durch die Verknüpfung der Silikatschichten entstehen Kanäle, die entlang (001) verlaufen. Außerdem verlaufen weitere Kanäle entlang (010). Ca ist sechsfach koordiniert und bildet Oktaeder mit der Symmetrie $2/m$. Ca auf der Ca2-Position wird dabei durch sechs nicht brückenbildende Sauerstoffe der SiO_4 -Tetraeder koordiniert, während Ca auf der Ca1-Position durch vier nicht brückenbildende Sauerstoffe und zwei Sauerstoffe, die zu Wassermolekülen gehören koordiniert wird. Die Calciumoktaeder sind das verknüpfende Element zwischen den einzelnen Doppelschichten.

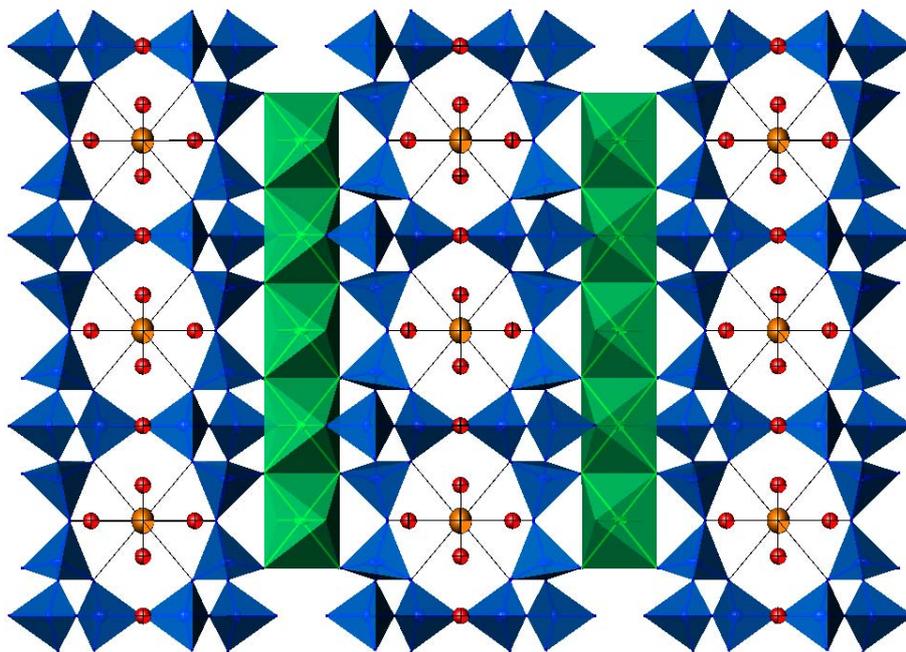


Abb. 2.7: Kristallstruktur von Rhodesit. Projektion entlang (010). Die gelben Kugeln repräsentieren K, die roten Kugeln Wassermoleküle.

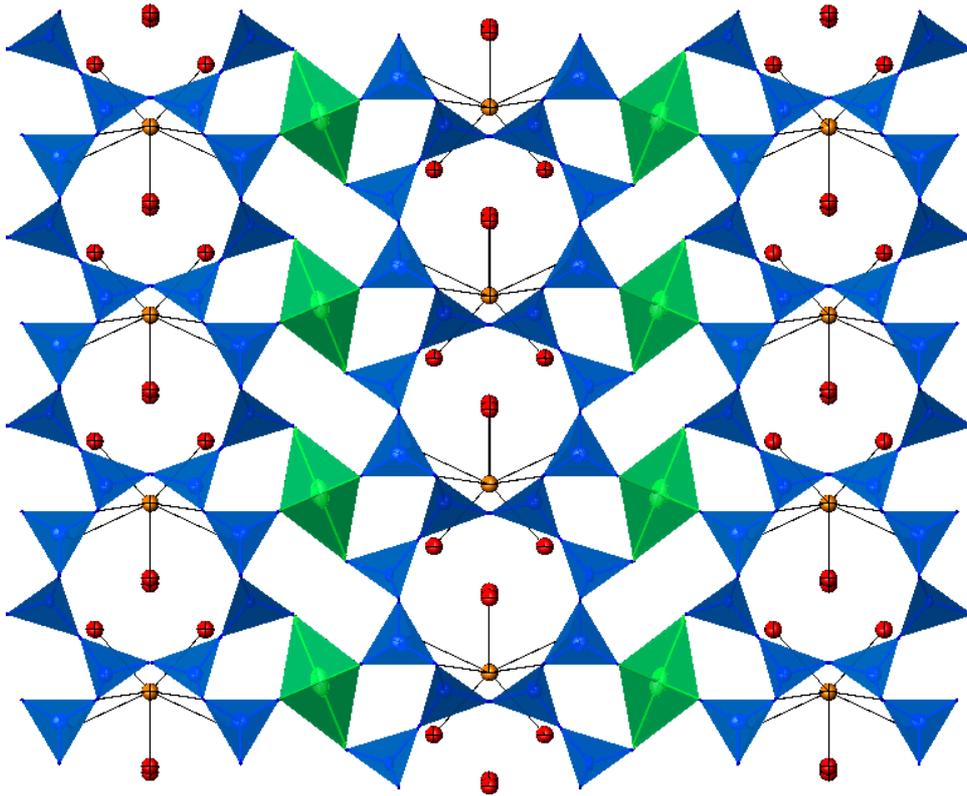


Abb. 2.8: Kristallstruktur von Rhodesit. Projektion entlang (001). Die gelben Kugeln repräsentieren K, die roten Kugeln Wassermoleküle.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Präparative Voraussetzungen: Glovebox

Ein experimentelles Problem bei der Herstellung von C-S-H-Phasen ist die sofortige Karbonatisierung durch in der Luft enthaltenes Kohlendioxid. Durch die Bildung von Calciumkarbonaten wird den C-S-H-Phasen Ca entzogen. Das C/S-Verhältnis der Reaktionsprodukte verändert sich. Gleiches gilt für Alkalien. Auch diese können an Luft mit Kohlendioxid zu Alkalikarbonaten reagieren. Um eine Karbonatisierung der Proben durch Kohlendioxid zu vermeiden, wurden alle Versuche innerhalb einer Handschuhbox (englisch: Glovebox) durchgeführt. Der Innenraum der Glovebox wird vor jedem Versuch mit Stickstoff gespült. Durch einen leichten Überdruck wird das Eindiffundieren von Kohlendioxid verhindert. Durch eine Schleuse ist das Ein- und Ausbringen verschiedener Materialien möglich, ohne dass atmosphärisches Gas in die Box eindringt.

3.2 Synthese von kaliumhaltigen nanokristallinen C-S-H-Phasen (K-C-S-H) durch mechano-chemische Behandlung

Die Synthese der nanokristallinen kaliumhaltigen C-S-H Phasen (kurz: K-C-S-H) basiert auf der von Sasaki *et al.* (1997) und Ishida *et al.* (1992) beschriebenen mechano-chemischen Synthese von C-S-H.

Für die Einwaage werden Aerosil, ein hochdisperses, amorphes SiO_2 , und Calciumoxid verwendet. Durch die große Oberfläche von Aerosil wird dessen Reaktionskinetik begünstigt. Aus Vorversuchen mit gemahlenem Quarz ist bekannt, dass nur eine unvollständige Reaktion stattfindet. Quarz ist auf Grund der geringen Löslichkeit bei Raumtemperatur (RT) zu reaktionsträge.

Als Ca-Quelle wird Calciumoxid verwendet. Ausgangssubstanz ist Calciumkarbonat, das in einem Platintiegel bei 1000°C für mindestens drei Stunden gebrannt wird. Um eine Karbonatisierung bei der Abkühlung durch atmosphärisches CO_2 zu verhindern, wird der Platintiegel sofort nach der Entnahme aus dem Ofen in ein speziell angefertigtes Gefäß eingeschlossen. Am Ein- und Auslass in das Gefäß sind Ventile mit Rückschlagmechanismen angebracht. Dadurch kann kein CO_2 von außen in das Gefäß eindringen. Nach dem Verschließen wird das Gefäß mehrere Minuten mit Argon gespült, bis das Calciumoxid abgekühlt ist. Anschließend wird das CaO in die Glovebox eingeschleust.

Die Einwaage wird auf 15 g normiert, da dies die optimale Befüllung der Achatgefäße für die folgende mechano-chemische Behandlung ist. Zu der Mischung (15 g) aus CaO und SiO_2 wird 150 ml Kalilauge mit der gewünschten Konzentration gegeben (Wasser/Feststoff = 10). Einmolare Titrisollösung wird auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Das zweifach deionisierte Wasser wird in Polyethylen-Flaschen in einer Mikrowelle abgekocht, da die Löslichkeit von CO_2 in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Für die Synthese von kaliumfreien nanokristallinen C-S-H Phasen wird anstatt der Kalilauge Wasser verwendet. Die Durchführung der Synthesen unterscheidet sich sonst nicht von den Synthesen der kaliumhaltigen nanokristallinen C-S-H-Phasen.

Als Produkt der direkten Reaktion von amorphem SiO_2 (Aerosil), CaO und Kalilauge/Wasser liegt eine nicht homogene Mischung aus (K-)C-S-H Phasen variabler Zusammensetzung und Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) vor.

3.2.1 Mechano-chemische Behandlung

Um das direkte Reaktionsprodukt der Hydratation zu homogenisieren wird eine mechano-chemische Behandlung durchgeführt. Durch kontinuierliches Mahlen in einer Fliehkraftmühle werden metastabile Bindungen aufgebrochen und in stabilere Bindungen überführt (Saito *et al.*, 1997).

In jedem Achat-Mahlbecher (250 ml) werden zu 15 g Feststoff sieben Achat-Kugeln gegeben (Durchmesser: 15mm). Anschließend wird das Gefäß in der Glovebox luftdicht verschlossen um Luftkontakt zu vermeiden. Die Mahldauer in der Fliehkraftmühle beträgt 48 h. Um eine Überhitzung zu verhindern, wird der Mahlvorgang alle 30 min für 15 min unterbrochen. Daraus ergibt sich eine tatsächliche Mahldauer von 32 h. Als Produkt nach der mechanochemischen Behandlung liegt eine homogene, wässrige Masse vor. Das Produkt wird anschließend in der Glovebox bei 60°C für 72 h getrocknet.

Es werden Synthesen mit fünf unterschiedlichen C/S - Verhältnissen im Zusammensetzungsbereich $C/S = 0,2 - 0,83$ durchgeführt. Für jedes C/S-Verhältnis werden vier verschiedene Kaliumkonzentrationen eingestellt. Das K_2O/CaO - Verhältnis (kurz K/C) liegt bei 0, 0,25, 0,5 und 1,0. Daraus ergeben sich 20 Synthesen, die in der nachfolgenden Probenliste aufgeführt sind (Tab. 3.1). Die Proben werden im weiteren Verlauf anhand ihrer chemischen Zusammensetzung (C/S – und K/C - Verhältnis) bezeichnet.

Tab. 3.1: Probenliste der nanokristallinen K-C-S-H Phasen

C/S- Verhältnis	K/C- Verhältnis	(K ₂ O+CaO)/SiO ₂ - Verhältnis	K ₂ O/SiO ₂ - Verhältnis
0,83	-	0,83	-
0,83	0,25	1,04	0,21
0,83	0,5	1,25	0,42
0,83	1	1,66	0,83
0,67	-	0,66	-
0,67	0,25	0,83	0,17
0,67	0,5	1	0,33
0,67	1	1,32	0,66
0,5	-	0,5	-
0,5	0,25	0,625	0,125
0,5	0,5	0,75	0,25
0,5	1	1	0,5
0,4	-	0,4	-
0,4	0,25	0,5	0,1
0,4	0,5	0,6	0,2
0,4	1	0,8	0,4
0,2	-	0,2	-
0,2	0,25	0,25	0,05
0,2	0,5	0,3	0,1
0,2	1	0,4	0,2

3.3 Synthese von kaliumhaltigen kristallinen C-S-H-Phasen (K-C-S-H)

Die Synthese von kristallinen K-C-S-H verläuft über zwei Stufen. Zuerst werden die nanokristallinen Phasen nach der oben beschriebenen Methode synthetisiert. Diese werden allerdings nicht getrocknet sondern direkt nach dem Mahlen als Slurry in Autoklaven überführt und bei 100 bzw. 150°C für eine Woche im Trockenschrank thermisch behandelt. Anschließend werden die Proben in der Glovebox bei 60°C getrocknet.

Außerdem wurden zwei kaliumfreie, nanokristalline Proben mit einem C/S-Verhältnis = 0,83 und 0,67 drei Wochen hydrothermal behandelt, um kristallinen, kaliumfreien 11Å-Tobermorit zu erhalten.

4 Methodik

Die verwendeten analytischen Methoden wurden gewählt, um einen möglichst vollständigen Datensatz über die zu untersuchenden Materialien zu erhalten. Für diesen Zweck ergänzen sich die spektroskopischen Methoden wie IR,- Raman- und Röntgenabsorptionsspektroskopie sehr gut mit Methoden der Röntgendiffraktometrie. Die Stärke der Infrarot- und Raman-Spektroskopie liegt darin, dass sie Abweichungen in der lokalen Struktur abbilden können. Zum Beispiel hat die Änderung des O-Si-O Bindungswinkels in einem Tetraeder oder die zusätzliche Protonierung eines Sauerstoffatoms Auswirkungen auf das Schwingungsspektrum. Dadurch ergänzen sich IR- und Raman-Spektroskopie sehr gut mit der Röntgendiffraktometrie, die dagegen Änderungen auf einer größeren Längenskala (long range order) in geordneten Strukturen gut auflösen kann. Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde verwendet um die lokale Struktur speziell für das Ca-Atom zu untersuchen. Zusätzlich wurden noch Thermoanalyse und Rasterelektronenmikroskopie verwendet.

4.1 Synchrotronstrahlungsquelle ANKA

Alle Infrarot- und Röntgenabsorptionsexperimente und einige Diffraktionsmessungen wurden an Messplätzen an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (Angströmquelle Karlsruhe) durchgeführt. Das Synchrotron liegt auf dem Gebiet des Forschungszentrums Karlsruhe und

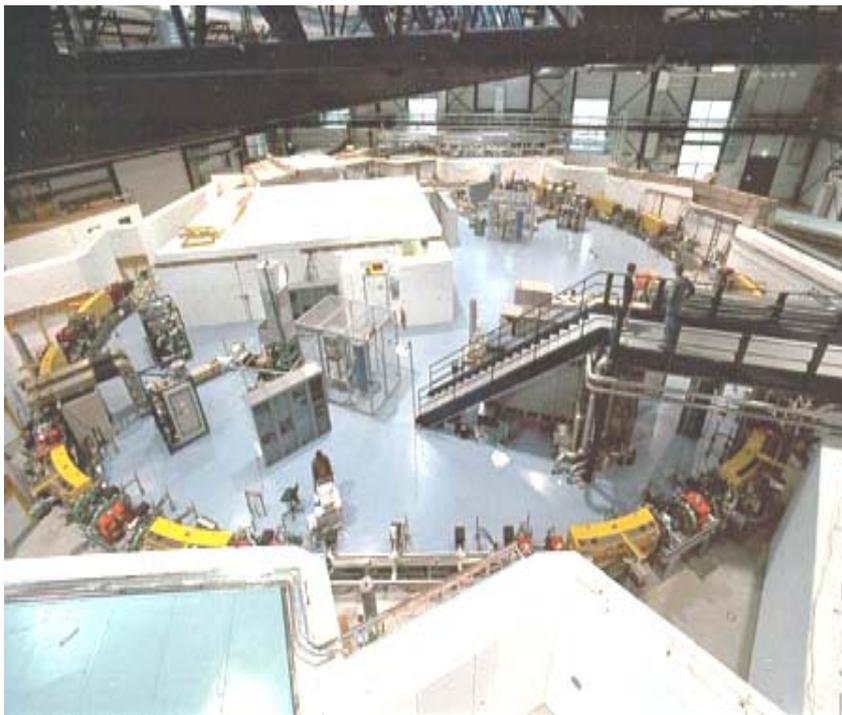


Abb. 4.1: Blick auf den Speicherring ANKA

ist dem Institut für Synchrotronstrahlung angegliedert (Abb. 4.1). Der Speicherring wird mit einer Energie von 2,5 GeV und einem Strahlstrom von maximal 200 eV betrieben. Die Lebenszeit des Strahls beträgt ca. 20 h. ANKA verfügt derzeit über 13 Beamlines, die ein weites Forschungsfeld von der Fabrikation von Präzisionsbauteilen mit Röntgenlithographie (Beamlines LIGA I-III) bis zur Erforschung der THz-Strahlung an der IR1-Beamline abdecken. Derzeit befindet sich ANKA weiterhin im Ausbau. Für detaillierte Informationen wird auf <http://ankaweb.fzk.de> verwiesen.

4.2 Infrarot-Spektroskopie

Bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen wird die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich von 800 – 50000 nm gemessen. In der Praxis und in dieser Arbeit wird meist anstelle der Wellenlänge λ die Wellenzahl $\bar{\nu}$ (Einheit: cm^{-1}) verwendet.

$$\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\lambda}$$

Nach obiger Gleichung handelt es sich bei der Wellenzahl demnach um die reziproke Wellenlänge. In der IR-Spektroskopie wird der Messbereich untergliedert. Der Bereich zwischen 10 bis 400 cm^{-1} wird als fernes Infrarot (FIR) bezeichnet, dem sich das mittlere Infrarot (MIR) anschließt ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Das nahe Infrarot reicht von 4000 bis 10000 cm^{-1} .

Wechselwirkung zwischen der IR - Strahlung und einem Molekül kann nur dann auftreten, wenn im Molekül bewegte elektrische Ladung zur Verfügung steht. Das ist immer dann der Fall, wenn das Molekül entweder ein veränderbares oder ein induzierbares Dipolmoment aufweist. Dieses Molekül ist dann IR-aktiv. In Molekülen mit Schwingungen symmetrisch zum Symmetriezentrum treten keine Änderungen des Dipolmoments auf (IR-inaktiv).

Eine der wichtigsten strukturellen Baueinheiten der in dieser Arbeit untersuchten Materialien ist der SiO_4 -Tetraeder. In Abb. 4.2 sind die vier wichtigsten Schwingungen abgebildet, die in einem Tetraeder auftreten können. Dabei handelt es sich um die symmetrischen und asymmetrischen Streck- und Deformationsschwingungen. Die Nomenklatur für diese Schwingungen ist ebenfalls angegeben, sowie die Lage der Banden im Absorptionsspektrum. Allerdings sind diese Lagen nur ein grober Richtwert, da sich die Banden durch unterschiedliche kristallographische Umgebungen deutlich verschieben können. In einem perfekten Tetraeder sind nur ν_{as} und δ_{as} IR-aktiv. Da die Tetraeder in niedersymmetrischen Kristallstrukturen, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, aber keine perfekte Symmetrie aufweisen sind meist auch ν_{s} und δ_{s} IR-aktiv.

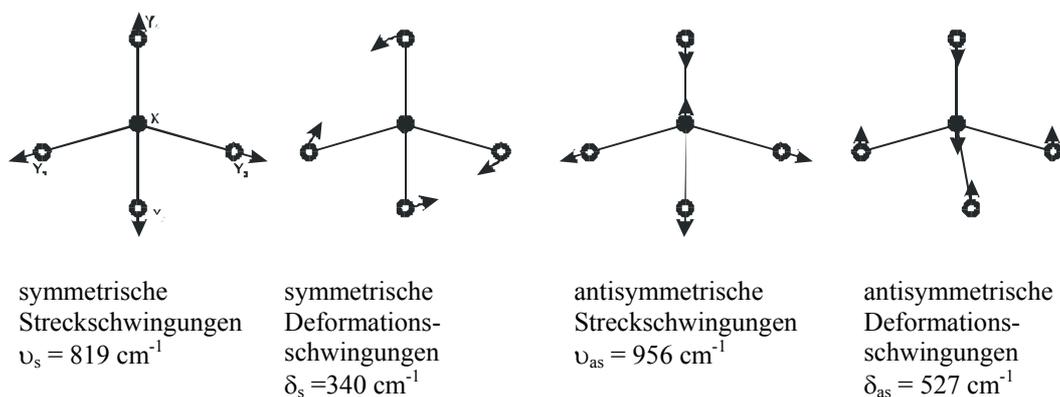


Abb. 4.2: Graphische Darstellung der Schwingungen eines Tetraeders. Die Frequenzen des $(\text{SiO}_4)^{4-}$ Ions sind aus Nakamoto (1969) entnommen. Unter den Darstellungen ist die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur angegeben.

Die Infrarot-Messungen wurden an einem Fouriertransform-Infrarot (FT-IR) Spektrometer der Firma Bruker Optics, Modell IFS 66/v durchgeführt. Das Gerät steht an der IR1-Beamline (Abb. 4.3) an der ANKA und kann sowohl mit Synchrotronstrahlung als auch mit internen Quellen betrieben werden. Untersuchungen an Bulk-Proben wurden in der Probenkammer des Spektrometers durchgeführt, die während der Messungen auf 3 mbar evakuiert ist. Während

eines Probenwechsels wird die Probenkammer mit trockenem Stickstoffgas gespült. Dadurch treten keine durch Wasserdampf oder CO₂ verursachten Banden auf.

Für die Detektion der Infrarotstrahlung stehen mehrere Detektoren zur Verfügung, die bei unterschiedlichen Wellenzahlen empfindlich sind. Zwischen 10 bis 600 cm⁻¹ wird das 4.2°K-Bolometer verwendet. Dieser Bereich wird nachfolgend als FIR bezeichnet. Dieser Detektor muss vor Inbetriebnahme auf 4.2°K gekühlt werden. Als Kühlmittel werden flüssiger Stickstoff und flüssiges Helium verwendet. Oberhalb von 600 cm⁻¹ wird ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor (Hg-Cd-Te) verwendet. Dieser Bereich (600 – 4000 cm⁻¹) wird nachfolgend als MIR bezeichnet. Für die Justage des Interferometers wird ein DTLGS-Detektor bei Raumtemperatur verwendet.

Für Messungen an Proben, für die kein Synchrotronstrahl notwendig ist, stehen je nach Wellenlängenbereich verschiedene konventionelle Quellen zur Verfügung. Im mittleren Infrarot zwischen 600 – 4000 cm⁻¹ wurde der Globalar verwendet, im fernen Infrarot zwischen 10 - 600 cm⁻¹ eine Quecksilberlampe.



Abb. 4.3: Foto von der IR1-Beamline an der ANKA

Je nach der genutzten Wellenlänge müssen die Strahlenteiler vor dem Michelson-Interferometer angepasst werden. Der im FIR verwendete Strahlenteiler besteht aus 6µm dünner Mylar-Folie, die mit Si beschichtet ist. Der Strahlenteiler für das MIR besteht aus KBr und Germanium. Die Größe der Blende vor dem Strahlenteiler wurde je nach Probe oder Infrarot-Bereich variiert. Meist wurde aber bei Untersuchungen im MIR mit einer 0,5 mm Blende gearbeitet,

im FIR wurde auf Grund der größeren Wellenlängen und geringeren Intensität die Blende auf 2,5 mm geöffnet. Jede Messung besteht im FIR aus 64 Scans, die im Bereich von 0-1000 cm⁻¹ aufgezeichnet wurden. Die spektrale Auflösung liegt bei 4 cm⁻¹. Im MIR wurden pro Messung 128 Scans im Bereich 0-10000 cm⁻¹ ebenfalls mit einer spektralen Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgezeichnet. Die Spektren wurden mit der Software OPUS 5.5 von Bruker Optics ausgewertet.

4.2.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation gestaltet sich bei IR-Messungen als sehr aufwendig, da für die verschiedenen Wellenlängenbereiche unterschiedliche Probenpräparationen notwendig sind. Für Analysen im Bereich 10 – 300 cm⁻¹, wurden Tabletten aus Polyethylen und Probe im Verhältnis Polyethylen/Probe = 1/10 hergestellt. Da Polyethylen oberhalb von 300 cm⁻¹ einen Großteil des Lichtes absorbiert, ist für diesen Bereich eine weitere Probenpräparation erforderlich. Dafür werden 1.2 mg Probe mit 200 mg KBr homogenisiert und zu Tabletten gepresst. Die Tabletten werden kurz vor den Messungen hergestellt, um eine hygroskopische Reaktion des KBr oder Reaktionen der Probe mit der Atmosphäre zu vermeiden.

4.3 Raman-Spektroskopie

Raman-Messungen wurden mit einem Bruker Optics Equinox 55 Spektrometer mit einem FT-Raman Zubehör in 180° Rückstreugeometrie durchgeführt. Als Laser wurde ein Nd YAG Laser mit einer Leistung von 200 mW und einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Die Detektion der Strahlung erfolgte über einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Ge-Detektor. Die Probenhalter bestehen aus runden Al-Scheiben, mit einer Vertiefung von 1 mm in der Mitte. Die gemahlten Proben wurden in diese Vertiefung gepresst.

Die Anzahl von Scans pro Spektrum variierte von 1024 bis 4096, da einige Spektren ein schlechtes Signal/Rausch – Verhältnis aufweisen. Die spektrale Auflösung aller Spektren beträgt 2 cm^{-1} .

4.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Durchführung von Röntgenpulveraufnahmen mit konventioneller Strahlung standen ein Siemens D5000 und ein Bruker D8 Advance zur Verfügung, wobei das D5000 nur für qualitative Phasenanalysen eingesetzt wurde. Die Messparameter sind in Tab. 4.1 angegeben.

Tab. 4.1: Messparameter am Röntgendiffraktometer D8 Advance

Goniometerradius	[mm]	250
Detektorblende	[mm]	0,1
Sollerspalt		2,5°
Generatorspannung	[kV]	40
Generatorstrom	[mA]	40
Leistung	[kW]	1,6
Schrittweite	[°2 θ]	0,02
Messzeit pro Schritt	[s]	bis zu 20
Messbereich	[°2 θ]	2 – 80° 2 θ Rotation: 30 Umdrehungen/min ab 15° 2 θ
Strahlung		CuK α
Aperturblende Streustrahlblende		variable Blenden
Detektor		Sol-X
Monochromator		Keiner

Die angegebenen Messzeit pro Schritt von bis zu 20 s ergibt sich aus der Addition von 10 Einzelmessungen (Ranges) pro Probe, die aufsummiert wurden. Dadurch sollen mögliche Veränderungen der Proben während der Messungen erkannt werden. Die Messdauer pro Einzelmessung beträgt 130 min. Daraus ergibt sich eine gesamte Messzeit von 21,6 h pro Probe. Als Probenträger wurden Quarzeinkristall Probenträger verwendet, die sehr wenig Untergrundstrahlung verursachen. Ein interner Standard wurde nicht verwendet.

Für die Auswertung der Diffraktogramme wurde das Softwarepaket DiffracPlus von Bruker AXS verwendet.

4.4.1 Synchrotronbasierte Röntgendiffraktometrie

XRD-Messungen mit Synchrotronstrahlung wurden an der Pulverdiffraktions-Beamline (PDiff) an der ANKA durchgeführt. Die Vorteile von synchrotronbasierter Röntgenstrahlung

gegenüber konventioneller Strahlung liegen in der hohen Brillanz (Zahl der Photonen pro Zeit, Fläche und Bandbreite) und der exakt einstellbaren Wellenlänge der Strahlung. Die Divergenz von Röntgensynchrotronstrahlung ist mit $0,01^\circ$ deutlich geringer als für Röntgenstrahlung aus konventionellen Geräten (ca. 15°). Die optischen Parameter der PDiff-Beamline sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. XRD-Aufnahmen mit Synchrotronstrahlung zeichnen sich im Vergleich mit konventionellen Messungen durch eine stark verbesserte Auflösung und ein besseres Signal/Rausch Verhältnis auf. Diese Vorteile erleichtern die qualitative Phasenanalyse und die Durchführung einer Strukturanalyse mittels Rietveldverfeinerung.

Tab. 4.2: Messparameter an der PDiff Beamline ANKA

Goniometerradius	[mm]	680
Monochromator	Doppelkristall	Si(111) Flachkristall
Strahlgröße	[mm ²]	3 x 20
Detektor		Szintillationszähler
Analysator		Ge Kristall
Wellenlänge	[Å]	1,0

Das Layout der PDiff-Beamline besteht aus einem Doppelkristall-Monochromator aus zwei Si(111) Kristallen und jeweils einem Schlitz vor und nach dem Monochromator (Abb. 4.4).

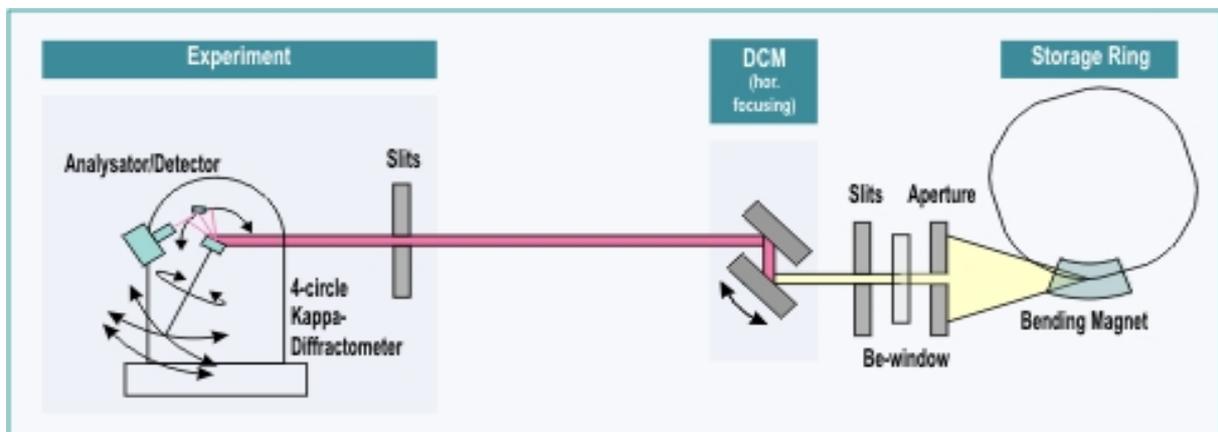


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der PDiff-Beamline an der ANKA.



Abb. 4.5: Diffraktometer an der PDiff Beamline

Die PDiff-Beamline ist mit einem 4(+2)-Kreisdiffraktometer mit Kappa-Geometrie (Abb. 4.5) ausgestattet. Dieses Diffraktometer eignet sich besonders gut für Einkristallaufnahmen, aber auch für Pulverdiffraktometrie in Bragg-Brentano-Geometrie.

Um die Auflösung zu verbessern, wurden vor dem Detektor Soller Spalte und ein Ge-Analysatorkristall verwendet. Die Messzeit der Proben variierte je nach verfügbarer Strahlzeit.

Die Pulverproben wurden in Edelstahlprobenträger präpariert. In einigen Messungen sind deshalb

Reflexe von Eisen zu erkennen.

4.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Im folgenden Kapitel wird etwas ausführlicher die Theorie, Durchführung und Auswertung von Röntgenabsorptionsmessungen beschrieben, da diese Methode, nicht wie beispielsweise IR-Spektroskopie oder Röntgendiffraktometrie, so weit verbreitet ist.

4.5.1 Grundlagen

Bei XAS Messungen wird die Absorption der Röntgenstrahlung als Funktion der Photonenenergie an der Absorptionskante eines Elementes gemessen. Die Spektren werden zumeist in einem Bereich von ca. 150 eV vor und bis 1000 eV nach der Absorptionskante aufgenommen.

Das erhaltene Spektrum kann in drei Teile untergliedert werden (Abb. 4.6):

- Der Vorkantenbereich enthält Informationen über die Elektronenkonfiguration des Elementes (Oxidationsstufe) und die Koordinationssymmetrie.
- Der Bereich bis 40eV nach der Absorptionskante wird als XANES (X-ray absorption near edge structure) bezeichnet. Hier dominieren die durch Mehrfachanregung (multiple scattering) hervorgerufenen Effekte.
- Der EXAFS-Bereich (extended X-ray absorption fine structure) wird durch Einfachanregungen (single scattering) charakterisiert. Aus dem EXAFS-Bereich werden u.a. Informationen über die Abstände zum nächsten Nachbarn gewonnen.

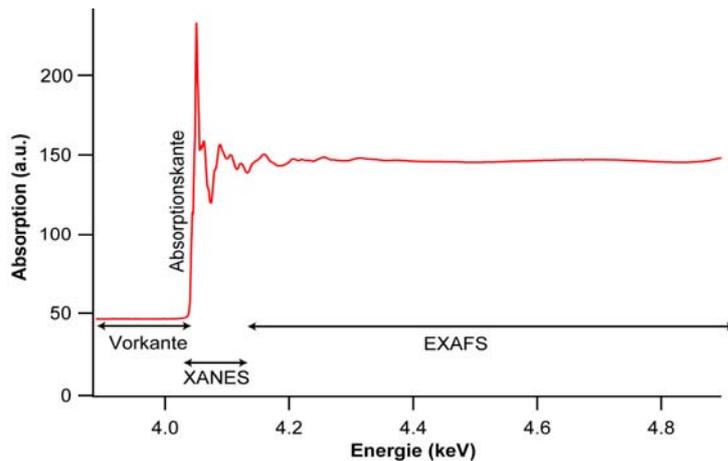


Abb. 4.6: Schematische Darstellung eines Absorptionsspektrums. Der XANES Bereich ist für die bessere Lesbarkeit etwas vergrößert dargestellt

4.5.2 EXAFS-Gleichung

Eine einfache und anschauliche Theorie von EXAFS ist die von Stern (1974) entwickelte *short range, single electron single scattering theory*. Wenn die Energie der einfallenden Photonen den Wert der Absorptionskante übersteigt, werden von den Absorberatomen Photoelektronen emittiert. Diese können als sich sphärisch ausbreitende Welle betrachtet werden. Die vom Absorber ausgehende Welle wird von den Nachbaratomen des Absorbers gestreut (Abb. 4.7). Die Interferenz der ausgehenden Photoelektronenwelle mit den von den Nachbaratomen zurück gestreuten Wellen ergibt die sinusoidale Variation des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Energie, bekannt als EXAFS.

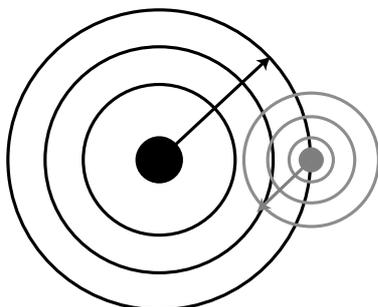


Abb. 4.7: Schematische Darstellung der Interferenz zwischen ausgehender Welle und der am Nachbaratom zurückgestreuten Welle.

Für eine genügend hohe Energie des Photoelektrons und einer moderaten statistischen oder thermischen Unordnung wird die Modulation $\chi(E)$ des Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$ nach der Absorptionskante $\mu(E_0)$ durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (1)$$

Um von $\chi(E)$ auf strukturelle Parameter zu schließen wird mit Hilfe von Gleichung 2 die Energie E durch den Photoelektronenwellenvektor k ersetzt. Die Plancksche Konstante wird mit h bezeichnet, die Energie der Absorptionskante mit E_0 und die Masse eines Elektrons mit m_e .

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{h}}(E - E_0) \quad (2)$$

Durch die Transformation von $\chi(E)$ nach $\chi(k)$ ergibt sich die EXAFS-Gleichung:

$$\chi(k) = \sum_j^n N_j \cdot S_i(k) \cdot F_j(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 \cdot k^2} \cdot e^{-(2r_j)/\lambda_j(k)} \cdot \frac{\sin(2kr_j + \theta_{ij}(k))}{kr_j^2} \quad (3)$$

- n = Anzahl der Absorber-Rückstreupaare
- N_j = Koordinationszahl
- $S_i(k)$ = amplitudenreduzierender Faktor
- $F_j(k)$ = Amplitudenfunktion des Rückstreuers
- σ_j = Debye-Waller-Faktor
- r_j = Abstand vom Absorber zum Rückstreuer
- $\lambda_j(k)$ = mittlere freie Weglänge des Photoelektrons
- $\theta_{ij}(k)$ = gesamte Phasenverschiebung des Photoelektrons

Im Folgenden werden nun die einzelnen Teile der EXAFS-Gleichung kurz erläutert. Für eine ausführlichere Beschreibung der EXAFS-Theorie wird auf Teo (1986) und Königsberger (1988) verwiesen. Der Debye-Waller-Faktor ist im $e^{-2\sigma_j^2 \cdot k^2}$ - Term enthalten. Er setzt sich aus der statistischen Unordnung und der thermischen Schwingung zusammen. Die Bestimmung des Debye-Waller-Faktors ist aufgrund der thermischen Schwingungen aufwendig. Es werden EXAFS-Spektren bei mehreren Temperaturen aufgenommen (bis mindestens 15°K) und der Debye-Waller-Faktor bestimmt. Anschließend kann bis zum absoluten Nullpunkt extrapoliert werden. Der amplitudenreduzierende Faktor $S_i(k)$ berücksichtigt, dass es zu Mehrfachanregungen kommen kann. Bei dem genannten „shake up“ Ereignis wird ein schwach gebundenes äußeres Elektron in eine höhere Schale versetzt. „Shake off“ Prozesse beschreiben die Emission eines weiteren Elektrons (Teo, 1986). Da aber die totale Absorptionsrate immer konstant sein muss, führt die Mehrfachanregung zu einer Verringerung der EXAFS-Amplitude.

Der Exponentialterm $e^{-(2r_j)/\lambda_j(k)}$ beschreibt die durch inelastische Streuung verursachten Verluste durch das zwischen Absorber und Rückstreuer liegende Medium. Die begrenzte Lebensdauer eines Photoelektrons in der Probe wird damit berücksichtigt. Der Quotient kr_j^2 beschreibt die Abhängigkeit der Schwingungsamplitude vom Abstand zum Absorber.

4.5.3 XAS-Beamline an der ANKA

Alle XAS-Messungen wurden an der XAS-Beamline an der ANKA durchgeführt. Der schematische Aufbau der Beamline ist in Abb. 4.8 dargestellt.

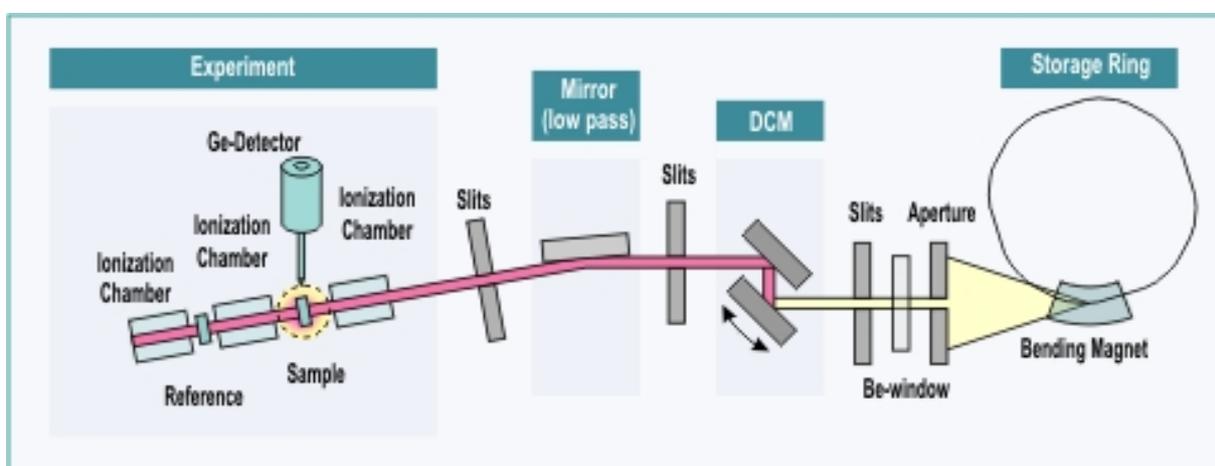


Abb. 4.8: Schematischer Aufbau der XAS-Beamline an der ANKA.

Nachdem der Strahl den Speicherring verlassen hat und durch Blenden die Strahlgröße und Strahldivergenz verringert wurde, wird die Energie der Röntgenstrahlung mit Hilfe eines Doppelkristallmonochromators auf den gewünschten Wert eingestellt. Der Monochromator besteht aus zwei Si(111) Kristallen. Der nachfolgende Schlitz verringert abermals die Divergenz des aus dem Monochromator austretenden Strahls und verbessert somit die Energieauflösung, die bei 0,2 eV (bei 10 keV) liegt.

Anschließend wird in der ersten Ionisationskammer die Strahlintensität (I_0) gemessen, bevor der Strahl auf die Probe trifft. Nachdem der Strahl die Probe durchdrungen hat, wird die Intensität in der zweiten Ionisationskammer gemessen (I_1). Aus dem Betrag von $\ln(I_0/I_1)$ erhält man das Absorptionsspektrum.

Zwischen der zweiten und dritten Ionisationskammer wird eine Referenz angebracht, die eine Energiekalibrierung ermöglicht. Dabei handelt es sich meist um eine Metallfolie des Elements an dessen Absorptionskante gemessen wird. Da dies bei Ca nicht möglich ist, wurde Sn verwendet. Die Sn L_{III} Kante liegt bei 3,929 keV unweit der Ca-Kante (4,036 keV), so dass eine Kalibrierung auf die L_{III} Kante möglich ist.

Neben der Messung der Absorption kann auch die aus der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung gemessen werden. Dafür wird die Probe zumeist in einem 45° Winkel zum einfallenden Strahl gebracht. Die Fluoreszenzstrahlung wurde von einem 5 Element Germanium Detektor detektiert. Durch die Nutzung der Fluoreszenzstrahlung ist es möglich die Nachweisgrenze deutlich abzusenken. Da der Detektor energiedispersiv ist, kann er zwischen Fluoreszenzenergie, Energie der elastisch gestreuten Strahlung und der Energie des mehrfach im Doppelkristallmonochromators gestreuten Strahls differenzieren und diese Effekte minimieren. Der zuletzt beschriebene Effekt der Mehrfachstreuung verursacht Sprünge („Glitches“) im gemessenen Spektrum und erschwert die Datenauswertung.

Für die XAS-Messungen wird eine Mischung aus 7 mg der Probensubstanz und 24 mg eines Bindemittels (Polyethylen oder Cellulose) homogenisiert und zu einer Tablette gepresst.

4.5.4 Datenauswertung

4.5.4.1 *Vorbereitung der Daten*

Die Auswertung der Daten ist bei EXAFS und XANES im Gegensatz zu vielen anderen Methoden sehr aufwendig. Das gängigste Softwarepaket für XAS ist IFEFFIT (Newville, 2001). IFEFFIT enthält Prozeduren zur Untergrundkorrektur und Normierung der Spektren sowie ein Programm mit dem ein theoretisches Modellspektrum an ein gemessenes Probenspektrum angefügt werden kann.

Die Möglichkeiten zur Untergrundkorrektur sind allerdings beschränkt. IFEFFIT fittet den Untergrund im Vorkantenbereich mit einem linearen Term. Diese Vorgehensweise ist aber nur für Messungen praktikabel, die bei mittleren oder höheren Energien durchgeführt wurden (7-20 keV). Da die Absorptionskante von Ca bei 4,036 keV liegt (die Bestimmung der Lage der Absorptionskante erfolgt über das Maximum der ersten Ableitung von $\mu(E)$ und kann von den Literaturangaben leicht abweichen), führt eine Untergrundkorrektur mit linearen Funktionen zu schlechten Ergebnissen. Deshalb wurde die Untergrundkorrektur mithilfe einer in IgorPro (Wavemetrics Inc.) geschriebenen Prozedur durchgeführt. Dabei wurde für den Vorkantenbereich ein Polynom zweiten Grades verwendet (Abb. 4.9 a). Die Untergrundkorrektur nach der Kante erfordert die Verwendung eines Polynoms 5. Grades

(Abb. 4.9 b). Die untergrundkorrigierten Spektren (Abb. 4.9 c) wurden nachfolgend mit dem IFEFFIT Paket ausgewertet.

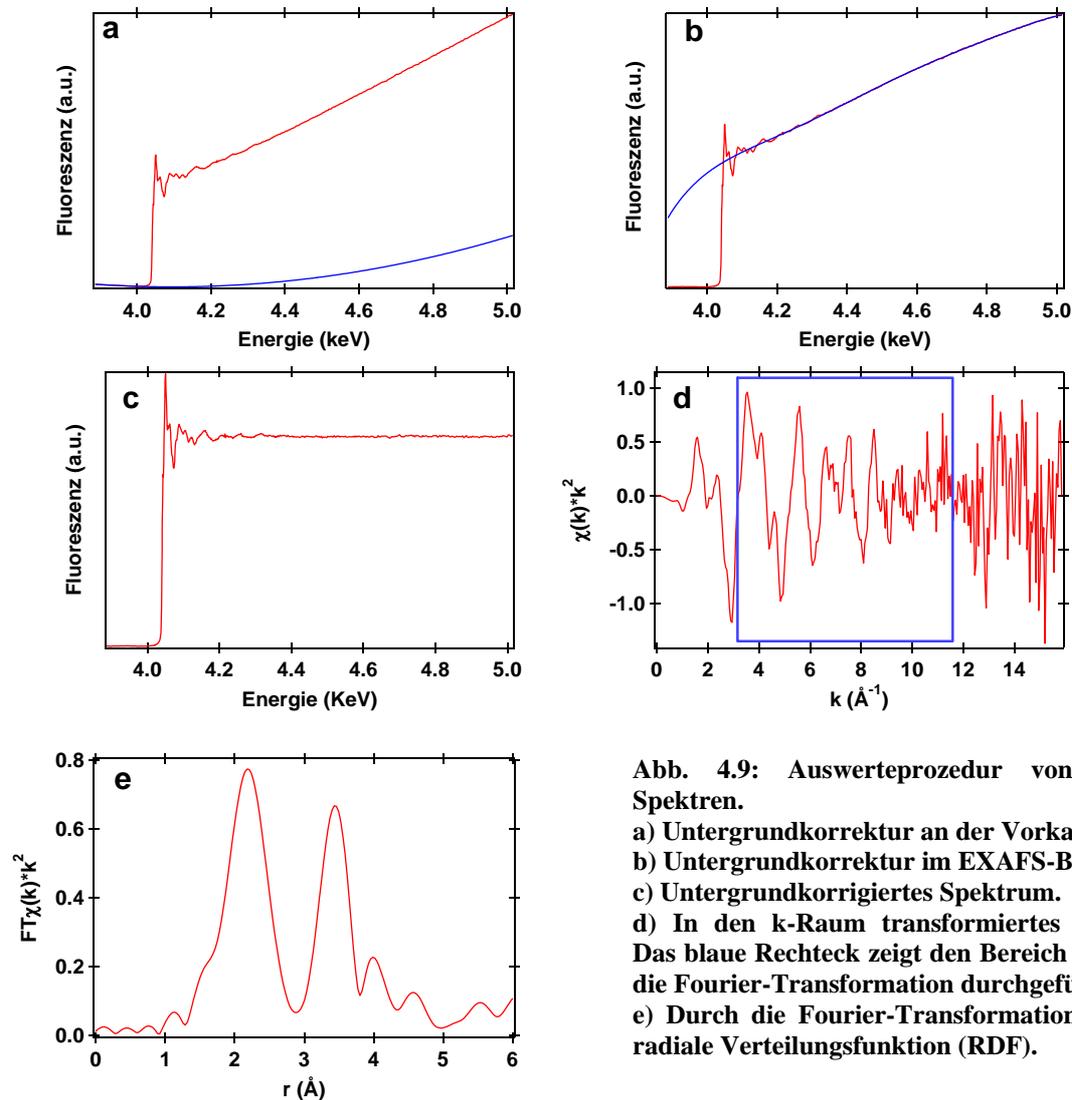


Abb. 4.9: Auswerteprozedur von EXAFS-Spektren.

a) Untergrundkorrektur an der Vorkante.

b) Untergrundkorrektur im EXAFS-Bereich.

c) Untergrundkorrigiertes Spektrum.

d) In den k -Raum transformiertes Spektrum. Das blaue Rechteck zeigt den Bereich an, in dem die Fourier-Transformation durchgeführt wird.

e) Durch die Fourier-Transformation erhaltene radiale Verteilungsfunktion (RDF).

Das untergrundkorrigierte Spektrum (Abb. 4.9 c) wird mithilfe von Gleichung 2 in den k -Raum konvertiert (Abb. 4.9 d). Die so erhaltene Funktion $\chi(k)$, enthält die durch das Absorberatom umgebenden Nachbaratome verursachten Oszillationen des Absorptionskoeffizienten. Diese Funktion wird anschließend gewichtet was bedeutet, dass die Funktion mit k oder einer Potenz von k multipliziert wird. Dadurch wird die bei hohen k -Werten stark abfallende Intensität von $\chi(k)$ verstärkt. Alle Spektren in dieser Arbeit wurden mit k^2 gewichtet. Das blaue Rechteck in Abb. 4.9 d stellt den Bereich von $\chi(k)$ dar, in dem die Fourier Transformation durchgeführt wird. Die Wahl dieses Bereiches hat großen Einfluss auf die nach der Fourier Transformation erhaltene radiale Verteilungsfunktion (RDF) (Abb. 4.9 e). Bei geringen k -Werten dominieren Signale, die durch Mehrfachstreuereignisse hervorgerufen werden und der RDF zusätzliche Peaks hinzufügen. Die Grenze bei höheren k -Werten wird durch das Signal/Rausch-Verhältnis bestimmt.

4.5.4.2 Bestimmung der strukturellen Parameter

Als erster Schritt bevor die strukturellen Parameter bestimmt werden können, muss ein geeignetes Modell der Struktur zum Fitten vorliegen. Es beinhaltet die Raumgruppe, Gitterparameter und Atompositionen der zu untersuchenden Verbindung. Aus diesen Informationen berechnet sich das im IFEFFIT-Paket (Newville, 2001) enthaltene Programm ATOMS (Ravel, 2005) alle möglichen Streupfade ausgehend vom Absorberatom. Das Programm FEFF (Rehr und Albers, 2000) rechnet aus den nun vorhandenen Daten alle wesentlichen Streupfade bis zu einer vorgeschriebenen maximalen Pfadlänge und die dazugehörige Amplitudenfunktion $F_j(k)$ aus. Nun können die berechneten Streupfade an die experimentell bestimmte RDF angefügt werden. Dabei unterscheidet man zwei verschiedene Vorgehensweisen. Bei der Kurvenanpassung (Profilanpassung) werden die strukturellen Parameter aller Rückstreuer, direkt aus der RDF gewonnen. Im Gegensatz dazu wird beim Fourier-filtern der zu analysierende Bereich aus der RDF wieder in den k -Raum zurück transformiert. Das so erhaltene „gefilterte“ EXAFS-Spektrum $\chi'(k)$ kann nun mit einfacheren Modellen mit weniger Variablen gefittet werden als beim herkömmlichen Kurvenanpassen, da es weniger Streupfade enthält. Die einzelnen Bereiche der RDF werden demnach nicht parallel (Kurvenanpassung) sondern nacheinander untersucht. Durch das Fourier-filtern wird außerdem vorhandenes Rauschen aus den Messdaten entfernt.

Als nächster Schritt erfolgt die Bestimmung des amplitudenreduzierenden Faktors $S_i(k)$. Dieser ist nur vom Absorber abhängig und kann entweder an Modellsubstanzen bestimmt werden oder aber aus der Literatur entnommen werden. Roy *et al.* (1997) haben für viele Elemente den amplitudenreduzierenden Faktor bestimmt. Campbell *et al.* (2001) stellten fest, dass $S_i(k)$ nur sehr wenig vom Streupfad abhängig ist, so dass dieser bei den weiteren Fits als Konstante angenommen werden kann. Die experimentelle Bestimmung von $S_i(k)$ ist nur mit einer Genauigkeit von 10% möglich.

Die Berechnung der Koordinationszahl ist ein weiteres Problem in EXAFS, da sie linear von $S_i(k)$ abhängig ist. Das Programm FEFF geht davon aus, dass $S_i(k)$ eine Variable ist, die für jede Messung neu bestimmt werden muss. Deshalb kann die Koordinationszahl nur über Umwege berechnet werden. Da $S_i(k)$ aber nur ungenau bestimmt werden kann und auch die Literaturangaben nur eine grobe Näherung angeben, sind auch die erhaltenen Koordinationszahlen mit einem Fehler von ca. 10% behaftet. Dagegen können die Abstände zum nächsten Nachbarn relativ einfach und mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Aus den Fits erhält man ebenfalls den Debye-Waller-Faktor für den Rückstreuer eines Pfades. In Tab. 4.3 sind einige Werte für bestimmte Bindungsverhältnisse angegeben (Kelly, 2006 persönliche Mitteilung).

Tab. 4.3 Übersicht über typische Debye-Waller Faktoren

σ_j	Bindungscharakteristika
0,001-0,003	Sehr starke Bindung, z.B. ein durch eine Doppelbindung gebundenes Sauerstoffatom, das an keine weiteren Atome gebunden ist oder stark ionische Bindungen
0,004-0,008	„Normale“ Bindung in gut geordneten Strukturen. Z.B. Cu in einer Cu-Folie.
0,009-0,015	Schwache Bindungen in ungeordneten Umgebungen des Zentralatoms.
0,0016-0,025	Sehr schwache Bindungen wie z.B. Wasserstoffbrücken in Lösungen.

Die Güte eines Fits (so genannter r -Wert) lässt sich mit von FEFF kalkulierten Gütekriterien angeben. Der r -Wert sollte nicht größer als 0,1 sein. Zusätzlich ist jedoch darauf zu achten,

dass auch die Variablen des Fits physikalisch sinnvolle Werte besitzen. Wurde beispielsweise ein falscher Streupfad in den Fit mit einbezogen, kann der r-Wert einen guten Fit anzeigen, die Parameter des entsprechenden Streupfades sind dann aber meist physikalisch nicht sinnvoll (z.B. negative Debye-Waller-Faktoren).

4.6 Differenzial-Thermoanalyse / Thermogravimetrie (DTA/TG)

Das thermische Verhalten der Proben wurde mit dem Gerät SSC 5200 SII der Firma Seiko Instruments untersucht. Je nach Probe wurde ein unterschiedliches Heizprogramm gewählt. Die Heizrate betrug 10°C/min. Bei 60°C wurde die Temperatur eine Stunde konstant gehalten, um an der Probenoberfläche absorbiertes Wasser auszutreiben. Danach wurde die Probe kontinuierlich auf 1000°C aufgeheizt. Dort wurde die Temperatur nochmals für 5min gehalten, bevor die Probe mit 10°C/min abgekühlt wurde. Während der Messung wurde die Probe mit Stickstoff gespült. Der Gasdurchfluss betrug 300ml/min.

Die Proben wurden vor jeder Messung in einem Mörser vermahlen, bevor 15-20 mg in einen Platintiegel gegeben wurden. Von allen Tiegeln wurden die DTA-Signale ohne Proben aufgezeichnet, um evtl. Artefakte durch das Platin in den DTA Kurven zu identifizieren.

4.7 Rasterelektronenmikroskopie

Das ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope, Abb. 4.10) ist eine Modifikation des herkömmlichen SEMs. Es ermöglicht die Untersuchung von vakuumempfindlichen Proben unter einer Gasatmosphäre. Dabei bleibt die Säule im Hochvakuum, während in der

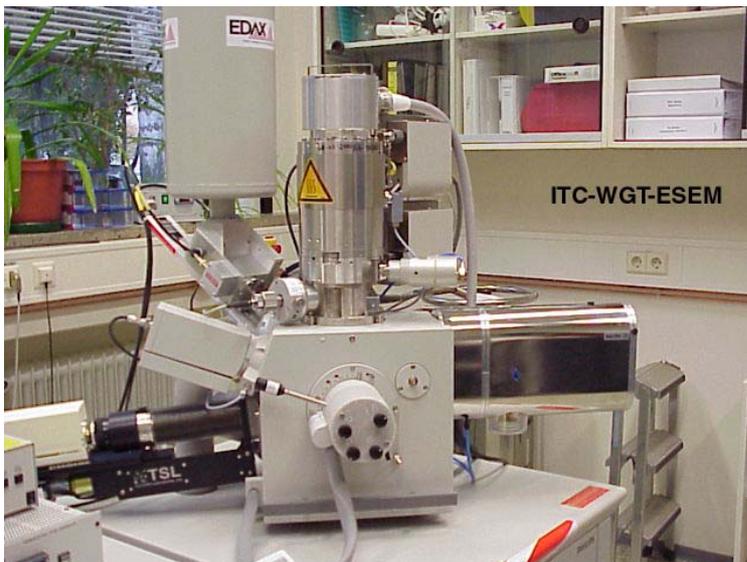


Abb. 4.10: ESEM

Probenkammer bis zu 10 Torr Wasserdampfdruck herrschen kann. Die Trennung der verschiedenen Bereiche erfolgt durch druckreduzierende Blenden.

Durch die Gasatmosphäre in der Probenkammer ist die Probenpräparation sehr einfach. Auf Aluminiumträger wird eine selbstklebende Kohlenstoffolie aufgeklebt. Danach werden kleine Körner der Probe auf die Folie gestreut. Eine Bedampfung der Probenoberfläche ist nicht nötig, da das Gas in der

Probenkammer durch Sekundärelektronen aus der Probe ionisiert wird und die negativen Ladungen der Probenoberfläche abführen kann. Die Messparameter am ESEM sind in Tab. 4.4 dargestellt.

Tab. 4.4: Messparameter am ESEM

Beschleunigungsspannung	20 kV
Blende	90 µm
Kammeratmosphäre	Wasserdampf
Druck im Probenraum	0,9-1,0 Torr

5 Ergebnisse aus den Versuchen zur Synthese von nanokristallinen und kristallinen K-C-S-H Phasen

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse aus den Synthesen von nanokristallinen und kristallinen K-C-S-H Phasen beschrieben. Wie in der Versuchsdurchführung in Kapitel 3 erklärt, wurden Proben in fünf Versuchsreihen mit verschiedenen C/S - Verhältnissen ($C/S = 0,2, 0,4, 0,5, 0,67, 0,83$) hergestellt. Jede dieser Versuchsreihen enthält vier Proben mit unterschiedlichem Kaliumgehalt ($K/C = 0, 0,25, 0,5, 1,0$). Anschließend wurden Proben mit einem $K/C = 0,5$ und $0,25$ (außer $C/S = 0,4$) bei 100 und 150°C hydrothermal behandelt. Dadurch sollen die nanokristallinen Proben in kristalline Phasen umgewandelt werden. Im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ gelten die nanokristallinen Phasen als Vorläuferphasen zu den kristallinen Phasen mit denen sie eine enge strukturelle Verwandtschaft aufweisen (Taylor, 1986). Der Vergleich von nanokristallinen mit kristallinen Phasen, die auf Grund der höheren Kristallinität etwas leichter zu untersuchen sind, soll demnach Informationen über die Struktur und Zusammensetzung der nanokristallinen Phasen bringen. Außerdem können neue Kenntnisse über die Paragenesen im System $(\text{K}_2\text{O})\text{-CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur, 100 und 150°C gewonnen werden.

Nachfolgend der Probensynthese sind alle Proben mit XRD, XAS, FT-IR, FT-Raman und DTA/TG untersucht worden. Die Ergebnisse aus diesen Messungen sind für jede Versuchsreihe, das heißt für jedes C/S – Verhältnis, getrennt dargestellt. Nach der Beschreibung der Ergebnisse folgt eine Diskussion über die mineralogische Zusammensetzung der Proben für jede Versuchsreihe. Eine Diskussion über die strukturellen Eigenschaften der kristallinen und nanokristallinen K-C-S-H Phasen befindet sich am Ende dieses Kapitels.

5.1 K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,2

5.1.1 XRD

Die Röntgendiffraktogramme der Proben mit einem $C/S = 0,2$ und verschiedener Kaliumkonzentration sind in Abb. 5.1 abgebildet. Die Beugungsmuster dieser K-C-S-H Phasen enthalten nur wenige gut ausgebildete Reflexe, wie es für nanokristalline Phasen typisch ist. Die Hauptreflexe liegen bei den nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,2$ bei $12,5, 3,05, 2,8, 1,82$ und $1,67 \text{ \AA}$ und stimmen damit relativ gut mit den Reflexlagen von C-S-H (I) überein (ICDD 34-0002).

Der stärkste Reflex (110) im Beugungsmuster der nanokristallinen Phasen ist vom Kaliumgehalt beeinflusst. Die Position des (110)-Reflexes für die Probe mit einem $K/C = 1,0$ ist gegenüber den nanokristallinen Phasen mit geringerem K/C - Verhältnis leicht zu niedrigeren d -Werten verschoben. Außerdem nimmt seine Intensität mit zunehmendem Kaliumgehalt ab. Der Reflex (200) bei $2,8 \text{ \AA}$ verschiebt sich auch mit steigendem K/C -Verhältnis zu niedrigeren d -Werten. Die Halbwertsbreite dieses Reflexes für die Probe mit einem $K/C = 1,0$ ist für eine genaue Bestimmung der Peaklage zu groß, deshalb kann lediglich von einem Trend gesprochen werden. Der Reflex (020) bei $1,8 \text{ \AA}$ verschiebt sich mit steigendem Kaliumgehalt leicht zu niedrigeren d -Werten.

Der breite Peak bei ca. 4 \AA wird durch nicht reagiertes amorphes SiO_2 verursacht, wobei mit steigendem Kaliumgehalt die Intensität in diesem Bereich nachlässt was auf einen geringeren Anteil an amorphem SiO_2 hindeutet. Der Reflex bei $3,34 \text{ \AA}$ ist auf Quarz ((101) Reflex)

zurückzuführen. Bei $3,56 \text{ \AA}$ ist ein sehr schwacher Reflex zu erkennen. Dieser kann keiner Phase zugeordnet werden, da weitere Reflexe fehlen. Eventuell handelt es sich dabei um einen Zeolith.

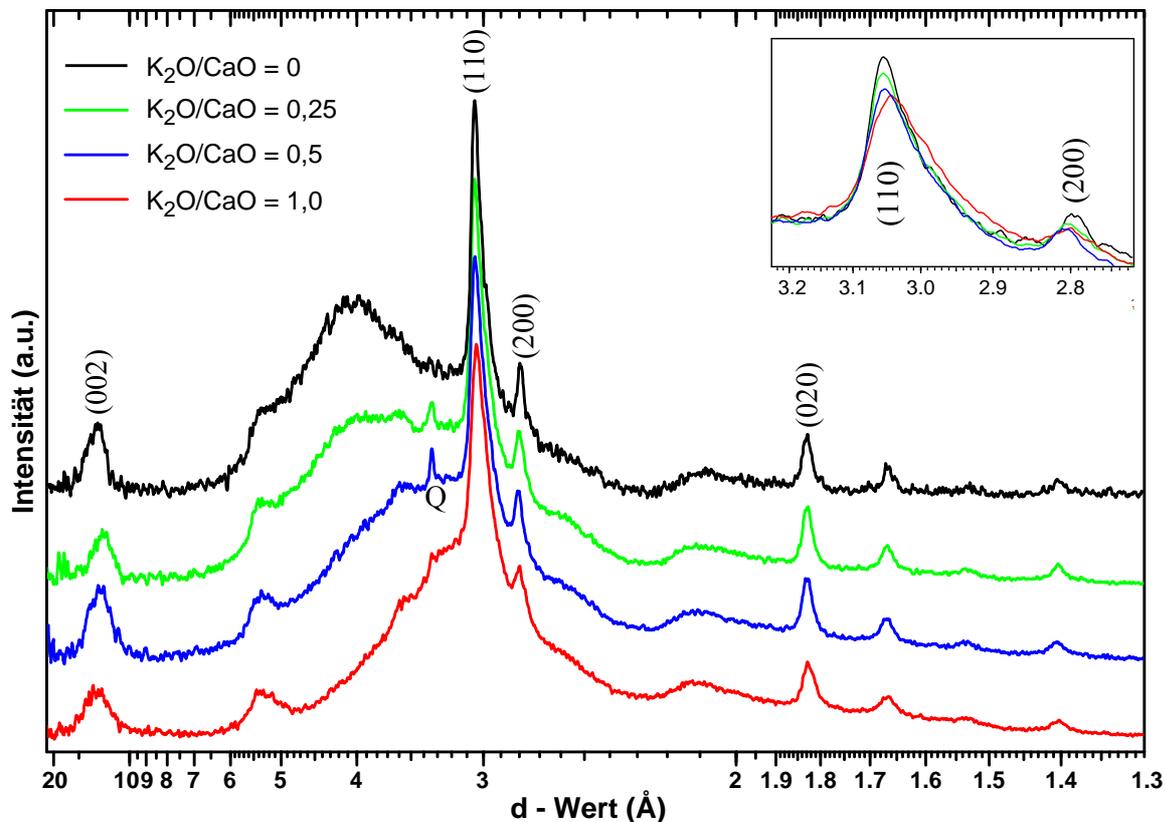


Abb. 5.1: Diffraktogramme der Proben mit einem C/S = 0,2. Zur besseren Verdeutlichung ist der Bereich zwischen $3,2$ und $2,75 \text{ \AA}$ im oberen rechten Bildabschnitt vergrößert dargestellt.

Jedes in Abb. 5.1 dargestellte Diffraktogramm besteht aus zehn einzelnen Messungen (Ranges), die aufsummiert wurden. Bei der Betrachtung dieser Einzelmessungen konnte eine Veränderung der Position des basalen Reflexes (002) während der Messungen beobachtet werden. Deshalb sind in Abb. 5.2 die Reflexpositionen des basalen Reflexes für jede Einzelmessung dargestellt. Eine Einzelmessung entspricht einer Messzeit von 130 min. Die Farben sollen die Intensität des Reflexes veranschaulichen, wobei rot für eine hohe Intensität und blau für eine geringe Intensität steht. Die gestrichelte Linie soll die genaue Lage des (002) Reflexes hervorheben und die Veränderung der Lage des Peaks mit zunehmender Messdauer verdeutlichen. Aus Abb. 5.2 ist gut zu erkennen, dass der basale Reflex mit zunehmendem Kaliumgehalt zu höheren d -Werten wandert. Bei der Probe mit einem K/C = 1,0 ist außerdem eine Veränderung der (002)-Reflexlage während der Messungen zu beobachten. Zu Beginn der Messungen liegt der (002)-Reflex bei ca. 17 \AA und verschiebt sich während der Messungen bis ca. $15,5 \text{ \AA}$. Dagegen verändern sich die nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem K/C = 0,25 und 0,5 während der Messungen nicht.

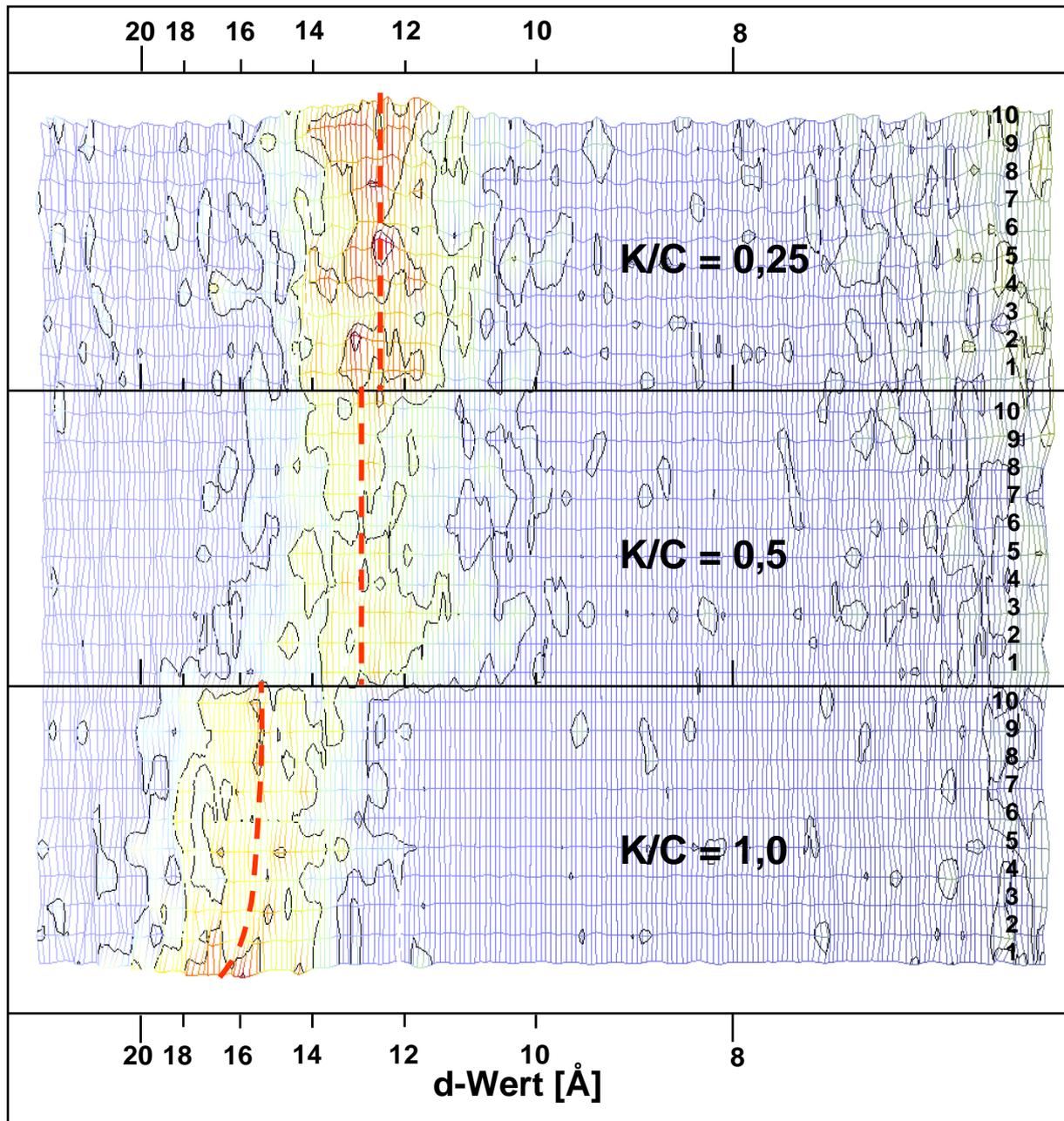


Abb. 5.2: Darstellung der Position des basalen Reflexes aus den 10 Einzelmessungen (Ranges) für die kaliumhaltigen, nanokristallinen Phasen mit einem C/S = 0,2.

Die Proben mit einem K/C-Verhältnis = 0,25 und 0,5 wurden bei 100 und 150°C hydrothermal behandelt. Die Diffraktogramme dieser und der unbehandelten Proben sind in Abb. 5.3 dargestellt. Durch die höhere Behandlungstemperatur zeigen die Synthesen unabhängig vom Kaliumgehalt bei 150°C besser kristalline Phasen mit definierten Reflexen als die Proben, die bei 100°C hydrothermal behandelt wurden.

Durch die hydrothermale Behandlung der Proben mit einem K/C = 0,5 bei 100 und 150°C haben sich verschiedene kristalline Phasen gebildet. Eine Phase zeigt ein vergleichbares Beugungsmuster wie ein Kaliumsilikathydrat mit der theoretischen Zusammensetzung $K_2Si_{14}O_{29} \cdot 8H_2O$ (ICCD-Nr. 46-0155). Außerdem hat sich eine weitere Phase gebildet, deren Diffraktogramm Ähnlichkeiten mit der Phase Zeolith P aufweist (ICCD-Nr. 16-0715). Quarz ist ebenfalls nachweisbar.

Die Proben mit einem $K/C = 0,25$ verhalten sich unter hydrothermalen Bedingungen anders als die hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,5$. Zwischen Ausgangsmaterial (unbehandelte Probe) und bei 100°C behandelter Probe ist kein nennenswerter Unterschied zu erkennen. Die schwachen Reflexe werden von C-S-H (I) und Quarz verursacht. Dagegen sind bei der bei 150°C hydrothermal behandelten Probe neue, wenn auch breite Reflexe entstanden. Die Peaks bei $19,3$ und $9,8 \text{ \AA}$ können einer Kenyait H ähnlichen Phase, ein Silikathydrat mit variablem Wassergehalt ($H_2Si_{20}O_{41} \cdot xH_2O$), zugeordnet werden (ICCD-Nr. 37-0385). Alle anderen Reflexe von Kenyait H sind schwach und in Abb. 5.3 nicht zu erkennen. Als weitere Phase tritt in der bei 150°C behandelten Probe ein Mineral auf, dessen Beugungsbild große Ähnlichkeiten mit der Phase Zeolith E aufweist. Ein Großteil des in dieser Probe vorhandenen Kaliums ist wahrscheinlich in der Zeolith E ähnlichen Phase gebunden, da keine weiteren kaliumhaltigen Phasen nachgewiesen werden können. Natürlich können auch die anderen auftretenden Phasen geringe Mengen K enthalten. Als einziges Ca-haltiges Mineral ist ein Calciumhydrogensilikat ($Ca[Si_2O_3(OH)_3]$) nachweisbar. Diese Phase ist bisher nur von Funk und Thilo (1955) beschrieben worden (ICCD-Nr. 12-739). Als weitere Phase tritt Quarz auf.

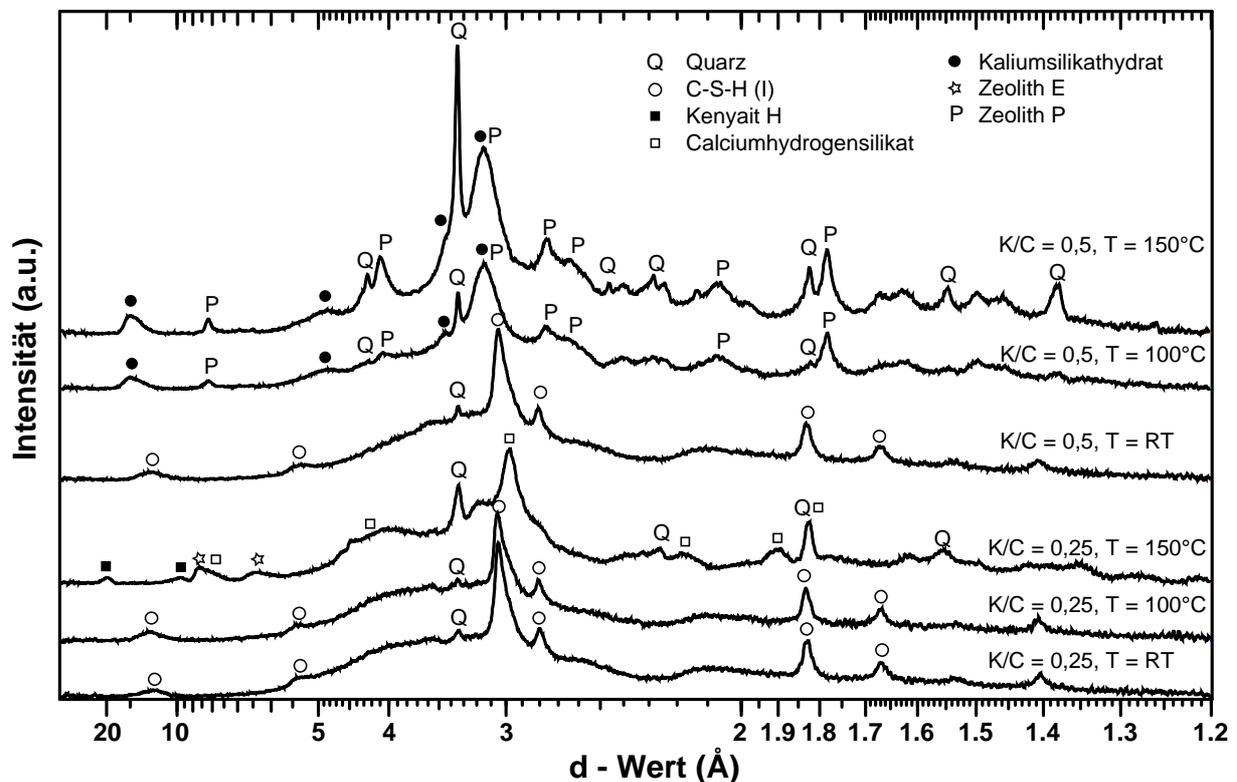


Abb. 5.3: Diffraktogramme der hydrothermal behandelten Proben mit einem C/S = 0,2.

5.1.2 IR-Spektroskopie

Die Spektren der nanokristallinen Proben sind in Abb. 5.4 a und b und die Spektren der hydrothermal behandelten Proben in Abb. 5.5 a-d dargestellt. Zunächst werden die Spektren der nanokristallinen Phasen beschrieben. Im FIR sind die (Ca, K)-O Schwingungen, die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder und verschiedene Schwingungen der Wassermoleküle von Interesse. Teilweise kann es sehr schwierig sein zwischen (Ca, K)-O Schwingungen und Librations- oder Rotationsschwingungen von Wasser zu unterscheiden.

Im Bereich zwischen 100 und 200 cm^{-1} nimmt die Absorption mit steigendem Kaliumgehalt stetig zu ohne dass eine gut ausgebildete Bande zu erkennen ist. Lediglich in der Probe mit einem $\text{K/C} = 1,0$ deutet sich eine sehr schwache Bande bei 128 cm^{-1} an. Die Banden der Ca-Polyederschwingungen bei 247 und 291 cm^{-1} (Yu *et al.* 1999) sind gut ausgeprägt. Mit zunehmendem Kaliumgehalt verliert die Bande bei 291 cm^{-1} an Intensität, während die Bande bei 247 cm^{-1} vom Kaliumgehalt unbeeinflusst bleibt. Die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder zeigen nur eine breite Bande zwischen 440 und 460 cm^{-1} . Dabei verbreitert und verschiebt sich die Schwingung mit steigendem Kaliumgehalt zu niedrigeren Frequenzen. Diese Schwingung wird zumindest bei Proben mit niedrigem K/C - Verhältnis wahrscheinlich durch amorphes SiO_2 beeinflusst, das eine Bande bei 470 cm^{-1} aufweist.

Im MIR sind deutliche Unterschiede in den Spektren in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt zu erkennen. Besonders die Banden im Bereich der asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingungen (ν_{as} Si-O-Si) variieren in Position und Intensität. Die stärksten Banden mit annähernd gleich starker Intensität liegen in der kaliumfreien Probe bei 1047 und 1112 cm^{-1} . Die Bande bei 1112 cm^{-1} im Bereich der asymmetrischen Streckschwingungen ist charakteristisch für Q^3 und Q^4 Umgebungen und auf amorphes SiO_2 zurückzuführen. Gleiches gilt für die Bande bei 1223 cm^{-1} . Die letztgenannten Schwingungen verlieren durch die sinkende Konzentration von amorphem SiO_2 in den kaliumreichen Synthesen an Intensität. Bei nanokristallinen Proben mit höherer Kaliumkonzentration sind diese Banden schwächer ausgeprägt oder nicht vorhanden.

Die Probe mit einem $\text{K/C} = 0,25$ zeigt im Bereich der ν_{as} Si-O-Si Schwingungen sehr ähnliche Banden wie die kaliumfreie Probe, die stärkste Bande liegt bei 1047 cm^{-1} . Diese verstärkt sich in der Synthese mit einem $\text{K/C} = 0,5$ weiter und verschiebt sich in der Probe mit einem $\text{K/C} = 1,0$ nach 1024 cm^{-1} . Unbeeinflusst vom Kaliumgehalt ist die Lage der Bande bei 966 cm^{-1} .

Banden zwischen 550 und 800 cm^{-1} werden den symmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen (ν_{s} Si-O-Si) zugeordnet (Lazarev, 1972, Farmer, 1974). In diesem Bereich sind zwei Banden bei 657 und 796 cm^{-1} vorhanden. Letztere verschiebt sich mit steigendem K/C zu niedrigeren Frequenzen (780 cm^{-1}) während die Bande bei 657 cm^{-1} vom Kaliumgehalt unbeeinflusst bleibt.

Die Deformationsschwingungen von molekularem Wasser ($\delta\text{ H}_2\text{O}$ bei 1641 cm^{-1}) und die OH-Streckschwingungen ($\nu(\text{OH})$ bei 3458 und 3573 cm^{-1}) verbreitern sich mit steigendem Kaliumgehalt und verlieren an Intensität, zeigen aber keine Veränderungen hinsichtlich ihrer Frequenz.

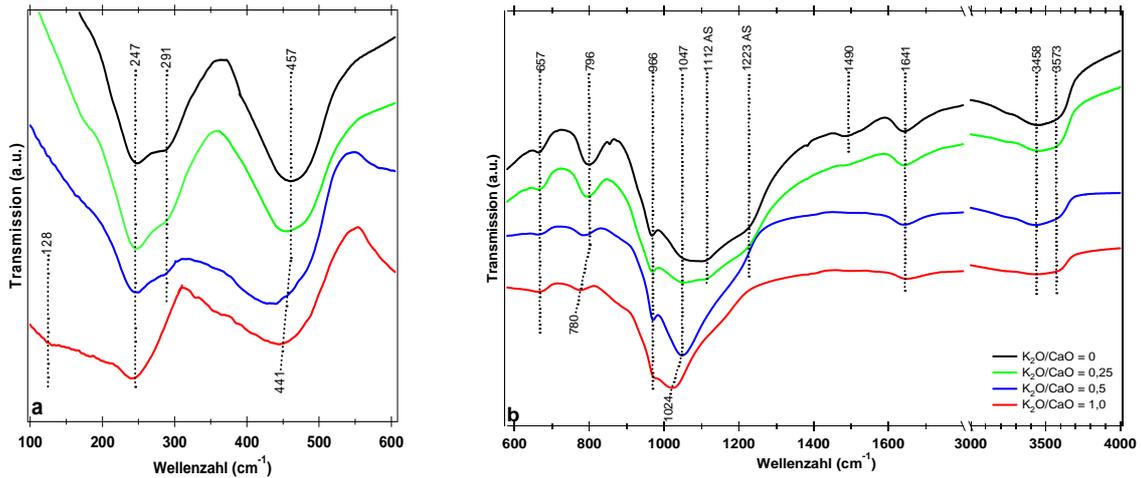


Abb. 5.4 a und b: IR-Spektren der K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,2$ und verschiedener Kaliumkonzentration. Die Banden von Quarz und amorphem SiO_2 sind mit AS = amorphes SiO_2 und Qz = Quarz gekennzeichnet.

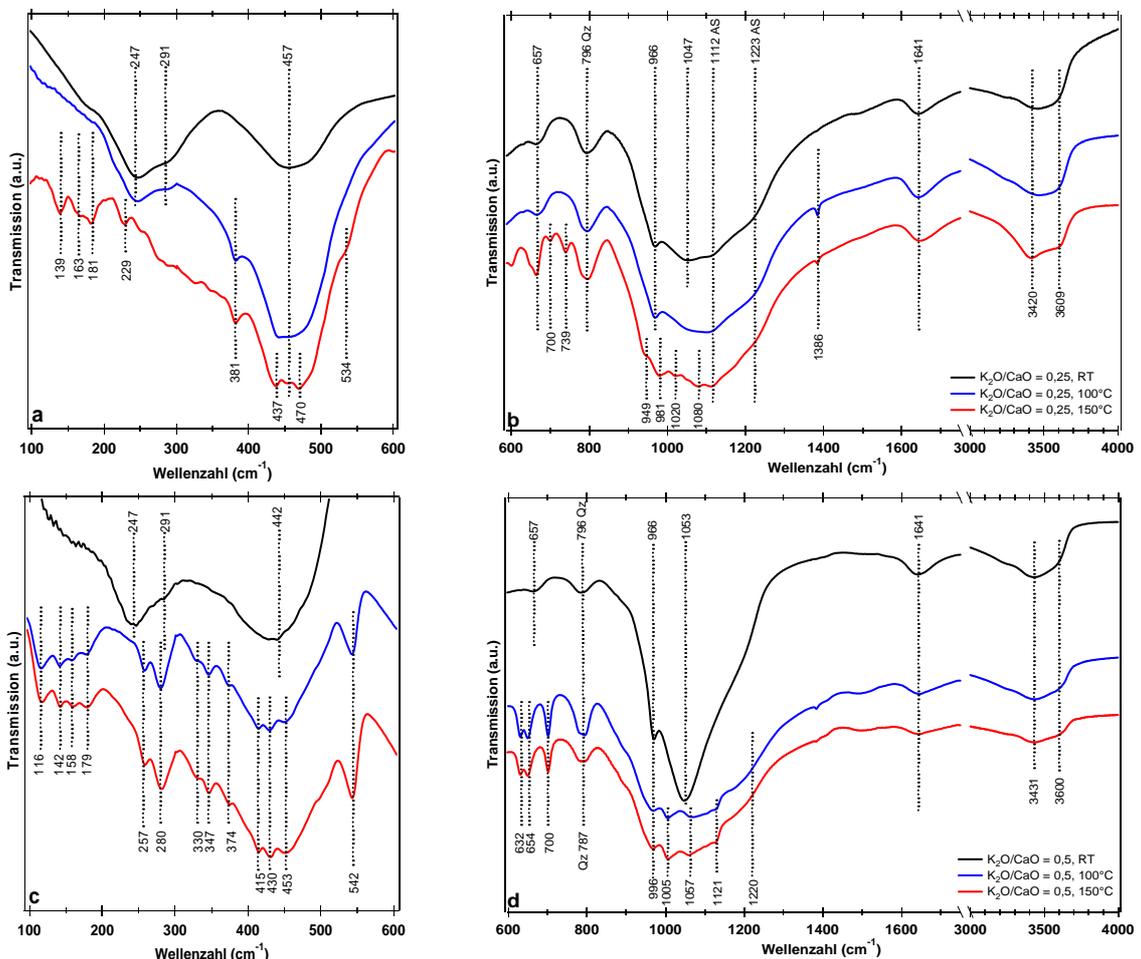


Abb. 5.5 a, b: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Probe mit der Zusammensetzung $C/S = 0,2$ und $K/C = 0,25$. c, d: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Probe mit der Zusammensetzung $C/S = 0,2$ und $K/C = 0,5$. Die Banden von Quarz und amorphem SiO_2 sind mit AS = amorphes SiO_2 und Qz = Quarz gekennzeichnet.

Die K-C-S-H Phasen weisen vergleichbare Banden wie in der Literatur beschriebene C-S-H Phasen von Yu *et al.* (1999) auf. Vergleicht man die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder (ca. $441\text{-}457\text{ cm}^{-1}$) und die symmetrischen Streckschwingungen (657 und 780 bis

796 cm^{-1}) liegen diese im Vergleich mit Yu *et al.* (1999) an ähnlichen Positionen. Yu *et al.* (1999) ordnen Banden bei 796 cm^{-1} den asymmetrischen Si-O Streckschwingungen von Q^1 zu. Diese Bande verliert allerdings durch steigende Kaliumkonzentration an Intensität. Deshalb erscheint es sinnvoller diese Bande den symmetrischen Streckschwingungen von Q^3 oder Q^4 zuzuordnen. Eine genaue Aussage ist allerdings schwierig, da auch Quarz und amorphes SiO_2 in diesem Bereich eine Bande aufweisen. Die Bandenzuordnung von Yu *et al.* (1999) steht auch im Widerspruch zu Farmer (1974) und Lazarev (1972), die diese Banden symmetrischen Streckschwingungen von Si-O Bindungen zuordnen. Die Schwingung bei 966 cm^{-1} lässt sich den ν_{as} Si-O-Si von Q^2 zuordnen und ist für die Silikatketten in der C-S-H Struktur charakteristisch. Eine Änderung der Frequenz durch den Kaliumeinbau ist nicht zu erkennen.

Schwache Banden bei 870, 1420 und 1490 cm^{-1} deuten auf eine geringfügige Karbonatisierung der kaliumfreien Probe hin.

In Abb. 5.5 a und b sind IR-Spektren von hydrothermal behandelten K-C-S-H Phasen mit der Zusammensetzung $C/S = 0,2$ und $K/C = 0,25$ dargestellt. Aus den Ergebnissen der Röntgenbeugung sind zwischen Ausgangsmaterial und der bei 100°C behandelten Probe keine großen Veränderungen zu erwarten, da die Diffraktogramme beider Proben nahezu identisch sind. Die IR-Spektren dieser Proben zeigen auch nur wenige Abweichungen. Auffällig ist die starke Intensitätszunahme der Bande der Deformationsschwingungen der SiO_4 Tetraeder gegenüber dem nanokristallinen Ausgangsmaterial. Diese Intensitätszunahme ist wahrscheinlich auf eine verbesserte Fernordnung der SiO_4 Tetraeder zurückzuführen. Dagegen zeigt die bei 150°C hydrothermal behandelte Probe im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial einige Unterschiede. Banden bei 139, 163 und 181 cm^{-1} können K-O Schwingungen zugeordnet werden. Da eine Zeolith E ähnliche Phase als einzige kaliumhaltige Phase röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, sind diese Banden mit ziemlicher Sicherheit auf K-O Schwingungen von der Zeolith E ähnlichen Phase zurückzuführen. Beide hydrothermal behandelten Proben zeigen eine Bande bei 381 cm^{-1} , die in den nanokristallinen Proben nicht auftritt. Die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder im FIR zeigen in der bei 150°C behandelten Probe drei Banden bei 437, 457 und 470 cm^{-1} . Eine Schulter ist bei 534 cm^{-1} vorhanden. Die größten Unterschiede zur unbehandelten Probe sind im Bereich der ν_{s} Si-O-Si Schwingungen sichtbar. Zwei Banden bei 700 und 739 cm^{-1} sind nur in der bei 150°C behandelten Probe vorhanden, wobei die Bande bei 796 cm^{-1} wahrscheinlich von Quarz verursacht wird. Allerdings sollte Quarz eine weitere Bande bei 780 cm^{-1} zeigen, die in den Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,25$ nicht zu erkennen ist.

Die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen (ν_{as} Si-O-Si) der Probe $K/C = 0,25$, 150°C sind detaillierter aufgelöst als in der bei 100°C behandelten Probe. So zeigt die zuerst genannte Synthese Banden bei 949, 981, 1020, und 1080, 1112 und 1223 cm^{-1} . Die OH-Streckschwingungen der Probe $K/C = 0,25$, 150°C zeigen zwei gut ausgeprägte Banden bei 3420 und 3609 cm^{-1} , die im Ausgangsmaterial und in der Probe $K/C = 0,25$, 100°C nur angedeutet sind. Die Umwandlung der nanokristallinen Phasen zu kristallinen Phasen setzt demnach erst bei Temperaturen oberhalb von 100°C ein. Die Schwingung bei 1386 cm^{-1} wird von Kaliumkarbonat verursacht.

Abb. 5.5 c und d zeigen ebenfalls hydrothermal behandelte Proben, allerdings mit einem höheren Kaliumgehalt ($K/C = 0,5$). Wie schon aus den Ergebnissen der Röntgenbeugung zu vermuten, sind die Spektren der hydrothermal behandelten Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial sehr verschieden. Es treten zahlreiche neue Banden auf. Das Spektrum der

bei 100°C behandelten Probe ist in blau, das Spektrum der bei 150°C behandelten Probe in rot dargestellt. Beide Spektren zeigen eine große Ähnlichkeit, der Temperaturunterschied hat so gut wie keinen Einfluss auf das Syntheseergebnis.

Im FIR sind zwischen 110 und 180 cm^{-1} insgesamt vier Banden zu erkennen, die verschiedenen Kalium-Sauerstoff Schwingungen zugeordnet werden können. Die Banden liegen bei 116, 142, 158 und 179 cm^{-1} . Die Ca-Polyederschwingungen der hydrothermal behandelten Phasen zeigen sehr gut definierte Banden bei 257, 280, 330 und 347 cm^{-1} . Im Ausgangsmaterial sind nur zwei Banden bei 247 und 291 cm^{-1} zu erkennen. Die Schwingung bei 374 cm^{-1} ist auf Quarz zurückzuführen. Ebenfalls sehr detailliert sind die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder. Banden bei 415, 430 und 453 cm^{-1} weisen auf unterschiedliche SiO_4 -Tetraederumgebungen hin. Diese zahlreichen Banden sind durch die komplexe Probenzusammensetzung und die erhöhte Fernordnung der Phasen zu erklären. Bei 542 cm^{-1} tritt eine starke Bande auf, die evtl. schon den ν_s Si-O-Si zugeordnet werden kann und im Ausgangsmaterial nicht vorhanden ist. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Schwingung eines Zeolithes. Weitere Signale der symmetrischen Streckschwingungen sind bei 632, 654, 700 und 787 cm^{-1} sehr gut ausgeprägt. Die Schwingungen bei 700 und 787 bis 796 cm^{-1} werden von Quarz verursacht (Q^4 -Einheiten). Das MIR-Spektrum von Quarz zeigt normalerweise zwei Banden bei 780 und 796 cm^{-1} , in den Spektren der hydrothermal behandelten nanokristallinen Proben sind diese Banden allerdings nicht aufgelöst. Es ist nur eine breite Bande zu erkennen. In der unbehandelten Probe sind im Bereich der ν_s Si-O-Si nur zwei breite und schwache Banden bei 657 und 796 cm^{-1} vorhanden. Die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen der hydrothermal behandelten Proben zeigen zahlreiche gut definierte Banden bei 996, 1005, 1057 und 1121 cm^{-1} . Das Ausgangsmaterial zeigt dagegen nur zwei Banden bei 996 und 1053 cm^{-1} . Schwingungen bei 1220 cm^{-1} in den hydrothermal behandelten Proben sind auf stärker verknüpfte Silikateinheiten (Q^3 oder Q^4) zurückzuführen. In der nanokristallinen Probe sind diese Banden nicht vorhanden, was auf eine Polymerisation der SiO_4 -Tetraeder durch die hydrothermale Behandlung schließen lässt. Banden von ν (OH) und δ H_2O bleiben dagegen nahezu unbeeinflusst.

5.1.3 Raman-Spektroskopie

In Abb. 5.6 a sind die Raman-Spektren der Proben mit verschiedenen Kaliumkonzentrationen dargestellt. Die nanokristallinen Phasen zeigen nur wenige Banden. Eine schwache und breite Bande bei 316 cm^{-1} wird den Ca-O Schwingungen (Garbev *et al.*, 2007, Black *et al.* 2007) zugeordnet. In diesem Bereich treten auch die K-O Schwingungen auf. Die Bande bei 316 cm^{-1} verstärkt sich mit zunehmendem Kaliumgehalt. Dieser Trend ist auch bei der Bande bei 448 cm^{-1} zu beobachten. Diese Schwingung kann den O-Si-O Deformationsschwingungen zugeordnet werden, wobei die Sauerstoffe nicht brückenbildend sind ($\delta_s \text{O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$) (Garbev *et al.*, 2007). Die Bezeichnung O_{nbo} steht für ein nicht brückenbildendes Sauerstoffatom (non-bridging oxygen). Die stärkere Intensität dieser Bande mit steigendem Kaliumgehalt deutet darauf hin, dass durch die depolymerisierende Wirkung von K die Vernetzung der SiO_4 -Tetraeder abnimmt und es somit auch mehr nicht brückenbildende Sauerstoffe gibt. Die Proben mit einem K/C = 0 und 0,25 zeigen eine schwache Bande bei 496 cm^{-1} , die den asymmetrischen Deformationsschwingungen ($\delta_{\text{as}} \text{SiO}_4$) zugeordnet werden kann (Garbev *et al.*, 2007). Es könnte sich auch um δ_s Si-O-Si Schwingungen von amorphen SiO_2 handeln. Die Zuordnung der Bande bei 546 cm^{-1} ist schwierig. Es könnte sich um asymmetrische O-Si-O Deformationsschwingungen in SiO_4 -Tetraedern handeln (Garbev *et al.*, 2007). Die stärksten Signale in den Raman-Spektren der Proben bei $\approx 670 \text{ cm}^{-1}$ stammen

von den symmetrischen Deformationsschwingungen der Si-O-Si Bindungen. Die Position dieser Bande wird maßgeblich durch die Verknüpfung der Silikattetraeder und den Winkel der Si-O-Si Bindung beeinflusst (Lazarev, 1972). Q^1 Dimere zeigen Banden bei 680-700 cm^{-1} während die Schwingungen von Q^2 Ketten bei 650 bis 680 cm^{-1} liegen. Q^3 Einheiten zeigen Banden bei 600-630 cm^{-1} , die Frequenzen von querverknüpften Q^4 Einheiten liegen bei deutlich niedrigeren Frequenzen von 430 bis 480 cm^{-1} . Proben mit einem $K/C = 0 - 0,5$ zeigen einen starken Peak bei 667-671 cm^{-1} , entsprechend von zu Ketten verknüpften Q^2 - Tetraedern. Andeutungsweise ist bei der Probe mit einem $K/C = 0,5$ ein weiteres Signal bei 676 cm^{-1} zu erkennen. Die Probe mit einem $K/C = 1$ zeigt die δ_s Si-O-Si Schwingung bei 676 cm^{-1} .

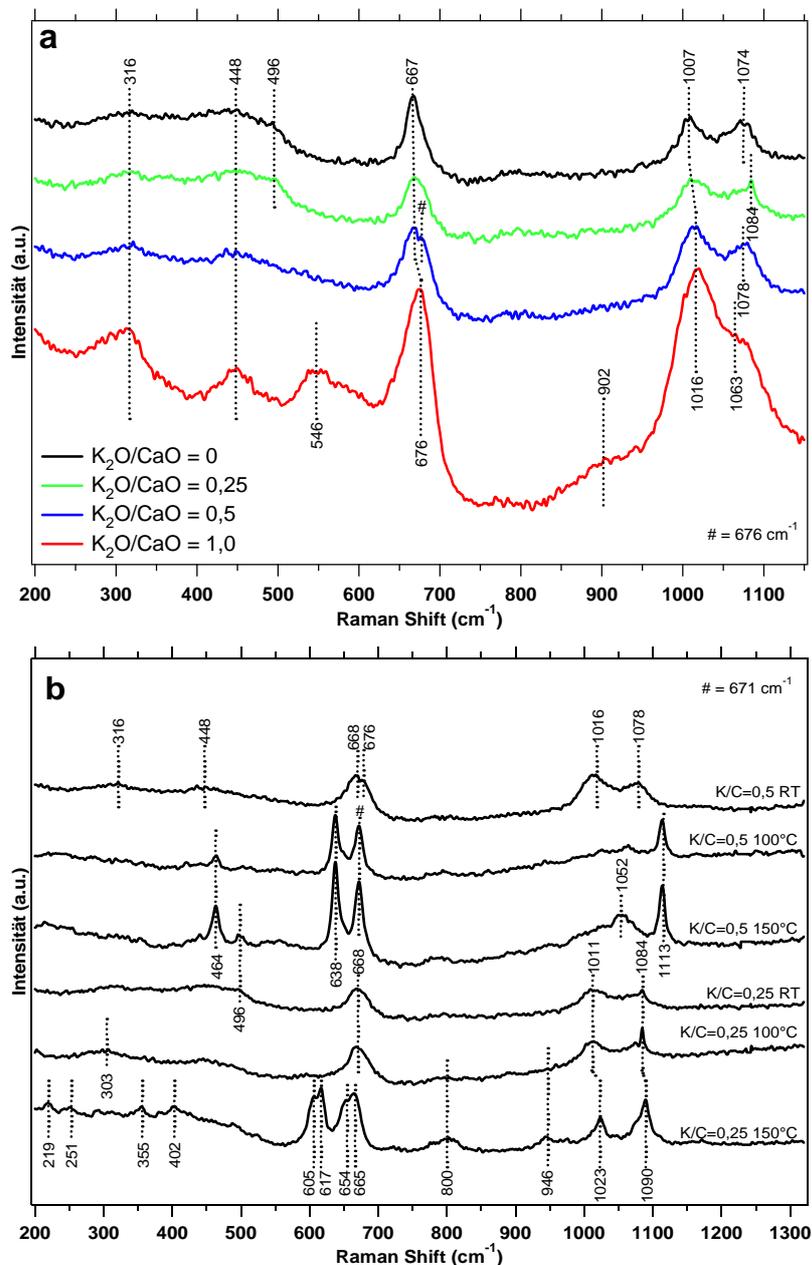


Abb. 5.6a: Raman-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem C/S-Verhältnis = 0,2 und variablem Kaliumgehalt. b: Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,25$ und $0,5$.

Im Bereich $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ treten Banden der symmetrischen Streckschwingungen von Si-O Bindungen (ν_s Si-O), sowie von C-O Bindungen von Karbonaten auf. Die Frequenz der Karbonatstreckschwingungen liegt bei $\approx 1060\text{ cm}^{-1}$ für verschiedene Kaliumkarbonate und Kaliumkarbonathydrate und bei ≈ 1084 für Calcit (Farmer, 1974).

Die Frequenz der Schwingung der ν_s Si-O Schwingungen ist ebenfalls von der Polymerisation der SiO_4 -Tetraeder abhängig. Q^3 Einheiten zeigen eine Bande bei $1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, Q^2 Ketten bei $950\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$, Q^1 Dimere bei $970\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ und Q^0 Monomere bei $\approx 850\text{ cm}^{-1}$. Über die Position von Q^4 Einheiten gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben. Mysen *et al.* (1982) und Mysen und Frantz (1992) geben Frequenzen von $>1110\text{ cm}^{-1}$ an. Dagegen postulieren McMillan (1984) und Wu *et al.* (2004), dass aufgrund des geringen Raman-Querschnitts der Q^4 Einheiten keine ν_s Banden von Q^4 sichtbar sind. Tatsächlich zeigt das Raman-Spektrum von Quarz eine Bande bei 1160 cm^{-1} .

Die Frequenz für die ν_s Si-O Schwingungen liegt in der kaliumfreien Probe bei 1007 cm^{-1} und verschiebt sich zu 1016 cm^{-1} in der Probe mit einem $K/C = 1$. Diese zeigt eine schwache Bande bei 902 cm^{-1} , die auf einen geringen Anteil an Q^1 Dimeren hindeutet. Dies ist zu erwarten, da schon die Intensitätszunahme der $\delta_s \text{O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$ Schwingung auf eine depolymerisierende Wirkung von Kalium hindeutet. Der Shift der ν_s Si-O Schwingungen zu höheren Wellenzahlen (von 1007 cm^{-1} nach 1016 cm^{-1}) bestätigt diese Vermutung. Die Frequenz der ν_s Si-O Schwingungen von Si-O Bindungen in Ketten (Q^2) verschiebt sich nach Garbev *et al.* (2007) bei sinkender Kettenlänge zu höheren Wellenzahlen. Dieses Verhalten ist in Abb. 5.7 schematisch dargestellt.



Abb. 5.7 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Frequenz der ν_s Si-O Schwingungen von der Polymerisation der Silikateinheiten (nach Garbev *et al.*, 2007).

Ein weiterer Effekt kann den Shift der ν_s Si-O Schwingungen zu höheren Frequenzen erklären. Besonders die nicht brückenbildenden Sauerstoffe der SiO_4 -Tetraeder haben einen starken Einfluss auf die ν_s Si-O Schwingungen. Deren nächster Nachbar ist in der kaliumreichen Probe vor allem Kalium, während in den kaliumarmen Proben hauptsächlich Wasserstoff der nächste Nachbar des nicht brückenbildenden Sauerstoffes ist. Durch die hohe Elektronegativität von Wasserstoff verlängert sich die Si-O Bindung und die Frequenz der Schwingung verschiebt sich zu geringeren Wellenzahlen. Ist aber Kalium der nächste Nachbar des Sauerstoffatoms verstärkt und verkürzt sich die Si-O Bindung. Dies führt zu einer höheren Schwingungsfrequenz der Bindung. Genau dieser Trend ist in den Raman-Spektren zu erkennen. Da die Frequenz der IR - ν_{as} Si-O-Si Schwingungen bei 966 cm^{-1} (Abb. 5.4 b) von Kalium unbeeinflusst bleibt, ist der Effekt der Depolymerisierung durch Kalium auf die Raman - ν_s Si-O Schwingung wahrscheinlich geringer als der Einfluss von Kalium als nächsten Nachbarn des Sauerstoffatoms auf die Länge der Si-O Bindung.

Die Banden im Bereich 1060 bis 1080 cm^{-1} sind schwierig zu interpretieren, da sich Schwingungen von Karbonat und ν_s Si-O von Q^3 überlagern. So zeigen Aragonit und Calcit

eine starke Bande bei 1084 cm^{-1} bzw. 1086 cm^{-1} (Black *et al.* 2007) und eine Kaliumkarbonat(hydrat)phase eine intensive Schwingung bei ca. 1060 cm^{-1} .

Die Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,25$ und $0,5$ sind in Abb. 5.6 b abgebildet. Die Spektren der nanokristallinen Phasen mit einem $K/C = 0,25$ bei RT und 100°C unterscheiden sich kaum. Lediglich eine schwache zusätzliche Bande bei 303 cm^{-1} ist bei der bei 100°C hydrothermal behandelten Probe zu erkennen. Das Spektrum der bei 150°C behandelten Probe ($K/C = 0,25$) zeigt dagegen eine Vielzahl neu gebildeter Banden. Aus dem Diffraktogramm in Abb. 5.3 ist ersichtlich, dass die Probe ($K/C = 0,25$, $T = 150^\circ\text{C}$) aus fünf verschiedenen Phasen besteht, so dass die zahlreichen Banden nur schwer einer Phase zugeordnet werden können. Im Bereich der (Ca, K)-O Schwingungen treten Peaks bei 219 , 251 , 355 und 402 cm^{-1} auf, die weder im Ausgangsmaterial noch in der bei 100°C behandelten Probe vorkommen.

Im Spektrum der Probe $K/C = 0,25$ 150°C sind zwei Banden bei 605 und 617 cm^{-1} zu erkennen. Die Positionen dieser Banden deuten auf Q^3 Umgebungen hin. δ_s Si-O-Si Schwingungen von Q^2 verschieben sich durch die hydrothermale Behandlung von 668 cm^{-1} nach 654 und 665 cm^{-1} . Es sind demnach zwei verschiedene Q^2 Umgebungen zu beobachten. Die ν_s Si-O Schwingungen sind durch die hydrothermale Behandlung bei 150°C deutlicher ausgebildet. Eine Bande bei 1023 cm^{-1} ist auf symmetrische Streckschwingungen von Q^2 zurückzuführen. Die starke Bande bei 1090 cm^{-1} kann durch Karbonatschwingungen von einer CaCO_3 -Modifikation oder ν_s Si-O von Q^3 Einheiten verursacht werden. Eine eindeutige Zuordnung ist hier nicht möglich.

Die hydrothermale Behandlung der Probe mit einem $K/C = 0,5$ führte zu anderen Ergebnissen im Vergleich mit der Probe mit einem $K/C = 0,25$. Die (Ca, K)-O Schwingungen sind trotz des höheren Gehaltes an Kalium sehr schwach, es ist nur eine breite Bande bei 316 cm^{-1} zu erkennen. Die Bande bei 448 cm^{-1} , die im Ausgangsmaterial noch gut zu erkennen ist, ist durch die hydrothermale Behandlung nicht mehr nachweisbar. Daraus lässt sich ableiten, dass die Anzahl der nicht brückenbildenden Sauerstoffe deutlich zurückgegangen ist. Die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder zeigen bei den hydrothermal behandelten Proben drei starke Schwingungen. Der Peak bei 464 cm^{-1} ist auf die δ_s Si-O-Si Schwingungen von Q^4 in Quarz zurückzuführen. Die Bande bei 638 cm^{-1} dagegen auf Q^3 Umgebungen einer anderen Phase. Diese Hypothese wird durch eine gut ausgeprägte Schwingung bei 1113 cm^{-1} unterstützt. Diese Frequenz ist für Karbonatschwingungen zu hoch, deshalb kann davon ausgegangen werden, dass es sich um symmetrische Si-O Streckschwingungen ebenfalls von Q^3 Umgebungen handelt. Die hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,5$ enthalten aber auch weiterhin Q^2 Umgebungen, nachgewiesen durch den Peak bei 671 cm^{-1} und einem schwachen Signal bei ca. 1020 cm^{-1} . Die Bande bei 1052 cm^{-1} kann durch K_2CO_3 Schwingungen verursacht worden sein (Farmer, 1974).

5.1.4 XAS

XAS-Spektren von den nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,2$ wurden an der Ca Kante aufgenommen. Der Nahkantenbereich von Ca dieser Spektren ist in Abb. 5.8 abgebildet. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass sich die Spektren praktisch nicht unterscheiden. Daraus lässt sich ableiten, dass Ca seine Koordination durch den Kaliumeinbau nicht ändert, soweit dies mittels Fingerprint-Analyse nachweisbar ist. Die Auswertung der Spektren wurde auch im EXAFS-Bereich durchgeführt. Die Theorie und die Prozedur der Datenauswertung für EXAFS wurden in Kapitel 4.5 beschrieben.

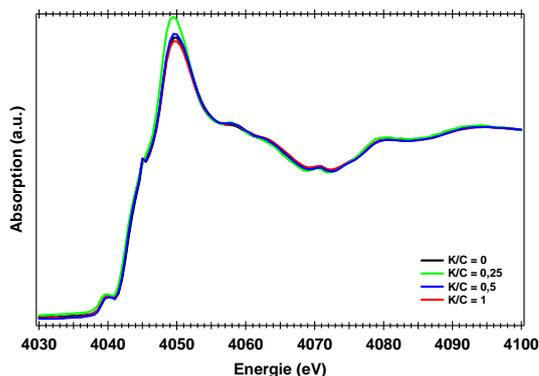


Abb. 5.8 :Spektren an der Ca-Kante der Probenreihe mit einem C/S = 0,2 im Nahkantenbereich (XANES).

einem C/S = 0,2 ist nur andeutungsweise eine zweite Schale vorhanden. Es überwiegt das Rauschen, so dass ein Fit in diesem Bereich zu keinen vernünftigen Resultaten führt. Deshalb wurde jeweils nur die erste Schale gefittet. Ein erfolgreicher Fit führt schon mit einem Ca-O Streupfad bei allen Zusammensetzungen (Abb. 5.9 a-d) zum Erfolg. Als Variablen wurde der Abstand zwischen Zentralatom (Calcium) und dem nächsten Nachbarn (Sauerstoff), die Koordinationszahl von Ca, sowie der Debye-Waller Faktor (σ) und die Nullpunktverschiebung gewählt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 zusammenfassend dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Länge des Ca-O Streupfades bei den Proben mit einem K/C = 0 - 0,5 unverändert bleibt. Der Abstand zum nächsten Nachbarn bei der Probe mit einem K/C = 1,0 ist etwas geringer, der Unterschied liegt aber am Rande der Messgenauigkeit und ist deshalb nur bedingt aussagekräftig. Die Koordinationszahlen sind nur ungenau zu bestimmen, auf diese Problematik wurde in Kapitel 4.5.4 hingewiesen. Deshalb lässt sich lediglich feststellen, dass die Koordinationszahl im Mittel bei 7 - 9 liegen dürfte. Der Debye-Waller Faktor (σ) variiert nur wenig und liegt bei Werten zwischen 0,011 und 0,015 Å. Dies sind typische Werte für ungeordnete Systeme (Kelly (2006), persönliche Mitteilung). Die Energieverschiebung des Spektrums (ΔE_0) ist durchgängig zu teilweise erheblich niedrigen Werten verschoben. Dies kann damit erklärt werden, dass das Programm zur Datenverarbeitung (IFEFFIT) den E_0 - Wert systematisch zu höheren Energien verschiebt. Der r-Wert gibt die Güte des Fits an und sollte kleiner 0,1 sein. Dies ist für alle Fits der Fall, allerdings ist der r-Wert für den Fit der Probe mit einem K/C = 1 deutlich höher als bei den anderen Proben.

Aufgrund des geringen C/S - Verhältnisses war es notwendig jede Probe mehrmals zu messen und die Spektren anschließend zu mitteln. Trotzdem zeigen die experimentell ermittelten radialen Verteilungsfunktionen (radial distribution function = RDF, schwarze Kurven in Abb. 5.9 a-d) nur eine gut zu erkennende Schale. Als eine Schale wird die Umgebung des Absorbers (hier Ca) mit seinen nächsten Nachbarn bezeichnet. Die zweite Schale bildet der übernächste Nachbar. Zu höheren Abständen in den Spektren der nanokristallinen Proben mit

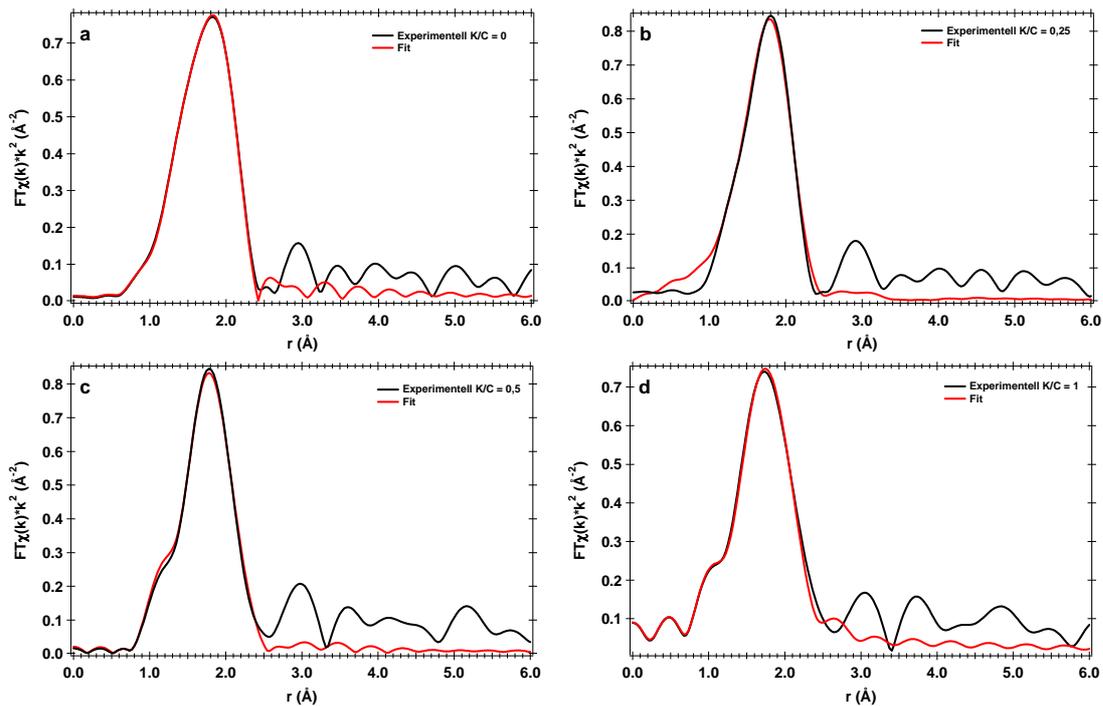


Abb. 5.9 a-d: Experimentelle (schwarz) und berechnete (rot) RDF von Spektren an der Ca-Kante der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,2.

Tab. 5.1: Zusammenfassung der Resultate aus den Fits der ersten Schale der K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,2.

K/C – Verhältnis	Schale	Abstand r (Å)	Koordinationszahl	σ (Å)	r-Wert	ΔE_0 (eV)
0	Ca-O	2,40 (2)	7,9 (1,7)	0,011 (4)	0,001	-3,4
0,25	Ca-O	2,40 (1)	7,4 (0,8)	0,011 (2)	0,003	-1,6
0,5	Ca-O	2,40 (4)	8,0 (3,0)	0,013 (7)	0,002	-1,7
1	Ca-O	2,37 (3)	8,8 (2,2)	0,015 (5)	0,082	-4,0

5.1.5 DTA/TG

Der Gewichtsverlust der Proben ist für verschiedene Temperaturintervalle in Tab. 5.2 angegeben. Im Bereich von 20-100°C entweicht nur locker gebundenes molekulares Wasser, während bei Temperaturen > 100°C stärker gebundenes molekulares Wasser und OH – Gruppen entweichen. Es muss darauf hingewiesen werden, dass zwischen 20-100°C nicht zwischen adsorbiertem und strukturellem Wasser unterschieden werden kann. Es ist also durchaus möglich, dass schon bei Temperaturen < 100°C strukturell schwach gebundenes molekulares Wasser entweicht. Diese Problematik wird von Taylor (1964, 1990) am Entwässerungsverhalten von Ettringit dargelegt. Der Effekt von adsorbiertem Wasser beeinflusst den Gewichtsverlust zwischen 100 und 1000°C nicht, da die Proben temperatur bei 60°C für 60 min konstant gehalten wurde. Vorhandenes adsorbiertes Wasser sollte dadurch ausgetrieben werden. Im Bereich zwischen 780 und 1000°C werden eventuell vorhandene Karbonate zersetzt.

Die kaliumfreie Probe weist mit 14,71 Gew % den höchsten Gewichtsverlust zwischen 100 und 1000°C auf. Den geringsten Gewichtsverlust (8,7 - 8,8 Gew %) zeigen die Proben mit einem K/C = 0,25 und 0,5. Die Probe mit dem höchsten Kaliumgehalt enthält dagegen wieder mehr Wasser. Der Anteil an locker gebundenem Wasser variiert uneinheitlich zwischen 4,7 und 6,9 Gew %.

Die hydrothermal behandelten nanokristallinen Phasen zeigen alle einen fast identischen Wasserverlust zwischen 100 und 1000°C, der sehr gleichmäßig entweicht. Dieses Verhalten ist typisch für kristalline Phasen, die eine zeolithähnliche Struktur aufweisen. Die Probe K/C = 0,25, 100°C zeigt einen sehr hohen Gesamtgewichtsverlust und einen hohen Gewichtsverlust zwischen 20-100°C. Dies ist wahrscheinlich auf eine nicht vollständige Trocknung der Probe zurückzuführen. Alle anderen hydrothermal behandelten Proben weisen sehr ähnliche Werte sowohl für den Gesamtgewichtsverlust als auch für den Gewichtsverlust zwischen 20-100°C auf.

Tab. 5.2: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DTA/TG-Messungen für Synthesen mit einem C/S = 0,2.

K/C	Gewichtsverlust gesamt [Gew %]	Gewichtsverlust 20-100°C [Gew %]	Gewichtsverlust 100-1000°C [Gew %]	Wollastonit- umwandlung (°C)
0,0	19,40	4,69	14,71	810
0,25	15,75	6,91	8,84	X
0,5	15,63	6,89	8,74	770
1,0	17,02	6,00	11,02	755
0,25, 100°C	34,71	27,19	6,91	X
0,25, 150°C	10,95	3,81	6,91	X
0,5, 100°C	10,72	3,84	6,88	X
0,5, 150°C	10,67	4,32	6,35	X

X = Die Umwandlungstemperatur konnte auf Grund von zu schwachen DTA - Signalen nicht angegeben werden.

Die DTA-Kurve der Synthesen gibt Aufschluss über das Verhalten der Proben bei steigenden Temperaturen. Von besonderem Interesse ist die Umwandlungstemperatur der K-C-S-H Phasen in eine SiO₂-Modifikation, Wollastonit und Kaliumsilikat. Die genaue Bestimmung dieser Temperatur ist teilweise schwierig, da das DTA-Signal oftmals nur sehr schwach ist. Bei Unsicherheiten wurden die Daten bewusst weggelassen und in der Tabelle findet sich lediglich ein „X“. Leider ist es nicht möglich aus der DTA-Kurve die Bildungstemperatur der einzelnen Phasen genau nachzuvollziehen. Lediglich die Bildung von Wollastonit ist oftmals gut zu erkennen, da die Wollastonitbildung eine stark exotherme Reaktion ist, die im DTA-Signal deutlich hervortritt. Die verfügbaren Daten aus Tab. 5.2 deuten darauf hin, dass die Umwandlungstemperatur zur Wollastonitbildung mit steigendem Kaliumgehalt abnimmt.

Die nanokristallinen Proben wurden nach der DTA/TG Messung nochmals mit Röntgenbeugung untersucht um die Endprodukte zu identifizieren und die Signale der DTA-Kurve bestimmten Ereignissen zuzuordnen. In Tab. 5.3 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tab. 5.3: Nach der Thermoanalyse (1000°C) auftretende Phasen der Proben mit einem C/S = 0,2

K/C	nachgewiesene Phasen
0,0	Wollastonit, wenig Cristobalit, amorphe Phase
0,25	Cristobalit, Zeolith sigma2 (SiO ₂), Wollastonit, amorphe Phase
0,5	Cristobalit, Quarz, Wollastonit, amorphe Phase
1,0	Wollastonit, K ₄ CaSi ₃ O ₉ , amorphe Phase

Die kaliumarmen Phasen haben, wie bei diesem niedrigen C/S-Verhältnis der Proben zu erwarten, verschiedene SiO₂-Modifikationen gebildet. Calcium wird in Wollastonit gebunden. Als einzige kaliumhaltige Phase ist das Kaliumsilikat K₄CaSi₃O₉ in der Synthese mit K/C = 1 nachweisbar. Des Weiteren tritt in allen Proben eine amorphe Phase auf.

5.1.6 Mineralogische Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,2

Es folgt nach jeder Probenreihe eine Diskussion der mineralogischen Probenzusammensetzungen, um dem Leser eine kurze Zusammenfassung zu geben. Eine zusammenfassende Diskussion über die mineralogische Zusammensetzung aller Probenreihen folgt in Kapitel 5.6 Die Diskussion der strukturellen Eigenschaften von kristallinen und nanokristallinen K-C-S-H Phasen folgt in Kapitel 5.7 und 5.8.

Anhand der Röntgenbeugungsmuster lassen sich drei Phasen in den nanokristallinen Proben direkt nachweisen: Eine C-S-H ähnliche Phase, Quarz und amorphes SiO₂. Mit zunehmendem Kaliumgehalt wird der breite Peak von amorphen SiO₂ bei ca. 4 Å deutlich schwächer, der Anteil an nicht reagiertem Aerosil in den Proben wird geringer. Es ist möglich, dass die Kalilauge mit überschüssigem Aerosil zu einer amorphen Phase reagiert hat, bei der es sich wahrscheinlich um ein Kaliumsilikathydrat handelt.

Die IR-Spektren zeigen Anhaltspunkte für diese These. Für einen geringeren Anteil an amorphen SiO₂ in den Proben mit steigendem Kaliumgehalt spricht die Intensitätsabnahme der Schwingungen bei 1112 und 1220 cm⁻¹. Das Kaliumsilikathydrat kann nicht direkt mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Jedoch gibt es einige Hinweise auf diese Phase. Gleichzeitig mit der Intensitätsabnahme der auf amorphes SiO₂ zurückzuführenden Schwingung bei 1112 cm⁻¹ mit steigendem K/C – Verhältnis, verstärkt sich die Schwingung bei 1047 cm⁻¹. In der nanokristallinen Probe mit einem K/C = 1,0 liegt die Frequenz dieser Schwingung bei 1024 cm⁻¹. Zwar zeigt auch 11Å-Tobermorit eine Bande bei 1020 cm⁻¹, diese ist aber deutlich schwächer als die stärkste Tobermorit-Bande bei 976 cm⁻¹. Außerdem gibt es keine röntgenographischen Hinweise für ein Auftreten von 11Å-Tobermorit. Deshalb können diese ν_{as} Si-O-Si Streckschwingungen wahrscheinlich dem Kaliumsilikathydrat zugeordnet werden. Der Shift der Frequenz der IR-Bande von 1047 nach 1024 cm⁻¹ in der Probe mit einem K/C = 1 kann mit der depolymerisierenden Wirkung des Kaliums auf die Silikatstruktur des Kaliumsilikathydrats erklärt werden. Da diese Schwingung des Kaliumsilikathydrates sehr stark ist, muss das Kaliumsilikathydrat einen nicht unwesentlichen Anteil an der Gesamtmasse der Probe darstellen. Zu dieser These passt im FIR die Verschiebung der Bande von 457 nach 441 cm⁻¹. Auch diese Bande ist sehr kräftig und mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Kaliumsilikathydrat zurückzuführen.

Aufgrund des direkten Nachweises von amorphen SiO₂ und des indirekten Nachweises des Kaliumsilikathydrates in den nanokristallinen Proben können einige Aussagen über die chemische Zusammensetzung der nanokristallinen K-C-S-H Phase getroffen werden. Das C/S - Verhältnis der nanokristallinen K-C-S-H Phase wird deutlich über 0,2 liegen, da amorphes SiO₂ und das Kaliumsilikathydrat einen nicht unwesentlichen Anteil des vorhandenen SiO₂ binden. Die Anwesenheit von Quarz bestätigt, dass SiO₂ im Überschuss vorhanden ist. Die Bildung des Kaliumsilikathydrates bedeutet außerdem, dass ein Teil des Kaliums nicht in die K-C-S-H Phase eingebaut wurde und das tatsächliche K/C – Verhältnis der K-C-S-H Phase niedriger sein sollte. Karbonate haben keinen wesentlichen Einfluss auf die Probenzusammensetzung.

Die hydrothermale Behandlung der Proben soll Aufschluss über das Verhalten der nanokristallinen Phasen bei höheren Druck und Temperaturen geben. Außerdem kann die Mineralogie der hydrothermal behandelten Proben möglicherweise Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der nanokristallinen Proben zulassen. Aus der Literatur ist bekannt, das C-S-H (I) eine Vorläuferphase von Tobermorit ist (Taylor, 1964, 1990, Garbev, 2003). Tatsächlich zeigen Versuche, bei denen C-S-H Gele und nanokristalline C-S-H Phasen hydrothermal behandelt wurden, dass sich zwischen 150-180°C 11Å-Tobermorit bildet

(Garbev, 2003, Bornefeld, 2003). Die mit einem $C/S = 0,2$ und verschiedenen Kaliumkonzentrationen synthetisierten nanokristallinen Phasen verhalten sich dagegen grundsätzlich anders.

Aus dem Ausgangsmaterial mit einem $K/C = 0,5$ haben sich durch die hydrothermale Behandlung ein Kaliumsilikathydrat und Quarz gebildet. Desweiteren tritt eine schlecht geordnete Phase auf, deren Beugungsbild gewisse Übereinstimmungen mit der Phase Zeolith P zeigt. Bei dem Kaliumsilikathydrat handelt es sich wahrscheinlich um das kristalline Analogon zu der nur indirekt nachgewiesenen amorphen Phase. Beneke und Lagaly (1989) beschreiben ein Kaliumsilikathydrat, das Ähnlichkeiten mit dem Mineral Magadiit ($Na_2Si_{14}O_{29} \cdot xH_2O$) aufweist. Durch Dehydratationsversuche von Beneke und Lagaly (1989) konnte nachgewiesen werden, dass sich die Strukturen von Magadiit und dem Kaliumsilikathydrat unterscheiden müssen obwohl beide Phasen eine Schichtstruktur aufweisen. Beneke und Lagaly (1989) belegen dies an der Fähigkeit des Kaliumsilikathydrats und der dazu korrespondierenden Kieselsäure verschiedene organische Moleküle und andere Kationen zwischen einzelne Silikatschichten einzubauen. Der basale Reflex wandert dementsprechend zu höheren d -Werten. Die Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Probe mit einem $K/C = 0,5$ (Abb. 5.6 b) zeigen zwei starke Banden bei 638 und 1113 cm^{-1} , die eine Präsenz von Q^3 Gruppen in der Probe nachweisen. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind diese den Silikatschichten im Kaliumsilikathydrat zuzuordnen.

Als weitere Phase tritt in der Probe $K/C = 0,5$ 150°C eine Phase auf, die Ähnlichkeiten mit dem Mineral Zeolith P aufweist. Unter der Bezeichnung Zeolith P verbirgt sich allgemein eine Gruppe von natürlichen und synthetischen Phasen, die eine variable Zusammensetzung hinsichtlich ihres Al- und Alkaligehalts aufweisen (Taylor und Roy, 1964, Hansen *et al.*, 1993). Die Mitglieder der Gruppe der P Zeolithe weisen alle eine ähnliche Struktur auf, die aus dem Mineral Gismondin abgeleitet werden kann (Meier und Olson, 1992). Die in dieser Arbeit auftretende gismondinähnliche Phase ist stark fehlgeordnet, da die Reflexe von Zeolith P eine große Halbwertsbreite aufweisen. Unter dem breiten Reflex bei $3,14\text{ \AA}$ verbergen sich normalerweise vier verschiedene Reflexe, die in Abb. 5.3 nicht zu erkennen sind. Da es sich bei Zeolith P um ein Tektosilikat handelt, sollte dies auch in den IR- und Raman-Spektren sichtbar sein. Im MIR ist im Bereich der ν_{as} Si-O-Si Streckschwingungen eine IR-Bande bei 1220 cm^{-1} zu erkennen, die auf Q^4 Umgebungen hindeutet und nicht von Quarz verursacht wird. Im Raman-Spektrum ist nur eine Raman-Bande bei 464 cm^{-1} vorhanden, die eindeutig Quarz zuzuordnen ist. Weitere Schwingungen, die auf Q^4 Umgebungen hindeuten und eindeutig der gismondinähnlichen Phase zuzuordnen sind, sind im Raman nicht zu erkennen. Mihailova *et al.* (1994) führten Berechnungen über die Frequenz der auftretenden Schwingungen von Viererringen durch, wie sie in der Gismondinstruktur vorkommen. Demnach werden Raman-Schwingungen bei 570 cm^{-1} erwartet. In den gemessenen Raman-Spektren treten keine Raman-Banden bei dieser Position auf. Dies kann evtl. auf die große strukturelle Unordnung dieser Phase zurückzuführen sein. Außerdem wurde auf die Problematik über den Nachweis für Q^4 Umgebungen mit Raman-Spektroskopie bereits hingewiesen. Hinweise auf einen Zeolithen mit Gismondinstruktur finden sich in den IR-Spektren. Sitarz *et al.* (1997) bestimmten experimentell die Frequenz von symmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen von Viererringen mit 654 cm^{-1} . Genau bei dieser Frequenz tritt auch eine IR-Bande in den Proben auf, die die zeolithähnliche Phase enthalten.

In den IR-Spektren der Probe $C/S = 0,2$, $K/C = 0,5$, 150°C ist auch nach der hydrothermalen Behandlung noch eine IR-Bande bei 966 cm^{-1} vorhanden. Das bedeutet, dass einige Ketten aus der C-S-H Struktur noch vorhanden sind.

Aus der Probe mit einem $K/C = 0,25$ haben sich durch die hydrothermale Behandlung Phasen gebildet, die Ähnlichkeiten mit den kristallinen Phasen Kenyait H und Zeolith E aufweisen. Außerdem konnten ein Calciumhydrogensilikat und Quarz nachgewiesen werden. Diese Phasen zeigen ebenfalls alle eine grundsätzlich andere Struktur als nanokristalline C-S-H Phasen oder Tobermorit. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Struktur des Calciumhydrogensilikates bisher nicht gelöst wurde. Ein Kaliumsilikathydrat konnte nicht nachgewiesen werden. Eventuell ist der Kaliumgehalt der Probe für die Bildung eines kristallinen Kaliumsilikathydrates zu gering, da auch die Zeolith E ähnliche Phase Kalium enthalten kann.

5.2 K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,4

5.2.1 XRD

Die Lage der Reflexe in den Diffraktogrammen der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,4 (Abb. 5.10) stimmt sehr gut mit dem Muster von C-S-H (I) überein. Die Diffraktogramme unterscheiden sich aber in einigen Details von den Beugungsmustern der Proben mit einem C/S = 0,2 (Abb. 5.1). Der durch amorphes SiO₂ verursachte erhöhte Untergrund bei ca. 4 Å ist deutlich schwächer ausgeprägt.

Der Reflex (110) der nanokristallinen K-C-S-H Phasen ist vom Kaliumgehalt beeinflusst. In der kaliumfreien nanokristallinen Probe liegt der Reflex bei 3,04 Å und verschiebt sich bei den kaliumhaltigen Proben nach 3,03 Å. Bei den nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,2 zeigt nur die Synthese mit einem K/C = 1,0 einen leichten Shift zu niedrigeren *d*-Werten. Die Position des (200) Reflexes der Proben mit einem C/S = 0,4 zeigt einen ähnlichen Trend wie bei den Synthesen mit einem C/S = 0,2. Mit steigendem Kaliumgehalt verschiebt sich der Reflex (200) zu niedrigeren *d*-Werten. Dieser Trend ist bei den Proben mit einem C/S = 0,4 aber deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Proben mit einem C/S = 0,2. Der Reflex (020) bleibt unverändert.

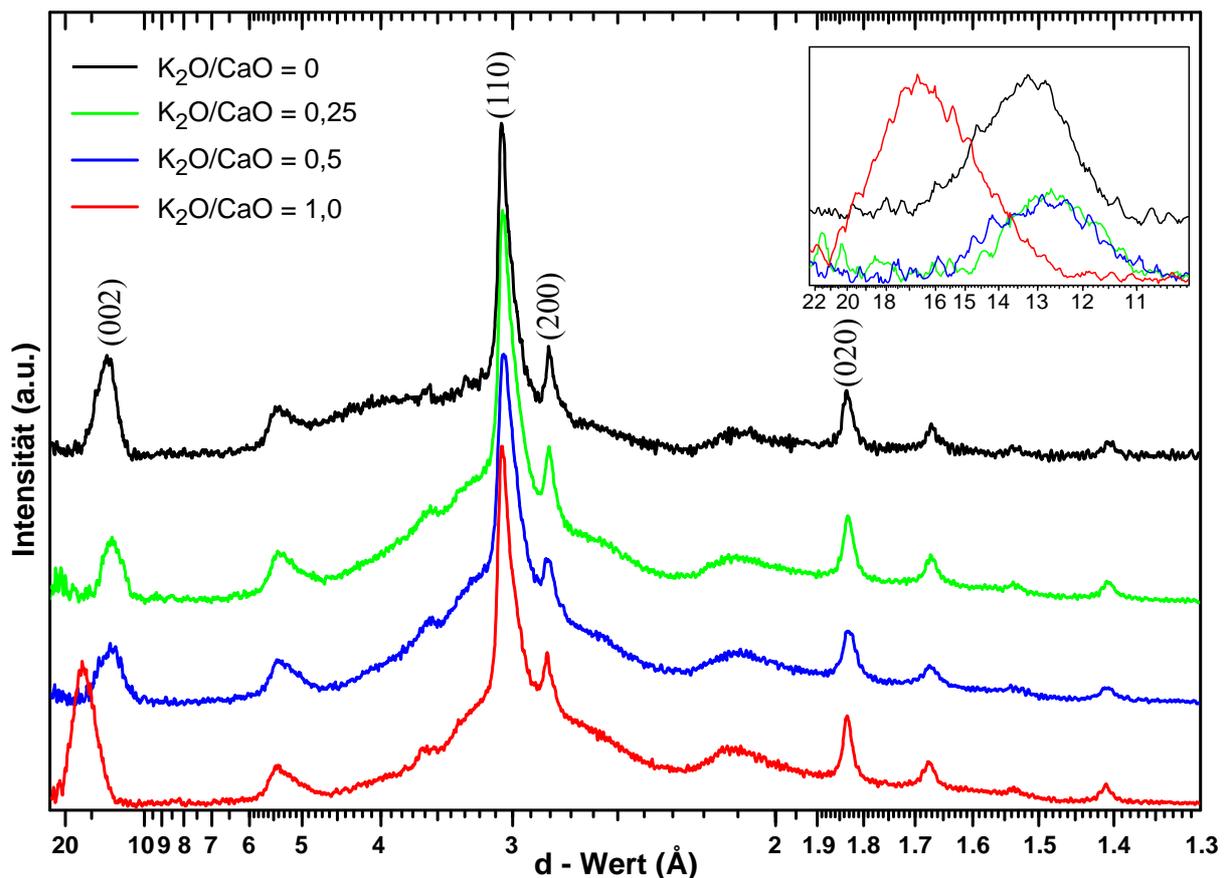


Abb. 5.10: Diffraktogramme der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,4. Zur besseren Verdeutlichung ist der Bereich zwischen 22 und 10 Å im oberen rechten Bildabschnitt vergrößert dargestellt.

Der basale Reflex (002) zeigt deutliche Unterschiede in der Position. Der (002) Reflex im Diffraktogramm der kaliumfreien Probe zeigt mit 13,48 Å einen höheren *d*-Wert als nanokristalline Proben mit einem K/C = 0,25 (12,64 Å) und 0,5 (12,72 Å). Demgegenüber

liegt der basale Reflex der Probe mit einem $K/C = 1$ mit $16,13 \text{ \AA}$ bei deutlich höheren d -Werten als alle anderen nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,4$. Die Halbwertsbreite des (002) Reflexes bleibt gegenüber den Proben mit einem $C/S = 0,2$ nahezu unverändert, damit scheint auch die Größe der kohärent streuenden Domänen konstant zu bleiben. Der (002) Reflex der Probe mit einem $K/C = 1$ zeigt eine deutlich höhere Intensität als der (002) Reflex der nanokristallinen Phasen mit geringerem Kaliumgehalt. Eventuell wird der basale Reflex der nanokristallinen K-C-S-H Phase mit $K/C = 1,0$ durch einen oder mehrere zeolithartige Vorläuferphasen beeinflusst.

In Abb. 5.11 ist die Verschiebung der Position des basalen Reflexes während der XRD Messungen dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass der (002) Reflex der nanokristallinen Probe mit einem $K/C = 1,0$ nach einem Range (ca. 130 min Messzeit) zu deutlich niedrigeren d -Werten wandert und dabei an Intensität abnimmt. Dieses Verhalten zeigt die nanokristalline Probe mit einem $K/C = 0,5$ nur angedeutet, bei der Probe mit einem $K/C = 0,25$ ist eine Veränderung während der Messung nicht zu erkennen.

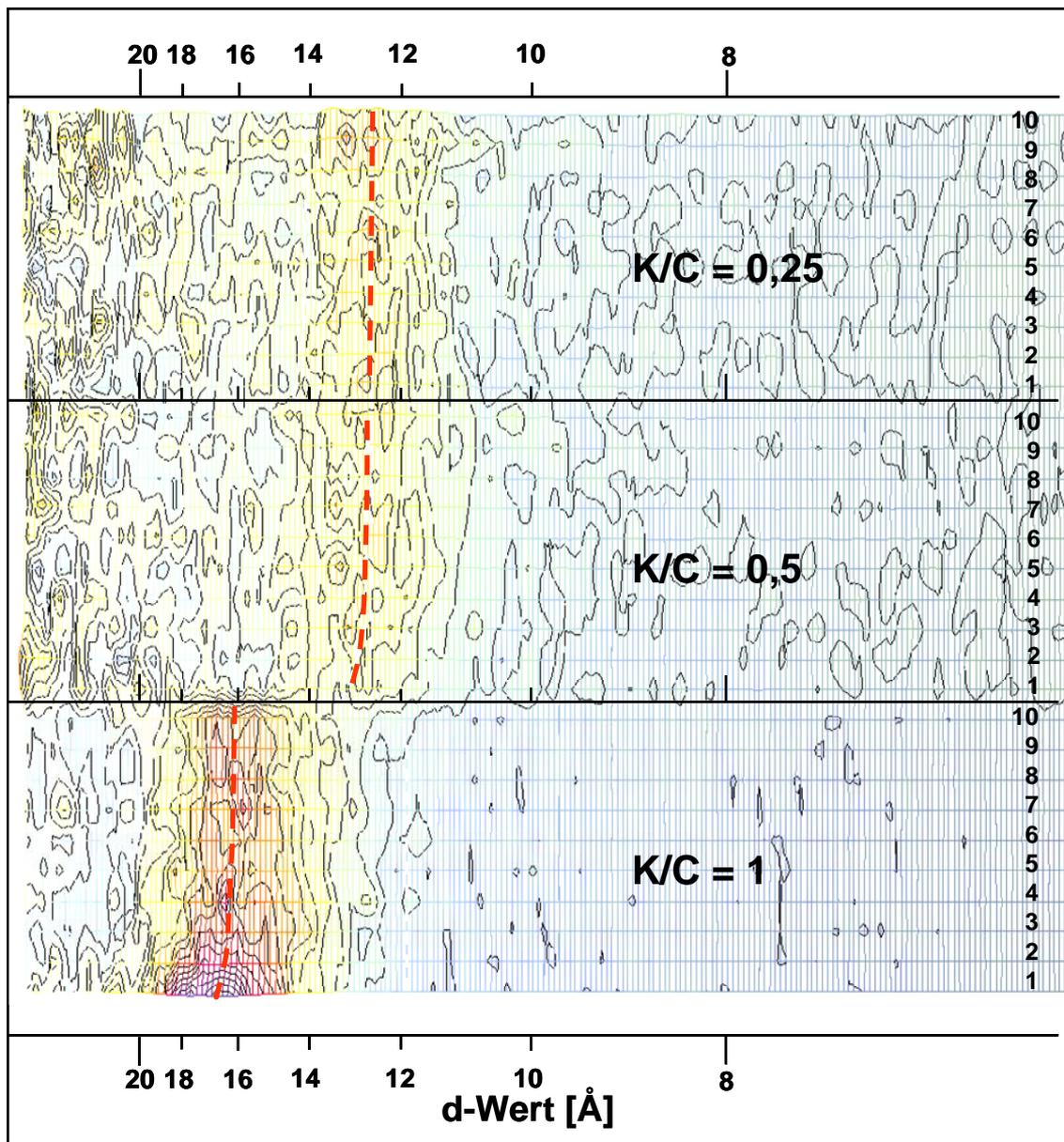


Abb. 5.11: Darstellung der Position des basalen Reflexes aus den 10 Einzelmessungen (Ranges) für die kaliumhaltigen, nanokristallinen Phasen mit einem $C/S = 0,4$.

Durch die hydrothermale Behandlung der Probe mit der Zusammensetzung $C/S = 0,4$ und einem $K/C = 0,5$ haben sich Phasen gebildet, die Ähnlichkeiten mit einem Kaliumsilikathydrat und Zeolith P aufweisen (Abb. 5.12). Diese Phasen werden auch bei den Proben mit einem $C/S = 0,2$ und einem $K/C = 0,5$ beobachtet. Außerdem sind noch einige schwache Signale von C-S-H (I) vorhanden. Auffällig ist die geringe Variation zwischen den Synthesen bei 100 und 150°C. Die unterschiedlichen Synthesetemperaturen haben nur eine geringe Auswirkung auf die mineralogische Zusammensetzung der Proben.

Werden die Ergebnisse von den Proben mit einem $K/C = 0,5$, $T = 150^\circ\text{C}$, $C/S = 0,4$ und $0,2$ miteinander verglichen, so sind nur geringe Unterschiede trotz unterschiedlichem Kationengehalt festzustellen. Bei der Probe mit einem $C/S = 0,2$ tritt als zusätzliche Phase Quarz auf, der bei der Synthese mit einem $C/S = 0,4$ nicht nachweisbar ist.

Von der hydrothermal behandelten Probe der Zusammensetzung $C/S = 0,4$, $K/C = 0,25$ existieren keine verlässlichen Daten, da die Probe durch Luftkontakt vor den Analysen stark karbonatisiert wurde.

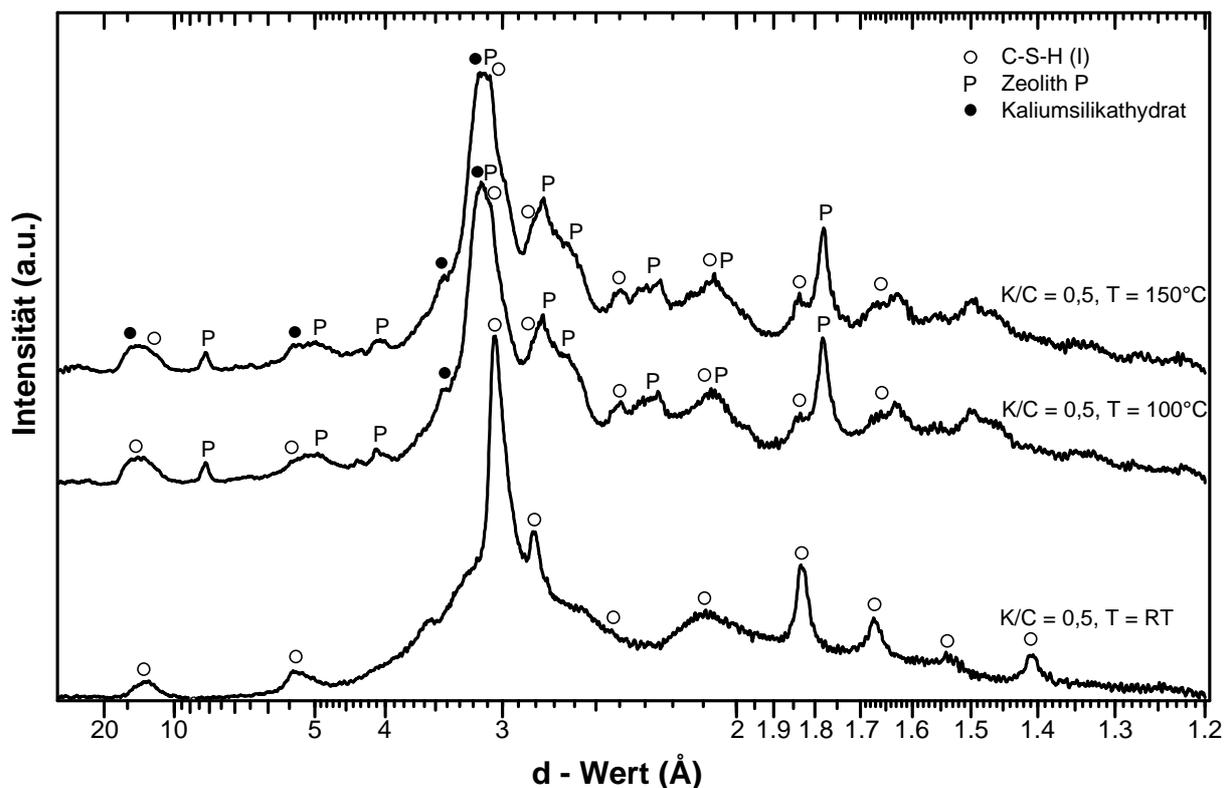


Abb. 5.12: Diffraktogramme der hydrothermal behandelten Probe mit einem $C/S = 0,4$ und einem $K/C = 0,5$.

5.2.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,4$ (Abb. 5.13 a und b) unterscheiden sich deutlich von den Spektren der Proben mit einem $C/S = 0,2$ (Abb. 5.4 a und b). So zeigen die Proben mit einem $C/S = 0,4$ und $K/C = 0,5$ und $1,0$ im FIR eine breite aber gut zu erkennende Bande bei 147 cm^{-1} . Die Synthese mit einem $K/C = 0,25$ weist eine Schulter bei 167 cm^{-1} auf. Im Bereich der Ca-Polyederschwingungen ist bei den nanokristallinen Phasen mit einem $K/C = 0$ bis $0,5$ eine Bande bei 243 cm^{-1} vorhanden, die in der Probe mit einem $K/C = 1,0$ bei 235 cm^{-1} liegt. Die Schwingung bei 291 cm^{-1} verliert bei den Proben mit steigendem Kaliumgehalt an Intensität und ist in der Probe mit einem $K/C =$

1,0 nicht mehr vorhanden. Diesen Trend zeigen auch die nanokristallinen Phasen mit einem $C/S = 0,2$, allerdings war die Schwingung bei 291 cm^{-1} bei den calciumärmeren Proben besser ausgeprägt.

Die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder zeigen, je nach Kaliumgehalt, zwei bis drei Banden. Die stärkste Schwingung liegt bei 451 cm^{-1} in der kaliumfreien nanokristallinen Probe und verschiebt sich nach 445 cm^{-1} in den kaliumhaltigen K-C-S-H Phasen. Zwei weitere deutlich schwächere Banden bei 490 und 534 cm^{-1} sind meist nur als Schulter zu erkennen. Erstere ist in der Probe mit einem $K/C = 1,0$ nicht vorhanden. Demgegenüber verstärkt sich die Bande bei 534 cm^{-1} mit zunehmenden Kaliumgehalt. Diese Bande ist in den FIR-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,2$ nicht vorhanden.

Im MIR (Abb. 5.13 b) sind gegenüber den Proben mit einem $C/S = 0,2$ ebenfalls deutliche Unterschiede zu erkennen. Im Bereich der ν_s Si-O-Si Schwingungen treten drei Banden auf. Die Bande bei 662 cm^{-1} verstärkt sich mit steigendem Kaliumgehalt, die Position bleibt aber konstant. Wie in den Proben mit einem $C/S = 0,2$ deutet eine breite Bande bei $789\text{-}777\text{ cm}^{-1}$ auf etwas Quarz in den nanokristallinen Proben mit hin. Eine Ausnahme ist die Probe mit einem $K/C = 1,0$, bei der diese Bande nicht auftritt. Die Quarzbande ist bei den nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,4$ deutlich schwächer als bei den nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,2$ und zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Eine Bande bei 858 cm^{-1} verschiebt sich mit steigendem Kaliumgehalt zu niedrigeren Frequenzen und nimmt an Intensität zu. Bei dieser Schwingung könnte es sich um eine Bande von einem Kaliumhydrogenkarbonat (KHCO_3) (Farmer, 1974) handeln.

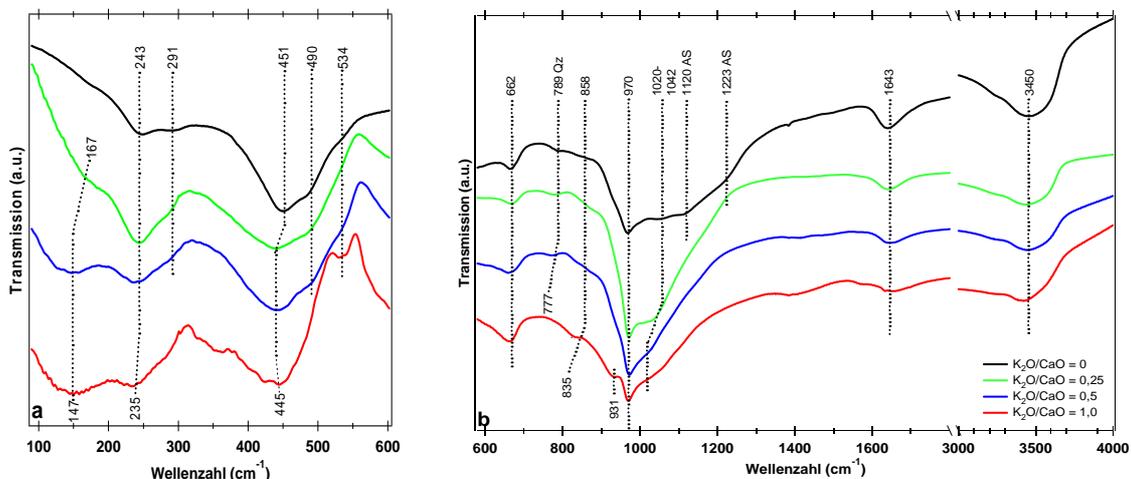


Abb. 5.13 a und b: IR-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,4$ und verschiedener Kaliumkonzentration. Die Banden von Quarz und amorphem SiO_2 sind mit AS = amorphes SiO_2 und Qz = Quarz gekennzeichnet.

Die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,4$ zeigen die stärkste Absorption bei 970 cm^{-1} . Diese Bande verstärkt sich bei den nanokristallinen Phasen mit höherer Kaliumkonzentration und ist Q^2 Umgebungen in Silikatketten zuzuordnen. Die Probe mit einem $K/C = 1,0$ zeigt eine zusätzliche Schulter bei 931 cm^{-1} . Die Zuordnung dieser Schwingung ist unklar, da die Probe aus verschiedenen Phasen besteht. Bei höheren Frequenzen treten weitere ν_{as} Si-O-Si Schwingungen auf. Eine Bande bei 1042 cm^{-1} verliert bei Proben mit steigendem Kaliumgehalt an Intensität und wandert zu geringeren Frequenzen nach 1020 cm^{-1} . Diese Schwingung ist bei den Proben mit einem $C/S = 0,4$ deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Synthesen mit einem $C/S = 0,2$,

bei denen diese Bande die stärkste Absorption im MIR aufweist. Diese Schwingung kann mit einiger Wahrscheinlichkeit dem röntgenamorphen Kaliumsilikathydrat zugeordnet werden. Die Schwingungen bei 1120 und 1223 cm^{-1} sind nur in der kaliumfreien Probe zu erkennen und auf amorphes SiO_2 zurückzuführen. Die H_2O Deformationschwingungen bei 1643 cm^{-1} verlieren mit steigendem Kaliumgehalt an Intensität, ebenso die OH-Streckschwingungen bei 3450 cm^{-1} .

Die IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben ($C/S = 0,4$, $K/C = 0,5$ Abb. 5.14 a und b) zeigen weitgehend ähnliche Banden wie die Spektren der Synthesen mit der Zusammensetzung $C/S = 0,2$ und $K/C = 0,5$. Dieses Resultat ist zu erwarten, da schon die Röntgenaufnahmen ähnliche Ergebnisse ergeben. Einige Unterschiede sind aber dennoch zu beobachten. So treten im FIR zwei weitere Banden bei 498 und 510 cm^{-1} auf. Im MIR ist die Quarz-Bande in den Synthesen mit einem $C/S = 0,2$ bei 796 cm^{-1} nicht mehr vorhanden. Die Frequenz der Schwingung bei 777 cm^{-1} in den Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem $C/S = 0,4$ ist für Quarz zu gering, wahrscheinlich handelt es sich um ν_s Si-O von Q^4 eines Zeolithes. Die hydrothermal behandelte Probe mit der Zusammensetzung $C/S = 0,2$ und $K/C = 0,5$ zeigt eine weitere Bande bei 1220 cm^{-1} , die in den Synthesen mit einem $C/S = 0,4$ nicht auftritt.

Eine beginnende Karbonatisierung der Proben mit einem $C/S = 0,4$ ist an den Banden bei 1396 und 1498 cm^{-1} zu erkennen. Wahrscheinlich ist auch die Schwingung bei 864 cm^{-1} auf ein Karbonat zurückzuführen. Die Banden bei 1396 und 864 cm^{-1} deuten auf KHCO_3 hin (Farmer, 1974), bei der Bande bei 1498 cm^{-1} ist keine eindeutige Zuordnung möglich.

Das etwas stärkere Rauschen im Spektrum der nanokristallinen Probe in Abb. 5.14 a (schwarzes Spektrum) im Vergleich zu dem Spektrum derselben Probe in Abb. 5.13 a (blaues Spektrum) ist durch eine größere Skalierung zurückzuführen.

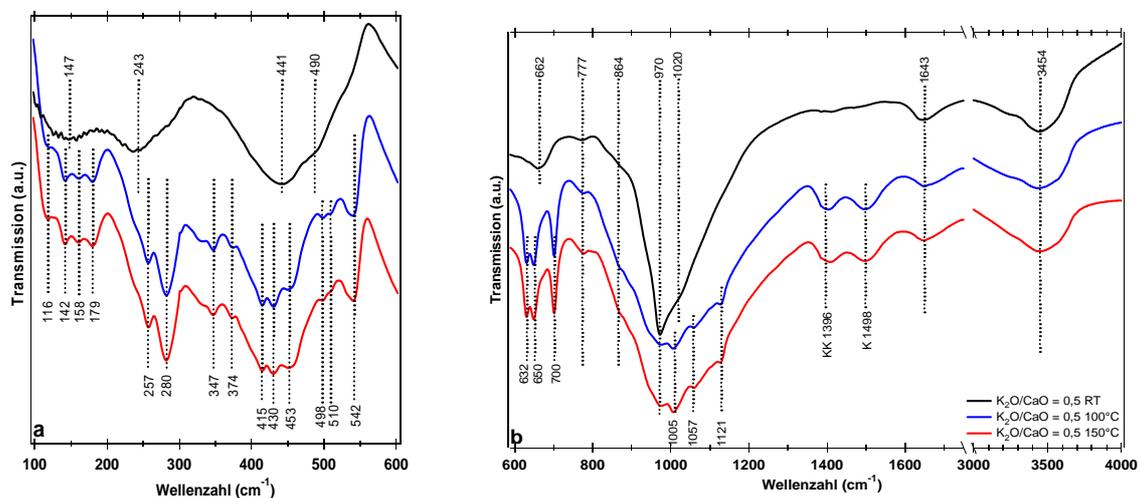


Abb. 5.14 a und b: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung $C/S = 0,4$ und $K/C = 0,5$. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.

5.2.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren der Proben mit einem $C/S = 0,4$ sind in den Abb. 5.15 a und b abgebildet. Die kaliumfreie Probe zeigt nur eine Bande der (Ca, K)-O Schwingungen bei 315 cm^{-1} . Proben mit einem $K/C = 0,5$ und 1,0 zeigen eine weitere Bande bei 288 cm^{-1} , die bei den nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,2$ nicht auftritt.

Die depolymerisierende Wirkung von Kalium wird bei den Schwingungen bei 444 und 448 cm^{-1} deutlich. Diese den $\delta_s \text{O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$ Schwingungen zuzuordnende Bande verstärkt sich mit steigendem Kaliumgehalt und verschiebt sich zu höheren Frequenzen. In den Spektren der nanokristallinen Phasen mit einem $\text{K/C} = 0,5$ und 1 treten weitere Banden bei 486 und 597 cm^{-1} auf. Eine Schwingung bei 496 cm^{-1} tritt auch in den Raman-Spektren der Synthesen mit einem $\text{C/S} = 0,2$ auf, während die Bande bei 597 cm^{-1} in den bisher betrachteten Raman-Spektren noch nicht beobachtet wurde. Eine weitere Schwingung bei 542 cm^{-1} ist nur in der nanokristallinen Probe mit einem $\text{C/S} = 0,4$ und $\text{K/C} = 1$ zu erkennen. Diese Bande ist bei ähnlichen Frequenzen auch in der Probe $\text{C/S} = 0,2$, $\text{K/C} = 1$ vorhanden. Banden in diesem Bereich werden von Garbev *et al.* (2007) den asymmetrischen Deformationsschwingungen von O-Si-O Bindungen in SiO_4 -Tetraedern zugeordnet. Die stärkste Bande bei 667 bis 671 cm^{-1} in den Raman-Spektren stammt von den symmetrischen Deformationsschwingungen der Si-O-Si Bindung mit den höheren Frequenzen für Proben mit höherem Kaliumgehalt. Die Probe mit einem $\text{K/C} = 0,25$ zeigt eine zusätzliche schwache Bande bei 678 cm^{-1} .

Die symmetrischen Si-O Streckschwingungen zeigen eine Bande bei 1008 cm^{-1} , die sich mit steigendem Kaliumgehalt zu höheren Wellenzahlen verschiebt (1015 cm^{-1} bei der Probe mit einem $\text{K/C} = 0,5$). Diese Bande scheint sich bei der nanokristallinen K-C-S-H Phase mit einem $\text{K/C} = 1$ aufzuspalten, da zwei Schwingungen bei 1002 und 1027 cm^{-1} zu erkennen sind. Nanokristalline Phasen mit einem $\text{C/S} = 0,2$ zeigen dieses Verhalten nicht. Für Q^1 Umgebungen ist die Frequenz der Bande der nanokristallinen K-C-S-H Phase der Zusammensetzung $\text{C/S} = 0,4$ und $\text{K/C} = 1,0$ bei 1002 cm^{-1} zu hoch. Deshalb ist es wahrscheinlicher, dass es sich um Si-O Schwingungen von Q^2 Umgebungen mit unterschiedlichen nächsten Nachbarn handelt. Bei der Schwingung bei 1002 cm^{-1} handelt es sich um $(\text{Si-O}_{\text{nbo}})\text{-H}$ Schwingungen. Diese Schreibweise bedeutet, dass der Nachbar des nicht brückenbildenden Sauerstoffes Wasserstoff ist. Die Bande mit der höheren Frequenz ist dagegen auf $(\text{Si-O}_{\text{nbo}})\text{-K}$ Schwingungen zurückzuführen. Der Effekt von Protonen oder Kalium auf die $(\text{Si-O}_{\text{nbo}})\text{-K}$ Bindung wird in Kapitel 5.1.3 ausführlich diskutiert. Außerdem hat die Länge der Silikatketten Einfluss auf die Position der Banden.

Schwingungen bei ca. 1060-1072 und 1084 cm^{-1} sind auf verschiedene Karbonate zurückzuführen, z.B. KHCO_3 , amorphes CaCO_3 und Vaterit (Black *et al.*, 2007). Eindeutig den $\nu_s \text{CO}_3$ Schwingungen von Aragonit lässt sich nur die Bande bei 1084 cm^{-1} zuordnen (Black *et al.*, 2007).

Die Probe mit der Zusammensetzung $\text{C/S} = 0,4$ und $\text{K/C} = 0,5$ wurde bei 100 und 150°C hydrothermal behandelt. Die Spektren in Abb. 5.15 b verdeutlichen, dass die höhere Temperatur zu besser ausgeprägten Banden führt. Schwache Banden sind durch das Rauschen in der bei 100°C hydrothermal behandelten Probe nur andeutungsweise zu erkennen, während das Spektrum der bei 150°C synthetisierten Probe auch zahlreiche schwache Banden gut auflöst. Die (Ca, K)-O Schwingungen sind in den hydrothermal behandelten Proben nur durch zwei schwache Banden bei 242 und 322 cm^{-1} vertreten. Dagegen zeigen die symmetrischen Deformationsschwingungen der Silikattetraeder Banden bei 421, 440 und 464 cm^{-1} , die in der bei 100°C behandelten Probe nicht aufgelöst, sondern nur durch einen sehr breiten Peak angedeutet sind. Die Probe $\text{C/S} = 0,2$, $\text{K/C} = 0,5$, 150°C zeigt diese Banden ebenfalls nicht. Die Schwingung bei 464 cm^{-1} wird durch Quarz verursacht. Dieser wurde röntgenographisch zwar nicht nachgewiesen, da Quarz aber eine sehr starke Bande bei 464 cm^{-1} aufweist, reichen schon geringe Mengen für einen Nachweis mittels Raman-Spektroskopie aus.

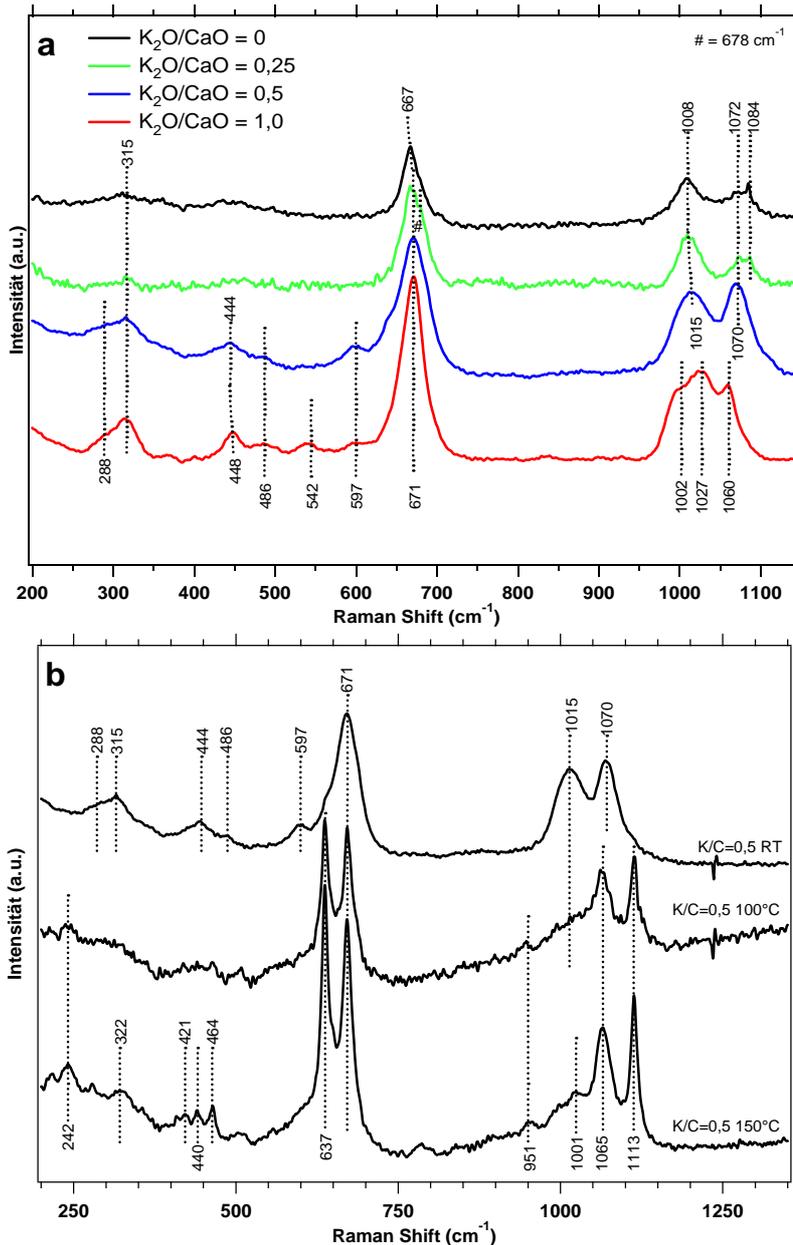


Abb. 5.15 a: Raman-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem C/S-Verhältnis = 0,4 und variablem Kaliumgehalt. b) Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben.

Die Schwingung bei 440 cm^{-1} ist auf $\delta_s \text{O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$ Umgebungen zurückzuführen. Für die Bande bei 421 cm^{-1} gibt es mehrere Interpretationsmöglichkeiten. Entweder handelt es sich ebenfalls um $\delta_s \text{O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$ Umgebungen mit einem stärkeren Einfluss von K^+ und Ca^{2+} auf die nicht brückenbildenden Sauerstoffe oder die Schwingung ist auf $\delta_s \text{Si-O}$ von Q^4 der zeolithähnlichen Phase zurückzuführen.

Die dominierenden Schwingungen in den Spektren der hydrothermal behandelten Proben sind, wie bei den Synthesen mit einem C/S = 0,2, die Banden der symmetrischen Si-O-Si Deformationsschwingungen von Q^3 (637 cm^{-1}) und Q^2 (671 cm^{-1}) Umgebungen. Auch diese Schwingungen sind vergleichbar mit den Banden der hydrothermal behandelten Probe C/S = 0,2 und K/C = 0,5.

Im Bereich von 950 bis 1120 cm^{-1} sind in der bei 150°C synthetisierten Probe vier Banden gut zu erkennen. Die Schwingungen liegen bei 951 , 1001 , 1065 und 1113 cm^{-1} . Die Bande bei 1065 cm^{-1} ist vermutlich auf eine nicht näher bestimmbare Karbonatverbindung

zurückzuführen, während alle anderen Peaks verschiedenen Si-O Streckschwingungen zugeordnet werden können. Die Bande bei 951 cm^{-1} entspricht wahrscheinlich Q^1 Umgebungen während die Schwingungen bei 1001 und die Bande bei 1113 cm^{-1} auf Q^2 und Q^3 Umgebungen hindeuten.

5.2.4 XAS

Die XAS Spektren der nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,4$ an der Ca-Kante ($E = 4036,5\text{ eV}$) sind nicht im Einzelnen abgebildet, da im XANES Bereich keine Unterschiede zu den Spektren der Proben mit einem $C/S = 0,2$ zu erkennen sind. Deshalb sind in Abb. 5.16 nur die experimentell bestimmte RDF und die theoretische RDF dargestellt. Generell besteht bei allen XAS-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,4$ das Problem, dass sich der Untergrund zu niedrigen r -Werten ($\approx 1\text{ \AA}$) nicht oder nur ungenügend anpassen lässt. Deshalb wurde keine Untergrundfunktion für die Fits gewählt und die Profilanpassung ist bei r -Werten $< 1,2\text{ \AA}$ nicht optimal. Da dieser Bereich aber nicht zur Berechnung der Abstände zum nächsten Nachbarn und anderen strukturellen Parametern einbezogen wird, hat er keinen Einfluss auf die Ergebnisse in Tab. 5.4.

Wie bei den nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,2$ wurde nur der erste Peak der RDF gefittet, der Informationen über den nächsten Nachbarn von Calcium enthält. Da Ca durch Sauerstoff, bzw. OH-Gruppen und Wassermoleküle koordiniert wird, handelt es sich bei dem nächsten Nachbarn um Sauerstoff.

Die Ergebnisse aus den Fits der Ca-O Streupfade sind in Tab. 5.4 angegeben. Der Ca-O Abstand scheint von der Kaliumkonzentration in den Proben fast unbeeinflusst zu sein, lediglich die kaliumfreie Probe zeigt einen etwas verringerten Abstand. Auch die Koordinationszahl und der Debye-Waller Faktor bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Die Werte für die Probe mit einem $K/C = 1,0$ sind mit erheblichen Unsicherheiten belastet, da das Signal/Rausch – Verhältnis des Rohspektrums (nicht abgebildet) schlechter ist als bei den anderen Proben mit geringerem Kaliumgehalt. Dies gilt in etwas geringerem Ausmaß auch für die anderen Profilanpassungen. Deshalb ist der r -Wert der Fits etwas erhöht, liegt aber noch im akzeptablen Bereich.

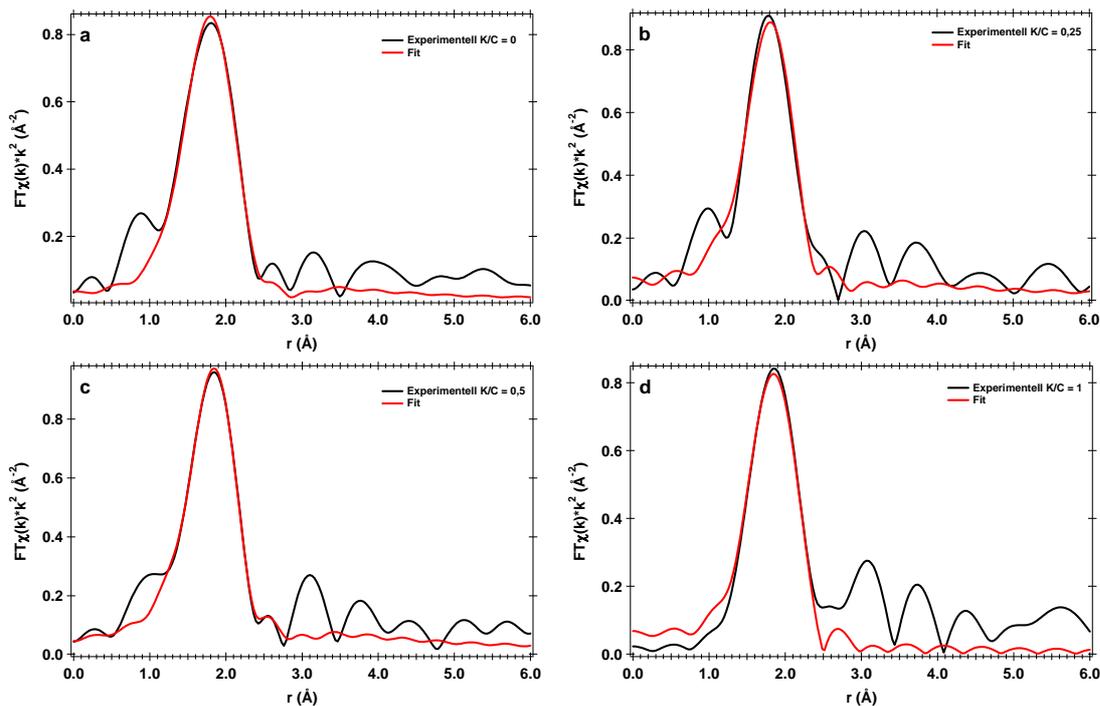


Abb. 5.16 a-d: Experimentelle (schwarz) und berechnete (rot) RDF der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,4.

Tab. 5.4: Zusammenfassung der Resultate aus den Fits der ersten Schale der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,4

K/C – Verhältnis	Streupfad	Abstand r (Å)	Koordinationszahl	σ (Å)	r-Wert	ΔE_0 (eV)
0	Ca-O	2,35 (1)	8,1 (1,2)	0,013 (3)	0,004	1,79
0,25	Ca-O	2,38 (3)	6,7 (1,2)	0,010 (5)	0,028	0,85
0,5	Ca-O	2,38 (1)	7,6 (1,0)	0,011 (2)	0,010	1,9
1	Ca-O	2,39 (7)	5,1 (4,6)	0,010 (1)	0,057	0,35

5.2.5 DTA/TG

Die Ergebnisse aus den DTA/TG Messungen sind in Tab. 5.5 dargestellt. Der Gewichtsverlust der Proben mit einem C/S-Verhältnis = 0,4 verhält sich im Bereich von 100-1000°C wie bei den Synthesen mit einem C/S = 0,2. Mit steigendem Kaliumgehalt nimmt der Wasserverlust zwischen 100-1000°C bis zu der Probe mit einem K/C = 0,5 ab. Die Probe mit einem K/C = 1 zeigt wieder einen leicht steigenden Wasserverlust zwischen 100 und 1000°C. Insgesamt verlieren die Proben mit einem C/S = 0,4 weniger Gewicht zwischen 100-1000°C als die Proben mit einem C/S = 0,2.

Die Menge an schwach gebundenem Wasser ist bei den nanokristallinen Phasen mit einem K/C = 0,5 und 1 deutlich erhöht. Dies führt zu dem recht hohen Gesamtgewichtsverlust und einem stetig steigendem Gewichtsverlust zwischen 20 und 100°C. Dieses Ergebnis ist plausibel, da Kalium, wenn es in die Zwischenschicht eingebaut wird, von Wasser koordiniert werden sollte. Die Gewichtsverluste sind auch gegenüber den Proben mit einem C/S = 0,2 deutlich höher. Es muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass zwischen 20-100°C nicht zwischen adsorbiertem und strukturellem Wasser unterschieden werden kann.

Die hydrothermal behandelten Proben zeigen einen deutlich geringeren Gesamtgewichtsverlust. Dieser wird hauptsächlich durch den viel geringeren Anteil an adsorbiertem Wasser verursacht, der zwischen 5,3 bis 5,7 Gew % liegt. Aber auch der

Gewichtsverlust zwischen 100 und 1000°C ist in den hydrothermal behandelten Proben geringer als in der nanokristallinen Probe mit gleichem K/C – Verhältnis.

Tab. 5.5: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DTA/TG-Messungen für Synthesen mit einem C/S = 0,4

K/C	Gewichtsverlust gesamt [Gew %]	Gewichtsverlust 20-100°C [Gew %]	Gewichtsverlust 100-1000°C [Gew %]	Wollastonit- umwandlung (°C)
0,00	18,55	7,61	10,94	808
0,25	20,77	10,26	10,51	866
0,50	24,66	15,19	9,47	740 (?)
1,00	25,21	15,49	9,71	X
0,5, 100°C	13,61	5,69	7,92	X
0,5, 150°C	13,33	5,31	8,02	X

X = Die Umwandlungstemperatur konnte auf Grund von zu schwachen DTA - Signalen nicht angegeben werden.

Nach der Thermoanalyse (1000°C) ist bei allen Proben Wollastonit die Hauptphase. Meist ist noch eine amorphe Phase in nicht quantifizierbarer Menge nachweisbar. Pseudowollastonit tritt in geringen Mengen in der Synthese mit einem K/C –Verhältnis = 1,0 auf.

Tab. 5.6: Nach der Thermoanalyse (1000°C) auftretende Phasen der Proben mit einem C/S = 0,4.

K/C	nachgewiesene Phasen
0,0	Wollastonit, amorphe Phase (wahrscheinlich SiO ₂ , Peak bei 3,3 Å)
0,25	Wollastonit, amorphe Phase (wahrscheinlich SiO ₂ , Peak bei 3,2 Å)
0,5	Wollastonit, sehr wenig amorphe Phase (wahrscheinlich SiO ₂ , Peak bei 3,2 Å)
1,0	Wollastonit, wenig Pseudowollastonit, amorphe Phase (Peak bei 3,1 Å), unbekannte Phase Reflex bei 2.86 Å

Die Umwandlungstemperatur zu kristallinen Phasen (Wollastonit und Pseudowollastonit) lässt sich nur bei den kaliumfreien nanokristallinen C-S-H und der K-C-S-H Synthese mit einem K/C = 0,25 feststellen. Die DTA-Kurven dieser beiden Proben sind sehr ähnlich, so dass annähernd gleiche Prozesse während des Aufheizens auf 1000°C stattfinden müssen. Die DTA Signale der anderen Messungen sind zu schwach für eine eindeutige Aussage über die Umwandlungstemperatur zu wasserfreien Phasen. Anhand dieser wenigen und recht ungenauen Daten ist keine Aussage über den Effekt der zunehmenden Kaliumkonzentration auf die Wollastonitbildung möglich.

5.2.6 Mineralogische Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,4

Die Proben mit einem C/S = 0,4 enthalten weniger SiO₂ als die Proben mit einem C/S = 0,2. Deshalb ist in den nanokristallinen Proben deutlich weniger amorphes SiO₂ enthalten. Die IR-Banden bei 1020-1042 cm⁻¹ deuten darauf hin, dass die nanokristallinen Proben abermals ein amorphes Kaliumsilikat enthalten. Unter hydrothermalen Bedingungen bei 100 und 150°C (K/C = 0,5) bilden sich Phasen, die Ähnlichkeiten mit Zeolith P und einem kristallinen Kaliumsilikathydrat aufweisen. Außerdem ist noch eine C-S-H (I) ähnliche Phase nachweisbar. Damit sind die Resultate vergleichbar mit den Ergebnissen aus der hydrothermalen Behandlung der Probe C/S = 0,2, K/C = 0,5. Bei der letztgenannten Probe konnte das C-S-H (I) allerdings nur mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden und nicht, wie bei der hydrothermal behandelten Probe mit einem C/S = 0,4, auch röntgenographisch. Der C-S-H (I) Anteil scheint demnach in der Probe mit einem C/S = 0,4 etwas höher zu sein. Ebenso verhält es sich mit dem Nachweis von Quarz. Dieser konnte in der Probe mit einem

$C/S = 0,4$ nur durch die Raman-Bande bei 464 cm^{-1} und durch die IR-Bande bei 777 cm^{-1} und nicht röntgenographisch nachgewiesen werden.

Durch den indirekten Nachweis des Kaliumsilikathydrates in den nanokristallinen Proben kann auch bei den Proben mit einem $C/S = 0,4$ davon ausgegangen werden, dass das tatsächliche C/S - Verhältnis der nanokristallinen C-S-H Phasen deutlich höher als $0,4$ ist.

Bei der hydrothermalen Behandlung von einer Mischung aus nanokristallinem C-S-H und amorphem SiO_2 mit einer Pauschalzusammensetzung von $C/S = 0,4$ bildet sich bei 150°C Z-Phase (Bornefeld, 2003). Die kaliumhaltigen nanokristallinen Proben zeigen dieses Verhalten nicht. Kalium scheint die Bildung von C-S-H Phasen mit Schichtstrukturen zu hemmen. Außerdem lassen diese Resultate den Schluss zu, dass Kalium nicht in die Oktaederschicht von Z-Phase eingebaut werden kann, da sonst die Kristallisation der Z-Phase nicht gehemmt wäre.

5.3 K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,5

5.3.1 XRD

Die Diffraktogramme der Proben mit einem C/S = 0,5 sind in Abb. 5.17 dargestellt. Der basale Reflex (002) variiert deutlich in der Intensität. Der (002) Reflex der nanokristallinen Probe mit einem K/C = 0,25 zeigt eine geringere Intensität als der (002) Reflex der kaliumfreien Probe. Steigt die Kaliumkonzentration dagegen weiter an nimmt die Intensität des basalen Reflexes wieder zu. Deshalb ist davon auszugehen, dass durch einen geringen Kaliumgehalt in den nanokristallinen Phasen die Kristallinität und die dreidimensionale Ordnung schwächer ausgeprägt sind. Dieses Verhalten der nanokristallinen Phasen ist ansatzweise auch bei den Proben mit einem C/S = 0,2 und 0,4 zu beobachten, wenn auch in einem deutlich geringerem Ausmaß. Generell bleibt der Trend zu einer verbesserten dreidimensionalen Ordnung der nanokristallinen Phasen mit steigendem C/S – Verhältnis bestehen. Die Variation der Position des d -Wertes des basalen Reflexes zeigt ein ähnliches Muster wie bei nanokristallinen Phasen mit einem C/S = 0,4 und 0,2. Der (002)-Reflex der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem K/C = 0,25 zeigt mit 13,32 Å den geringsten Wert. Die kaliumfreie nanokristalline Probe und die Synthese mit einem K/C = 0,5 weisen mit 13,67 Å einen höheren d -Wert auf, gefolgt von der Synthese mit einem K/C = 1,0 (15,2 Å).

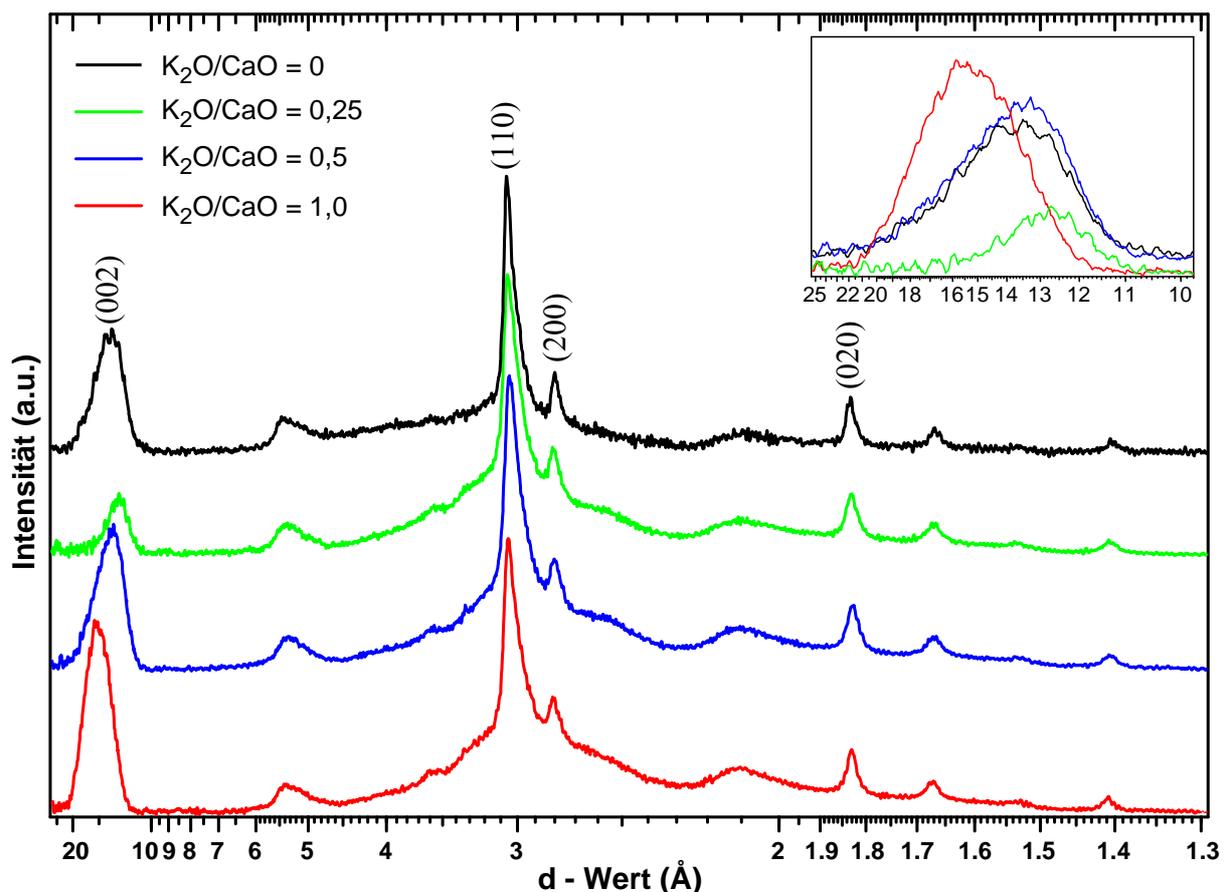


Abb. 5.17: Diffraktogramme der Proben mit einem C/S = 0,5. Zur besseren Verdeutlichung ist der Bereich zwischen 25 und 10 Å im oberen rechten Bildabschnitt vergrößert dargestellt.

Der (110) Reflex zeigt die schon bei den nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,4$ beobachtete Abhängigkeit vom Kaliumgehalt. Die Position des Peaks wandert von $3,04 \text{ \AA}$ in der kaliumfreien nanokristallinen Probe nach $3,03 \text{ \AA}$ in der Probe mit einem $K/C = 0,25$. Bei den Synthesen mit einem $K/C = 0,5$ und $1,0$ liegt er bei $3,02 \text{ \AA}$. Ebenfalls zu leicht geringeren d -Werten verschiebt sich der Schwerpunkt des (020) Reflexes.

In Abb. 5.18 ist das Verhalten der nanokristallinen, kaliumhaltigen Proben während der XRD-Messungen dargestellt. Die Proben mit einem $C/S = 0,5$ zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Proben mit einem $C/S = 0,4$. Allerdings ist die Verschiebung des (002) Reflexes bei den Proben mit einem $C/S = 0,5$ deutlich stärker ausgeprägt als bei den nanokristallinen Proben mit geringerer Calciumkonzentration. Dies ist besonders bei der Probe mit einem $K/C = 0,5$ zu erkennen, deren basaler Reflex sich deutlicher zu niedrigeren d -Werten verschiebt, als das bei der nanokristallinen Probe der Zusammensetzung $C/S = 0,4$, $K/C = 0,5$ der Fall ist.

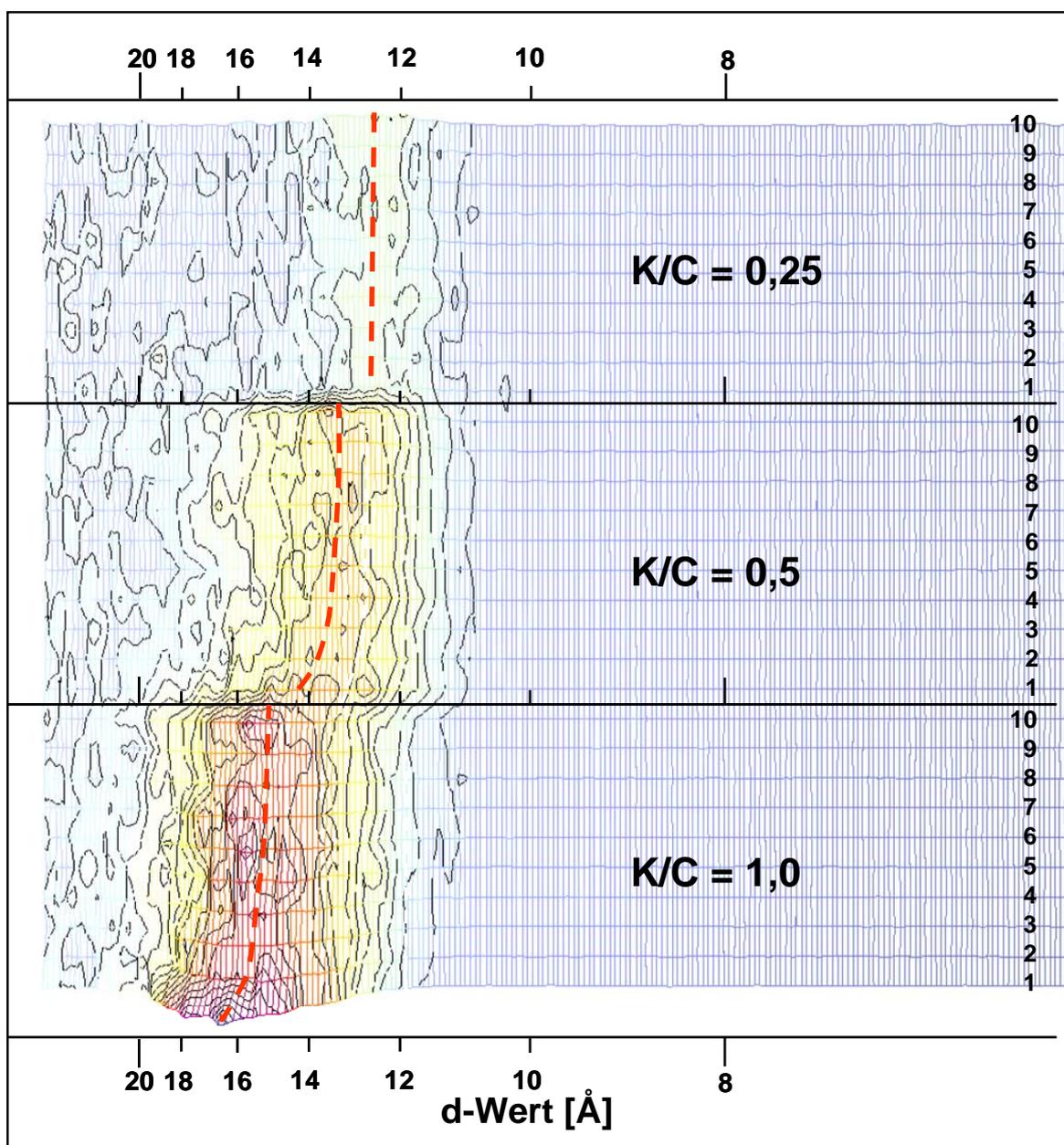


Abb. 5.18: Darstellung der Position des basalen Reflexes aus den 10 Einzelmessungen (Ranges) für die kaliumhaltigen, nanokristallinen Phasen mit einem $C/S = 0,5$.

Abb. 5.19 zeigt die Diffraktogramme der hydrothermal behandelten Proben. Deutlich zu erkennen ist, dass sich die Synthesen mit einem $C/S = 0,5$ ganz anders verhalten als die Proben mit geringerem Calciumgehalt ($C/S = 0,2$ und $0,4$). Röntgenographisch sind nach der hydrothermalen Behandlung der nanokristallinen Phasen mit einem $C/S = 0,5$ keine Phasen nachweisbar, die Ähnlichkeiten mit Zeolith P oder einem Kaliumsilikathydrat aufweisen. Die Proben mit einem $K/C = 0,25$ scheinen sich durch die hydrothermale Behandlung gegenüber dem Ausgangsmaterial nur wenig zu verändern. Bei der bei 150°C behandelten Probe entsteht ein Reflex bei $2,99 \text{ \AA}$. Außerdem bilden sich aus dem breiten Buckel bei $2,2$ bis 2 \AA andeutungsweise zwei Reflexe aus. Zwischen dem nanokristallinen Ausgangsmaterial und der bei 100°C behandelten Probe ist kein nennenswerter Unterschied zu erkennen. Das nanokristalline Ausgangsmaterial mit einem $K/C = 0,5$ verhält sich unter hydrothermalen Bedingungen nur wenig anders als das Ausgangsmaterial mit einem $K/C = 0,25$. Die schon in der kaliumärmeren Probe andeutungsweise zu erkennenden Reflexe sind durch den höheren Kaliumgehalt besser ausgeprägt. Insgesamt ist die Kristallinität der Proben mit einem $K/C = 0,5$ höher als bei den Proben mit einem $K/C = 0,25$. Durch die zahlreicheren Reflexe in der bei 150°C behandelten Probe lässt sich feststellen, dass sich eine Phase gebildet hat, die große Ähnlichkeiten mit 11\AA -Tobermorit aufweist. Einige Reflexe sind deshalb nach der Raumgruppe $P112_1$ (Hamid, 1981, ICSD-Nr. 86-2275) indiziert worden.

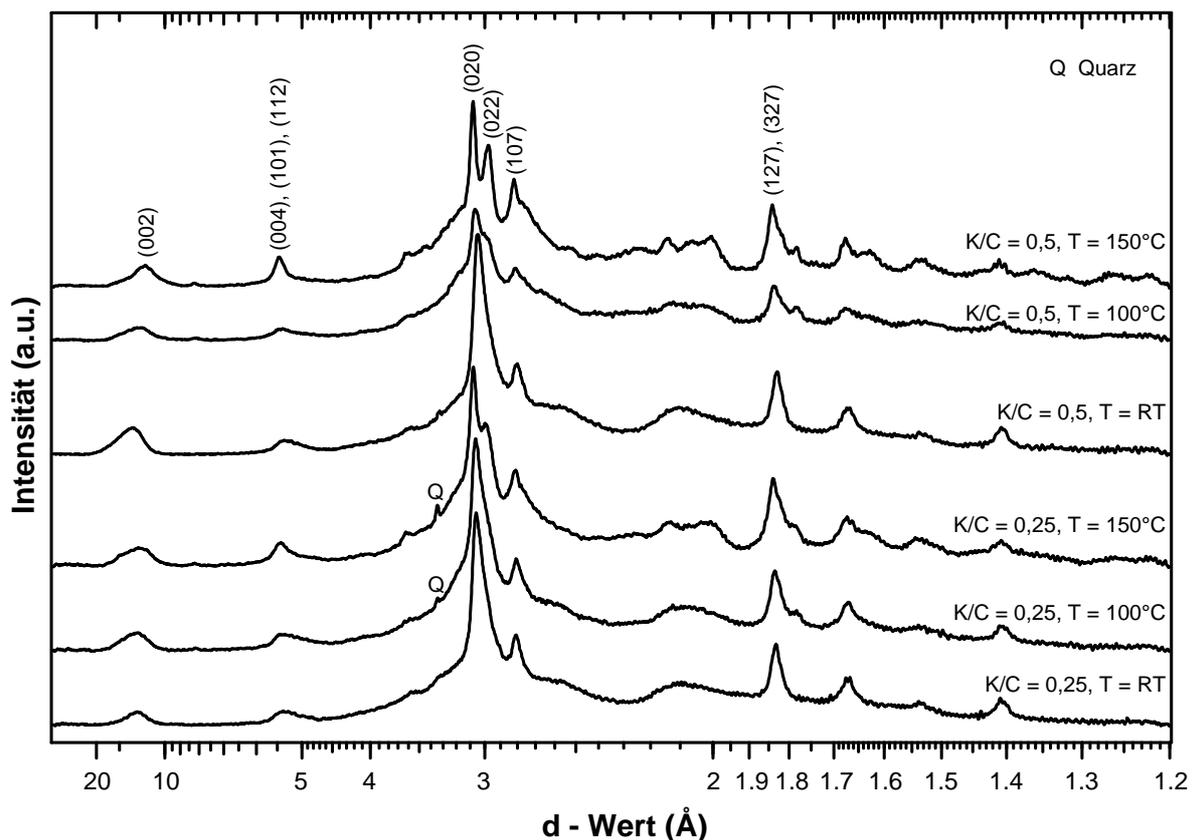


Abb. 5.19: Diffraktogramme der hydrothermal behandelten nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,5$.

5.3.2 IR-Spektroskopie

Die Spektren der nanokristallinen Phasen mit einem $C/S = 0,5$ (Abb. 5.20 a und b) zeigen Ähnlichkeiten mit den beschriebenen Spektren der Proben mit einem $C/S = 0,4$. Dennoch gibt es Variationen in der Intensität und Lage der Banden. Mit steigendem Kaliumgehalt bildet sich in den Spektren der nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,5$ bei 152 cm^{-1} eine Bande, die den K-O Schwingungen zugeordnet wird. Diese Bande ist auch in den Spektren der Proben mit einem $C/S = 0,4$ zu erkennen. Die Calcumpolyederschwingungen zeigen zwei Banden bei 250 und 291 cm^{-1} . Dabei verschiebt sich die Bande bei 250 cm^{-1} zu geringeren Frequenzen bei steigender Kaliumkonzentration. Gleichzeitig verschwindet die Bande bei 291 cm^{-1} . Dieses Verhalten der Ca-Polyederschwingungen wurde auch schon bei den nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,2$ und $0,4$ beobachtet.

Die stärkste Bande der SiO_4 -Deformationsschwingungen zeigt Schwankungen hinsichtlich ihrer Position zwischen 433 und 455 cm^{-1} . Dabei zeigt die kaliumfreie nanokristalline Phase, wie schon bei den zuvor beschriebenen Proben mit geringerer Calciumkonzentration, die höchsten Werte. Allerdings sinkt die Frequenz der Bande bei den kaliumhaltigen Phasen nicht kontinuierlich mit steigendem Kaliumgehalt. Die Frequenzen der Bande der Proben mit einem $K/C = 0,25$ und $1,0$ sind mit 433 cm^{-1} annähernd gleich, während die Probe mit einem $K/C = 0,5$ einen Wert von 443 cm^{-1} aufweist. Die Schwingung bei 490 cm^{-1} verhält sich wie bei den nanokristallinen Phasen mit geringerem C/S – Verhältnis und verschwindet mit steigendem Kaliumgehalt. Eine weitere Bande, die den SiO_4 -Deformationsschwingungen zugeordnet werden kann, bildet sich mit steigendem K/C - Verhältnis bei 532 cm^{-1} .

Im MIR (Abb. 5.20 b) sind die Spektren der Proben mit einem $C/S = 0,5$ sehr ähnlich den Spektren mit einem $C/S = 0,4$. Die symmetrischen Streckschwingungen zeigen eine Bande bei 662 cm^{-1} , die mit steigendem Kaliumgehalt an Intensität zunimmt. Eine weitere Bande der ν_s Si-O-Si Schwingungen bei 775 cm^{-1} verschwindet dagegen mit steigendem K/C – Verhältnis und zeigt damit das gleiche Verhalten wie bei den Proben mit einem $C/S = 0,4$ und $0,2$. Es könnte sich bei dieser Bande abermals um eine Quarzbande handeln, allerdings zeigt Quarz normalerweise Banden bei 780 und 796 cm^{-1} .

Die asymmetrischen Streckschwingungen sind die stärksten Banden im MIR. Dominierend ist die Schwingung bei 970 cm^{-1} die auf Q^2 Umgebungen in Silikatketten zurückzuführen ist. In den nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $K/C = 0,5$ und $1,0$ bildet sich eine Bande bei 927 cm^{-1} , die bei etwas höheren Frequenzen auch schon in der Probe mit der Zusammensetzung $C/S = 0,4$ und $K/C = 1,0$ beobachtet wurde. Bei dieser Schwingung handelt es sich wahrscheinlich nicht um Q^1 Einheiten, da in den Raman-Spektren zwar ein erhöhter Anteil an nicht brückenbildenden Sauerstoffatomen zu erkennen ist, Q^1 Schwingungen sind allerdings nicht nachweisbar. Die niedrigere Frequenz dieser Schwingung kann evtl. durch Wechselwirkungen von OH-Gruppen oder Wassermolekülen aus der Koordination von Kalium in der Zwischenschicht mit den Sauerstoffen der SiO_4 -Tetraeder erklärt werden.

Asymmetrische Streckschwingungen, die auf Q^3 Umgebungen hindeuten sind bei 1056 und 1164 cm^{-1} nur in der kaliumfreien Probe vorhanden. Eine Schulter in der nanokristallinen K-C-S-H Phase mit einem $K/C = 1,0$ bei 1056 cm^{-1} deutet einen sehr geringen Q^3 Anteil in der Probe an. Im Gegensatz zu Proben mit einem $C/S = 0,4$ zeigen die Synthesen mit einem $C/S = 0,5$ keine Bande im Bereich $1020 - 1040\text{ cm}^{-1}$.

Die Deformationsschwingungen von molekularem Wasser bei 1647 cm^{-1} verlieren mit steigendem Kaliumgehalt an Intensität, andeutungsweise bildet sich eine weitere Bande bei ca. 1700 cm^{-1} in der nanokristallinen K-C-S-H Phase mit einem $K/C = 1,0$ aus. Diese Probe zeigt auch zu geringeren Frequenzen verschobene und etwas schwächere OH-Streckschwingungen bei 3427 cm^{-1} . Diese Bande liegt bei den anderen nanokristallinen Phasen bei 3470 cm^{-1} wobei die Intensität mit steigendem Kaliumgehalt langsam abnimmt. Drei Banden deuten auf eine geringfügige Karbonatisierung der Proben hin. Dabei handelt es sich um die Banden bei 1393 , 1481 und 1533 cm^{-1} . Mit steigendem Kaliumgehalt ist zu erkennen, dass der Anteil an Kaliumkarbonat zunimmt während die Schwingungen von Calcit (1481 und 1533 cm^{-1}) an Intensität verlieren.

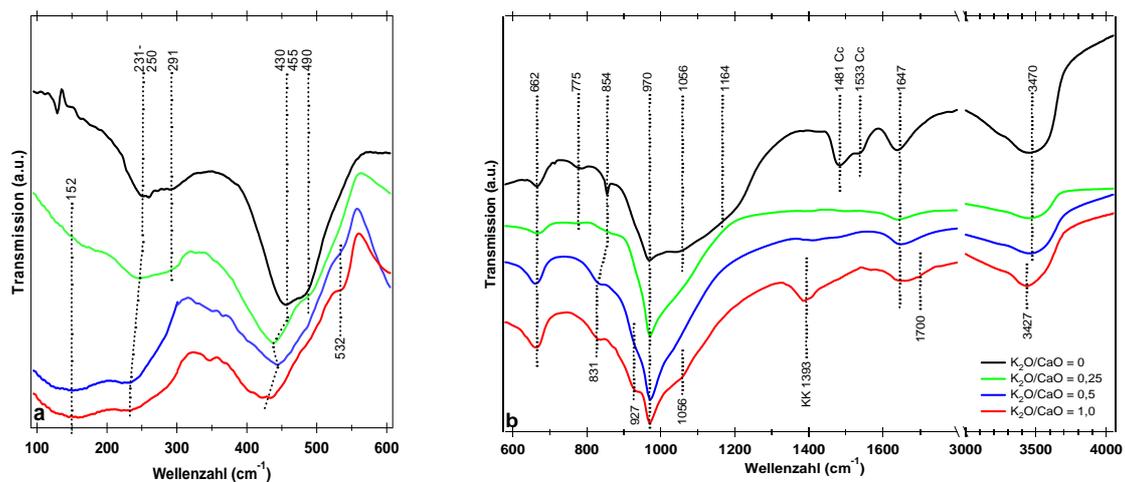


Abb. 5.20 a und b: IR-Spektren der K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,5$ und verschiedener Kaliumkonzentration. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, Cc = Calciumkarbonat.

Aus den röntgenographischen Untersuchungen ist bekannt, dass sich durch die hydrothermale Behandlung der nanokristallinen Proben eine tobermoritähnliche Phase anstatt von Zeolith P und Kaliumsilikathydrat gebildet hat (wie bei den hydrothermal behandelten Proben mit einem $C/S = 0,2$ und $0,4$). Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass sich auch die IR-Spektren dieser Proben (Abb. 5.21) von den bisher beschriebenen Synthesen mit geringerem Calciumgehalt in einigen Bereichen deutlich unterscheiden. Dagegen sind zwischen den Spektren der Synthesen mit einem $C/S = 0,5$ und $K/C = 0,25$ und $0,5$ keine großen Abweichungen sichtbar. Auch zeigen die Spektren wenige Unterschiede zwischen den Synthesen von 100 oder 150°C . Diese Beobachtung stimmt mit den Erkenntnissen aus der Röntgenbeugung überein.

Die FIR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,25$ (Abb. 5.21 a) zeigen zwei Banden der K-O Schwingungen bei 113 und 183 cm^{-1} , während im nanokristallinen Ausgangsmaterial nur eine Bande bei 152 cm^{-1} vorhanden ist. Die Schwingungen bei 113 und 183 cm^{-1} treten auch in dem Spektrum der Probe $C/S = 0,4$, $K/C = 0,5$, 150°C auf (Abb. 5.14 b). Diese Probe zeigt aber noch weitere Schwingungen bei 142 und 158 cm^{-1} , die in der Probe $C/S = 0,5$, $K/C = 0,25$, 150°C nicht auftreten.

Die Ca-Polyederschwingungen der Proben der Zusammensetzung $C/S = 0,5$, $K/C = 0,25$ bei 245 und 291 cm^{-1} bleiben durch die hydrothermale Behandlung unbeeinflusst. Eine schwache Bande bildet sich bei 345 cm^{-1} . Eine weitere Schwingung bei 380 cm^{-1} könnte noch den Ca-Umgebungen zugeordnet werden, allerdings sind in diesem Bereich auch OH-Librationsschwingungen vorhanden. Die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder

zeigen nach der hydrothermalen Behandlung zwei zusätzliche Schultern bei 417 und 532 cm^{-1} . Die stärkste Bande bei 437 cm^{-1} und eine Schulter bei 490 cm^{-1} sind auch im nanokristallinen Ausgangsmaterial vorhanden und verändern sich durch die hydrothermale Behandlung nicht. Auch die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder der Probe C/S = 0,5, K/C = 0,25, 150°C unterscheidet sich stark von den Schwingungen der Synthese C/S = 0,4, K/C = 0,5, 150°C. Letztere zeigt ein ganz unterschiedliches Spektrum zwischen 400 bis 550 cm^{-1} im Vergleich mit der Probe C/S = 0,5, K/C = 0,25, 150°C. Dieses Resultat ist zu erwarten, da die Ergebnisse aus der Röntgenbeugung eine Änderung der mineralogischen Probenzusammensetzung ergeben haben.

Im MIR (Abb. 5.21 b) treten im Bereich der symmetrischen Streckschwingungen zahlreiche Banden auf. Dabei sind die Schwingungen bei 630, 652, 700 und 775 cm^{-1} schon aus den Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem C/S = 0,2 und 0,4 und K/C = 0,5 bekannt. Lediglich die Bande bei 673 cm^{-1} tritt erstmals in der Synthese mit einem C/S = 0,5 auf. Die ν_{as} Si-O-Si Schwingung bei 970 cm^{-1} ist auf Q^2 Umgebungen in Ketten zurückzuführen. Sehr schwache Schultern bei 1134 und 1209 cm^{-1} deuten zwar auch auf höher polymere Silikateinheiten hin, diese Banden liegen aber bei anderen Frequenzen als bei den hydrothermal behandelten Proben mit einem C/S = 0,2 und 0,4 und sind viel schwächer ausgeprägt. Die Schwingung bei 1209 cm^{-1} könnte auf Q^3 Umgebungen der tobermoritähnlichen Phase zurückzuführen sein

Die Deformationsschwingungen von molekularem Wasser bleiben durch die hydrothermale Behandlung unverändert, während sich die OH Streckschwingungen von 3470 cm^{-1} im nanokristallinen Ausgangsmaterial zu 3510 cm^{-1} in den hydrothermal behandelten Proben verschieben. Schwingungen bei 1382, 1421 und 1498 cm^{-1} sind auf Karbonate zurückzuführen.

Hydrothermal behandelte Synthesen mit der Zusammensetzung C/S = 0,5 und K/C = 0,5 (Abb. 5.21 c und d) unterscheiden sich von den im vorigen Abschnitt beschriebenen Proben mit einem K/C = 0,25 trotz ähnlicher Röntgenbeugungsmuster in einigen Bereichen der Spektren. Die (Ca, K)-O Schwingungen sind allerdings sehr ähnlich, es gibt nur leichte Abweichungen in der Position der Banden. Bei deutlich niedrigeren Frequenzen im Vergleich zu den hydrothermal behandelten Proben mit einem K/C = 0,25 liegt die Bande bei 368 cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder zeigen eine starke Bande bei 450 cm^{-1} , die im nanokristallinen Ausgangsmaterial noch bei 443 cm^{-1} lag und im Vergleich mit den Proben mit einem K/C = 0,25 bei höheren Frequenzen liegt. Zwei Schultern treten bei 490 und 532 cm^{-1} auf. Letztere ist bei der bei 150°C behandelten Probe stärker ausgebildet.

Im MIR sind die Unterschiede zwischen den Zusammensetzungen K/C = 0,25 und 0,5 geringer. Die zahlreichen Banden der ν_{s} Si-O-Si Schwingungen zwischen 600 und 800 cm^{-1} treten auch in der Probe mit einem K/C = 0,5 auf. Diese Synthesen zeigen eine schwache zusätzliche Bande bei 1056 cm^{-1} im Bereich der asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen. Wieder deutliche Unterschiede zwischen den Proben mit C/S = 0,5 und K/C = 0,25 und 0,5 sind in den Schwingungen von Wasser und (OH)-Gruppen zu erkennen. Die H_2O Deformationsschwingungen verschieben sich in den hydrothermal behandelten Proben mit einem K/C = 0,5 von 1647 zu 1660 cm^{-1} . Außerdem sind zwei verschiedene OH Streckschwingungen bei 3447 und 3577 cm^{-1} vorhanden.

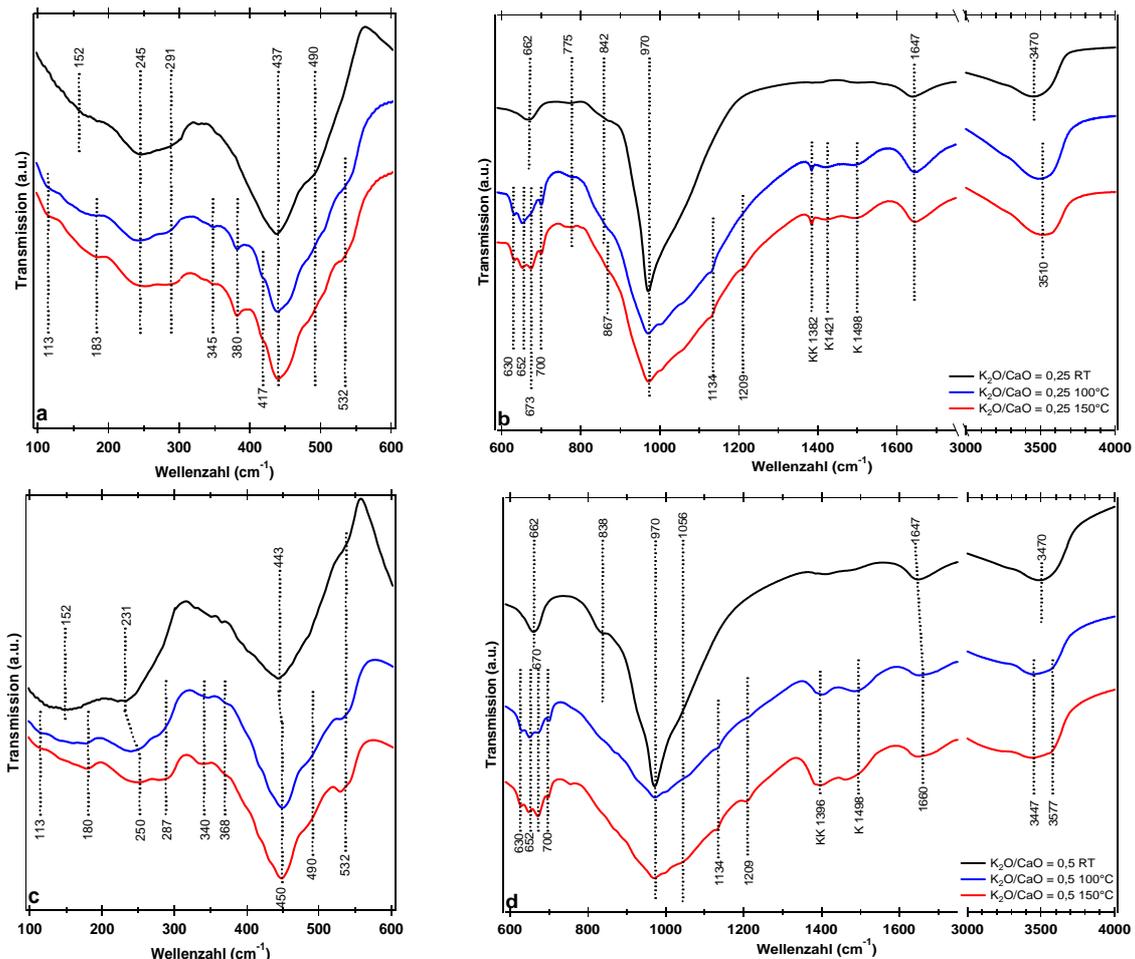


Abb. 5.21 a,b: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung $C/S = 0,5$ und $K/C = 0,25$. **c,d:** IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung $C/S = 0,5$ und $K/C = 0,5$. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.

5.3.3 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,5$ sind in Abb. 5.22 a dargestellt. Die Proben zeigen ähnliche Banden wie die Synthesen mit niedrigeren C/S -Verhältnissen ($C/S = 0,4$ und $0,2$). Die (Ca, K) -O Schwingungen bei 314 cm^{-1} werden mit zunehmender Kaliumkonzentration stärker. Dieser Trend ist auch bei den Proben mit geringerer Ca-Konzentration zu erkennen. Die nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $K/C = 0,25$ und $0,5$ zeigen eine weitere schwache Bande bei 281 cm^{-1} , diese Schwingung ist auch bei den kaliumreichen Proben mit einem $C/S = 0,4$ vorhanden, allerdings bei leicht höheren Frequenzen (288 cm^{-1}). Der Kaliumeinbau zeigt sich in der Schwingung bei 444 cm^{-1} ($\delta_s(\text{SiO}_4)$, $\text{O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$), die sich ebenfalls bei den nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit höherem Kaliumgehalt verstärkt, allerdings in der Position unverändert bleibt. Die Schwingung bei 487 cm^{-1} verstärkt sich ebenfalls mit steigendem Kaliumgehalt. Damit zeigen die $\delta_s(\text{SiO}_4)$, $\text{O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$ Schwingungen das gleiche Verhalten wie bei nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,4$. Die unterschiedlichen Frequenzen dürften durch unterschiedliche Umgebungen der nicht brückenbildenden Sauerstoffe verursacht werden. Die Schwingung bei 444 cm^{-1} ist eventuell auf ungestörte oder leicht durch Protonen beeinflusste Sauerstoff-Umgebungen zurückzuführen, während die Schwingung der Bande bei 487 cm^{-1} von Kalium beeinflusst werden könnte.

Die stärksten Banden sind auch bei diesen Proben die δ_s Si-O-Si Schwingung von Q^2 bei 667-670 cm^{-1} . Der Einfluss von Kalium auf die Ketten ist auch bei einem $C/S = 0,5$ am Shift der Schwingung zu höheren Frequenzen zu erkennen.

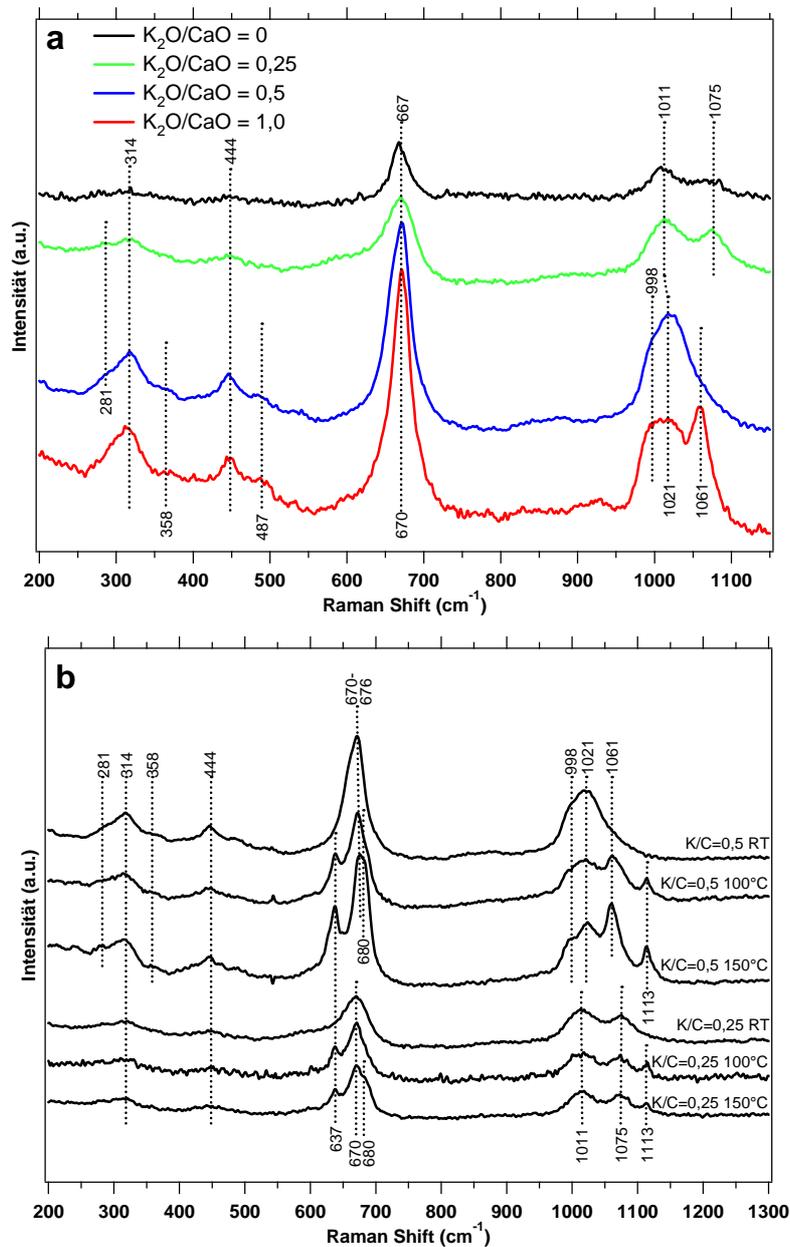


Abb. 5.22 a: Raman-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S -Verhältnis = 0,5 und variablem Kaliumgehalt. b) Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben.

Die symmetrischen Streckschwingungen von Q^2 zeigen eine Bande bei 1011-1021 cm^{-1} mit den höheren Werten für die nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit größerem K/C -Verhältnis. Eine Schulter bei 998 cm^{-1} , die sich in den kaliumreichen nanokristallinen K-C-S-H Phasen ausbildet, deutet auf eine weitere Si-O Umgebung hin, die stark von Kalium beeinflusst ist. Auch die Proben mit einem $C/S = 0,4$ zeigen die Tendenz mit steigendem Kaliumgehalt eine weitere Bande bei $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ auszubilden. Die Schwingungen bei 1061 und 1075 cm^{-1} sind auf verschiedene Karbonate und Karbonathydrate von K und Ca zurückzuführen.

Die Raman-Spektren der hydrothermal behandelten nanokristallinen Phasen (Abb. 5.22 b) zeigen im Bereich der Kationen-Sauerstoff Schwingungen Unterschiede in Abhängigkeit vom

Kaliumgehalt. Während in den Synthesen mit einem $K/C = 0,25$ nur eine sehr schwache Bande bei 314 cm^{-1} zu erkennen ist, zeigen die Proben mit einem $K/C = 0,5$ weitere Banden bei 281 und 358 cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder zeigen die schon bekannten Banden 637 und 670 cm^{-1} . Letztere Bande verschiebt sich durch die hydrothermale Behandlung bei der Probe der Zusammensetzung $C/S = 0,5$ und $K/C = 0,5$ von 670 nach 676 cm^{-1} . Die Schwingung der δ_s Si-O-Si von Q^3 bei 637 cm^{-1} ist im Gegensatz zu den Proben mit einem $C/S = 0,2$ und $0,4$ deutlich schwächer. Dies spricht auf einen verminderten Anteil von Q^3 in den Proben. Damit korrelierend verliert auch die Bande der symmetrischen Streckschwingungen von Q^3 bei 1113 cm^{-1} an Intensität. Diese beiden Banden sind wahrscheinlich einem Kaliumsilikathydrat zuzuordnen. Die deutlich schwächere Intensität der Banden deutet auf einen viel geringeren Gehalt von Kaliumsilikathydrat als in den Proben mit $C/S = 0,2$ und $0,4$ hin. Mittels XRD konnte das Kaliumsilikathydrat deshalb nicht nachgewiesen werden. Der Nachweis mittels Raman-Spektroskopie zeigt, dass diese Methode deutlich empfindlicher als XRD ist.

Eine Schulter bei 680 cm^{-1} in den bei 150°C behandelten Proben deutet auf Tobermorit hin, der auch röntgenographisch nachgewiesen werden konnte.

5.3.4 XAS

Die Anpassungen der ersten Schale der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,5$ sind in Abb. 5.23 dargestellt. Auch bei diesen Proben gibt es Probleme bei der Profilanpassung zu niedrigen r -Werten. Bei den nanokristallinen Proben mit einem $K/C = 0,25$ und $0,5$ wird keine Untergrundfunktion verwendet. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass diese Vorgehensweise keinen Einfluss auf die Resultate (Abstand zum nächsten Nachbarn, Koordinationszahl) hat. Auch die r -Werte bleiben fast unbeeinflusst. So zeigt der Fit der Probe mit einem $K/C = 0,5$ den geringsten r -Wert, also den besten Fit (Tab. 5.7), obwohl keine Untergrundfunktion gewählt worden ist. Die Abstände zwischen Ca und Sauerstoff schwanken zwischen $2,39$ und $2,42\text{ \AA}$. Diese Schwankungen sind aber innerhalb der Fehlergrenzen und deshalb scheint sich die Bindungslänge der Ca-O Bindung und damit der Abstand zum nächsten Nachbarn nicht zu verändern. Für die Koordinationszahl ergeben sich erstaunlich ähnliche Werte zwischen $6,7$ und $6,9$ obwohl die Ungenauigkeit weiterhin relativ hoch ist. Doch ist im Vergleich zu den Koordinationszahlen der Probenreihen mit einem $C/S = 0,2$ und $0,4$ ein leichter Trend zu geringeren Werten zu erkennen. Der Debye-Waller-Faktor ist für alle Proben nahezu konstant.

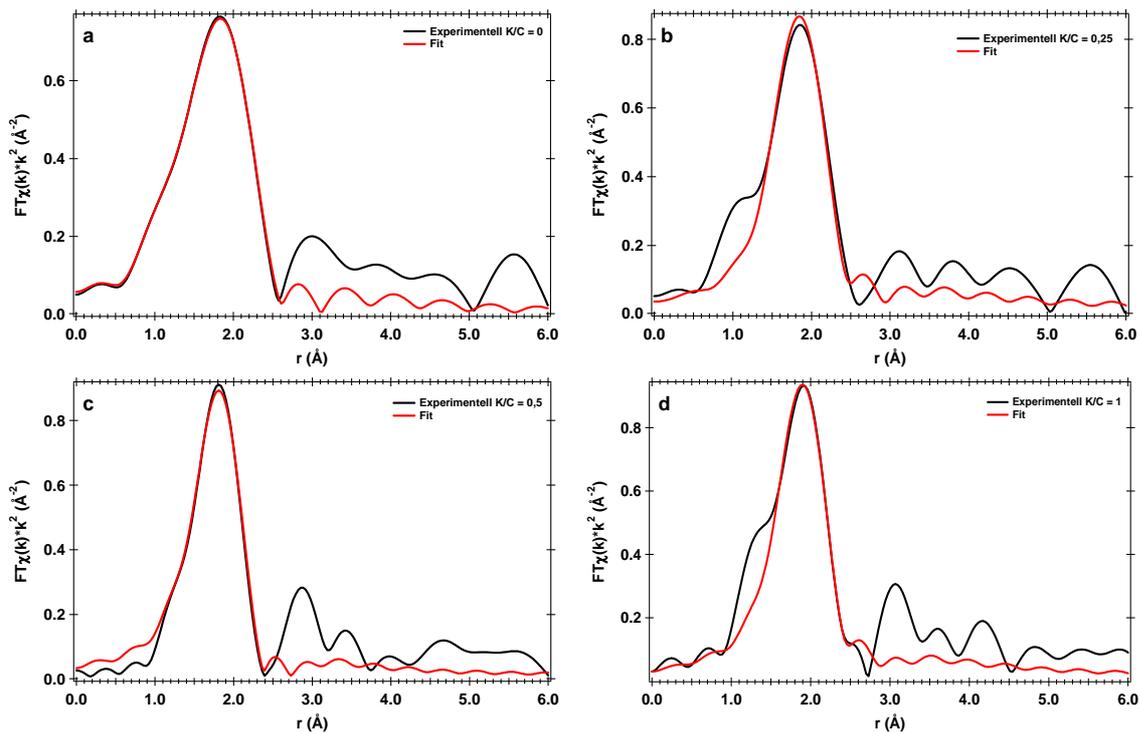


Abb. 5.23 a-d: Experimentelle (schwarz) und berechnete (rot) RDF der nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,5$.

Tab. 5.7: Zusammenfassung der Resultate aus den Fits der ersten Schale der K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,5$.

K/C – Verhältnis	Schale	Abstand r (Å)	Koordinationszahl	σ (Å)	r-Wert	ΔE_0 (eV)
0	Ca-O	2,42 (5)	6,7 (3,5)	0,012 (9)	0,002	3,8
0,25	Ca-O	2,39 (3)	6,9 (2,7)	0,012 (8)	0,016	2,6
0,5	Ca-O	2,41 (1)	6,8 (0,6)	0,010 (1)	0,001	-1,5
1	Ca-O	2,42 (3)	6,8 (1,7)	0,010 (4)	0,007	3,6

5.3.5 DTA/TG

Die Ergebnisse aus den DTA/TG Messungen bestätigen den schon bei den Synthesen mit geringerer Calciumkonzentration beobachteten Trend. Der Wasserverlust zwischen 100 und 1000°C nimmt mit steigendem Kaliumgehalt ab. Der Gewichtsverlust durch locker gebundenes Wasser zeigt, bis auf die Probe mit einem $K/C = 0,25$, den schon aus der Probenreihe mit einem $C/S = 0,4$ bekannten Trend. Je mehr Kalium in den Proben vorhanden ist, desto höher der Gehalt an locker gebundenem Wasser. Die Probe $C/S = 0,5$, $K/C = 0,25$ wurde eventuell nach der mechano-chemischen Synthese etwas zu stark getrocknet.

Die hydrothermal behandelten Proben zeigen keinen erkennbaren Trend. Der sehr hohe Gewichtsverlust der bei 100°C behandelten Synthese mit einem K/C – Verhältnis = 0,25 ist auf eine nicht vollständige Trocknung zurückzuführen. Interessant ist allerdings, dass die hydrothermal behandelten Proben mit einem $C/S = 0,5$ einen deutlich höheren Gewichtsverlust zwischen 100-1000°C aufweisen als die hydrothermal behandelten Proben mit einem geringeren C/S -Verhältnis. Dies ist wahrscheinlich auf den geringeren Wassergehalt der Zeolithe in den Proben mit einem $C/S = 0,2$ und $0,4$ zurückzuführen.

Tab. 5.8: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DTA/TG-Messungen für Synthesen mit einem C/S = 0,5

K/C	Gewichtsverlust gesamt [Gew %]	Gewichtsverlust 20-100°C [Gew %]	Gewichtsverlust 100-1000°C [Gew %]	Wollastonit- umwandlung (°C)
0,00	19,63	7,95	11,68	808
0,25	17,43	6,17	11,26	860
0,50	18,45	8,44	10,01	769
1,00	21,89	12,81	9,09	709
0,25, 100°C	37,93	29,60	8,33	780
0,25, 150°C	21,19	8,97	12,22	X
0,5, 100°C	17,33	8,02	9,31	X
0,5, 150°C	17,21	8,23	8,97	X

X = Die Umwandlungstemperatur konnte auf Grund von zu schwachen DTA - Signalen nicht angegeben werden.

Die ausgeheizten Proben enthalten alle Wollastonit und bis auf die kaliumfreie Probe auch eine amorphe Phase (Tab. 5.9). Deren Mengenanteil scheint mit steigendem K/C – Verhältnis zuzunehmen. Zusätzlich enthält die Probe mit einem K/C = 0,5 Pseudowollastonit. Kaliumsilikate ($K_4CaSi_3O_9$ und K_2CaSiO_4) sind erst bei der Probe mit einem K/C = 1,0 nachweisbar.

Tab. 5.9: Nach der Thermoanalyse (1000°C) auftretende Phasen in den Proben mit einem C/S = 0,5

K/C	nachgewiesene Phasen
0,0	Wollastonit, Calcit
0,25	Wollastonit, amorphe Phase
0,5	Pseudowollastonit, Wollastonit, amorphe Phase (viel)
1,0	Wollastonit, $K_4CaSi_3O_9$, K_2CaSiO_4 , amorphe Phase

5.3.6 Mineralogische Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,5

Die nanokristallinen K-C-S-H Phasen der Zusammensetzung C/S = 0,5, K/C = 0,25 und 0,5 verhalten sich unter hydrothermalen Bedingungen im Vergleich mit den Proben mit geringerem C/S – Verhältnis unterschiedlich. Röntgenographisch konnte nur Tobermorit nachgewiesen werden, der aber eine schlechte Kristallinität aufweist. Auch spektroskopisch ist Tobermorit zu erkennen. Raman-Schwingungen bei 637 cm^{-1} sind eindeutig auf Q^3 Umgebungen von Tobermorit zurückzuführen. Ebenso wie die IR-Bande bei 1209 cm^{-1} .

IR-spektroskopisch sind auch noch Schwingungen (ν_s Si-O Schwingungen bei 630, 652, 670-673, 700 cm^{-1}) zu erkennen, die auf geringe Mengen der Phasen hindeuten, die Ähnlichkeiten mit Zeolith P oder/und dem Kaliumsilikathydrat aufweisen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich bei Versuchen unter hydrothermalen Bedingungen mit einem C/S = 0,5 bei 150°C Z-Phase oder Gyrolith bildet (Garbev 2003, Bornefeld 2003, Taylor 1964). Diese Phasen konnten nicht nachgewiesen werden, demnach scheint Kalium die Bildung dieser Phasen zu unterdrücken und die Formation von tobermoritähnlichen Strukturen zu fördern. Dieses Verhalten ist in der hydrothermal behandelten Probe mit einem K/C = 0,5 stärker ausgeprägt, da die Probe gegenüber der Probe mit einem K/C = 0,25 deutlich besser kristallin ist.

Die nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,5 bestehen zu einem sehr großen Anteil aus nanokristallinem K-C-S-H.

5.4 K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67

5.4.1 XRD

Die Diffraktogramme der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,67 sind in Abb. 5.24 dargestellt. Mit steigendem Ca- und K-Gehalt der Proben bleibt der Trend zu einer verbesserten dreidimensionalen Ordnung in den nanokristallinen K-C-S-H Phasen bestehen. Insgesamt nimmt die Intensität der Reflexe zu, das Signal/Rausch – Verhältnis der Messungen ist verbessert (vergleiche Abb. 5.1, Abb. 5.10, Abb. 5.17).

Die Position des basalen Reflexes hat sich im Vergleich mit den Proben mit einem C/S-Verhältnis = 0,5 und 0,4 bei allen Messungen zu niedrigeren d -Werten verschoben. Die kaliumfreie nanokristalline Probe zeigt abermals einen höheren d -Wert (13,2 Å) als die Synthesen mit einem K/C-Verhältnis = 0,25 (12,8 Å). Dieses Verhalten haben bisher alle Synthesen einer Probenreihe mit konstantem Calciumgehalt und variablem Kaliumgehalt gezeigt. Mit weiter zunehmendem Kaliumgehalt der nanokristallinen K-C-S-H Phasen verschiebt sich die Position des basalen Reflexes nach 12,9 Å bei der Probe mit einem K/C = 0,5 und 13,8 – 14,1 Å für die nanokristalline K-C-S-H Phase mit einem K/C = 1,0.

In Abb. 5.25. ist die Veränderung des (002) Reflexes während der XRD Messungen dargestellt. Auch bei den Proben mit einem K/C = 0,5 und 1,0 ist nach den ersten zwei Einzelmessungen (Messzeit ca. 260 min) eine Verschiebung des basalen Reflexes zu niedrigeren d -Werten zu erkennen. Allerdings ist diese Verschiebung weniger stark ausgeprägt als bei den Proben mit einem C/S = 0,5.

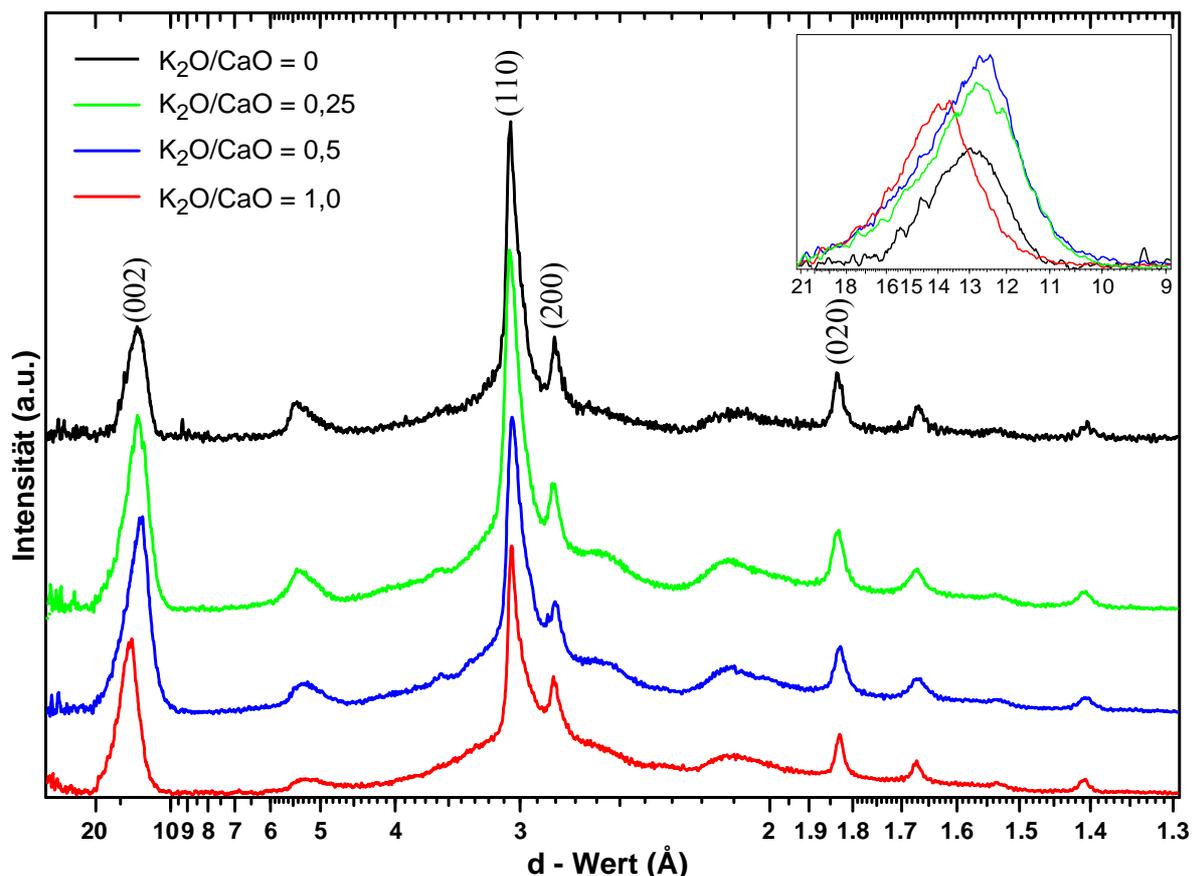


Abb. 5.24: Diffraktogramme der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67. Zur besseren Verdeutlichung ist der Bereich zwischen 21 und 9 Å im oberen rechten Bildabschnitt vergrößert dargestellt.

Der breite Reflex bei 5,3 Å wird mit steigender Kaliumkonzentration schwächer und ist in der Probe mit einem $K/C = 1$ nur noch schwach zu erkennen. Bei Proben mit geringerem C/S – Verhältnis zeigen sich dagegen keine Änderungen dieses Reflexes bei steigender Kaliumkonzentration. Der (020) Reflex liegt in der kaliumfreien nanokristallinen Probe bei etwas höheren d -Werten (1,830 Å) als bei den kaliumhaltigen K-C-S-H Phasen (1,828 Å).

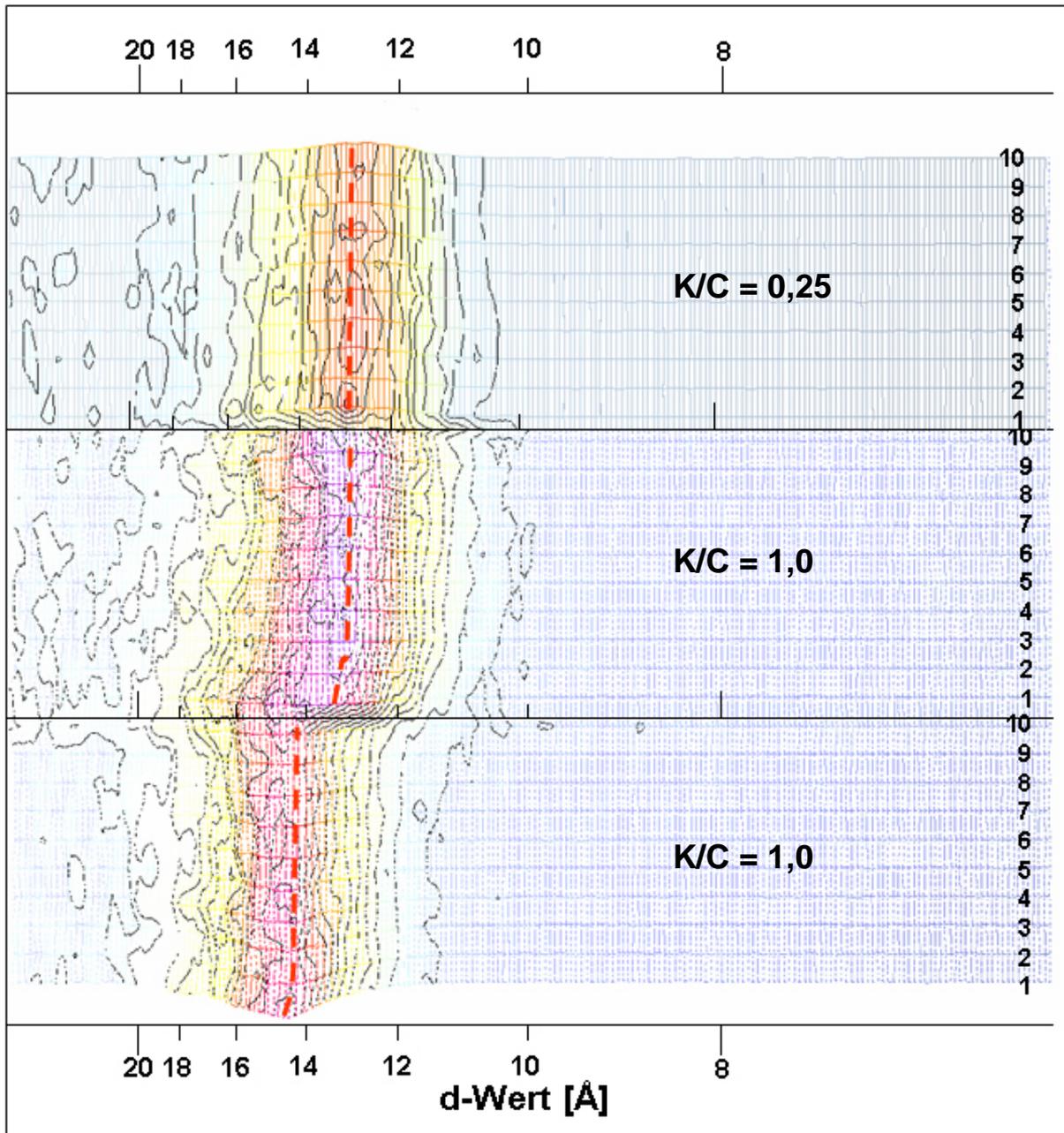


Abb. 5.25: Darstellung der Position des basalen Reflexes aus den 10 Einzelmessungen (Ranges) für die kaliumhaltigen, nanokristallinen Phasen mit einem $C/S = 0,67$.

Zwei nanokristalline K-C-S-H Proben mit verschiedenen Kaliumkonzentrationen ($K/C = 0,25$ und $0,5$) als Ausgangsmaterial wurden hydrothermal behandelt und anschließend mittels Röntgenbeugung untersucht (Abb. 5.26). Durch die hydrothermale Behandlung des Ausgangsmaterials mit einem $K/C = 0,25$ bei 150°C hat sich gut kristalliner Tobermorit gebildet. Die Reflexe stimmen gut mit dem Beugungsmuster von 11Å -Tobermorit überein

(Indizierung nach Raumgruppe $P112_1$, Hamid, 1981). Die Intensitätsverhältnisse zwischen dem (002) Reflex und der Reflexgruppe bei 5,4 Å haben sich bei den bei 150°C behandelten Synthesen umgekehrt, da die (004), (101) und (112) Reflexe stärker sind und eine geringere Halbwertsbreite aufweisen als der (002) Reflex. Außerdem ist die Intensität der Reflexe bei 5,4 Å deutlich höher als bei kaliumfreien 11Å-Tobermorit. Die beginnende strukturelle Neuordnung von der nanokristallinen Probe zur kristallinen Phase lässt sich am (022) Reflex bei 2,97 Å verfolgen. Im nanokristallinen Ausgangsmaterial ist dieser Reflex nicht vorhanden. Durch die hydrothermale Behandlung bei 100°C ist der (022) Reflex schon zu erkennen nimmt aber durch die hydrothermalen Behandlung bei 150°C nochmals deutlich an Intensität zu.

Das Verhalten der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,67 und einem K/C = 0,25 und 0,5 ist unter hydrothermalen Bedingungen sehr ähnlich. Die Synthesen mit einem K/C = 0,5 zeigen in etwa die gleichen Reflexe wie die beschriebenen Proben mit geringerer Kaliumkonzentration (K/C = 0,25). Allerdings sind die kaliumreichen Proben leicht karbonatisiert, ein Kaliumhydrogenkarbonat der Zusammensetzung $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1,5H_2O$ (ICCD 20-0886) ist nachweisbar. Im Vergleich mit den Synthesen mit einem C/S = 0,5 bilden die nanokristallinen Phasen mit einem C/S = 0,67 deutlich besser kristallinen Tobermorit. Zeolithähnliche Phasen oder ein Kaliumsilikathydrat sind nicht nachweisbar.

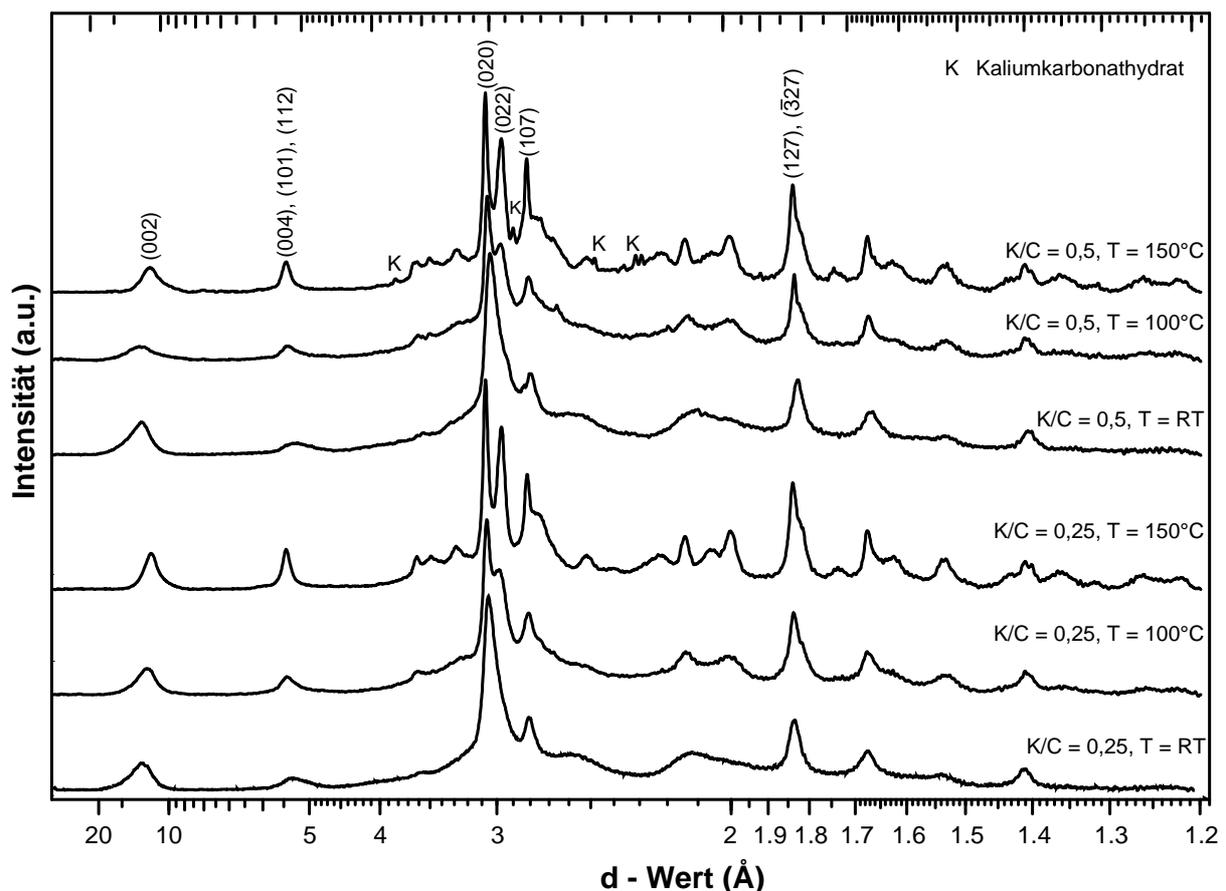


Abb. 5.26: Diffraktogramme der hydrothermal behandelten Proben mit einem C/S = 0,67.

5.4.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen sind in Abb. 5.27 a und b dargestellt. Die K-O Schwingungen der kaliumhaltigen Proben zeigen eine breite Bande, deren Maximum ($165\text{-}189\text{ cm}^{-1}$) sich nur abschätzen lässt. Deshalb sind die Angaben in Abb. 5.27 a nur ein Richtwert. Trotz des höheren Ca-Gehalts zeigen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,67$ nur eine schwache und breite Bande der Ca-Polyederschwingungen bei 250 cm^{-1} . Damit liegt die Position dieser Bande bei ähnlichen Frequenzen im Vergleich mit den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Proben mit geringerer Ca-Konzentration. Die nanokristalline Probe mit einem $K/C = 0,25$ zeigt noch eine schwache Bande bei 324 cm^{-1} , die Probe mit einem $K/C = 1,0$ weist eine Schwingung bei 384 cm^{-1} auf.

Die Banden der SiO_4 -Deformationsschwingungen der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,67$ sind deutlich besser aufgelöst als bei den Synthesen mit einem geringeren C/S -Verhältnis. Die Bande bei 448 cm^{-1} verschiebt sich mit steigender Kaliumkonzentration zu geringeren Wellenzahlen und nimmt an Intensität zu. Die kaliumfreie Probe zeigt eine weitere Bande bei 482 cm^{-1} , die in den kaliumhaltigen nanokristallinen Phasen bei 496 cm^{-1} liegt. Mit zunehmendem K/C - Verhältnis bildet sich bei 540 cm^{-1} eine weitere Bande aus. Diese Bande ist auch bei den Proben mit einem $C/S = 0,5$ und $0,4$ zu beobachten. Die Probe mit einem $K/C = 1$ zeigt eine weitere Bande bei 581 cm^{-1} .

Die symmetrischen Streckschwingungen im MIR (Abb. 5.27 b) zeigen zwei ausgeprägte Banden bei 663 und $820\text{-}849\text{ cm}^{-1}$. Die Position der letzteren Bande variiert stärker als bei den nanokristallinen Proben mit einer geringeren Ca-Konzentration und verschiebt sich mit steigendem Kaliumgehalt zu niedrigeren Wellenzahlen. In diesem Frequenzbereich überlagern sich die symmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen mit Schwingungen von verschiedenen Calcium- und Kaliumkarbonaten, so dass eine eindeutige Bandenzuordnung nicht möglich ist. Da die Proben mit einem $K/C = 0$ bis $0,5$ aber nur schwache Karbonatbanden zwischen 1384 und 1487 cm^{-1} aufweisen, sollte der Einfluss der Karbonate auf diese Schwingungen begrenzt sein. Die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen der Synthesen mit einem $C/S = 0,67$ zeigen, wie bei allen nanokristallinen Proben mit einem $C/S \geq 0,4$, die stärkste Bande bei 968 cm^{-1} . Mit steigender K-Konzentration bilden sich zwei weitere Banden bei 932 und 1043 cm^{-1} aus, vergleichbar mit den Proben mit einem $C/S = 0,5$. Die kaliumfreie Probe weist eine Schulter bei 1121 cm^{-1} auf. Diese Schwingung zeigen auch andere kaliumfreie nanokristalline Phasen mit niedrigerem C/S - Verhältnis. Es könnte sich dabei um Banden der $\delta\text{-OH}(\text{Si})$ Schwingungen handeln.

Die Deformationsschwingungen von molekularem Wasser sind in der kaliumfreien nanokristallinen Probe sehr gut ausgeprägt und zeigen eine intensive Bande bei 1647 cm^{-1} . Synthesen mit einem $K/C = 0,25$ und $0,5$ weisen dagegen nur eine sehr breite und schwache Bande der $\delta\text{ H}_2\text{O}$ Schwingungen auf. Die nanokristalline Probe mit einem $K/C = 1,0$ zeigt wieder eine leicht intensivere Schwingung von $\delta\text{ H}_2\text{O}$, die Frequenz ist dabei leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben. Auch bei den OH-Streckschwingungen zeigt die Probe mit einem $K/C = 1,0$ unterschiedliche Schwingungen als die Proben mit niedrigerem Kaliumgehalt. Letztere zeigen nur eine Bande bei 3458 cm^{-1} die, ebenso wie die Schwingungen von $\delta\text{ H}_2\text{O}$, mit steigendem K/C - Verhältnis an Intensität verliert. Dagegen zeigt die Probe mit einem $K/C = 1,0$ eine gut ausgeprägte Schwingung bei 3402 cm^{-1} und eine schwache Bande bei 3201 cm^{-1} .

Alle Proben mit einem $C/S = 0,67$ enthalten verschiedene Karbonate. Sie sind an Schwingungen bei 1384, 1400 und 1487 cm^{-1} zu erkennen. Besonders die Probe mit einem $K/C = 1,0$ zeigt sehr intensive Karbonatbanden.

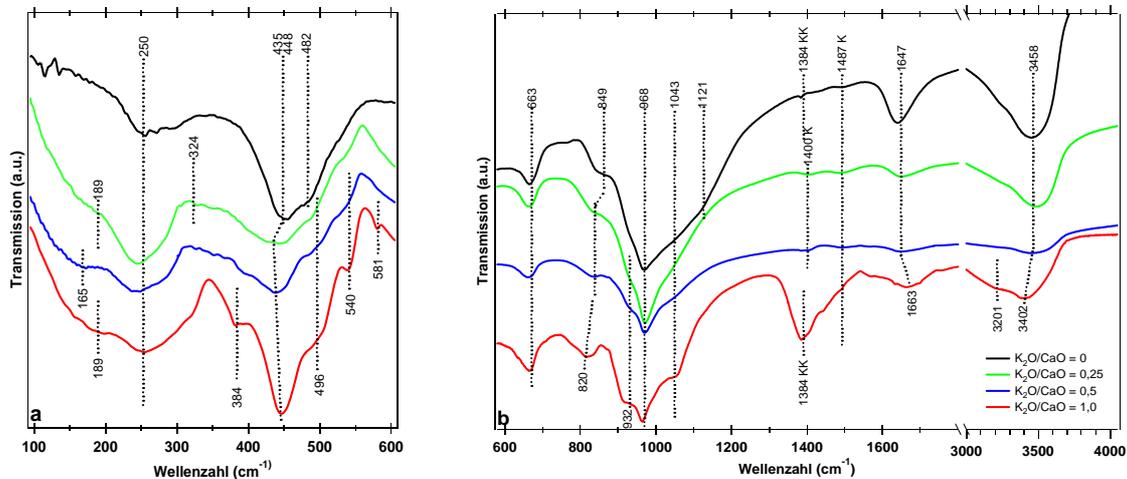


Abb. 5.27 a,b: IR-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,67$ und verschiedener Kaliumkonzentration. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.

Die IR-Spektren des hydrothermal behandelten Ausgangsmaterials sind in Abb. 5.28 a-d dargestellt. Nach den röntgenographischen Ergebnissen ist zu erwarten, dass sich die Spektren nicht grundsätzlich von den Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem $C/S = 0,5$ unterscheiden, da die Ausgangsmaterialien jeweils zu einer tobermoritähnlichen Phase reagiert haben. Die FIR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,25$ (Abb. 5.28 a) zeigen eine gut ausgeprägte K-O Schwingung bei 177 cm^{-1} . Im nanokristallinen Ausgangsmaterial liegt diese Schwingung bei etwas höheren Frequenzen (189 cm^{-1}). Eine intensive Schwingung der Calciumpolyeder tritt bei 240 – 250 cm^{-1} auf, mit den geringeren Werten für die bei 150°C behandelte Probe. Weitere Calciumpolyederschwingungen treten bei 291 und 340 cm^{-1} auf, wobei diese in der Probe $K/C = 0,25$, 150°C durchweg besser ausgeprägt sind.

Die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder zeigen eine intensive Bande bei 435-444 cm^{-1} . Die Position dieser Bande liegt im nanokristallinen Ausgangsmaterial und bei der bei 100°C behandelten Probe bei 435 cm^{-1} und verschiebt sich durch die höhere Synthesetemperatur von 150°C nach 444 cm^{-1} . Der Shift dieser Bande zu höheren Frequenzen wird auch bei den hydrothermal behandelten Proben mit einem $C/S = 0,5$ beobachtet. Die Schwingung bei 496 cm^{-1} verliert durch die hydrothermale Behandlung an Intensität und verschiebt sich zu niedrigeren Frequenzen nach 484 cm^{-1} . Eine weitere Bande der δ_{as} (SiO_4) ist nur in den hydrothermal behandelten Proben bei 530 cm^{-1} zu erkennen.

Vergleichen wir die Spektren der bei 150°C hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung $C/S = 0,67$, $K/C = 0,25$ mit den Proben der Zusammensetzung $C/S = 0,5$, $K/C = 0,25$, dann sehen wir, dass beide Spektren große Ähnlichkeiten aufweisen und die Positionen der Banden nur um wenige Wellenzahlen schwanken. Lediglich die K-O Schwingungen weisen Unterschiede auf. Die Bande bei 113 cm^{-1} im Spektrum der Probe $C/S = 0,5$, $K/C = 0,25$, 150°C tritt in der Probe mit einem $C/S = 0,67$ und $K/C = 0,25$ nicht auf. Dagegen fehlt im Spektrum der Probe $C/S = 0,5$, $K/C = 0,25$, 150°C die Schwingung bei 147 cm^{-1} .

Im MIR zeigen die Proben mit einem $K/C = 0,25$ (Abb. 5.28 b) zwei Banden der symmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen. Eine Schwingung verlagert sich von 663 cm^{-1} im Ausgangsmaterial nach 676 cm^{-1} in der Probe $K/C = 0,25, 150^\circ\text{C}$. Die Bande bei 830 cm^{-1} ist am deutlichsten im Ausgangsmaterial zu erkennen, während sie durch die hydrothermale Behandlung an Intensität verliert und in der bei 150°C behandelten Probe nicht mehr nachweisbar ist. Letztgenannte Probe zeigt eine schwache Bande bei 752 cm^{-1} . Die ν_s Si-O-Si Schwingungen unterscheiden sich deutlich von den bisherigen hydrothermal behandelten Proben mit geringerem C/S - Verhältnis. Die Proben mit einem $C/S = 0,5$ weisen in diesem Bereich zusätzliche Banden bei $632, 662$ und 700 cm^{-1} auf, die die Proben mit einem $C/S = 0,67$ nicht mehr aufweisen. Damit scheint sich zu bestätigen dass die Banden bei 632 und 662 cm^{-1} (650 cm^{-1} bei der Probe $C/S = 0,4, 150^\circ\text{C}$) der Zeolith P ähnlichen Phase oder dem Kaliumsilikathydrat zuzuweisen sind.

Die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen der Proben in Abb. 5.28 b zeigen die stärkste Schwingung bei 968 cm^{-1} , die durch die hydrothermale Behandlung unbeeinflusst bleibt. Neue Schwingungen zeigen dagegen die hydrothermal behandelten Proben bei 932 cm^{-1} , die auf Q^1 Umgebungen hinweist und 1207 cm^{-1} , die auf die Anwesenheit von Q^3 Gruppen in den Proben hindeutet. Die Schwingung bei 1043 cm^{-1} ist andeutungsweise schon im Ausgangsmaterial vorhanden, verstärkt sich durch die hydrothermale Behandlung aber deutlich. Die Umgebung der Wassermoleküle und OH-Gruppen bleibt durch die hydrothermale Behandlung fast unbeeinflusst, lediglich eine Bande 3230 cm^{-1} der OH-Streckschwingungen ist im Ausgangsmaterial nur andeutungsweise vorhanden. Die ν_{as} Si-O-Si Schwingungen der hydrothermal behandelten Proben der Zusammensetzung $C/S = 0,67$ und $K/C = 0,25$ unterscheiden sich damit deutlich von den Synthesen der Zusammensetzung $C/S = 0,5, K/C = 0,25$. Letztere weist keine Schwingung bei 932 und 1043 cm^{-1} auf, dafür aber eine weitere Bande bei 1134 cm^{-1} .

Die Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,5$ sind in Abb. 5.28 c und d abgebildet. Im Vergleich zu den Proben mit einem $K/C = 0,25$ zeigen die Proben mit einem $K/C = 0,5$ im FIR keine zusätzlichen Schwingungen. Auch die Positionen der Banden weichen nur um wenige Wellenzahlen von den Bandenpositionen der hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,25$ ab. Deshalb werden die Banden nicht noch einmal genau beschrieben.

Im MIR sind dagegen die Unterschiede zwischen den Spektren der Proben mit einem $K/C = 0,25$ und $K/C = 0,5$ größer. Bei den symmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen zeigen die hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,5$ eine schwache zusätzliche Bande bei 706 cm^{-1} . Noch stärker unterscheiden sich die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen zwischen den Zusammensetzungen $K/C = 0,25$ und $0,5$. Die hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,5$ zeigen zwei zusätzliche Schwingungen bei 1163 und 1195 cm^{-1} . Die Bande bei 1207 cm^{-1} ist in den Proben mit einem $K/C = 0,5$ nicht vorhanden.

Die Banden der Schwingungen von $\delta \text{ H}_2\text{O}$ und $\nu (\text{OH})$ zeigen keine großen Unterschiede zwischen den Proben mit einem $K/C = 0,25$ und $0,5$. Auch die Proben mit einem $K/C = 0,5$ zeigen deutliche Anzeichen für eine Karbonatisierung. Karbonat-Banden treten bei $865, 1384, 1450, 1461$ und 1487 cm^{-1} auf.

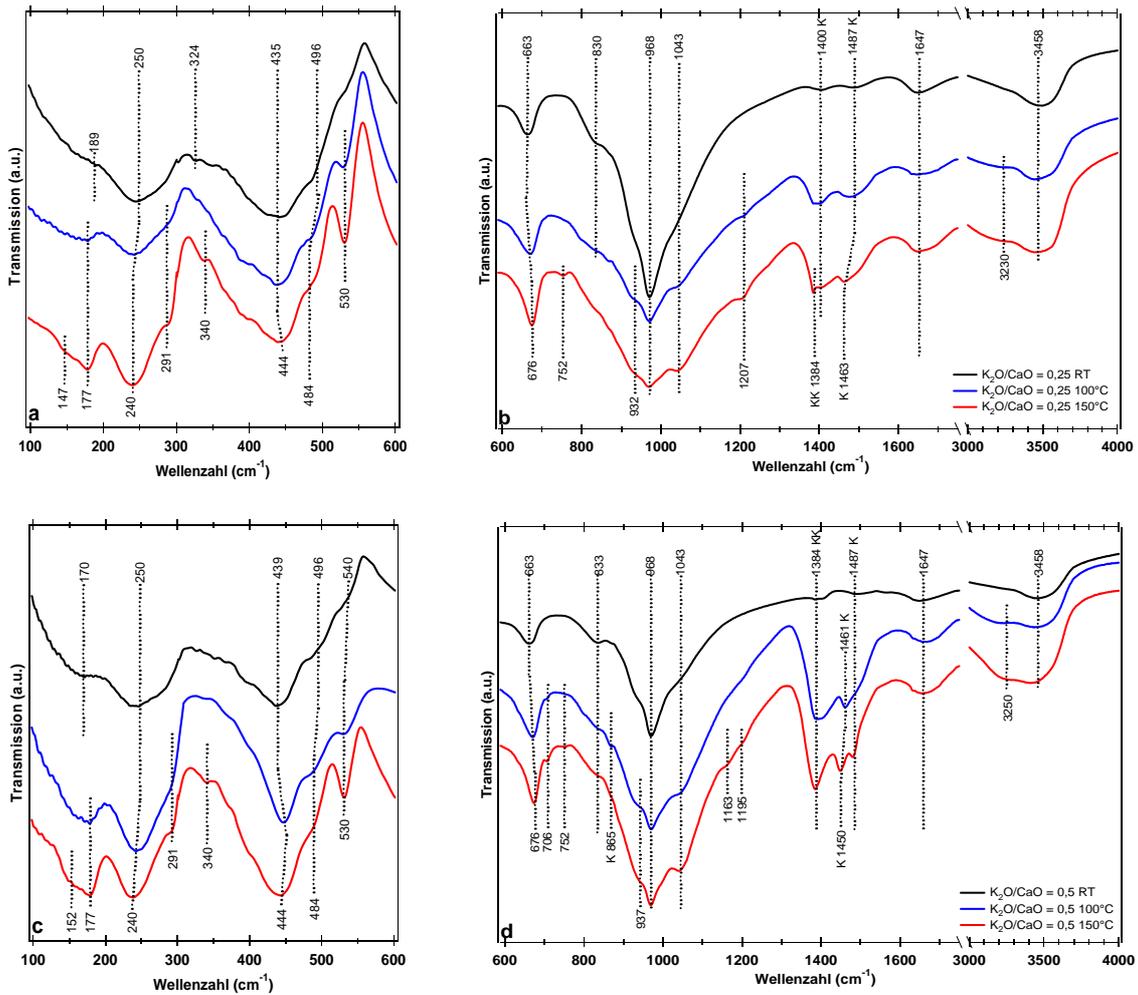


Abb. 5.28 a,b: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung $C/S = 0,67$ und $K/C = 0,25$. c,d: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung $C/S = 0,67$ und $K/C = 0,5$. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.

5.4.3 Raman-Spektroskopie

In Abb. 5.29 a und b sind die Raman Spektren von der nanokristallinen Probe ohne Kalium und zwei kaliumhaltigen Synthesen ($K/C = 0,25$ und $0,5$) abgebildet. Von der nanokristallinen K-C-S-H Phase mit einem $K/C = 1$ liegen keine Daten vor.

Die (Ca, K)-O Schwingungen sind in den Proben durch das höhere K/C - und C/S - Verhältnis insgesamt besser ausgeprägt als bei Synthesen mit niedrigerem Calcium- und Kaliumgehalt. Es treten drei (K, Ca)-O Schwingungen bei 285 , 324 und 366 cm^{-1} auf, die mit steigendem K/C - Verhältnis an Intensität zunehmen. Die Deformationsschwingungen von nicht brückenbildenden Sauerstoffen bei 444 cm^{-1} nehmen ebenfalls bei steigender Kaliumkonzentration an Intensität zu. Ebenso verhält sich die Schwingung der $\delta \text{O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$ bei 491 cm^{-1} , deren nächster Nachbar Kalium ist. Die Si-O-Si Deformationsschwingungen zeigen den schon bei den Proben mit geringerem C/S - Verhältnis beobachteten Trend mit steigendem Kaliumgehalt zu höheren Wellenzahlen zu wandern ($667\text{-}670 \text{ cm}^{-1}$).

Die symmetrischen Streckschwingungen der nanokristallinen Proben zeigen Signale bei 868 - 880 cm^{-1} . Garbev *et al.* (2007) ordnen Schwingungen in diesem Bereich Q^1 Umgebungen zu. Diese Banden verbreitern sich deutlich mit steigendem Kaliumgehalt und nehmen leicht an Intensität zu. Dies deutet auf eine größere Anzahl von Q^1 Umgebungen in den kaliumreichen Proben hin. Die ν_s Si-O Schwingungen von Q^2 zeigen den schon bekannten Shift zu höheren Wellenzahlen (von 1014 nach 1019 cm^{-1}) mit steigender Kaliumkonzentration. Die kaliumhaltigen Proben zeigen eine zusätzliche Bande bei 996 cm^{-1} . Die Formation dieser Bande hatte sich schon bei den nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,5$ und $0,4$ angedeutet, ist bei den Proben mit einem $C/S = 0,67$ aber stärker ausgeprägt. Anhand der Überlegungen aus Kapitel 5.1.3 ist die Schwingung bei 996 cm^{-1} Si-O_{nbo}-H Umgebungen zuzuordnen, während die Bande bei 1014 bis 1019 cm^{-1} in den kaliumhaltigen nanokristallinen C-S-H Phasen auf Si-O_{nbo}-K Einheiten zurückzuführen ist.

Oberhalb von 1060 cm^{-1} ist in der kaliumfreien nanokristallinen Probe eine sehr breite Schulter zu erkennen, die mit steigender Kaliumkonzentration abnimmt. Diese wird wahrscheinlich durch amorphes Calciumkarbonat verursacht (Black *et. al.*, 2007). Wenn Kalium in den Proben vorhanden ist, bildet sich vornehmlich ein Kaliumkarbonat, die Formation von Calciumkarbonat wird demnach durch Kalium verlangsamt.

Vergleicht man die Raman Spektren der nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,67$ mit den Spektren der nanokristallinen Synthesen mit einem $C/S = 0,5$ so liegt der einzige nennenswerte Unterschied im Auftreten von ν_s Si-O Schwingungen, die Q^1 Gruppen zugeordnet werden können. Alle anderen Banden treten an ähnlichen Positionen auch in den nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,5$ auf.

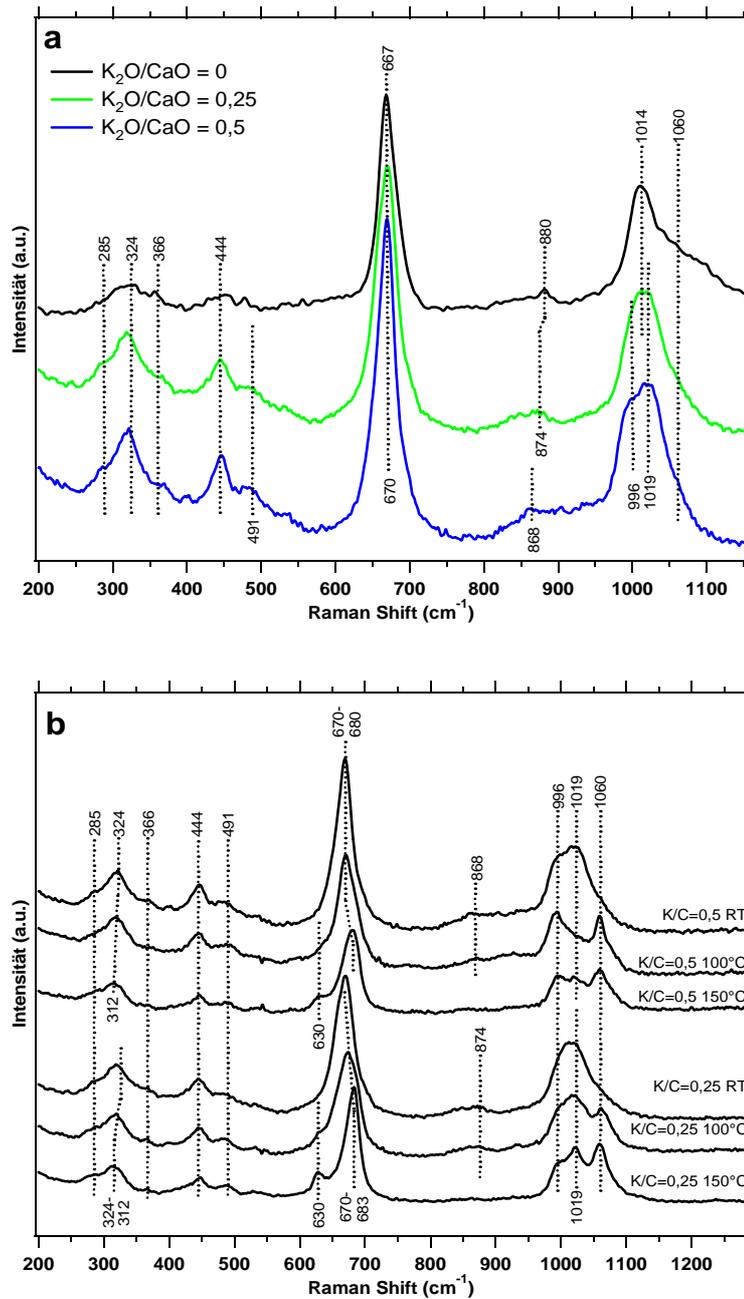


Abb. 5.29 a: Raman-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S-Verhältnis = 0,67 und variablem Kaliumgehalt. **b)** Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben.

Die Raman-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem K/C = 0,25 und 0,5 und die Proben nach der hydrothermalen Behandlung der Ausgangsmaterialien bei 100 und 150°C sind in Abb. 5.29 dargestellt. Die Proben verhalten sich trotz unterschiedlichem Kaliumgehalt (K/C = 0,25 und 0,5) sehr ähnlich. Dieses Verhalten ist aufgrund der ebenfalls sehr ähnlichen röntgenographischen und IR-spektroskopischen Ergebnisse der hydrothermal behandelten Proben mit einem C/S = 0,67 und K/C = 0,25 und 0,5 zu erwarten.

Durch die hydrothermale Behandlung verschiebt sich die Bande von 324 cm^{-1} in den Ausgangsmaterialien nach 312 cm^{-1} in den bei 150°C behandelten Proben. Alle anderen (K, Ca)-O Schwingungen bleiben durch die hydrothermale Behandlung unbeeinflusst.

Im Bereich der symmetrischen Deformationsschwingungen treten bei beiden Zusammensetzungen sowohl im Ausgangsmaterial als auch in den hydrothermal behandelten Proben Banden bei 444, 491 und 670-683 cm^{-1} auf. Während die Schwingungen bei 444 und 491 durch die hydrothermale Behandlung unverändert bleiben, verschiebt sich die Bande bei 670 cm^{-1} durch die hydrothermale Behandlung zu höheren Wellenzahlen. Außerdem bildet sich eine weitere Bande bei 630 cm^{-1} . Da die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass die Proben aus einer tobermoritähnlichen Phase bestehen, könnte es sich bei dieser Bande um Schwingung von Q^3 Umgebungen von Doppelketten handeln. Die Schwingung bei 680 cm^{-1} ist in weniger ausgeprägter Form schon in den Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem C/S = 0,5 zu erkennen.

Die symmetrischen Si-O Streckschwingungen zeigen keine neuen Banden, vielmehr ändern sich die Intensitäten deutlich. Die Banden bei 868 (K/C = 0,5) und 874 cm^{-1} (K/C = 0,25) verlieren durch die hydrothermale Behandlung an Intensität. In den bei 150°C behandelten Proben ist diese Bande nicht mehr zu erkennen. Dies bedeutet, dass der Q^1 Anteil in den hydrothermal behandelten Proben geringer ist als in den nanokristallinen Ausgangsmaterialien. Die Q^1 Signale sind auf Kettenenden zurückzuführen. Durch die hydrothermale Behandlung hat sich die Kettenlänge erhöht, somit nimmt der Q^1 Anteil in den Proben ab. Die Bande bei 996 cm^{-1} ist durch die hydrothermale Behandlung besser ausgeprägt. Dagegen verliert die Bande bei 1019 durch die hydrothermale Behandlung an Intensität. Die Schwingung bei 1060 cm^{-1} ist auf K_2CO_3 zurückzuführen. Hinweise auf das Auftreten eines Kaliumsilikathydrates oder einer zeolithähnlichen Phase sind in den Spektren der hydrothermal behandelten Probe mit einem C/S = 0,67 nicht zu erkennen. Die Banden 637 und 1113 cm^{-1} fehlen.

5.4.4 XAS

Die RDF der XAS Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen sind in Abb. 5.30 a bis d dargestellt. Nur für den Fit der nanokristallinen Probe ohne Kalium wurde eine Untergrundfunktion verwendet. Die r-Werte aller Fits sind sehr niedrig (Tab. 5.10), was für eine sehr gute Profilanpassung spricht. Deshalb sind auch die angegebenen Ungenauigkeiten deutlich geringer. Die RDF der nanokristallinen Probe mit einem K/C = 0,5 zeigt zwischen 3 und 6 Å vier schwache Peaks, die mit steigendem Abstand zum Absorber schwächer werden und in periodischen Abständen auftreten. Bei diesen Signalen handelt es sich nicht um Informationen aus der zweiten oder dritten Schale, vielmehr ist durch ein schlechtes Signal/Rausch -Verhältnis im EXAFS Bereich des Rohspektrums zuviel Rauschen in die Berechnung der RDF eingeflossen. Dies führt zu diesen periodisch wiederkehrenden Peaks.

Der Abstand zwischen dem Absorber (Ca) und Sauerstoff als nächstem Nachbar schwankt zwischen 2,39 und 2,41 Å. Damit hat sich der Ca-O Abstand auch bei weiter steigendem C/S-Verhältnis nicht verändert. Die Koordinationszahl von Ca ist im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls konstant und liegt bei ähnlichen Werten wie für die nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,5. Gleiches gilt für den Debye-Waller-Faktor.

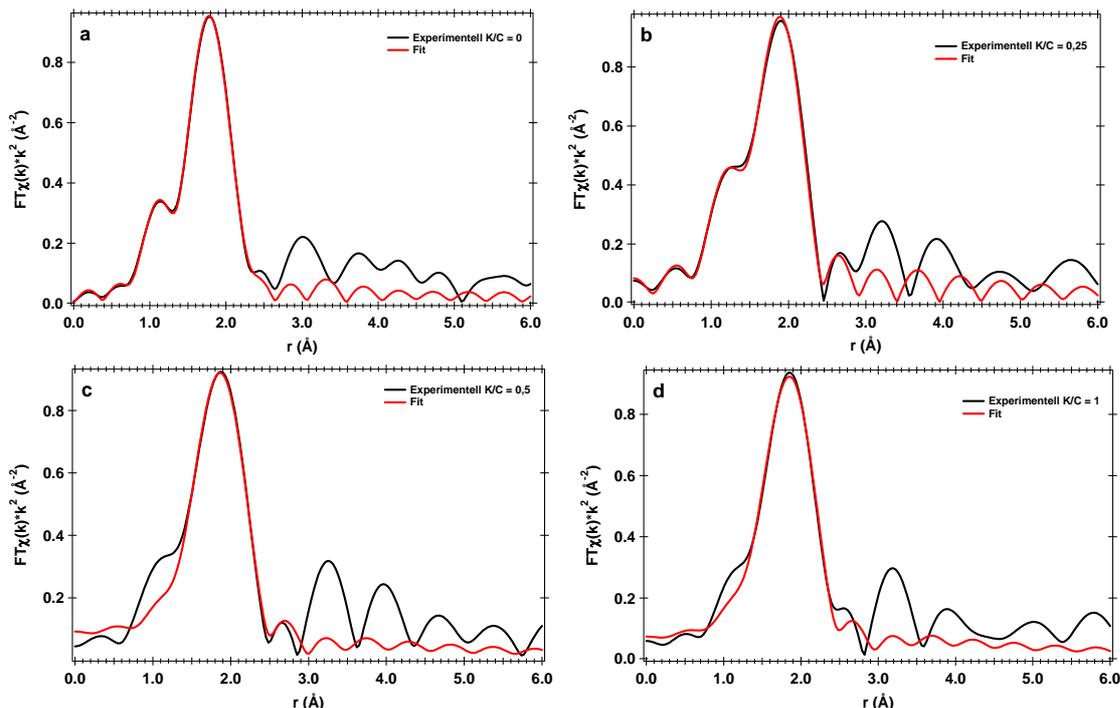


Abb. 5.30 a-d: Experimentelle (schwarz) und berechnete (rot) RDF der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,67.

Tab. 5.10: Zusammenfassung der Resultate aus den Fits der ersten Schale der K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67

K/C – Verhältnis	Schale	Abstand r (Å)	Koordinationszahl	σ (Å)	r-Wert	ΔE_0 (eV)
0	Ca-O	2,39 (3)	6,7 (2,5)	0,012 (7)	0,001	1,7
0,25	Ca-O	2,40 (4)	7,5 (2,8)	0,012 (8)	0,002	3,2
0,5	Ca-O	2,41 (2)	6,9 (1,3)	0,008 (3)	0,002	2,3
1	Ca-O	2,40 (3)	7,4 (2,3)	0,011 (6)	0,004	2,2

Von den nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,67 wurden XANES Spektren an der K-Kante aufgenommen (3,608 keV). Das Ziel dieser Messungen ist nachzuweisen, ob sich die Koordination von Kalium mit steigender Kaliumkonzentration in den Proben verändert. Diese Änderungen sollten sich in den XANES Spektren abbilden lassen. Die Spektren sind in Abb. 5.31 dargestellt. Die Nahkanten für die Proben mit einem K/C = 0,25 und 0,5 sind sehr ähnlich. Deshalb ist davon auszugehen, dass in diesen Proben Kalium auf sehr ähnliche Weise koordiniert ist. Dagegen zeigt die Nahkante der nanokristallinen Probe mit einem K/C = 1 eine unterschiedliche Form als die kaliumärmeren Synthesen – gleichbedeutend für eine andere Koordination von Kalium.

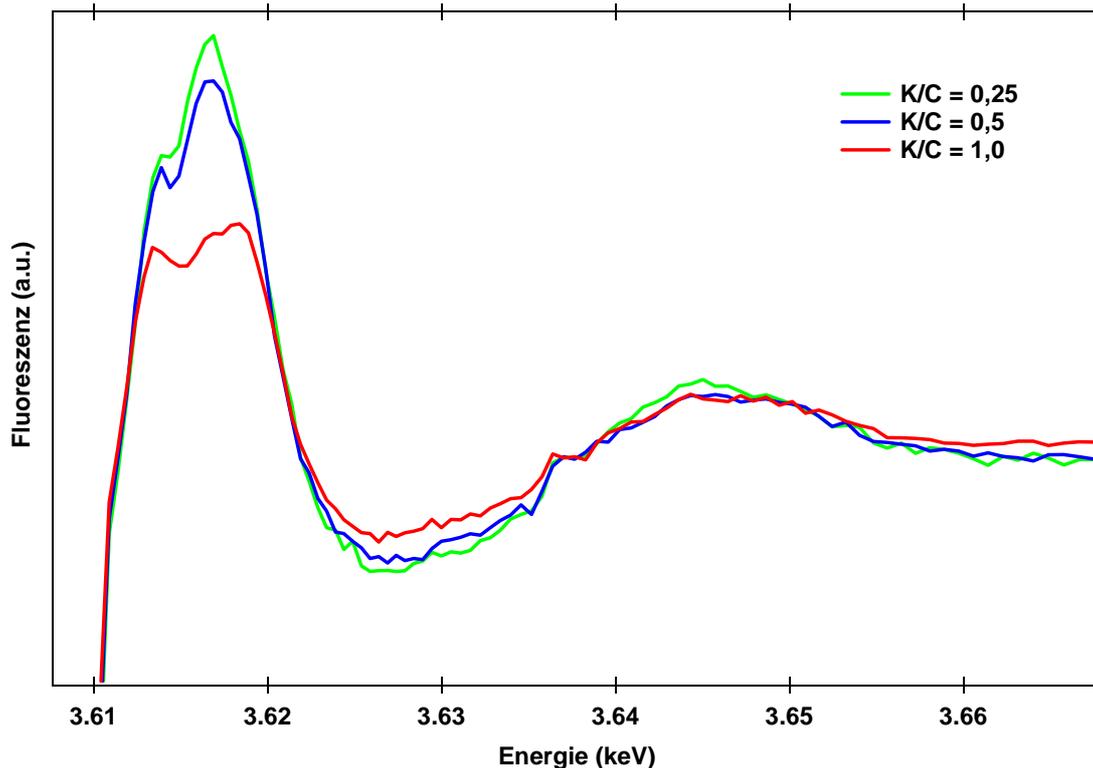


Abb. 5.31: XANES Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67 an der K-Kante (3,606 keV)

5.4.5 DTA/TG

Der Gewichtsverlust der Proben mit einem C/S = 0,67 ist in Tab. 5.11 zusammengefasst. Abermals hat die kaliumfreie Probe den höchsten Wasserverlust zwischen 100 und 1000°C. Bei den nanokristallinen K-C-S-H Phasen korreliert ein höherer Gewichtsverlust mit steigender Kaliumkonzentration.

Die hydrothermal behandelten Proben zeigen einen ähnlichen Gewichtsverlust wie die nicht behandelten Proben. Sowohl der Gesamtgewichtsverlust, als auch der Gewichtsverlust zwischen 20 – 100°C und 100 – 1000°C sind im Vergleich mit den nicht hydrothermal behandelten Proben ähnlich.

Auch die unterschiedliche Temperatur der hydrothermalen Behandlung macht sich in der Wassermenge bemerkbar. Synthesen bei höheren Temperaturen enthalten auch weniger Wasser.

Tab. 5.11: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DTA/TG-Messungen für Synthesen mit einem C/S = 0,67

K/C	Gewichtsverlust gesamt [Gew %]	Gewichtsverlust 20-100°C [Gew %]	Gewichtsverlust 100-1000°C [Gew %]	Wollastonit- umwandlung (°C)
0,00	20,97	8,00	12,97	824
0,25	17,43	7,44	9,99	872
0,50	21,30	10,28	11,02	X
1,00	26,24	14,02	12,23	X
0,25, 100°C	17,46	7,83	9,63	X
0,25, 150°C	16,28	7,19	9,08	X
0,5, 100°C	22,67	11,06	11,61	X
0,5, 150°C	21,14	11,00	10,14	X

X = Die Umwandlungstemperatur konnte auf Grund von zu schwachen DTA - Signalen nicht angegeben werden.

Die Umwandlungstemperatur in Wollastonit kann nur bei den Proben ohne Kalium oder mit wenig Kalium festgestellt werden. Da alle anderen Synthesen Karbonate enthalten, deren Zersetzung bei ähnlichen Temperaturen wie die Bildung von Wollastonit oder Kaliumsilikat stattfindet gibt es zu viele Signale, die nicht einem bestimmten Ereignis zugeordnet werden können.

Die Röntgenanalysen der ausgeheizten Proben haben interessante Ergebnisse erbracht (Tab. 5.12). In der Probe mit K/C = 0,25 ist neben Wollastonit eine amorphe Phase nachweisbar. Außerdem tritt Pseudowollastonit auf. Bei weiter steigender Kaliumkonzentration nimmt die Menge an Wollastonit ab. In der Probe mit einem K/C = 1,0 sind schließlich nur noch Kaliumsilikate nachweisbar.

Tab. 5.12: Nach der Thermoanalyse (1000°C) auftretende Phasen in den Proben mit einem C/S = 0,67

K/C	nachgewiesene Phasen
0,0	Wollastonit
0,25	Wollastonit, amorphe Phase, Pseudowollastonit
0,5	Wollastonit, Phase X, Reflexe bei 3.65 und 2.85
1,0	K ₂ CaSiO ₄ , Phase X2 = Kaliumkarbonat?

5.4.6 Mineralogische Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,67

Die nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,67 bestehen überwiegend aus nanokristallinen K-C-S-H Phasen. Mit zunehmendem Kaliumgehalt treten Kaliumkarbonat und Kaliumkarbonathydrat auf. Die kaliumfreie, nanokristalline Probe enthält geringe Mengen amorphes Calciumkarbonat. Durch die hydrothermale Behandlung der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,67 hat sich eine tobermoritähnliche Phase gebildet. Damit stehen die Versuchsergebnisse aus dieser Versuchsreihe im Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur (Garbev, 2003, Bornefeld, 2003, Assarson, 1956, 1957, 1958, 1961, Taylor, 1964). Phasen, die Ähnlichkeiten mit Zeolith P oder einem Kaliumsilikathydrat aufweisen konnten nicht nachgewiesen werden. Kalium hat demnach keinen Einfluss auf die mineralogische Zusammensetzung der hydrothermal behandelten Proben. Der Einfluss von Kalium auf die tobermoritähnliche Phase wird in Kapitel 5.7 diskutiert.

5.5 K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83

5.5.1 XRD

Die Diffraktogramme der nanokristallinen Proben mit einem C/S – Verhältnis = 0,83 (Abb. 5.32) ähneln sich sehr den zuvor beschriebenen Beugungsmustern der Synthesen mit einem geringeren Calciumgehalt.

Der basale Reflex liegt für die kaliumfreie nanokristalline C-S-H Phase bei 12,8 Å. Bei den kaliumhaltigen nanokristallinen K-C-S-H Phasen verschiebt sich der basale Reflex mit steigender Kaliumkonzentration kontinuierlich zu höheren d -Werten (von 12,1 Å in der nanokristallinen Probe mit einem K/C = 0,25 bis 13,2 Å in der Probe mit einem K/C = 1,0). Gleichzeitig nimmt die Intensität des (002) Reflexes ab.

Der (110)-Reflex zeigt an der Flanke bei 2,94 Å andeutungsweise die Bildung eines weiteren Reflexes mit steigendem Kaliumgehalt (markiert durch einen Pfeil in Abb. 5.32). Die (200) und (020) Reflexe zeigen keine Änderungen in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt. Die Probe mit einem K/C = 1 enthält etwas Kaliumhydrogenkarbonat, zu erkennen an den sehr schwachen Reflexen bei 2,3 Å.

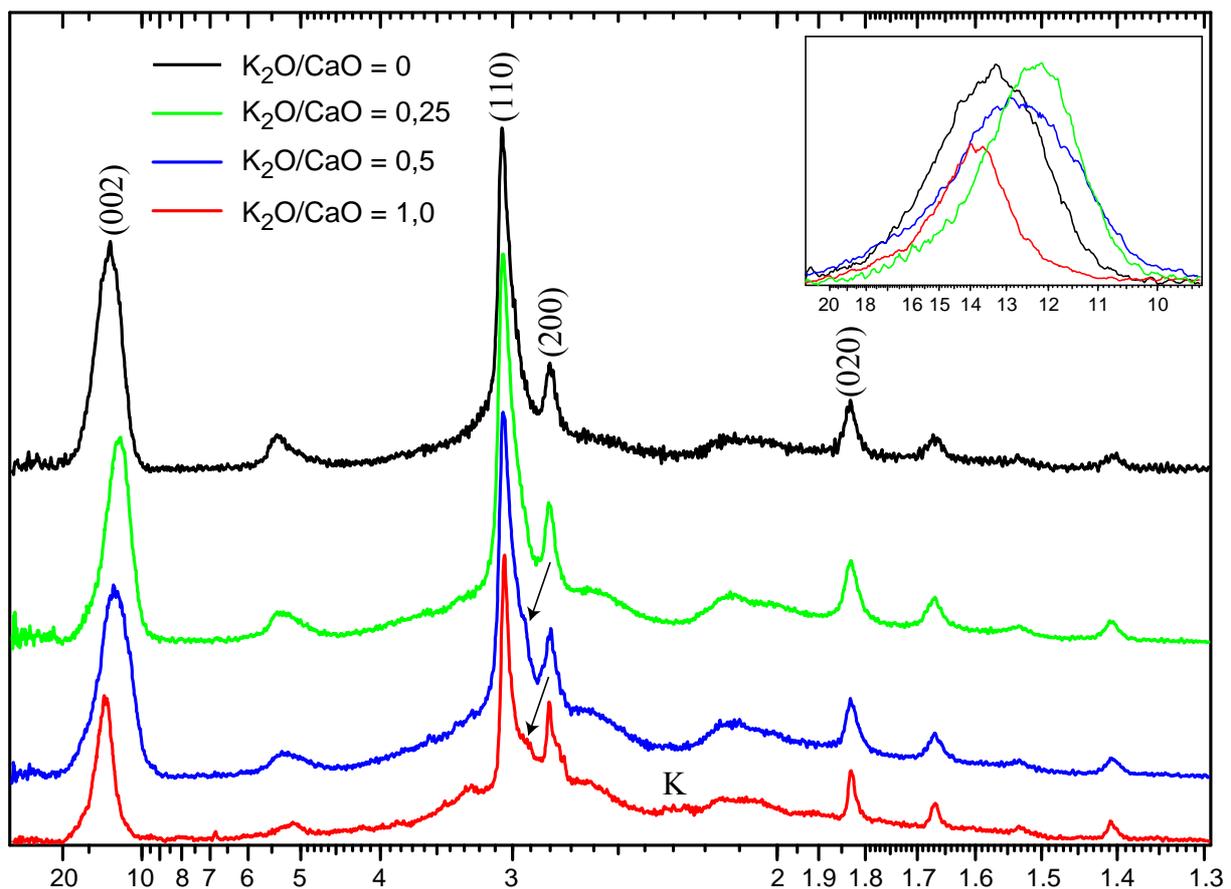


Abb. 5.32: Diffraktogramme der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83. Zur besseren Verdeutlichung ist der Bereich zwischen 20 und 9 Å im oberen rechten Bildabschnitt vergrößert dargestellt. Die Pfeile markieren einen schwachen Reflex an der Flanke des (110) Peaks, der sich mit steigendem Kaliumgehalt bildet. K markiert Reflexe von Kaliumhydrogenkarbonat.

In Abb. 5.33 ist der basale Reflex für die K-C-S-H Phasen während der XRD Messungen dargestellt. Der d -Wert des (002) Reflexes für die Probe K/C = 0,25 verringert sich leicht nach den ersten zwei Ranges. Dagegen zeigt die Probe mit einem K/C = 0,5 eine sehr starke

Verschiebung des basalen Reflexes von 12,8 nach 11,5 Å. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Reflexes stark ab. Die Probe mit dem höchsten Kaliumgehalt ($K/C = 1$) zeigt dieses Verhalten nicht. Der basale Reflex ändert sich nur wenig von 13,4 nach 13,2 Å nach der ersten Einzelmessung.

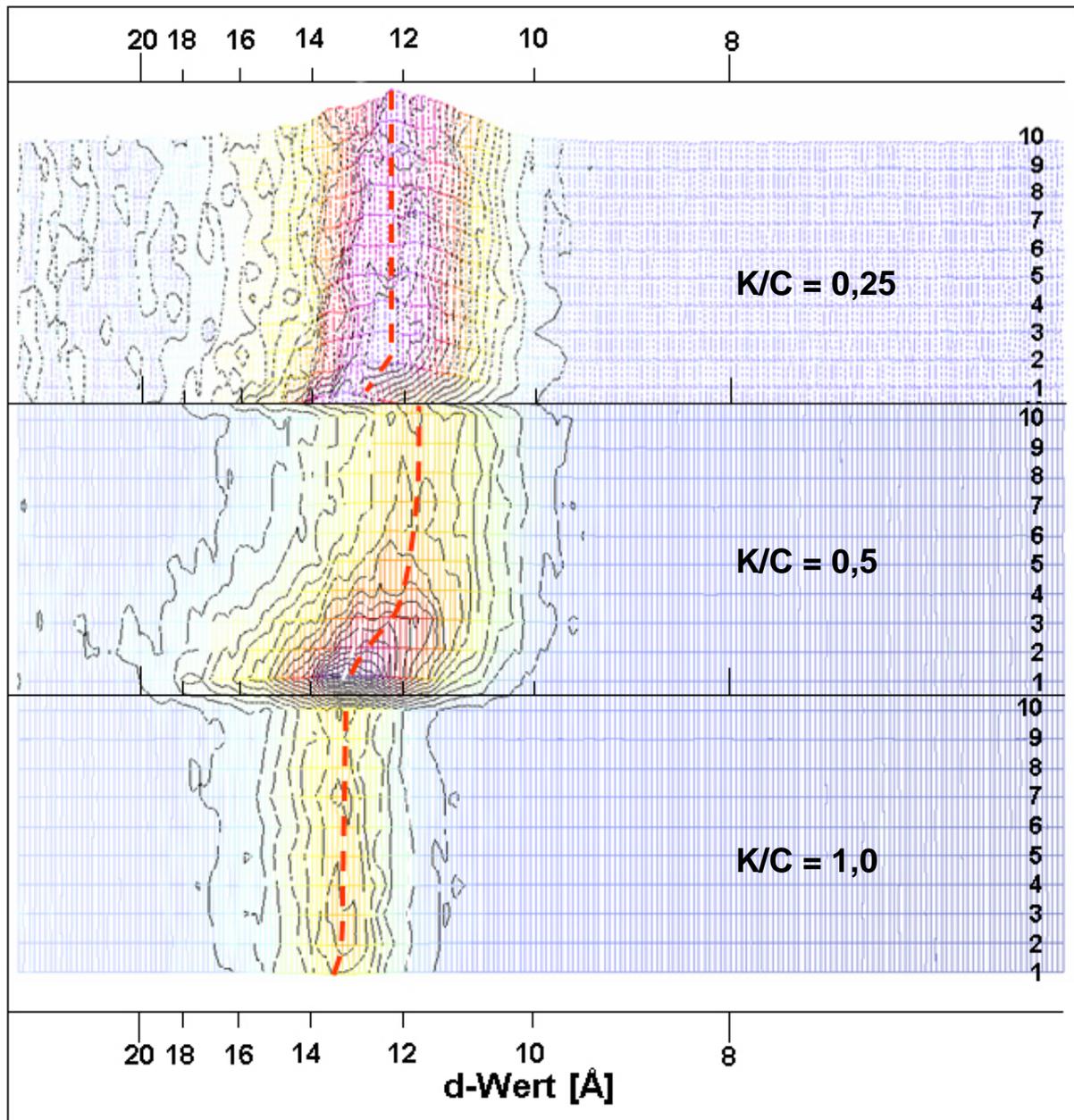


Abb. 5.33: Darstellung der Position des basalen Reflexes aus den 10 Einzelmessungen (Ranges) für die kaliumhaltigen, nanokristallinen Phasen mit einem $C/S = 0,83$.

In Abb. 5.34 ist die c -Gitterkonstante gegen die Messzeit der nanokristallinen Probe der Zusammensetzung $K/C = 0,5$, $C/S = 0,83$ aufgetragen. Die Größe der c -Gitterkonstante verringert sich von 12,75 Å in der ersten Messung bis auf 11,62 Å in Messung 4. Danach erfolgt nur eine leichte Abnahme der Gitterkonstante auf 11,53 Å. Diese Reduktion der c -Gitterkonstante während der Messung ist auf eine Dehydratation der Probe unter dem Röntgenstrahl zurückzuführen. Demnach muss die Probe Wasser enthalten, das nur sehr schwach strukturell gebunden ist und schon bei geringer Wärmebelastung der Proben

ausgetrieben werden kann. Die Temperatur der Probe während der XRD Analyse sollte 50°C nicht überschritten haben.

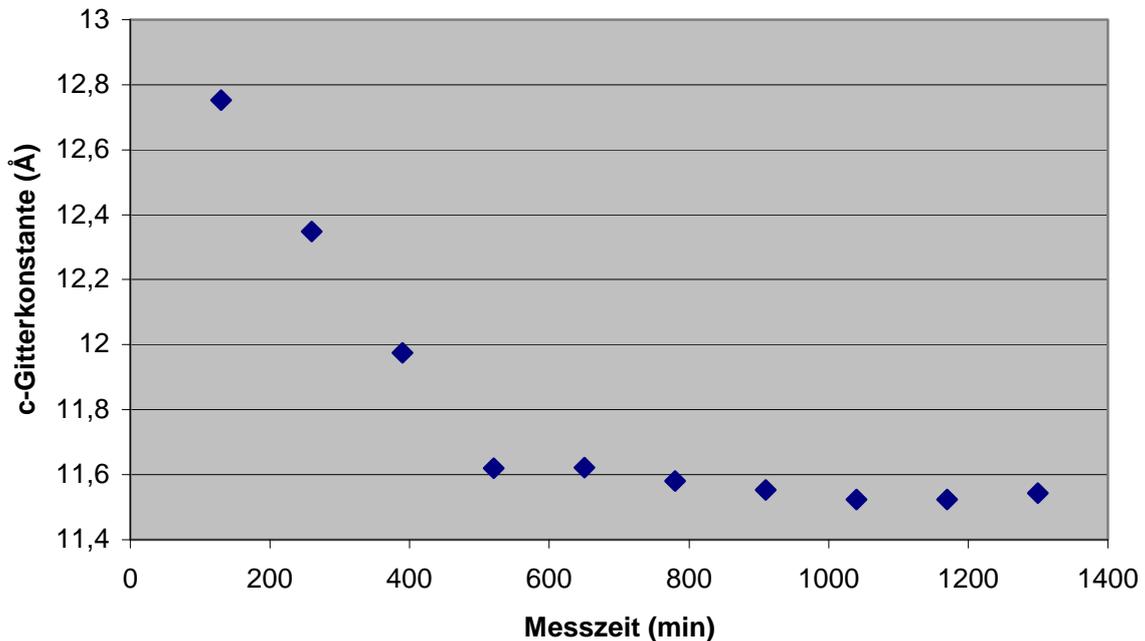


Abb. 5.34: Darstellung der *c*-Gitterkonstante gegen die Messzeit der nanokristallinen Probe der Zusammensetzung C/S = 0,83, K/C = 0,5.

Nanokristalline Proben mit der Zusammensetzung C/S = 0,83, K/C = 0,25 und 0,5 wurden hydrothermal behandelt und anschließend röntgenographisch untersucht (Abb. 5.35). Unabhängig von Temperatur und chemischer Zusammensetzung bilden alle Ausgangsmaterialien 11Å-Tobermorit. Dabei ist auffällig, dass schon bei 100°C die Kristallinität der Proben gegenüber den Synthesen mit einem C/S = 0,67 deutlich besser ist. Die 11Å-Tobermorit zugeordneten Reflexe variieren bzgl. Intensität und Position deutlich. Der basale Reflex (002) liegt bei den meisten Messungen bei 10,8 Å, lediglich die Probe K/C = 0,25, 150°C weist den für 11Å-Tobermorit typischen Wert von 11,3 Å auf. Auch der (020) Reflex bei 2,97 Å ist in Position und Intensität mit den Werten von 11Å-Tobermorit vergleichbar. Dagegen ist bei allen anderen Proben dieser Reflex um 0,5 Å zu höheren *d*-Werten auf 3,02 Å verschoben. Mit dieser Positionsveränderung geht eine Intensitätszunahme einher.

Die Synthesen mit einem K/C-Verhältnis = 0,5 enthalten deutliche Anteile an Karbonat. Da die Proben mit jeweils 10 Ranges gemessen wurden, konnte festgestellt werden, dass die Karbonatisierung erst ab 10 h Messzeit nachgewiesen werden konnte und nicht schon während der Probensynthese stattfand.

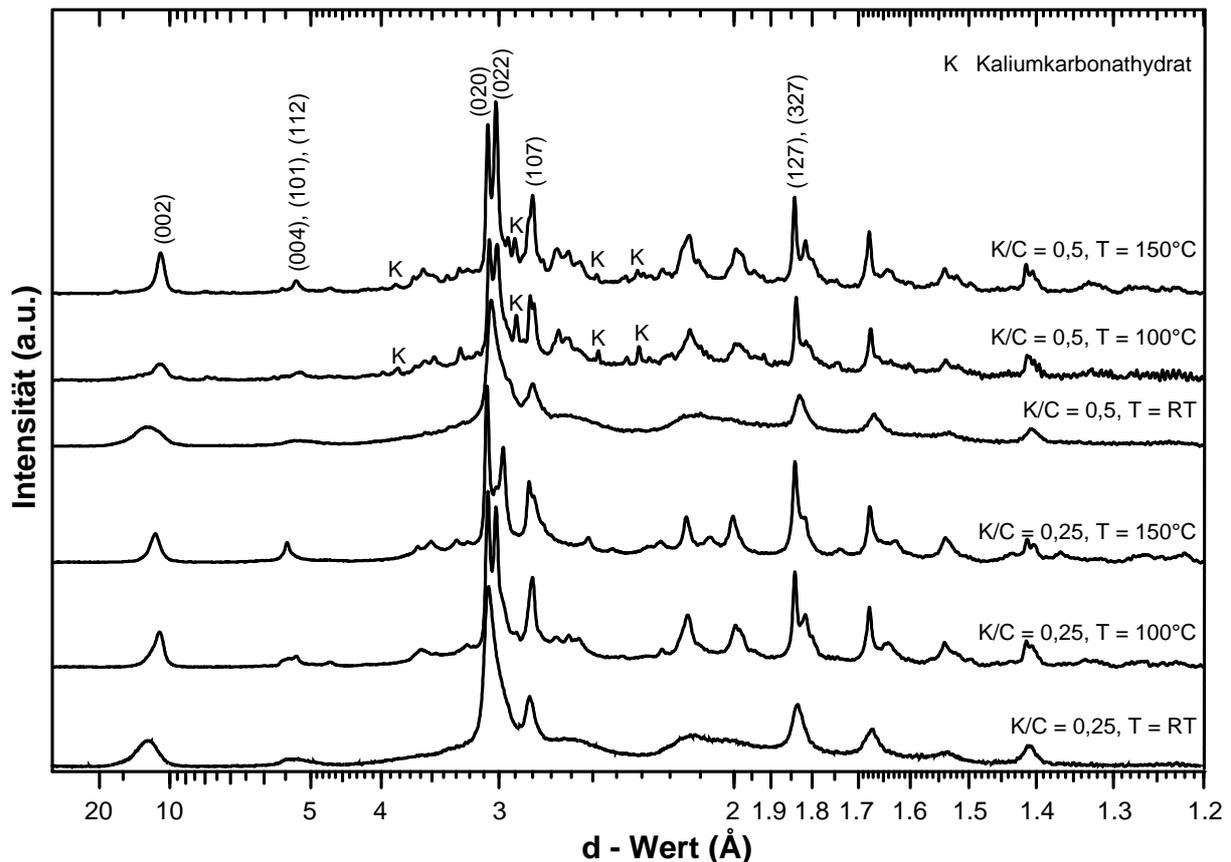


Abb. 5.35: Diffraktogramme der hydrothermal behandelten Proben mit einem C/S = 0,83.

5.5.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,83 sind in Abb. 5.36 a und b dargestellt. Die Banden der K-O Schwingungen sind sehr breit, die genaue Bandenposition kann deshalb nur abgeschätzt werden. Für die nanokristallinen Proben mit einem K/C = 0,25 und 0,5 liegt die Schwingung bei 177 cm^{-1} für die Probe mit einem K/C = 1 bei 142 cm^{-1} . Vergleicht man die K-O Schwingungen für alle nanokristallinen Proben, variiert die Position der Bande uneinheitlich, außerdem steigt die Absorption mit steigendem Kalium- und Calciumgehalt. Die stärkste Bande der Ca-Polyederschwingung liegt bei 252 cm^{-1} und verschiebt sich mit steigender Kaliumkonzentration zu niedrigeren Wellenzahlen (bis 243 cm^{-1}). Dieses Verhalten kann auch bei den Probenreihen mit einem C/S = 0,5 und 0,4 beobachtet werden.

Eine schwache Bande bei 325 cm^{-1} kann entweder den Ca-Polyeder- oder H_2O Librationsschwingungen zugeordnet werden. Diese Bande tritt in der kaliumfreien Synthese nicht auf. Die Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder zeigen zwei bis drei gut aufgelöste Schwingungen. Dabei zeigt die erste Bande eine starke Abhängigkeit vom Kaliumgehalt. Bei der kaliumfreien nanokristallinen Probe (K/C = 0) liegt die Position der Bande bei 453 cm^{-1} , in der Probe mit der höchsten Kaliumkonzentration (K/C = 1) dagegen bei 428 cm^{-1} . Dieses Verhalten ist auch bei allen anderen Versuchsreihen mit geringerem C/S – Verhältnis festgestellt worden. Die Position der Bande bei 487 cm^{-1} ist von der Kaliumkonzentration nahezu unbeeinflusst, die Intensität der Bande nimmt aber mit steigendem K/C – Verhältnis zu. Bei den Probenreihen mit geringerem C/S – Verhältnis ist diese Bande mit steigendem Kaliumgehalt dagegen schwächer geworden. Analog zu den Proben mit geringerem Ca-Gehalt bildet sich bei 536 cm^{-1} mit steigender Kaliumkonzentration eine weitere Bande.

Die symmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen im MIR (Abb. 5.36 b) zeigen eine Bande bei 661 cm^{-1} , die bei allen nanokristallinen Proben keine Veränderungen in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt zeigt.

Dagegen verschiebt sich die Schwingung bei 839 cm^{-1} in der kaliumfreien nanokristallinen Probe nach 812 cm^{-1} in der Probe mit einem $K/C = 1,0$. Gleichzeitig verstärkt sich die Intensität dieser Bande. In den Spektren der Versuchsreihen mit einem $C/S = 0,5$ und $0,67$ ist an vergleichbarer Position ebenfalls eine Bande zu beobachten. Allerdings verschiebt sich diese Bande mit steigendem C/S - Verhältnis zu niedrigeren Wellenzahlen. Es muss nochmals darauf hingewiesen, dass in diesem Frequenzbereich auch Karbonatschwingungen auftreten und es deshalb zu Bandenüberlagerungen kommen kann.

Die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen zeigen ein anderes Verhalten als bei den Proben mit geringerem C/S - Verhältnis. Deutlich ist eine Bande bei 933 cm^{-1} zu erkennen, die bei der Probe mit einem $K/C = 1$ zugleich die stärkste Bande ist. Diese Bande ist bei den Proben mit einem $C/S = 0,83$ erstmals auch schwach in der Synthese mit einem $K/C = 0,25$ vorhanden. Daraus lässt sich erkennen, dass die Proben mit zunehmendem Kaliumgehalt depolymerisieren. Die Bande bei 933 cm^{-1} kann mit ziemlicher Sicherheit den asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen von Q^1 Umgebungen zugeordnet werden. Synthesen mit einem geringerem K/C - Verhältnis zeigen die stärkste Bande bei 968 cm^{-1} . Signale bei höheren Frequenzen im Bereich der asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen treten in der kaliumfreien nanokristallinen Probe bei 1103 cm^{-1} und in der Probe mit einem $K/C = 1$ bei 1053 cm^{-1} auf.

Die Deformationsschwingungen von molekularem Wasser zeigen einen Trend, der schon in der Versuchsreihe der nanokristallinen Phasen mit einem $C/S = 0,67$ beobachtet wurde. Die kaliumfreie Probe zeigt eine starke Schwingung bei 1645 cm^{-1} , die in den Proben mit einem $K/C = 0,25$ und $0,5$ an Intensität verliert. Bei der Synthese mit einem $K/C = 1$ hat sich die Bande nach 1670 cm^{-1} verschoben, eine Zunahme der Intensität konnte aber nicht festgestellt werden. Die OH-Streckschwingungen zeigen eine Bande bei 3487 cm^{-1} , die in der kaliumfreien, nanokristallinen Probe besonders stark ausgeprägt ist. Mit zunehmender Kaliumkonzentration wird die Schwingung schwächer.

Signale bei 1404 , 1429 , 1480 , und 1490 cm^{-1} zeigen eine beginnende Karbonatisierung der nanokristallinen Phasen.

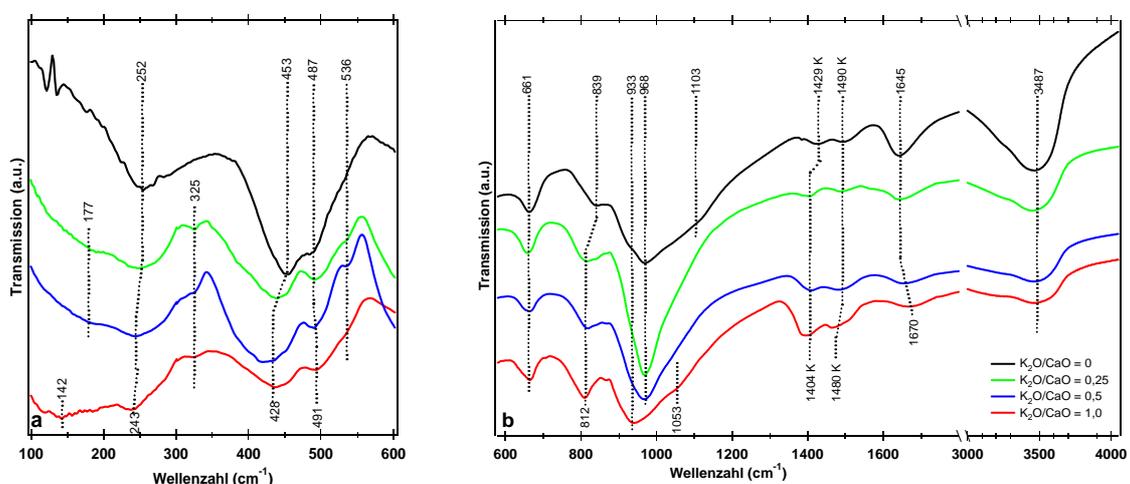


Abb. 5.36 a,b: IR-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,83$ und verschiedener Kaliumkonzentration. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.

Zwischen nanokristallinen Proben und hydrothermal behandelten Synthesen mit einem $C/S = 0,83$ gibt es in den FIR-Spektren (Abb. 5.37 a und c) nur wenige Unterschiede. Durch die hydrothermale Behandlung entstehen keine neuen Schwingungen, auch die Frequenzen bleiben unverändert. Der unterschiedliche Kaliumgehalt der Proben ($K/C = 0,25$ und $0,5$) wirkt sich nur leicht auf die Bandenpositionen aus.

Hydrothermal behandelte Proben mit einem $K/C = 0,25$ zeigen K-O Schwingungen bei 177 cm^{-1} . Diese bleiben ebenso durch die hydrothermale Behandlung unverändert wie die Ca-Polyederschwingungen bei 245 cm^{-1} . Andeutungsweise bildet sich durch die hydrothermale Behandlung eine Bande bei 291 cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen der SiO_4 Tetraeder bei 444 , 487 und 530 cm^{-1} verstärken sich durch die hydrothermale Behandlung. Die FIR-Spektren der Proben mit einem $K/C = 0,5$ sind in Abb. 5.37 c dargestellt. Da sich die Spektren dieser Proben von den Spektren mit einem $K/C = 0,25$ kaum unterscheiden, werden sie nicht noch einmal detailliert beschrieben. Der größte Unterschied zu den Spektren der Proben mit einem $K/C = 0,25$ ist die sehr gut ausgeprägte K-O Schwingung bei 177 cm^{-1} , die bei den Proben mit einem $K/C = 0,25$ nur eine geringe Intensität aufweist.

Im MIR sind dagegen größere Unterschiede zwischen den unbehandelten Phasen und den hydrothermal behandelten Proben zu erkennen (Abb. 5.37 b und d). Die Spektren der Proben mit der Zusammensetzung $K/C = 0,25$ sind in Abb. 5.37 b dargestellt. Die symmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen verschieben sich von 661 cm^{-1} im Edukt nach 673 cm^{-1} in der bei 150°C behandelten Probe. Diesen Trend zeigen auch Proben mit einem $C/S = 0,67$ und einem $K/C = 0,25$ und $0,5$. Synthesen mit der Zusammensetzung $C/S = 0,83$ und $K/C = 0,5$ (Abb. 5.37 d) zeigen dieses Verhalten nicht, die Schwingung bleibt unverändert. Dagegen zeigen die hydrothermal behandelten Proben mit einem $C/S = 0,83$ unabhängig vom Kaliumgehalt zwei neue Banden bei 800 und 862 cm^{-1} . Die Schwingung bei 812 cm^{-1} ($K/C = 0,25$) bzw. 816 cm^{-1} ($K/C = 0,5$) in den nanokristallinen Ausgangsmaterialien verschwindet dagegen. Bei der Bande bei 862 cm^{-1} handelt es sich vermutlich um eine Karbonatschwingung. Die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen verbreitern sich durch die hydrothermale Behandlung. Eine neue Bande tritt bei beiden K/C -Verhältnissen bei 1043 cm^{-1} auf. Die hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,25$ zeigen eine weitere Schwingung bei 1163 cm^{-1} . Weitere Banden bei $\approx 1200\text{ cm}^{-1}$, die in den hydrothermal behandelten Proben mit einem $C/S = 0,67$ beobachtet wurden sind in den Synthesen mit einem $C/S = 0,83$ nicht nachweisbar. Dagegen tritt bei den letztgenannten Proben eine schwache Bande bei 1255 cm^{-1} auf. Die $\delta\text{ H}_2\text{O}$ Schwingungen bleiben durch die hydrothermale Behandlung in ihrer Frequenz nahezu unverändert, zeigen aber den Trend bei den bei 150°C behandelten Proben etwas stärker ausgeprägt zu sein. Lediglich bei der Probe $K/C = 0,25$, 150°C ist diese Bande durch die hydrothermale Behandlung von 1645 cm^{-1} im Ausgangsmaterial zu 1665 cm^{-1} verschoben. Die OH – Streckschwingungen bilden bei den hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,25$ eine weitere Bande bei 3200 cm^{-1} . Anders verhalten sich die hydrothermal behandelten Proben mit einem $K/C = 0,5$. Die bei 100°C behandelte Probe zeigt zwei gut voneinander zu trennende Banden bei 3175 und 3508 cm^{-1} . Letztere verschiebt sich bei der bei 150°C behandelten Probe nach 3450 cm^{-1} .

Die Karbonatisierung der hydrothermal behandelten Proben ist besonders bei den Synthesen mit einem $K/C = 0,5$ weit fortgeschritten. Es haben sich starke Banden bei 1384 , 1400 , 1465 , und 1490 cm^{-1} gebildet.

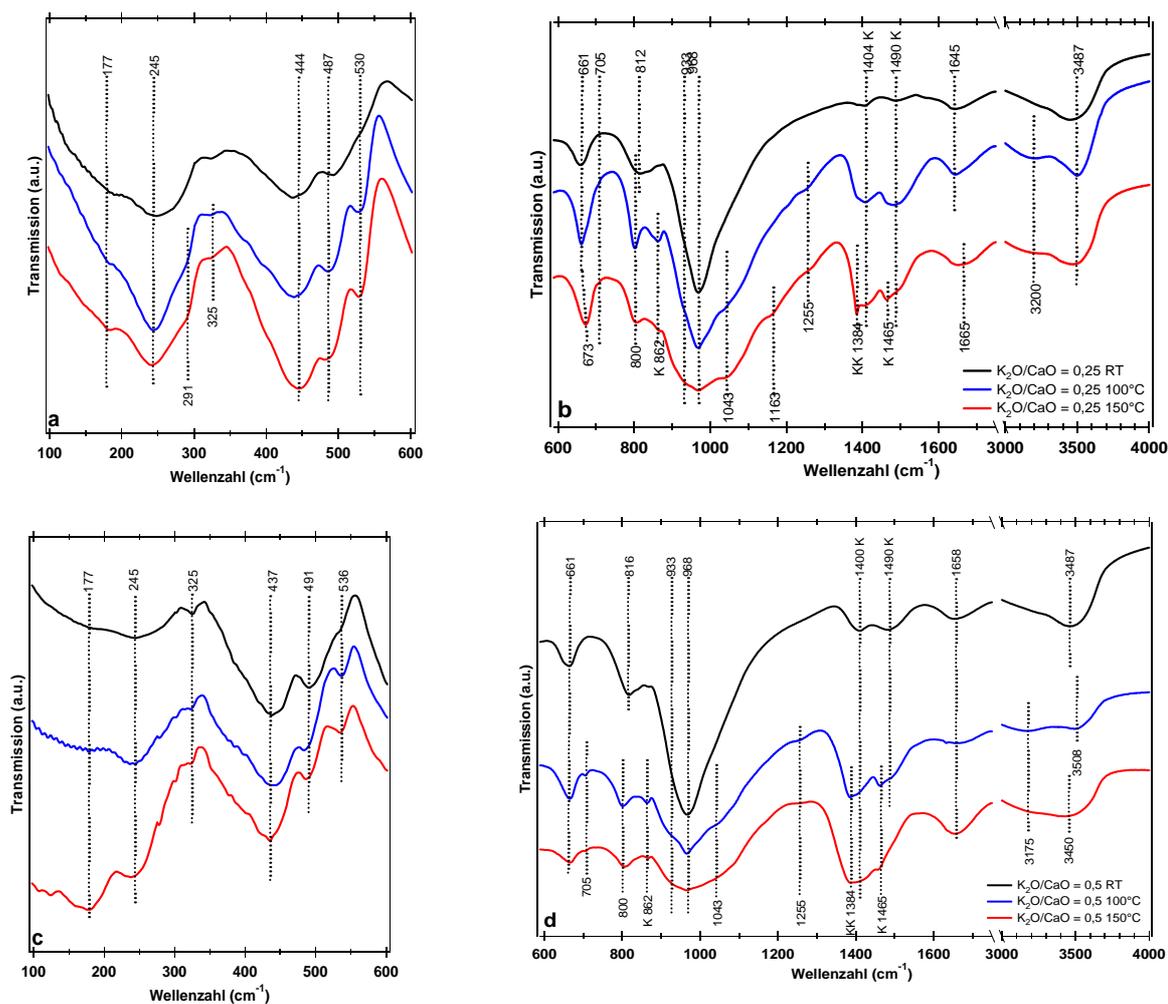


Abb. 5.37 a, b: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung $C/S = 0,83$ und $K/C = 0,25$. c, d: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung $C/S = 0,83$ und $K/C = 0,5$. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.

5.5.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem C/S – Verhältnis = 0,83 und verschiedenem Kaliumgehalt sind in Abb. 5.38 a dargestellt. Die (Ca, K)-O Schwingungen zeigen eine Bande bei 285 cm^{-1} , die mit zunehmender Kaliumkonzentration an Intensität verliert. Umgekehrt verhält sich die Schwingung bei 326 cm^{-1} , deren Intensität bei einem größeren K/C – Verhältnis zunimmt. Weiterhin bestätigt sich der Trend, dass die Anzahl der nicht brückenbildenden Sauerstoffe mit dem Kaliumgehalt korreliert. Je mehr Kalium in den Proben vorhanden ist, desto stärker werden die Banden bei 444 und 491 cm^{-1} , die den $\delta\text{ O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$ Schwingungen zuzuordnen sind. Die Frequenz der symmetrischen Si-O-Si Deformationsschwingungen liegt in der kaliumfreien nanokristallinen Probe bei 665 cm^{-1} und ist gegenüber den kaliumhaltigen Proben (670 cm^{-1}) zu geringeren Frequenzen verschoben. Die symmetrischen Streckschwingungen von Q^1 bei $870 - 898\text{ cm}^{-1}$ nehmen mit steigendem Kaliumgehalt an Intensität zu und wandern zu höheren Frequenzen. Die $\nu_s\text{ Si-O}$ von Q^2 zeigen für die kaliumfreie Probe und die Synthese mit einem K/C – Verhältnis = 0,25 einen starken Peak bei $1008 - 1014\text{ cm}^{-1}$ mit den höheren Werten für die letztgenannte Probe. Die Proben mit einem $K/C = 0,5$ und $1,0$ zeigen dagegen zwei deutlich schwächere Banden bei

970 und 1023 cm^{-1} . Die depolymerisierende Wirkung des Kaliums in den nanokristallinen Proben wird durch den Anstieg der Intensitäten der Schwingungen der $\delta \text{O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$ und der $\nu_{\text{s}} \text{Si-O}$ von Q^1 auf Kosten der Q^2 Umgebungen sichtbar. Im Gegensatz zu den Proben mit einem $\text{C/S} = 0,67$ zeigt die Bande der $\nu_{\text{s}} \text{Si-O}$ von Q^1 eine deutlich verringerte Halbwertsbreite. Dies lässt auf eine besser geordnete Silikatstruktur schließen, die zu einem größeren Anteil aus Dimeren besteht. Dagegen scheint sich an der Umgebung der (Ca, K)-Kationen im Vergleich der Proben mit einem $\text{C/S} = 0,67$ kaum etwas zu verändern, da deutliche Unterschiede in den Spektren im Bereich von 200 – 400 cm^{-1} nicht festzustellen sind. Die Bande bei 1060 cm^{-1} ist Kaliumkarbonat zuzuordnen.

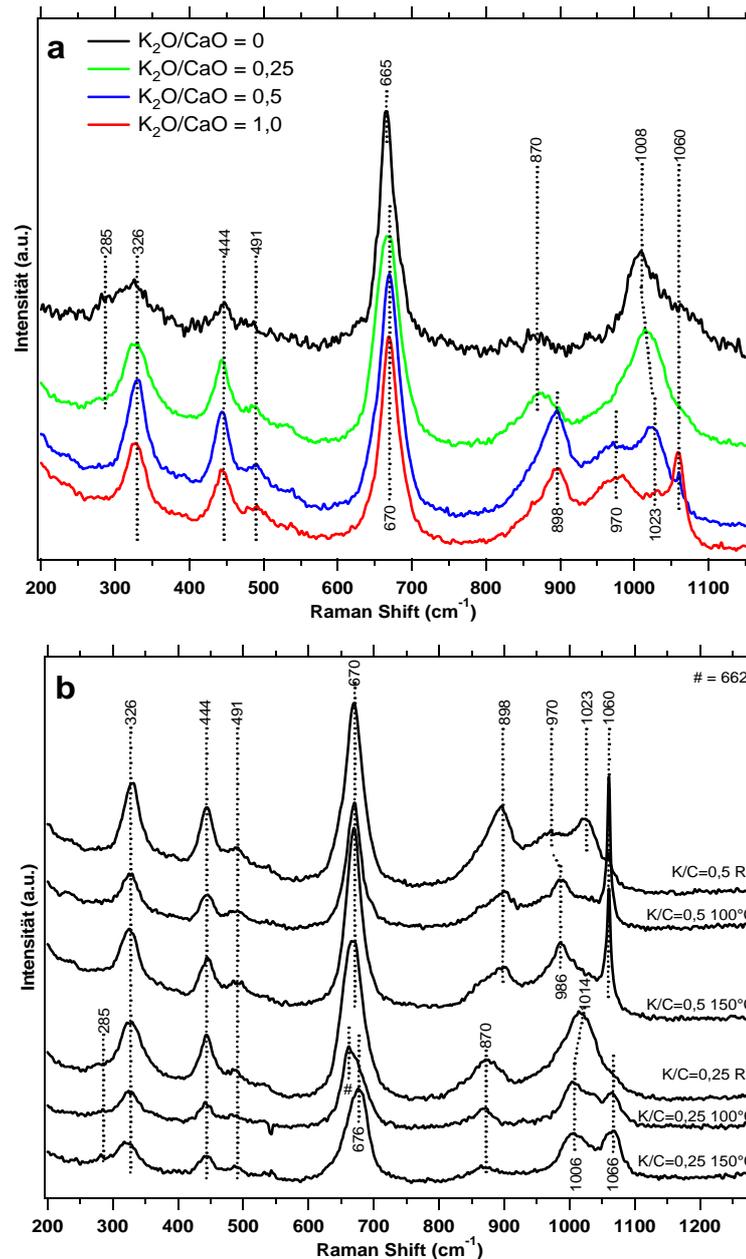


Abb. 5.38 a: Raman-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S-Verhältnis = 0,83 und variablem Kaliumgehalt. b) Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben.

Die Raman-Spektren der hydrothermal behandelten nanokristallinen Ausgangsmaterialien mit einem C/S = 0,83 sind in Abb. 5.38 b dargestellt. Dabei wird die große Ähnlichkeit der Spektren zwischen nanokristallinem Ausgangsmaterial und hydrothermal behandelten Proben besonders deutlich. Sowohl die hydrothermal behandelten Proben mit einem K/C – Verhältnis = 0,25 als auch die Synthesen mit einem K/C – Verhältnis = 0,5 zeigen keine durch die hydrothermale Behandlung neu gebildeten Banden im Bereich der (Ca, K)-O Schwingungen. Im Bereich der δ_s Si-O-Si Schwingungen spaltet sich durch die hydrothermale Behandlung des nanokristallinen Ausgangsmaterials mit einem K/C – Verhältnis = 0,25 bei 100°C die Bande bei 670 cm^{-1} in eine Bande bei 662 cm^{-1} und 676 cm^{-1} auf. Die bei 150°C behandelte Probe zeigt dagegen nur eine Bande bei 676 cm^{-1} . Hydrothermal behandelte Proben mit einem K/C = 0,5 zeigen dieses Verhalten nicht, die Schwingung bei 670 cm^{-1} bleibt unverändert. Im Bereich der ν_s Si-O der Synthesen mit einem K/C = 0,25 verschiebt sich die den Q^2 -Umgebungen zugeordnete Bande von 1014 cm^{-1} im Ausgangsmaterial nach 1006 cm^{-1} in den hydrothermal behandelten Proben. Daraus lässt sich schließen, dass die Kettenlänge in den hydrothermal behandelten Proben im Vergleich zum nanokristallinen Ausgangsmaterial zugenommen hat. Die Synthesen mit einem K/C = 0,5 zeigen dieses Verhalten nicht. Durch die hydrothermale Behandlung verstärkt sich eine Bande bei 986 cm^{-1} , die im Ausgangsmaterial noch bei 970 cm^{-1} liegt. Dagegen verschwindet die Schwingung bei 1023 cm^{-1} . Alle hydrothermal behandelten Proben zeigen eine verstärkte Karbonatisierung, zu erkennen an den Banden bei 1060 und 1066 cm^{-1} .

5.5.4 XAS

Die RDF der XAS Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83 sind in Abb. 5.39 a bis d dargestellt. Die Ergebnisse aus den Fits der experimentell gemessenen und theoretisch berechneten RDF der nanokristallinen Proben sind in Tab. 5.13 angegeben. Trotz der hohen Calciumkonzentration der Proben im Vergleich mit den anderen Proben sind nur andeutungsweise Ausbildungen einer zweiten Schale und damit Signale vom übernächsten Nachbarn zu erkennen. Allerdings ist der in die RDF einfließende Untergrundanteil bei höheren r-Werten schon sehr hoch, so dass ein Fit zu keinen verlässlichen Resultaten führt. Die Fits der ersten Schale liefern alle sehr gute r-Werte, dies spricht für eine gute Profilanpassung. Der Abstand des Calciumatoms zu seinem nächsten Nachbarn (Sauerstoff) bleibt für alle Proben auch bei den Synthesen mit einem C/S = 0,83 innerhalb der Messgenauigkeit konstant. Gleiches gilt ebenfalls für die Koordinationszahl und den Debye-Waller-Faktor.

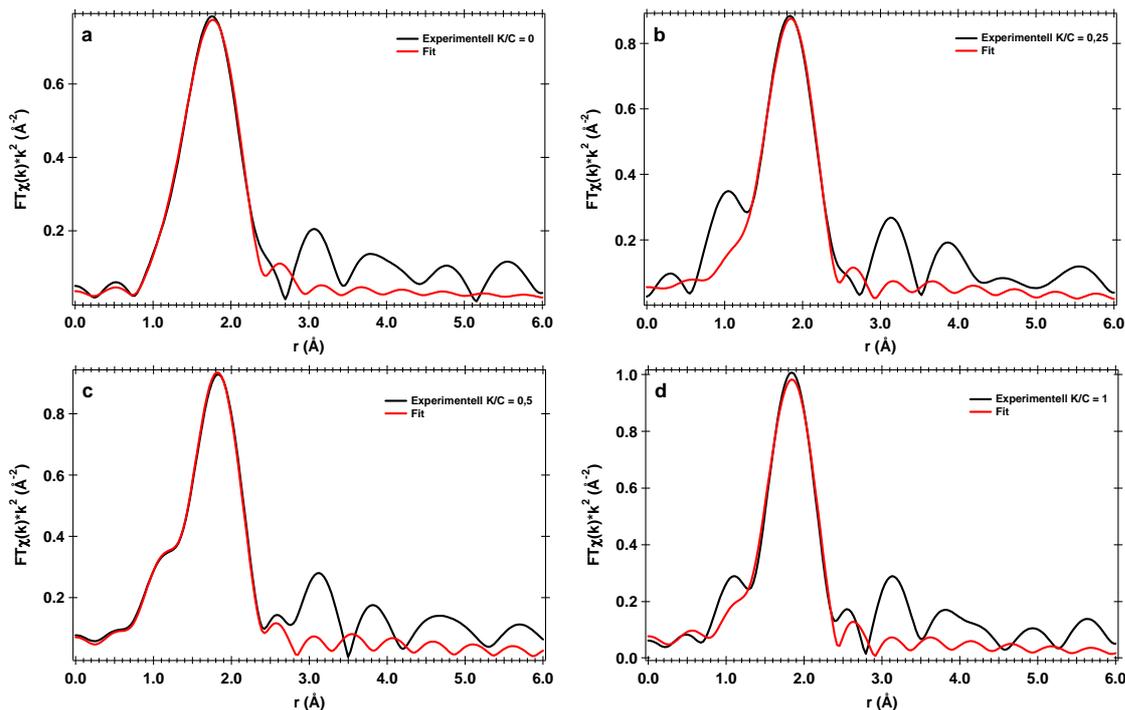


Abb. 5.39 a-d: Experimentelle (schwarz) und berechnete (rot) RDF der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,83.

Tab. 5.13: Zusammenfassung der Resultate aus den Fits der ersten Schale der K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83.

K/C – Verhältnis	Schale	Abstand r (Å)	Koordinationszahl	σ (Å)	r-Wert	ΔE_0 (eV)
0	Ca-O	2,35 (5)	7,3 (4,0)	0,012 (9)	0,004	-2,5
0,25	Ca-O	2,40 (3)	6,2 (2,1)	0,008 (6)	0,004	2,1
0,5	Ca-O	2,38 (3)	7,6 (1,9)	0,012 (5)	0,001	1,0
1	Ca-O	2,39 (3)	5,8 (1,9)	0,005 (5)	0,008	1,4

Von den nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,83 wurden XANES-Spektren an der K-Kante aufgenommen (Abb. 5.40). Gut zu erkennen ist, dass das Spektrum der Probe mit einem K/C = 0,25 eine etwas andere Nahkantenstruktur aufweist als die Proben mit einem K/C = 0,5 und 1. Dafür ist das Nahkantenspektrum der Probe C/S = 0,83, K/C = 0,25 sehr ähnlich den Spektren der Proben C/S = 0,67 und K/C = 0,25 und 0,5. Vergleicht man außerdem die Nahkante der Spektren der Proben mit der Zusammensetzung C/S = 0,67, K/C = 1 und C/S = 0,83, K/C = 0,5 und 1,0 miteinander, so sind die Ähnlichkeiten der Nahkanten dieser Proben deutlich sichtbar (vergleiche Abb. 5.31). Dementsprechend muss die Koordination von Kalium in diesen nanokristallinen Proben vergleichbar sein.

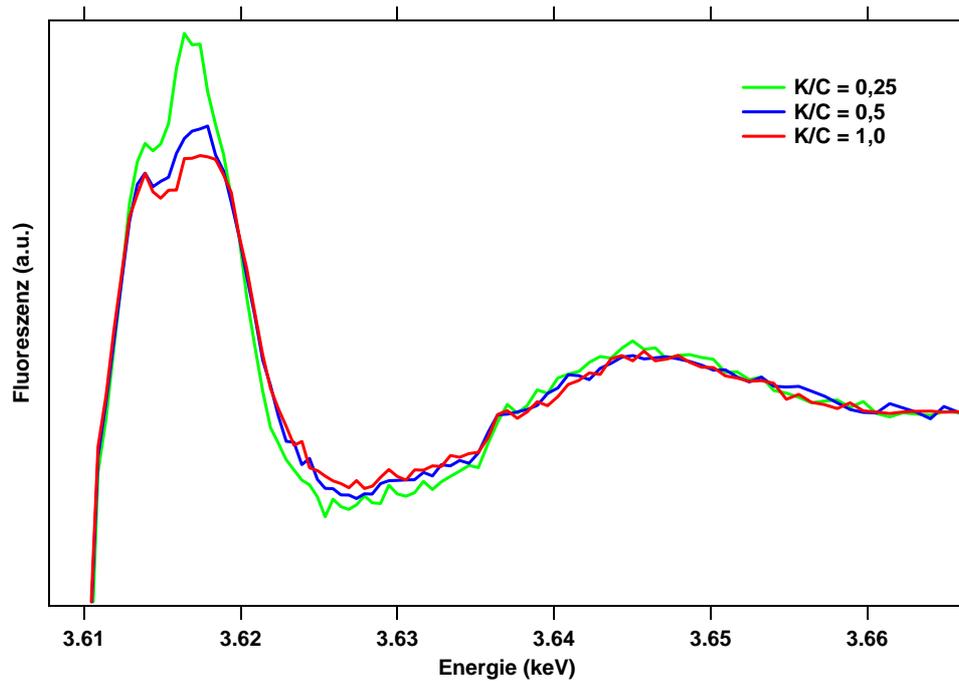


Abb. 5.40: XANES Spektren an der K-Kante der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83.

5.5.5 DTA/TG

Der Gewichtsverlust der Proben mit einem C/S = 0,83 ist in Tab. 5.14 dargestellt. Der Gewichtsverlust zwischen 100-1000°C ist in der nanokristallinen Probe mit einem K/C = 0,25 am geringsten und steigt mit zunehmendem Kaliumgehalt weiter an. Dagegen zeigt, wie bei den anderen Probenreihen auch, die kaliumfreie nanokristalline Probe einen höheren Gewichtsverlust zwischen 100-1000°C als die nanokristallinen Synthesen mit einem K/C = 0,25 und 0,5. Die Probenreihe mit einem C/S = 0,83 zeigt beim Gesamtgewichtsverlust wie die anderen Probenreihen die Tendenz, dass mit steigendem Kaliumgehalt der Gesamtgewichtsverlust zunimmt. Ausgenommen sind jeweils die kaliumfreien Proben. Da diese Proben separat synthetisiert wurden, ist davon auszugehen, dass die Trocknungsbedingungen anders waren und die kaliumfreien Proben bei etwas niedrigeren Temperaturen getrocknet wurden. Dies würde den etwas höheren Gesamtgewichtsverlust erklären.

Die hydrothermal behandelten Proben mit einem K/C = 0,25 zeigen einen relativ niedrigen Gesamtgewichtsverlust, der aber vergleichbar ist mit den Werten der Proben der Zusammensetzung C/S = 0,67 und K/C = 0,25. Proben mit einem C/S = 0,83, K/C = 0,5 zeigen einen deutlich erhöhten Gesamtgewichtsverlust, der auf einen deutlich höheren Anteil von adsorbiertem oder locker gebundenem Wasser zurückzuführen ist, das zwischen 20-100°C entweicht. Der Gewichtsverlust zwischen 100-1000°C ist dagegen nur leicht höher als bei den Proben mit einem K/C = 0,25.

Die Umwandlung der Proben in Wollastonit ist anhand des DTA Signals nur in der nanokristallinen Probe mit einem K/C = 0,25 zu erkennen.

Tab. 5.14: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DTA/TG-Messungen für Synthesen mit einem C/S = 0,83

K/C	Gewichtsverlust gesamt [Gew %]	Gewichtsverlust 20-100°C [Gew %]	Gewichtsverlust 100-1000°C [Gew %]	Wollastonit- umwandlung (°C)
0,00	21,18	8,96	12,23	X
0,25	19,30	8,23	11,07	851
0,50	21,77	10,33	11,44	X
1,00	23,43	11,14	12,30	X
0,25, 100°C	16,85	5,39	11,47	X
0,25, 150°C	15,71	4,91	10,80	X
0,5, 100°C	24,88	12,11	12,78	X
0,5, 150°C	27,69	14,09	13,60	X

X = Die Umwandlungstemperatur konnte auf Grund von zu schwachen DTA - Signalen nicht angegeben werden.

Die Phasenanalyse mittels XRD nach der Thermoanalyse ergibt, dass Kaliumsilikate ab einem K/C-Verhältnis = 0,25 neben Wollastonit nachweisbar sind (Tab. 5.15) und mengenmäßig mit steigendem Kaliumgehalt weiter zunehmen.

Tab. 5.15: Nach der Thermoanalyse (1000°C) auftretende Phasen in den Proben mit einem C/S = 0,83

K/C	nachgewiesene Phasen
0,0	Wollastonit
0,25	Wollastonit, Pseudowollastonit, K_2CaSiO_4 , $K_4CaSi_3O_9$
0,5	K_2CaSiO_4 , Wollastonit
1,0	K_2CaSiO_4 , Wollastonit

5.5.6 Mineralogische Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,83

Die mineralogische Zusammensetzung der nanokristallinen und kristallinen Proben mit einem C/S = 0,83 unterscheidet sich kaum von der Zusammensetzung der Proben mit einem C/S = 0,67. Die nanokristallinen Proben enthalten überwiegend nanokristallines K-C-S-H. Als Verunreinigung treten Kaliumkarbonat, Kaliumhydrogenkarbonat und Calciumkarbonat auf. Die hydrothermal behandelten Proben bestehen aus einer tobermoritähnlichen Phase. Auch die kristallinen Proben enthalten Karbonate. Mengenmäßig tritt dabei besonders das Kaliumhydrogenkarbonat $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1,5H_2O$ hervor.

5.6 Mineralogische Zusammensetzung der verschiedenen Probenreihen

In Kapitel 2.2 wurden die Phasenbeziehungen im calciumarmen Teil des Systems CaO-SiO₂-H₂O dargelegt. Dabei zeigt sich, dass besonders bei niedrigen C/S-Verhältnissen < 0,67 erhebliche Unsicherheiten über die stabilen Paragenesen bestehen.

Nach bisherigem Kenntnisstand tritt bei Raumtemperatur im Zusammensetzungsbereich C/S = 0,83 und 0,67 (Garbev, 2003, Garbev *et al.*, 2008^{a,b}, Taylor, 1986) eine nanokristalline C-S-H Phase auf, die strukturelle Eigenschaften von 14Å-Tobermorit aufweist und als C-S-H (I) bezeichnet wird. Dies wird durch diese Arbeit bestätigt, da Proben mit einem C/S = 0,67 und 0,83 bei Raumtemperatur ausschließlich eine C-S-H (I) ähnliche Phase bilden, die ebenfalls eine strukturelle Verwandtschaft zu 14Å-Tobermorit aufweist. Der Zusatz von Kalium hat dabei keinen Einfluss auf die Mineralogie der Proben.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich bei niedrigeren C/S-Verhältnissen. Ab C/S = 0,5 ist neben C-S-H (I) immer eine weitere Phase nachweisbar. Dabei handelt es sich um Quarz und amorphes SiO₂ in den kaliumfreien nanokristallinen Proben und zusätzlich um ein amorphes Kaliumsilikathydrat in den kaliumhaltigen nanokristallinen Proben. Mit sinkendem C/S-Verhältnis nimmt der Anteil von C-S-H (I), bzw. einer C-S-H (I) ähnlichen, kaliumhaltigen Phase ab, während der Anteil an hochdisperssem SiO₂, Quarz- und Kaliumsilikathydratanteil zunimmt. Damit wird die Differenz zwischen der Pauschalchemie der Proben und der Zusammensetzung der nanokristallinen (K)-C-S-H Phase mit sinkendem C/S-Verhältnis immer größer. Während beispielsweise bei einem C/S = 0,67 und einem K/C = 0,25 die Zusammensetzung der K-C-S-H Phasen in etwa gleich der Pauschalchemie der Probe sein dürfte (außer geringen Mengen von verschiedenen Karbonaten konnte keine weitere Phase nachgewiesen werden, die die Chemie beeinflussen könnte), ist dies auf Grund der hohen Konzentration von amorphem SiO₂ und Kaliumsilikathydrat in der nanokristallinen Probe mit einem C/S = 0,2 und einem K/C = 0,25 nicht zu erwarten. Das tatsächliche C/S-Verhältnis der nanokristallinen (K)-C-S-H Phase sollte in diesem Fall deutlich höher als 0,2 liegen. Da erst ab einem C/S = 0,67 einphasige Synthesen gelangen, ist es wahrscheinlich, dass das niedrigste mögliche C/S – Verhältnis für nanokristalline (K)-C-S-H Phasen zwischen 0,5 und 0,67 liegt. Die IR-Spektren der nanokristallinen Proben mit C/S = 0,2 zeigen (Kapitel 5.1.2), zahlreiche Ähnlichkeiten mit den von Yu *et al.* (1999) analysierten nanokristallinen C-S-H Phasen. Die Schwingung bei 966 bis 970 cm⁻¹ ist charakteristisch für Q² Umgebungen in Silikatketten. Diese Schwingung ist in allen MIR-Spektren von nanokristallinen K-C-S-H Phasen zu erkennen. Dies bedeutet für Proben mit einem niedrigen C/S – Verhältnis, dass keine Polymerisation der Einfachketten zu Schichten oder Gerüststrukturen stattfindet und sich keine gyrolithähnliche, nanokristalline Phase bildet, wie in der Literatur spekuliert wird (Jaubertie, 1996).

Kaliumhaltige, nanokristalline Proben der Zusammensetzung C/S = 0,67 und 0,83 bilden unter hydrothermalen Bedingungen bei 100 und 150°C eine tobermoritähnliche Phase und verhalten sich damit genau so wie kaliumfreie, nanokristalline C-S-H Phasen. (Garbev, 2003, Bornefeld, 2003, Assarson, 1956, 1957, 1958, 1961, Taylor, 1964). Das zusätzlich hinzugegebene Kalium hat keine Auswirkungen auf die Bildungsbedingungen einer tobermoritähnlichen Phase bei C/S-Verhältnissen von 0,67 und 0,83. Dagegen scheint Kalium einen starken Einfluss auf die Mineralogie der hydrothermal behandelten Proben bei C/S-Verhältnissen < 0,67 zu haben. Bei einem C/S = 0,5 hat sich eine tobermoritähnliche Phase, sowie sehr geringe Mengen eines Kaliumsilikathydrates und einer zeolithischen Phase gebildet. Eine Bildung von Z-Phase oder Gyrolith, wie von Garbev (2003), Bornefeld (2003),

und Taylor (1964) beschrieben, tritt in kaliumhaltigen Proben nicht auf. Bei einem C/S-Verhältnis = 0,2 und 0,4 sind Phasen, die Ähnlichkeiten mit Zeolith P oder einem Kaliumsilikathydrat aufweisen mengenmäßig dominierend. Eine genauere Charakterisierung dieser Phasen wurde in Kapitel 5.1.6 vorgenommen. Meist enthalten die hydrothermal behandelten Proben noch Reste von nanokristallinem K-C-S-H, dies dürfte aber nur metastabil erhalten sein. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Kalium im CaO-SiO₂-H₂O System bei C/S - Verhältnissen $\leq 0,5$ die Bildung von Z-Phase oder Gyrolith hemmt.

5.7 Einfluss von Kalium auf die strukturellen Eigenschaften von Tobermorit

In Kapitel 5.6 und 2.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass C-S-H (I) eine Vorläuferphase von 11Å-Tobermorit ist. Gleiches scheint auch zu gelten, wenn nanokristalline C-S-H Phasen unterschiedliche Mengen an Kalium enthalten, da nach der hydrothermalen Behandlung weiterhin eine tobermoritähnliche Phase gebildet wird. Um die Struktur von C-S-H (I) zu bestimmen haben einige Autoren (Taylor, 1964, 1986, 1992, Cong & Kirkpatrick, 1996) die Tobermoritstruktur als Basis für die Struktur der nanokristallinen C-S-H Phasen verwendet. Diese Vorgehensweise wird auch bei dieser Arbeit verwendet. Deshalb wird in diesem Kapitel zuerst auf die Struktur der durch die hydrothermale Behandlung entstandenen kristallinen K-C-S-H Phasen eingegangen, bevor die Struktur der nanokristallinen K-C-S-H Phasen in Kapitel 5.8 erläutert wird.

Die hydrothermale Behandlung der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,2 und 0,4 hat zu mehrphasigen Proben bestehend aus Zeolithen, Kaliumsilikathydraten und tobermoritähnlichen Phasen geführt. Bei einem C/S = 0,5 entsteht dagegen 11Å-Tobermorit, spektroskopisch sind allerdings noch Schwingungen von Zeolithen nachweisbar. Durch die hydrothermale Behandlung der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67 und 0,83 hat sich dagegen ausschließlich eine tobermoritähnliche Phase gebildet (abgesehen von einigen Karbonaten). Zeolithe sind nicht mehr nachweisbar. Diese Proben eignen sich deshalb besonders gut um die Auswirkungen von Kalium auf die strukturellen Eigenschaften von Tobermorit zu untersuchen. Nachfolgend werden die Messergebnisse dieser Proben mit den Daten von kaliumfreien 11Å-Tobermorit verglichen und interpretiert.

Entgegen der Vorgehensweise aus der Beschreibung der Versuchsergebnisse der nanokristallinen K-C-S-H Phasen (Kapitel 5.1 bis 5.5) wird nicht mit der Beschreibung der Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen sondern mit den IR- und Raman Ergebnissen begonnen. Die kaliumhaltigen Tobermorite werden im Folgenden als K-Tobermorite bezeichnet.

5.7.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren von 11Å-Tobermorit und K-Tobermorit mit einem C/S = 0,67 sind in Abb. 5.41 und die IR Spektren von K-Tobermorit mit einem C/S = 0,83 sind in Abb. 5.42 dargestellt. Die Schwingung bei 291 cm^{-1} ist in den K-Tobermoriten schwächer ausgeprägt, während bei der Bande bei $240\text{-}245\text{ cm}^{-1}$ kein großer Unterschied zwischen kaliumhaltigen und kaliumfreien Tobermoriten, außer einer Verbreiterung der Banden, zu erkennen ist. Eine Bande bei 340 cm^{-1} in den K-Tobermoriten kann eventuell Librationsschwingungen von Wasser oder Ca-Polyederschwingungen zugeordnet werden.

Im Bereich der Deformationsschwingungen der SiO_4 -Tetraeder bleibt bei den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,67 die stärkste Bande bei 444 cm^{-1} , während sich bei den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,83 diese Bande bei der Probe mit einem K/C = 0,5 zu niedrigeren Wellenzahlen nach 437 cm^{-1} verschiebt. Unabhängig vom C/S – Verhältnis verbreitern sich die Banden der δ_s Si-O-Si Schwingungen beträchtlich. Dies ist auch im MIR bei den Banden der asymmetrischen Si-O-Si Schwingungen zu erkennen. Während die Bande bei 484 cm^{-1} im K-Tobermorit mit einem C/S = 0,67 durch das Kalium unbeeinflusst bleibt, verstärkt sich diese Bande im FIR Spektrum des K-Tobermorits mit einem C/S = 0,83 und verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen.

Im MIR verschieben sich die symmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen bei 682 cm^{-1} in 11Å-Tobermorit nach 676 cm^{-1} in den K-Tobermoriten. Dieser Effekt ist bei den K-

Tobermoriten mit einem $C/S = 0,83$ stärker ausgeprägt. Die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen werden durch das Kalium stark beeinflusst. Die Schwingung bei 897 cm^{-1} verschwindet und die Schwingung bei 926 cm^{-1} verschiebt sich leicht zu höheren Frequenzen wenn in den Tobermoriten Kalium vorhanden ist. Die stärkste Schwingung im kaliumfreien 11\AA -Tobermorit bei 976 cm^{-1} verschiebt sich nach 968 cm^{-1} im K-Tobermorit. Die Bande bei 1020 cm^{-1} scheint sich durch die Anwesenheit von Kalium in der Tobermoritstruktur zu verstärken, allerdings ist eine Aussage durch die sehr schlecht aufgelösten Banden bei den K-Tobermoriten mit einem $K/C = 0,5$ schwierig. Banden bei $1163, 1195\text{ cm}^{-1}$ im K-Tobermorit mit einem $C/S = 0,67$ sind asymmetrischen Streckschwingungen der Si-O-Si Bindungen von Q^3 vernetzten SiO_4 Tetraedern zuzuordnen. Ebenfalls Q^3 Umgebungen zuzuordnen ist die Schwingung bei 1207 cm^{-1} . Diese tritt sowohl in 11\AA -Tobermorit als auch in den K-Tobermoriten mit $K/C = 0,25$ auf. Allerdings ist diese Schwingung im K-Tobermorit mit $C/S = 0,83$ und $K/C = 0,25$ nur sehr schwach zu erkennen. Dagegen ist die Schwingung bei 1255 cm^{-1} im K-Tobermorit mit einem $C/S = 0,83$, $K/C = 0,5$ wahrscheinlich nicht auf Q^3 vernetzten SiO_4 Tetraedern zurückzuführen, diese Thematik wird in Kapitel 5.7.2 bei den Ergebnissen aus der Raman-Spektroskopie vertieft.

Die Deformationsschwingungen von molekularem Wasser sind bei den K-Tobermoriten mit einem $C/S = 0,67$ schwächer ausgeprägt und zu höheren Wellenzahlen verschoben. Den Shift zu höheren Wellenzahlen zeigen ebenfalls die K-Tobermorite mit einem $C/S = 0,83$, allerdings verliert die Bande weniger stark an Intensität, sondern scheint sich nur zu verbreitern. Deutliche Modifikationen durch den Kaliumeinbau zeigen auch die OH-Streckschwingungen. 11\AA -Tobermorit zeigt vier Schwingungen bei $3230, 3365, 3450$ und 3550 cm^{-1} . Die Schwingung bei 3230 bis 3250 cm^{-1} scheint sich bei den K-Tobermoriten mit einem $C/S = 0,67$ zu verstärken, dagegen fehlt die Schwingung bei 3365 cm^{-1} und die Bande bei 3550 cm^{-1} verliert mit steigendem Kaliumgehalt an Intensität. Ähnlich verhalten sich die K-Tobermorite mit einem $C/S = 0,83$. Es bildet sich eine schwache Bande bei 3175 cm^{-1} und die Schwingungen bei 3365 und 3550 cm^{-1} verschwinden. Die stärkste Absorption im Bereich der OH-Streckschwingungen liegt bei den K-Tobermoriten mit einem $C/S = 0,83$ bei ca. 3450 cm^{-1} . Diese Bande ist allerdings sehr breit.

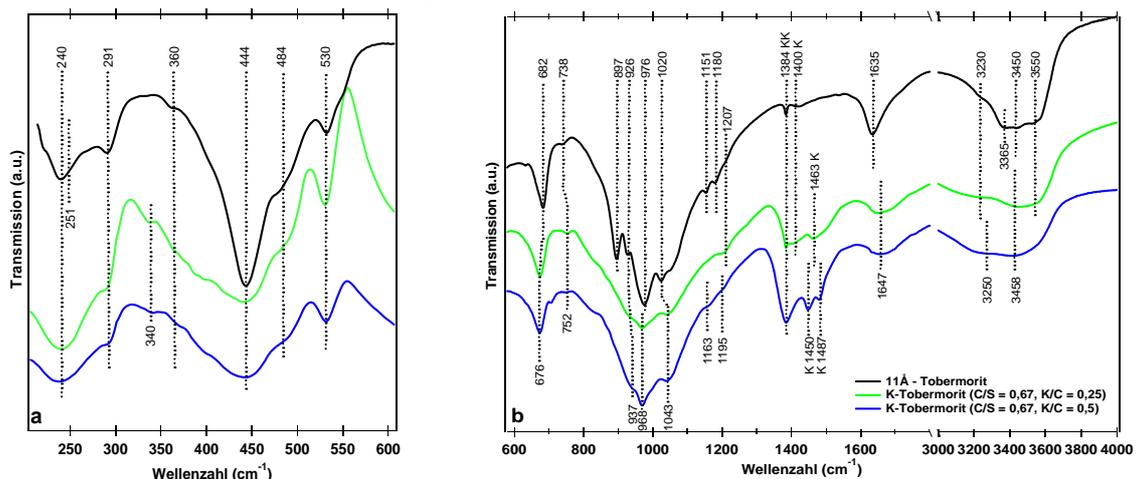


Abb. 5.41: IR- Spektren von kaliumfreien 11\AA -Tobermorit und den K-Tobermoriten mit einem $C/S = 0,67$, $K/C = 0,25$ und $0,5$. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.

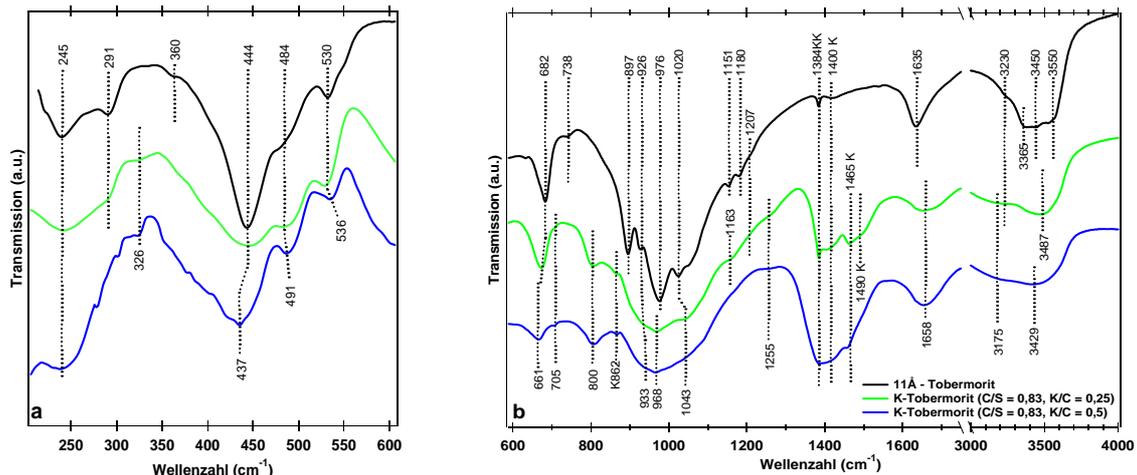


Abb. 5.42: IR- Spektren von kaliumfreiem 11Å-Tobermorit und den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,83, K/C = 0,25 und 0,5. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.

Die IR-spektroskopischen Daten geben einige Hinweise auf den strukturellen Aufbau der K-Tobermorite und zeigen, dass Kalium die Struktur von 11Å-Tobermorit verändert. Der Nachweis von ν_{as} Si-O-Si von Q^3 im kaliumfreien Tobermorit und den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,67 bedeutet, dass die Dreiereinfachketten zumindest zum Teil zu Dreierdoppelketten kondensiert sind. Dagegen zeigen die K-Tobermorite mit einem C/S = 0,83 schwächere Signale der Q^3 Banden. Bei dem K-Tobermorit der Zusammensetzung C/S = 0,83 und K/C = 0,5 sind keine Q^3 Banden zu erkennen. Auf Grund der hohen Kaliumkonzentration ist, im Gegensatz zu kaliumfreiem 11Å-Tobermorit, eine Polymersiation der Dreiereinfachketten zu Doppelketten nicht möglich.

Die kaliumhaltigen Tobermorite mit einem C/S = 0,83 zeigen eine sehr stark ausgeprägte Karbonatisierung, erkennbar an den Schwingungen bei 800 und 1384 cm^{-1} . Diese Banden sind wahrscheinlich einem Kaliumkarbonat(hydrat) zuzuordnen. Die Schwingung bei 1384 cm^{-1} tritt auch in der kaliumfreien Probe auf und ist auf karbonatisiertes KBr zurückzuführen.

5.7.2 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren von 11Å-Tobermorit und K-Tobermoriten mit verschiedenen C/S- und K/C-Verhältnissen sind in den Abb. 5.43 a und b dargestellt. Im Bereich der (K, Ca)-O Schwingungen zeigen die K-Tobermorite mit einem C/S = 0,67 (Abb. 5.43 a) keine Unterschiede zu 11Å-Tobermorit. Die Schwingungen bei 285 und 312 cm^{-1} bleiben vom Kalium unbeeinflusst. Dagegen verschiebt sich die Schwingung bei 312 cm^{-1} bei den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,83 zu 326 cm^{-1} . Die δ O_{nbo} -Si- O_{nbo} bei 444 und 491 cm^{-1} verstärken sich in den K-Tobermoriten durch den Kaliumeinbau.

Die symmetrischen Si-O-Si - Deformationsschwingungen bei 683 cm^{-1} im kaliumfreien 11Å-Tobermorit verschieben sich mit steigender Kaliumkonzentration zu geringeren Frequenzen. Dieses Verhalten ist bei den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,83 deutlich stärker ausgeprägt. Als Indikator für die Anwesenheit von Q^3 Umgebungen dient die Schwingung bei 630 cm^{-1} , da das Auftreten dieser Bande eindeutig den Nachweis von Q^3 Umgebungen erbringt. Bei den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,67 ist bei 630 cm^{-1} noch eine schwache Bande von δ_s Si-O-Si von Q^3 zu erkennen, die durch die Verknüpfung zweier Einfachketten zu Doppelketten entsteht. K-Tobermorit mit einem C/S = 0,83 zeigt so gut wie keine Signale von Q^3 . Damit bestätigen die Ergebnisse aus den Ramanspektren die Ergebnisse aus der IR-Spektroskopie.

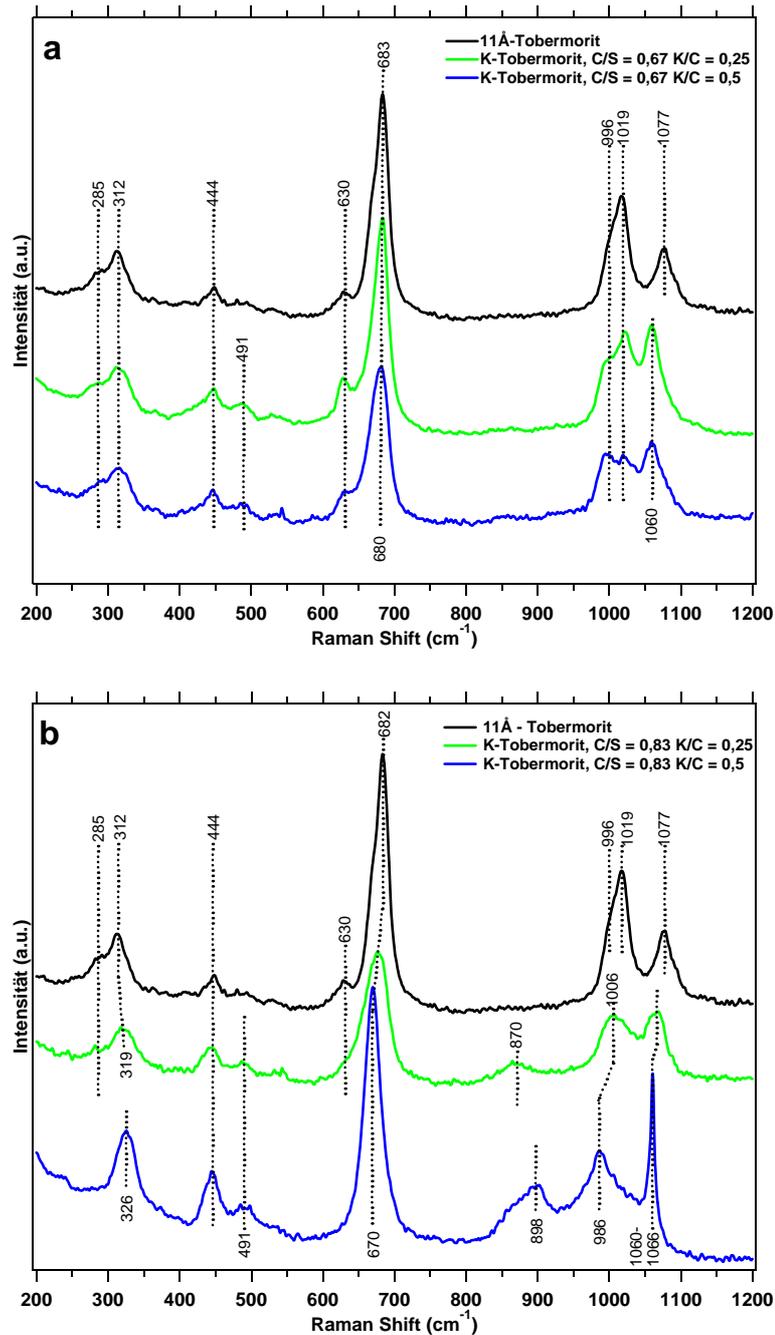


Abb. 5.43: Raman-Spektren von 11Å-Tobermorit und den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,67 (oben) und 0,83 (unten).

K-Tobermorite mit einem C/S = 0,83 (Abb. 5.43 b) zeigen Banden bei 870 und 898 cm^{-1} , die ν_s Si-O Schwingungen von Q^1 zugeordnet werden können und eine genauere Charakterisierung der Q^1 Umgebungen zulässt. Nach Garbev *et al.* (2007) kann die Schwingung bei 870 cm^{-1} Q^1 Umgebungen von Kettenenden und die Schwingung bei 898 cm^{-1} Q^1 Umgebungen von Dimeren zugeordnet werden. Dementsprechend sind in dem K-Tobermorit mit C/S = 0,83, K/C = 0,25 die Ketten gegenüber 11Å-Tobermorit verkürzt, während der K-Tobermorit mit C/S = 0,83, K/C = 0,5 neben kurzen Ketten auch Dimere aufweist.

Im Bereich der ν_s Si-O von Q^2 zeigt der kaliumfreie 11Å-Tobermorit eine starke Schwingung bei 1019 cm^{-1} und eine angedeutete Schwingung bei 996 cm^{-1} . Bei den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,67 nimmt mit steigender Kaliumkonzentration die Intensität der Schwingung

bei 996 cm^{-1} zu, während die Intensität der Schwingung bei 1019 cm^{-1} abnimmt. Die unterschiedlichen Frequenzen der Schwingungen bei 996 und 1019 cm^{-1} können mit einer unterschiedlichen Umgebung des Sauerstoffes der Si-O Bindung erklärt werden. Eine niedrigere Frequenz (996 cm^{-1}) ist auf ein elektronegatives Atom in der Umgebung des Sauerstoffes zurückzuführen, beispielsweise ein H^+ Ion, während eine höhere Frequenz (1019 cm^{-1}) mit einem Atom mit geringer Elektronegativität (K, Ca) in der Sauerstoffumgebung begründet werden kann.

Bei den K-Tobermoriten mit einem $\text{C/S} = 0,83$ ist nur eine Bande der ν_s Si-O Q^2 zu sehen, die bei dem K-Tobermorit mit einem $\text{K/C} = 0,25$ bei 1006 cm^{-1} und bei dem K-Tobermorit mit einem $\text{K/C} = 0,5$ bei 986 cm^{-1} liegt. Die geringere Frequenz der Bande kann nicht durch eine steigende Kettenlänge erklärt werden, da dies ein Widerspruch zu dem Nachweis von Q^1 Gruppen wäre. Vielmehr muss auch dieser Effekt durch unterschiedliche nächste Nachbarn (H^+ anstatt K^+ oder Ca^{++}) von den Sauerstoffanionen an den SiO_4 -Tetraedern erklärt werden.

Die Schwingungen bei 1060 , 1066 und 1077 cm^{-1} sind auf unterschiedliche Karbonate zurückzuführen.

5.7.3 XRD

Die Reflexe der Röntgenbeugungsbilder von 11\AA -Tobermorit und K-Tobermorit (Abb. 5.44 und Abb. 5.45) weisen einige Unterschiede auf, die im Folgenden beschrieben werden. Zur besseren Veranschaulichung der Unterschiede sind die entsprechenden Reflexe mit Pfeilen markiert und indiziert. Die Indizierung erfolgt nach der Raumgruppe $P112_1$ (Hamid, 1981). Gegenüber kaliumfreien 11\AA -Tobermoriten zeigen K-Tobermorite mit einem $\text{C/S} = 0,67$ Unterschiede bei (001) Reflexen. So verringert sich die Intensität des (002) Reflexes deutlich. Dieses Verhalten ist ebenfalls bei den (0010) und (0014) Reflexen zu erkennen. Der (008) Reflex wird durch den stärkeren (107) Reflex überlagert, so dass über das Verhalten dieses Reflexes keine Aussage möglich ist. Die Intensitätsverminderungen der (001) Reflexe lassen auf eine geringere Ordnung in c -Richtung der K-Tobermorite im Vergleich zu 11\AA -Tobermoriten schließen. Dementsprechend sind auch die ($\bar{1}27$) und ($\bar{2}28$) Reflexe der K-Tobermorite beeinflusst, da sie einen hohen (001) Anteil aufweisen und durch die höhere Unordnung in c -Richtung besonders stark beeinflusst sind.

Die Struktur der K-Tobermorite mit einem $\text{C/S} = 0,67$ zeigt auch in a -Richtung Modifikationen. So fehlt der (200) Reflex (hervorgehoben im Bildausschnitt oben rechts in Abb. 5.44) bei $2,79\text{ \AA}$. Die in den K-Tobermoriten zu erkennende Schulter zwischen $2,79 - 2,75\text{ \AA}$ ist auf Kaliumkarbonathydrat zurückzuführen. Der (100) Reflex bei $5,57\text{ \AA}$ wird durch die stärkeren (101) und ($\bar{1}12$) Reflexe überlagert, so dass erwartete Änderungen an diesem Reflex nicht bestätigt werden können. Im Diffraktogramm des K-Tobermorits mit einem $\text{C/S} = 0,67$ und einem $\text{K/C} = 0,5$ sind einige Reflexe von verschiedenen Kaliumkarbonathydraten zu erkennen.

Die Diffraktogramme der K-Tobermorite mit einem $\text{C/S} = 0,83$ zeigen ein ähnliches Verhalten wie die K-Tobermorite mit einem $\text{C/S} = 0,67$. Die (001) Reflexe verlieren ebenfalls deutlich an Intensität. Der K-Tobermorit mit einem $\text{K/C} = 0,5$ zeigt zusätzlich einen deutlich schwächeren (020) Reflex. Zusätzlich hat sich der (022) Reflex zu höheren d -Werten verschoben.

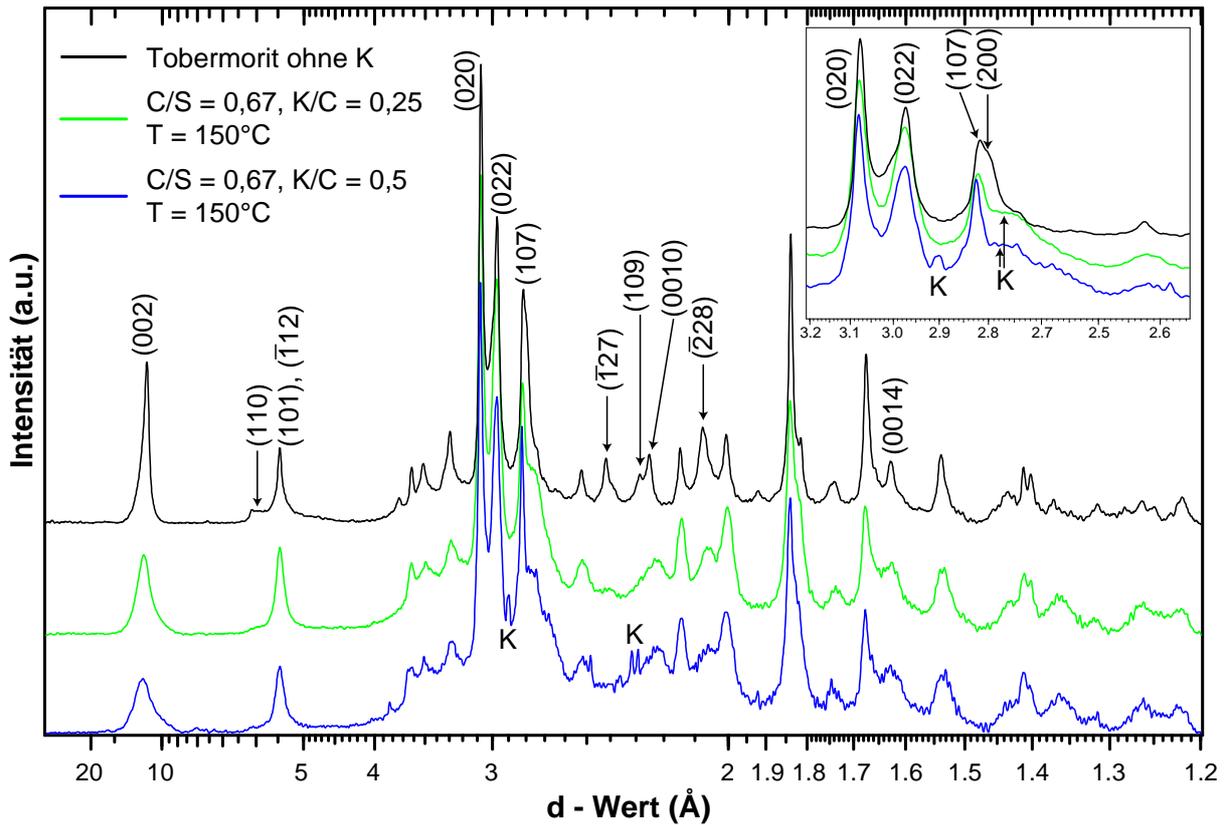


Abb. 5.44: Diffraktogramm von 11Å-Tobermorit (schwarz) und den beiden bei 150°C hydrothermal behandelten nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67 und K/C = 0,25 und 0,5. Die Pfeile markieren die Unterschiede zwischen 11Å-Tobermorit und K-Tobermorit.

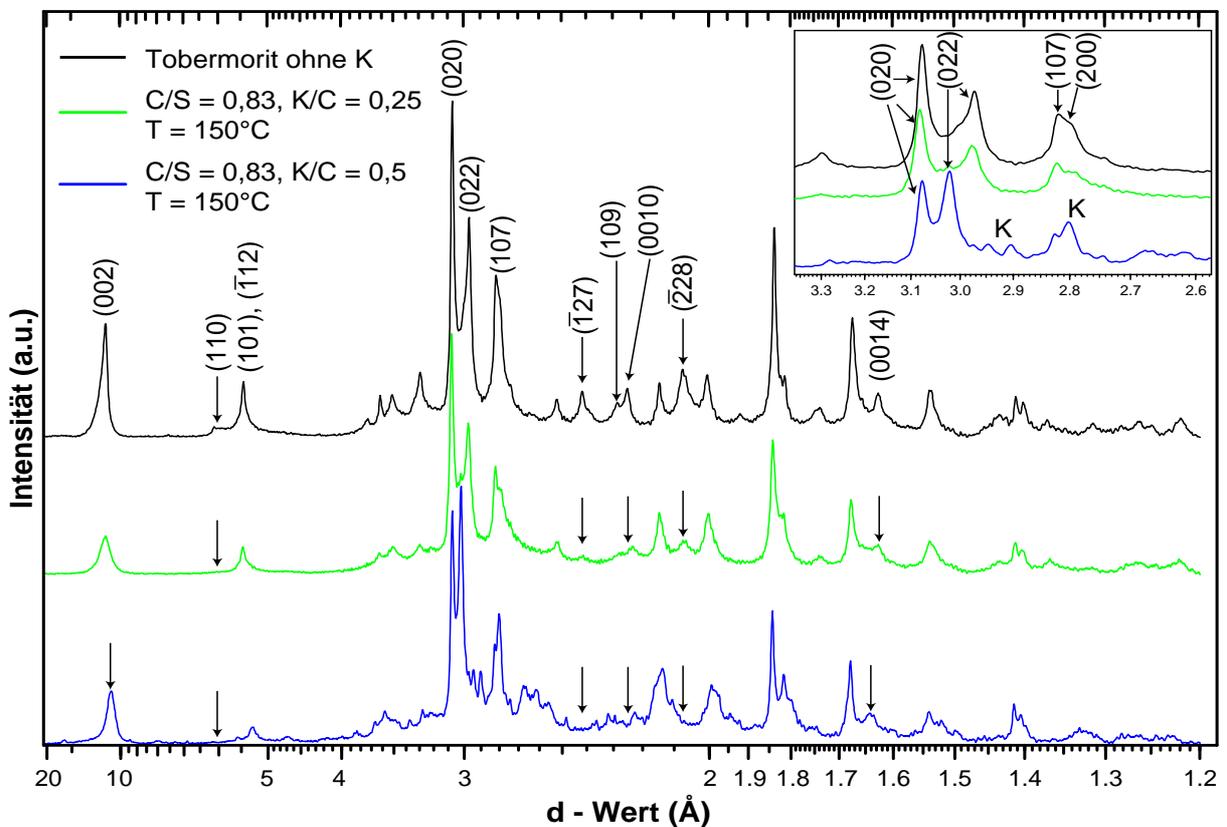


Abb. 5.45 Diffraktogramm von 11Å-Tobermorit (schwarz) und den beiden bei 150°C hydrothermal behandelten nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83 und K/C = 0,25 und 0,5. Die Pfeile markieren die Unterschiede zwischen 11Å-Tobermorit und K-Tobermorit.

Zur Bestimmung der Raumgruppe der K-Tobermorite wurde eine WPPD-Analyse (whole powder pattern decomposition) mit der LeBail Methode durchgeführt. Unter der WPPD Analyse wird die Zerlegung eines Röntgenbeugungsdiagramms in einzelne Reflexe bei gleichzeitiger Verfeinerung der Gitterparameter verstanden, ohne dass ein Strukturmodell vorliegt.

Aus den spektroskopischen Ergebnissen ist bekannt, dass in den analysierten Tobermoriten sowohl Einfach- als auch Doppelketten vorkommen. Demnach kommen mehrere Raumgruppen für die Struktur der K-Tobermorite und von 11Å-Tobermorit in Frage. Merlino *et al.* (1999) bestimmten die Raumgruppe für 11Å-Tobermorit aus Wessels Mine in der Raumgruppe *B11m*. Die Silikatketten liegen in dieser Raumgruppe als Doppelketten vor. Von Hamid (1981) liegt eine Strukturbestimmung in der Raumgruppe *P112₁* vor, basierend auf Dreiereinfachketten. Die Struktur von 14 Å-Tobermorit wurde von Bonacorssi *et al.* (2005) in der Raumgruppe *B11b* gelöst. Diese Raumgruppe ist ebenfalls von Interesse, da die Silikatketten ebenfalls als Dreiereinfachketten vorliegen und eine enge Verwandtschaft mit der Raumgruppe *B11m* vorliegt. Durch den Ersatz der Spiegelebene (*B11m*) durch eine Gleitspiegelebene (*B11b*) werden die Silikatketten um $b/2$ zueinander verschoben, so dass anstatt von Doppelketten in der Raumgruppe *B11m* Einzelketten in der Raumgruppe *B11b* vorliegen.

In Tab. 5.16 sind die Gitterparameter und die wichtigsten Gütekriterien zusammenfassend dargestellt. Ein optimaler Fit würde die Gütekriterien $GoF = 1$ und $wDW = 1,5$ zeigen. Für 11Å-Tobermorit konnte mittels WPPD Analyse keine Raumgruppe ermittelt werden, da die Gütekriterien GoF und wDW für alle Raumgruppen nahezu identisch sind. Der GoF schwankt zwischen 1,80 – 1,85. Gleiches gilt ebenfalls für die K-Tobermorite mit einem $C/S = 0,67$ und. Dies kann eventuell daran liegen, dass sowohl Einzel- als auch Doppelketten in den Strukturen von K-Tobermorit und 11Å-Tobermorit vorliegen, so dass es nicht möglich ist sich auf eine Raumgruppe festzulegen.

Eine Ausnahme davon ist der K-Tobermorit der Zusammensetzung $C/S = 0,83$, $K/C = 0,25$. Diese Probe zeigt die besten Gütekriterien für die Raumgruppe *B11b*. Dieses Ergebnis stimmt mit den spektroskopischen Resultaten überein, da fast keine Q^3 Schwingungen nachgewiesen werden konnten und damit auch die Silikatketten überwiegend als Einzelketten vorliegen sollten.

Tab. 5.16: Gitterkonstanten und Gütekriterien der Tobermorite in verschiedenen Raumgruppen. Die Gitterkonstanten sind in Å angeben. Die Gütekriterien wurden abgekürzt. GoF steht für „goodness of fit“ und wDW für „weighted Durbin Watson“.

	Gitterkonstanten und Gütekriterien	Raumgruppen		
		<i>B11m</i>	<i>B11b</i>	<i>P112₁</i>
11Å-Tobermorit	<i>a</i>	6,7283 (4)	6,7275 (4)	6,7047 (5)
	<i>b</i>	7,3409 (4)	7,3406 (4)	7,4211 (8)
	<i>c</i>	22,507 (2)	22,498 (2)	22,89 (1)
	<i>Gamma</i>	123.288 (4)	123.291 (4)	123,005 (5)
	GoF	1,80	1,84	1,85
	wDW	0,66	0,64	0,62
K-Tobermorit C/S = 0,67 K/C = 0,25	<i>a</i>	6,7298 (7)	6,7291 (6)	6,6659 (7)
	<i>b</i>	7,3355 (7)	7,3344 (6)	7,3461 (6)
	<i>c</i>	22,575 (3)	22,517 (3)	22,798 (2)
	<i>Gamma</i>	123,350 (6)	123,269 (6)	123,2001 (4)
	GoF	1,23	1,21	1,20
	wDW	1,34	1,38	1,42
K-Tobermorit C/S = 0,67 K/C = 0,5	<i>a</i>	6,7139 (9)	6,686 (1)	6,645 (1)
	<i>b</i>	7,314 (1)	7,329 (1)	7,351 (1)
	<i>c</i>	22,435 (6)	22,512 (6)	22,794 (3)
	<i>Gamma</i>	123,497 (9)	122,923 (8)	123,307 (8)
	GoF	1,88	1,80	1,93
	wDW	0,72	0,73	0,70
K-Tobermorit C/S = 0,83 K/C = 0,25	<i>a</i>	6,7409 (6)	6,7471 (4)	6,7159 (5)
	<i>b</i>	7,3622 (5)	7,3587 (4)	7,3949 (5)
	<i>c</i>	22,634 (2)	22,538 (3)	22,879 (2)
	<i>Gamma</i>	123,343 (4)	123,271 (3)	123,165 (4)
	GoF	1,32	1,21	1,29
	wDW	1,22	1,45	1,28

5.7.4 DTA/TG

Der Gewichtsverlust der verschiedenen Tobermorite ist in Tab. 5.17 angegeben. Auffällig ist, dass alle K-Tobermorite bis auf die Probe mit einem C/S = 0,83 und einem K/C = 0,5 einen geringeren Gewichtsverlust als 11Å-Tobermorit zwischen 100-1000°C aufweisen. Der Anteil von adsorbiertem oder schwach gebundenem Wasser steigt mit zunehmendem Kaliumgehalt der Proben. Besonders viel adsorbiertes Wasser enthält die Probe C/S = 0,83 K/C = 0,5.

Tab. 5.17: Gewichtsverlust der verschiedenen Tobermorite.

Probe	Gewichtsverlust gesamt [Gew %]	Gewichtsverlust 20-100°C [Gew %]	Gewichtsverlust 100-1000°C [Gew %]
11Å-Tobermorit	18,1	5,5	12,6
K-Tobermorit C/S = 0,67, K/C = 0,25	16,28	7,19	9,08
K-Tobermorit C/S = 0,67, K/C = 0,5	21,14	11,00	10,14
K-Tobermorit C/S = 0,83 K/C = 0,25	15,71	4,91	10,80
K-Tobermorit C/S = 0,83 K/C = 0,5	27,69	14,09	13,60

5.7.5 Diskussion

Die Ergebnisse aus den spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen belegen, dass sich durch die hydrothermale Behandlung von nanokristallinen K-C-S-H Phasen ein kaliumhaltiger Tobermorit gebildet hat. Nachfolgend folgt eine kurze Betrachtung über die Änderungen der Kristallchemie von Tobermorit durch Kalium bevor zum Abschluss ein möglicher Reaktionsmechanismus diskutiert wird.

5.7.5.1 Auswirkungen von Kalium auf die Silikatanionenstruktur von 11Å-Tobermorit

Strukturelle Modifikationen durch Kalium in der Struktur von 11Å-Tobermorit lassen sich aus den IR- und Raman Spektren entnehmen. 11Å-Tobermorit und K-Tobermorite mit einem C/S = 0,67 zeigen Schwingungen, die die Anwesenheit von Q³ verknüpften Silikateinheiten belegen. Dementsprechend liegen zumindest ein Teil der Silikatketten als Dreierdoppelketten vor. Die entsprechende Raumgruppe sollte demnach *B11m* sein, da dieses Strukturmodell von Merlino *et al.* (1999) Dreierdoppelketten berücksichtigt. Mittels WPPD Analyse konnte diese Theorie nicht bestätigt werden, da die Ergebnisse keine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Raumgruppe zulassen. Eventuell liegen Einfach- und Doppelketten in 11Å-Tobermorit und den K-Tobermoriten mit C/S = 0,67 nebeneinander vor, so dass eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

Dagegen weisen die K-Tobermorite mit einem C/S = 0,83 überwiegend Einfachketten auf. Die IR- und Raman Schwingungen, die Q³ Umgebungen zugeordnet werden können sind nicht oder nur andeutungsweise vorhanden.

Neben der Verknüpfung von Einfach- zu Doppelketten lassen die IR- und Raman Spektren weitere Schlüsse auf die Silikatanionenstruktur zu. Im Bereich der asymmetrischen Streckschwingungen von Q² zeigen die K-Tobermorite im Vergleich mit 11Å-Tobermorit keine neuen Banden. Allerdings verschiebt sich die stärkste IR-Bande bei 976 cm⁻¹ zu geringeren Wellenzahlen (968 cm⁻¹). Dieser Effekt wird wahrscheinlich durch eine kürzere Kettenlänge der Einfachketten hervorgerufen. Dementsprechend sinkt mit steigendem Kalium- und Calciumgehalt nicht nur die Verknüpfung der Silikatketten untereinander sondern auch deren Länge scheint abzunehmen. Belegt wird diese These durch die ν_s Si-O Raman-Schwingungen. 11Å-Tobermorit zeigt im Bereich der symmetrischen Streckschwingungen eine starke Bande bei 1019 cm⁻¹, die in K-Tobermoriten deutlich an Intensität verliert. McMillan (1984) postuliert, dass die Intensität dieser Bande hauptsächlich durch O_{br}-Si-O_{nbo}-Ca und nicht durch Si-O_{br}-Si Schwingungen verursacht wird. Durch den steigenden Kaliumgehalt überlappen sich zwei Effekte, die die Intensität der Raman-Bande bei 1019 cm⁻¹ verringern. Durch die geringe Kettenlänge sinkt die Anzahl der Q² Umgebungen und durch den steigenden Kaliumgehalt ebenfalls die Anzahl der O_{br}-Si-O_{nbo}-Ca Einheiten. Außerdem ordnen Garbev *et al.* (2007) Raman-Schwingungen bei 870 cm⁻¹ Q¹

Umgebungen von Kettenenden zu. Diese Raman-Bande ist in den K-Tobermoriten mit $C/S = 0,83$ und $K/C = 0,25$ und $0,5$ deutlich zu erkennen und weist damit eine verkürzte Kettenlänge nach. Im K-Tobermorit der Zusammensetzung $C/S = 0,83$, $K/C = 0,5$ ist die Kaliumkonzentration so hoch, dass eine Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder zu Ketten gehemmt wird und deshalb durch die Raman-Bande bei 898 cm^{-1} Q^1 Umgebungen von Dimeren nachweisbar sind.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass die in 11\AA -Tobermorit gut ausgebildeten IR-Banden der ν_{as} Si-O-Si und δ (SiO_4) durch den Kaliumeinbau immer stärker verwischen. Dieser Effekt kann durch eine Vielzahl von verschiedenen Si-O-Si IR-Schwingungen erklärt werden, die sich gegenseitig überlappen. Dies ist bei dem K-Tobermorit der Zusammensetzung $C/S = 0,83$, $K/C = 0,5$ so stark ausgeprägt, dass dieser Effekt in dem Röntgenbeugungsbild der Probe sichtbar wird. In Tobermorit verlaufen die Silikatketten in b -Richtung. Der (020)-Reflex ist deshalb sehr stark von den Ketten abhängig. Dieser Reflex verliert im Röntgendiffraktogramm des K-Tobermorits $C/S = 0,83$, $K/C = 0,5$ deutlich an Intensität, was mit einer vergrößerten strukturellen Unordnung in b -Richtung erklärt werden kann.

5.7.5.2 Einfluss von Kalium auf die Kristallchemie von 11\AA -Tobermorit

Die bisherige Diskussion und die Messergebnisse belegen, dass durch die hydrothermale Behandlung der nanokristallinen K-C-S-H Phasen ein K-Tobermorit gebildet wird. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Koordination der Kaliumionen und die Auswirkungen des Kaliums auf die Kristallchemie diskutiert.

Mittels Thermogravimetrie konnte in den K-Tobermoriten ein erhöhter Anteil schwach gebundenes Wasser nachgewiesen werden, da die K-Tobermorite einen deutlich höheren Gewichtsverlust bis 100°C aufweisen. Eine Ausnahme ist die Probe der Zusammensetzung $C/S = 0,83$ $K/C = 0,25$. Da diese Probe einen generell sehr niedrigen Gewichtsverlust aufweist ist es möglich, dass durch eine zu starke Trocknung nach der Probensynthese leicht gebundenes Wasser ausgetrieben wurde und deshalb der analysierte Gewichtsverlust zu niedrig ist.

Die IR-spektroskopischen Daten geben Hinweise wie die Kaliumionen und Wasser in Wechselwirkung treten. Die OH-Streckschwingungen und die Deformationsschwingungen von molekularem Wasser sind in den K-Tobermoriten im Vergleich mit kaliumfreien 11\AA -Tobermorit verbreitert und etwas schwächer. Durch die Wechselwirkungen zwischen den Kaliumionen und Wasser könnten die Schwingungen von Wasser und den OH-Gruppen beeinflusst werden. Dies macht sich in leicht unterschiedlichen Frequenzen der O-H Schwingungen und damit in schwächeren und breiteren Banden bemerkbar. Genau dies ist in Abb. 5.41 und Abb. 5.42 zu erkennen. Neben diesen nur relativ locker gebundenen und von anderen Ionen wenig beeinflussten Wassermolekülen treten in den Tobermoriten auch durch Wasserstoffbrücken stark beeinflusste O-H Streckschwingungen auf. Diese Schwingungen sind in den IR-Spektren an Hand der Banden bei $3175\text{--}3250 \text{ cm}^{-1}$ eindeutig nachweisbar. Demnach lassen sich Wassermoleküle mit zwei verschiedenen Umgebungen deutlich voneinander unterscheiden:

- I. Wassermoleküle, deren Protonen durch Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung mit nicht brückenbildenden Sauerstoffen der SiO_4 Tetraeder stehen.
- II. Wassermoleküle, die im K-Tobermorit Kalium koordinieren und deshalb eine unterschiedliche Frequenz aufweisen als Wassermoleküle in der Zwischenschicht von kaliumfreien Tobermorit.

Letztere sind nach den Ergebnissen der Thermogravimetrie in den K-Tobermoriten in größerer Menge als in kaliumfreien Tobermorit vorhanden. Dafür sprechen auch Schwingungen bei 326 und 340 cm⁻¹, die nur in den K-Tobermoriten auftreten und wahrscheinlich Librationsschwingungen von Wasser zugeordnet werden können.

Die IR-spektroskopischen Daten werden durch die Ergebnisse aus der Raman-Spektroskopie unterstützt. Die Intensität der ν_s Si-O Raman Schwingung bei 996 cm⁻¹, nimmt mit steigendem Kaliumgehalt bei den K-Tobermoriten zu. Diese Bande könnte durch Si-O_{nbo}-H Schwingungen verursacht werden. Demnach müssen durch den Kaliumeinbau gleichzeitig auch mehr (OH)⁻ Ionen und Wasser in der Zwischenschicht der K-Tobermorite im Vergleich zu 11Å-Tobermorit vorhanden sein, damit es zu einer Wechselwirkung mit den Silikatketten kommen kann und sich die Raman-Schwingung bei 996 cm⁻¹ verstärkt.

5.7.5.3 Reaktionsmechanismus zur Bildung von K-Tobermorit

Auf Basis der in Kapitel 5.7.5.1 dargelegten Beobachtungen können mögliche Reaktionen zum Einbau von Kalium in Tobermorit beschrieben werden.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass in den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,67 immer Signale von Q³ Umgebungen nachweisbar sind, so dass eine Depolymerisation von Doppelketten zu Einfachketten in den vorliegenden Proben nicht vollständig abgelaufen ist. Einfach- und Doppelketten liegen noch gleichzeitig nebeneinander vor. Deshalb können für Tobermorit mit einem C/S = 0,67 und K/C = 0,25 die folgenden Reaktionen vorgeschlagen werden:

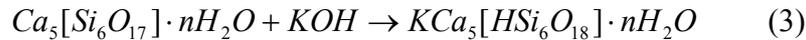


Bei Reaktionsgleichung (1) wird das Kalium in den Tobermorit ohne Änderung der Silikatanionenstruktur eingebaut. Dagegen findet in Reaktionsgleichung (2) eine Depolymerisation der Dreierdoppelketten zu Dreiereinfachketten statt. In den Raman-Spektren (Abb. 5.43) sind in den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,67 immer Signale von Q³ Umgebungen nachweisbar, so dass eine Depolymerisation in den vorliegenden Proben nicht vollständig abgelaufen ist. Einfach- und Doppelketten liegen noch gleichzeitig nebeneinander vor.

Die Reaktionsgleichungen zeigen außerdem, dass mehr locker gebundenes molekulares Wasser in den kaliumhaltigen Tobermoriten gebunden ist als in 11Å-Tobermorit. Dies wird durch den höheren Gewichtsverlust der K-Tobermorite bis 100°C durch Thermogravimetrie belegt (Tab. 5.17).

Eine weitere Depolymerisation zu Dimeren ist bei den K-Tobermoriten mit C/S = 0,67 auch bei einem K/C = 0,5 nicht zu erkennen, deshalb dürften die in den Gleichungen (1) und (2) dargestellten Silikatanionenstrukturen ebenfalls auch in K-Tobermoriten der Zusammensetzung C/S = 0,67, K/C = 0,5 auftreten. Das Kalium wird mit zusätzlichem Wasser koordiniert.

Analog zu den Überlegungen für K-Tobermorit mit $C/S = 0,67$ lassen sich Reaktionsgleichungen für K-Tobermorit mit $C/S = 0,83$ formulieren:



Gleichung (3) stellt ebenfalls die Depolymerisation von Dreierdoppelketten zu Dreiereinfachketten dar. Allerdings ist die Menge an Kalium, die für diese Depolymerisation gebraucht wird, deutlich geringer als bei Tobermorit mit einem $C/S = 0,67$. Eine kaliumreichere Formulierung ist ohne eine weitere Depolymerisierung der Dreiereinfachketten zu Dimeren nicht möglich. Die IR – und Raman- Spektren in Abb. 5.42 und Abb. 5.43 zeigen eindeutig Signale von Q^1 Umgebungen.

Gleichung (4) gibt die Reaktion zur Bildung eines K-Tobermorites der Zusammensetzung $C/S = 0,83$ und $K/C = 0,25$ an.



Theoretisch wäre die vollständige Depolymerisation der Dreiereinfachketten zu Dimeren bei einem K-Tobermorit der Zusammensetzung $C/S = 0,83$ und $K/C = 0,5$ denkbar:



Das Produkt in Gleichung (5) ist nicht zu realisieren, da es zu einer starken Bildung von Kaliumkarbonat kommt. Außerdem zeigen IR- und Raman-Spektren auch bei K-Tobermoriten mit $K/C = 0,5$ starke Signale von Q^2 Umgebungen.

Einen ähnlichen Ansatz aber mit einer sehr allgemeinen Formulierung wählte El Korashi (1997). Der Autor macht aber keine Angaben zur Menge des in Tobermorit strukturell gebundenen Kaliums.

Unberücksichtigt von den oben dargelegten Reaktionsmechanismen bleiben allerdings die Zwischenschichten. Diese sind in Tobermorit mit Ca^{2+} und $(OH)^-$ Ionen sowie Wassermolekülen besetzt. Die röntgenographischen Ergebnisse haben ergeben, dass besonders in c -Richtung durch den Kaliumeinbau die strukturelle Ordnung nachgelassen hat. Dies kann einerseits ein Effekt durch die gestörte Silikatanionenstruktur sein. Es ist aber auch nicht auszuschließen, dass ein verstärkter Kaliumeinbau in der Zwischenschicht sich negativ auf die Stapelung der einzelnen Tobermoritschichtpakete in c -Richtung auswirkt. Außerdem wurde in Kapitel 5.7.5.2 diskutiert, dass die kaliumhaltigen Tobermorite mehr in der Zwischenschicht locker gebundenes Wasser enthalten. Es ist durchaus möglich, dass der Wassergehalt in der Zwischenschicht nicht konstant ist und deshalb die Größe der Zwischenschicht variiert. Dies würde sich negativ auf die dreidimensionale Ordnung der K-Tobermorite auswirken.

Wie schon in Kapitel 2.2.2 dargelegt, wird die Zwischenschicht in der Tobermoritstruktur durch Silikatketten begrenzt. In 11\AA -Tobermorit ist ein Teil der Sauerstoffe der SiO_4 -Tetraeder protoniert. Dieses Wasser entweicht während der Thermoanalyse bei Temperaturen von deutlich mehr als 100°C und ist deshalb gut von den locker gebundenen Wassermolekülen in der TG – Messung zu unterscheiden. Diese Analysen haben ergeben, dass 11\AA -Tobermorit einen höheren Gewichtsverlust zwischen $100 - 1000^\circ\text{C}$ aufweist als die

K-Tobermorite (mit Ausnahme der Probe K-Tobermorit $C/S = 0,83$ $K/C = 0,5$). Deshalb ist davon auszugehen, dass in 11Å-Tobermorit eine größere Anzahl von Si-OH Gruppen vorhanden ist als in den kaliumhaltigen Tobermoriten. Diese Si-OH Gruppen sind in Anwesenheit von KOH nicht stabil. Es werden sich wahrscheinlich Si-OK Umgebungen ausbilden. Das abgespaltene H^+ Ion wird mit $(OH)^-$ Ionen der Kalilauge zu Wasser reagieren.

In der Literatur gibt es bisher nur einen detaillierten Strukturvorschlag zu kaliumhaltigen Tobermoriten von Organova *et al.* (2002). Die Autoren postulieren eine hochpolymere Silikatstruktur, die zahlreiche zeolithische Kanäle enthält in denen zusätzliches Kalium gebunden ist. Dieses Strukturmodell ist zumindest auf die in dieser Arbeit synthetisierten Phasen nicht anwendbar, da der gegenteilige Prozess einer Depolymerisierung stattfindet.

5.8 Einfluss von Kalium auf die strukturellen Eigenschaften von nanokristallinen (K)-C-S-H Phasen

Die Messdaten aus röntgenographischen und spektroskopischen Analysen deuten darauf hin, dass sich eine nanokristalline K-C-S-H Phase mit tobermoritähnlicher Struktur gebildet hat. Diese These soll im Folgenden genauer dargelegt werden.

Nach den in Kapitel 2.1 beschriebenen Strukturmodellen für nanokristalline C-S-H Phasen ist deren Struktur mit der Struktur von 14Å-Tobermorit (Garbev 2008^{a,b}) eng verwandt. Dessen Grundbausteine sind zwei Dreiereinfachketten und die dazwischen liegende Portlanditschicht (Abb. 5.46). Dreiereinfachketten und Portlanditschicht bilden Schichtpakete, die so genannten Komplexschichten, die durch Zwischenschichten verbunden in *c*-Richtung gestapelt werden.

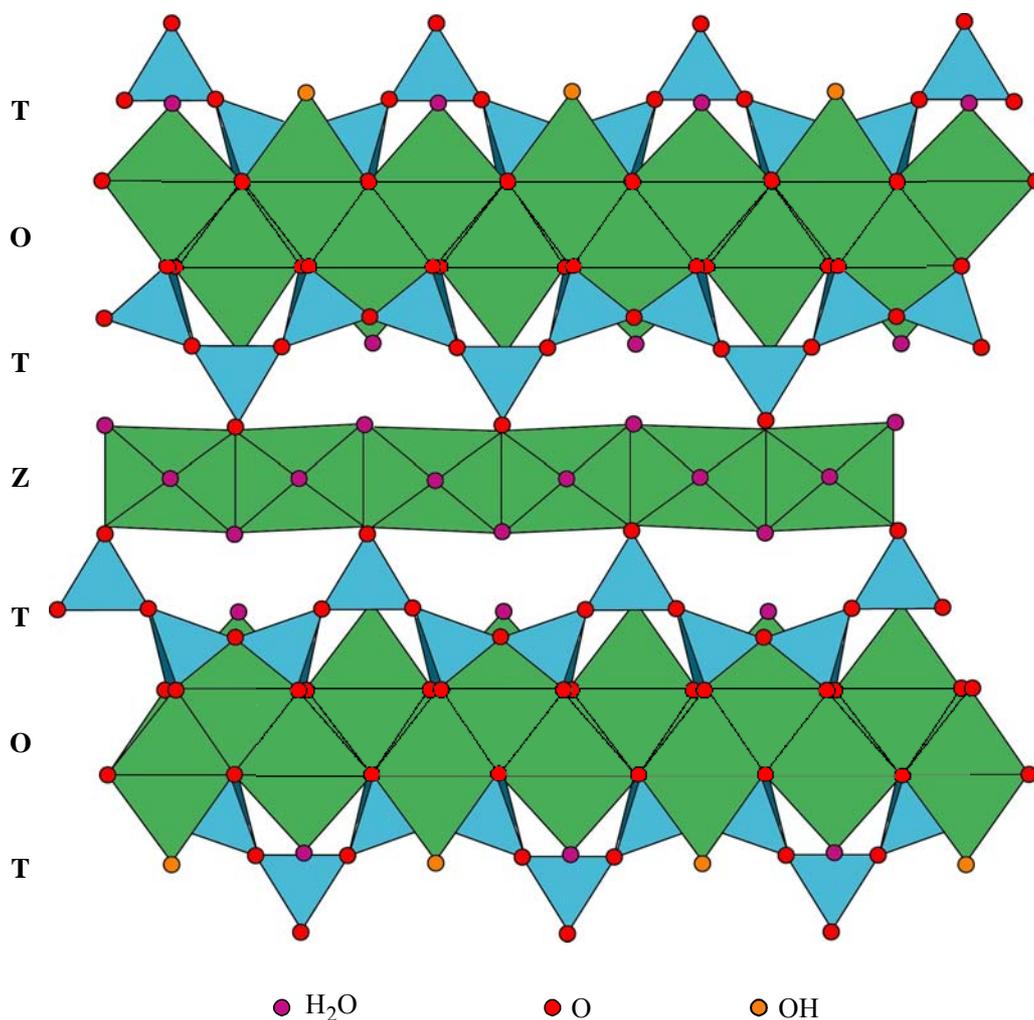


Abb. 5.46: Darstellung der Struktur von 14Å Tobermorit projiziert entlang (210) (modifiziert nach Bonaccorsi, *et al.* (2005)). Die Dreiereinfachketten bestehend aus SiO₄ Tetraedern sind mit T markiert, die Portlanditschicht bestehend aus siebenfach koordinierten Calciumpolyedern ist mit O bezeichnet. Z ist die mit Ca besetzte Zwischenschicht.

Auf Grund der vorhandenen dreidimensionalen Ordnung der nanokristallinen Phasen (zu erkennen am basalen Reflex (002)) sind die Zwischenschichten auch in diesen Phasen vorhanden, so dass Komplex- und Zwischenschichten in *c*-Richtung gestapelt werden können. Die Besetzung der Zwischenschicht ist abhängig vom C/S - Verhältnis. Bei nanokristallinen

C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,67$ ist die Zwischenschicht ausschließlich mit Wasser besetzt, während bei einem $C/S = 1,25$ die Zwischenschicht mit Calcium und Wasser besetzt ist (Abb. 5.47 und Abb. 5.48).

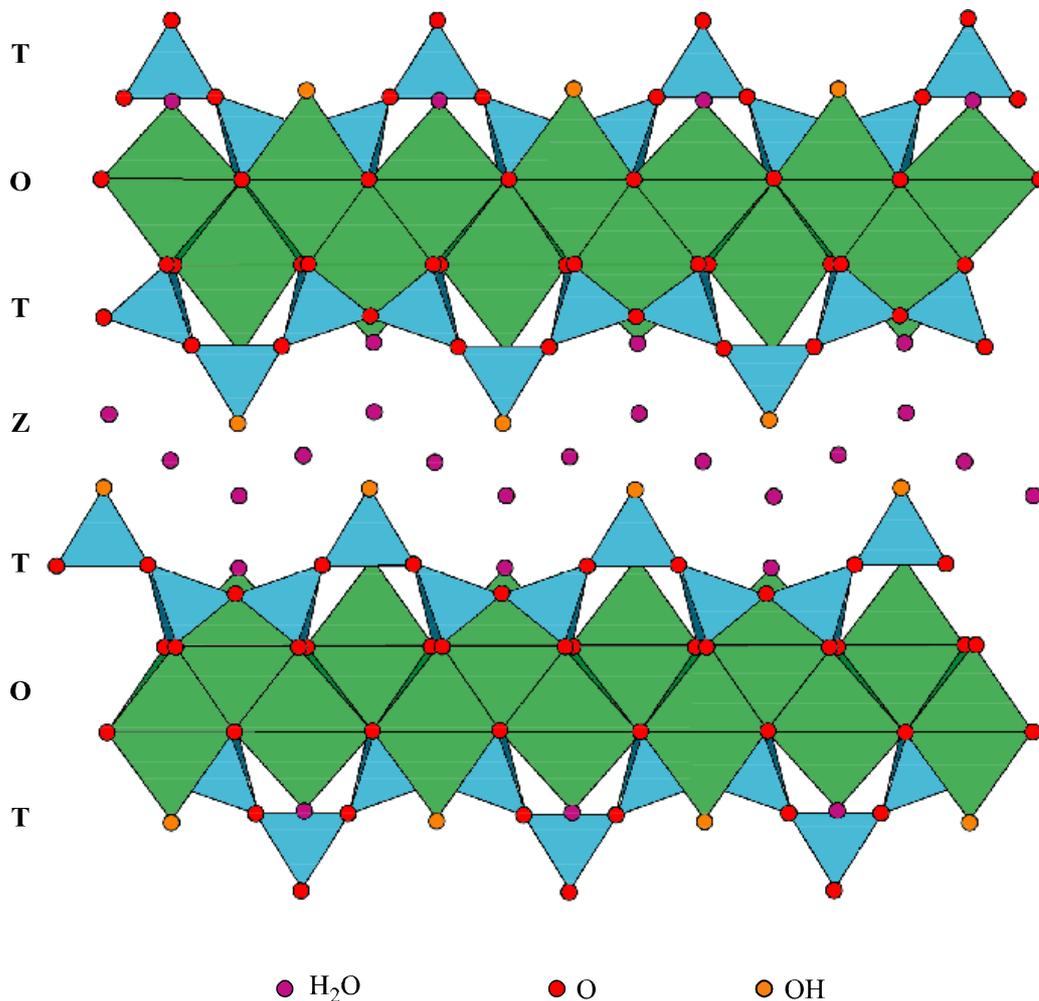


Abb. 5.47: Darstellung der Struktur von einer nanokristallinen C-S-H Phase mit $C/S = 0,67$ projiziert entlang (210) (modifiziert nach Garbev, *et al.* (2008^{a,b})). Die Dreieinheitsketten bestehend aus SiO_4 Tetraedern sind mit T markiert, die Portlanditschicht bestehend aus siebenfach koordinierten Calciumpolyedern ist mit O bezeichnet. Z ist die mit Wassermolekülen besetzte Zwischenschicht.

Garbev *et al.* (2008^{a,b}) geben die Formel für das calciumarme Endglied mit $Ca_4[H_2Si_3O_9]_b \cdot 8,6H_2O$ an. Die Formel für das calciumreiche Endglied lautet $\{Ca_4H_2[Si_2O_7]_2\} \cdot Ca \cdot 9,2H_2O$, dabei ist in den geschweiften Klammern die Zusammensetzung von Portlandit- und Silikatschicht angegeben, während außerhalb der geschweiften Klammer die Zusammensetzung der Zwischenschicht abzulesen ist. In diesen Formeln ist auch Wasser berücksichtigt, dass bei Temperaturen unterhalb von $100^\circ C$ entweicht. Wird dieses vernachlässigt sinkt die Wassermenge auf 4 H_2O - Moleküle pro Formeleinheit. Aus den Formeln ist ersichtlich, dass die Silikatanionenstruktur der calciumarmen C-S-H Phasen überwiegend aus Dreieinheitsketten aufgebaut ist. Dagegen besteht die Silikatstruktur bei C-S-H Phasen mit einem $C/S = 1,25$ überwiegend aus Dimeren (Abb. 5.48).

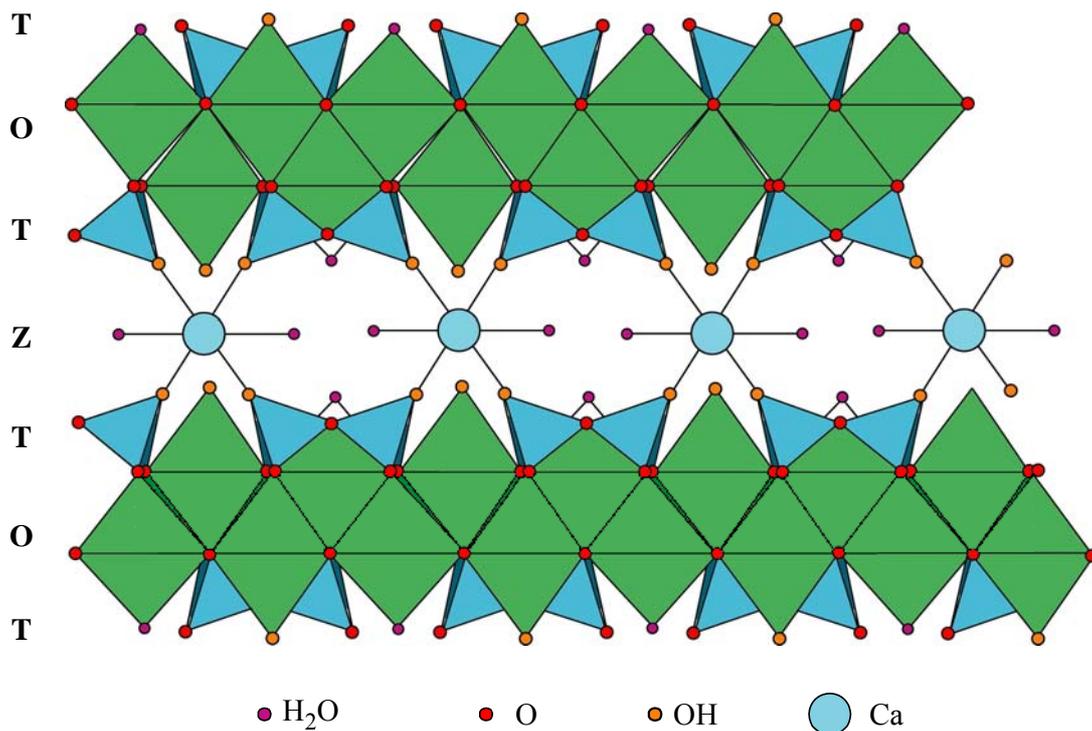


Abb. 5.48: Darstellung der Struktur von einer nanokristallinen C-S-H Phase mit $C/S = 1,25$ projiziert entlang (210) (modifiziert nach Garbev, *et al.* (2008^{a,b})). Die Silikatanionenstruktur besteht aus Dimeren und ist mit einem T gekennzeichnet, die Portlanditschicht bestehend aus siebenfach koordinierten Calciumpolyedern ist mit O bezeichnet. Z ist die mit Wassermolekülen und Calciumionen besetzte Zwischenschicht.

Ein weiterer Hinweis auf die Existenz einer tobermoritähnlichen Struktur in den nanokristallinen C-S-H Phasen ist das Auftreten von Wollastonit nach dem Aufheizen auf 1000°C . Die Ketten in der C-S-H Struktur bestehen wie bei Wollastonit aus Dreiereinfachketten (Liebau, 1985). Die Umwandlung von Tobermorit und C-S-H (I) in Wollastonit wurde zuvor schon von Taylor (1964) und Suzuki (1986) beschrieben. In Abb. 5.49 ist die Temperatur der Wollastonitumwandlung gegen das C/S – Verhältnis dargestellt. Abgebildet sind die Ergebnisse aus dieser Arbeit, sowie von Garbev *et al.* (2008^{a,b}) und Suzuki (1986).

Die Umwandlungstemperaturen von C-S-H zu Wollastonit können in drei Bereiche unterteilt werden:

1. Liegen nanokristalline C-S-H Phasen und amorphes SiO_2 nebeneinander vor, liegt die Umwandlungstemperatur konstant bei ca. 810°C .
2. Im Bereich der einphasigen Proben, bestehend nur aus C-S-H Phasen ($C/S = 0,67 - 1,2$), steigt die Umwandlungstemperatur mit steigendem C/S – Verhältnis an.
3. Bei C/S – Verhältnissen $> 1,2$ tritt Portlandit neben nanokristallinem C-S-H auf. Die Umwandlungstemperatur bleibt konstant bei ca. 880°C .

Das Ansteigen der Temperatur der Wollastonitbildung kann mit der zunehmenden Depolymerisierung der Dreiereinfachketten mit steigendem C/S – Verhältnis erklärt werden. Es ist eine höhere Aktivierungstemperatur notwendig, damit die depolymerisierten Dreiereinfachketten und Dimere der nanokristallinen C-S-H Phasen zu den viel längeren Dreiereinfachketten in Wollastonit kondensieren können. Außerdem scheint der Einbau von Ca in die Zwischenschichten der nanokristallinen C-S-H Phasen die Bildung von Wollastonit zu höheren Temperaturen zu verschieben.

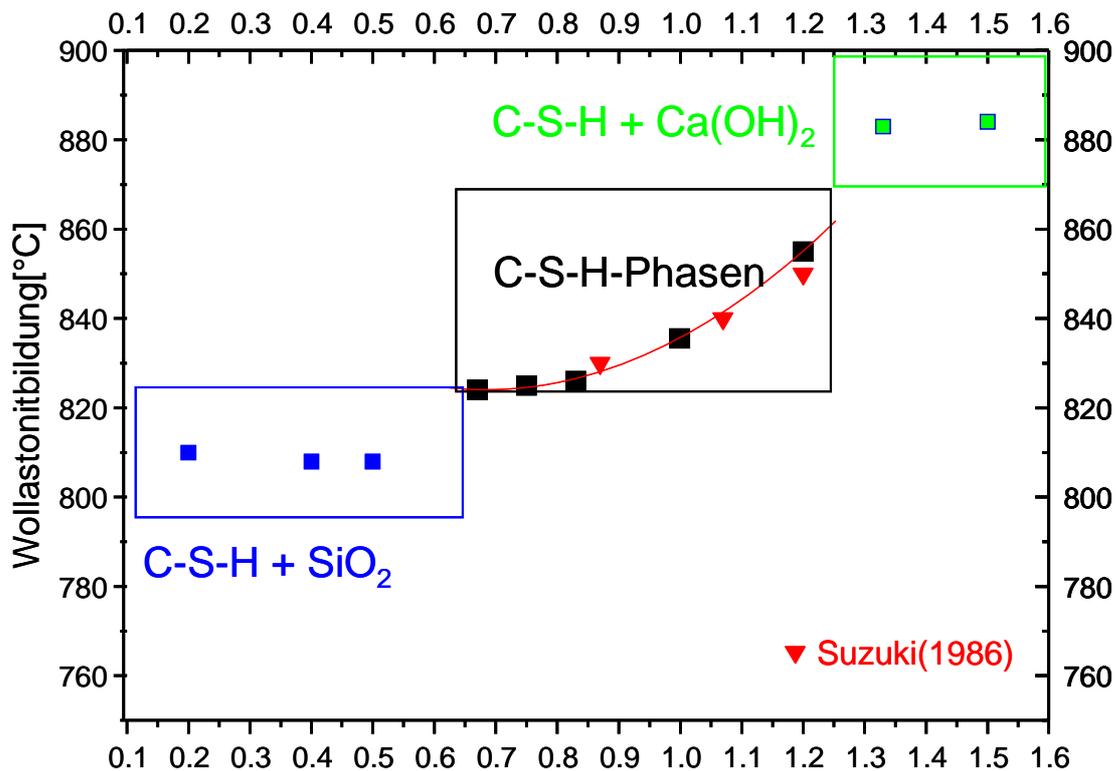


Abb. 5.49: Umwandlungstemperatur von nanokristallinen C-S-H Phasen zu Wollastonit. Die Daten stammen aus dieser Arbeit sowie von Suzuki (1986) und Garbev *et al.* (2008^{a,b}).

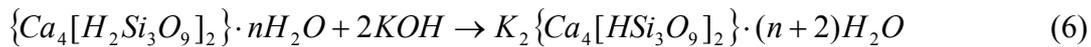
In Kapitel 5.7 wurde eingehend auf den Einfluss von Kalium auf die strukturellen Eigenschaften von 11Å-Tobermorit eingegangen. Aufgrund der engen strukturellen Verwandtschaft zwischen nanokristallinen und kristallinen (K-)C-S-H Phasen werden einige Aspekte aus der Diskussion in Kap 5.7.5 aufgegriffen. Die Diskussion über die mineralogische Zusammensetzung der nanokristallinen Proben (Kapitel 5.6) hat ergeben, dass sehr wahrscheinlich keine nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S-Verhältnis < 0,67 vorliegen. Deshalb sind die Ergebnisse aus den Analysen der Proben mit einem C/S = 0,2 bis 0,5 Mischanalysen von den in den Proben auftretenden Verbindungen, einer K-C-S-H Phase mit C/S = 0,67, amorphem SiO₂ und wahrscheinlich einem amorphen Kaliumsilikathydrat. Dies erklärt auch warum sich die nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem K/C = 0,2-0,5 und geringem Kaliumgehalt sehr ähnlich der nanokristallinen K-C-S-H Phase mit einem C/S = 0,67 verhalten. Allerdings zeigen die K-C-S-H Phasen mit geringem C/S und einem K/C = 1,0 teilweise *d*-Werte für den basalen Reflex von ca. 16 Å. Dies ist ein großer Unterschied zu den nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67 und 0,83, bei denen der basale Reflex Werte von maximal 14 Å aufweist. Dieser sehr hohe *d*-Wert und die damit verbundene sehr starke Ausdehnung der Zwischenschicht kann nur damit erklärt werden, dass große Mengen Wasser oder andere Verbindungen in die Zwischenschicht eingebaut werden. Aus den spektroskopischen und röntgenographischen Daten konnte gezeigt werden, dass der Anteil an nicht reagiertem hochdisperssem SiO₂ in den Ca-armen K-C-S-H Phasen mit steigendem Kaliumgehalt abnimmt. Wahrscheinlich hat sich ein amorphes Kaliumsilikathydrat gebildet. Möglich ist auch die Bildung sehr kleiner zeolithartiger Strukturen, da die nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit C/S = 0,2-0,5 unter hydrothermalen Bedingungen verschiedene Zeolithe bilden. Es ist durchaus möglich, dass diese zeolithartigen

„Kristallitkeime“ zu einem gewissen Teil in der Zwischenschicht der nanokristallinen K-C-S-H Phase gebunden werden und damit diesen sehr großen d -Wert hervorrufen.

Im folgenden Abschnitt werden mögliche Reaktionen zur Bildung von kaliumhaltigen nanokristallinen C-S-H Phasen diskutiert, bevor nachfolgend die strukturellen Eigenschaften der nanokristallinen K-C-S-H Phasen beschrieben werden.

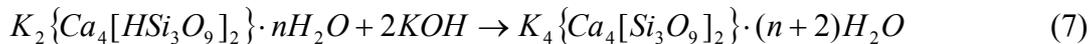
5.8.1 Reaktionen zur Bildung nanokristalliner K-C-S-H Phasen

Der Einbau von Kalium in nanokristalline C-S-H Phasen kann nach folgender Reaktionsgleichung ablaufen:



In Gleichung 6 steht der Term $Ca_4[H_2Si_3O_9]_2$ für die Zusammensetzung der Komplexschicht einer nanokristallinen C-S-H Phase mit einem C/S = 0,67, während $K_2\{Ca_4[HSi_3O_9]_2\}$ einer K-C-S-H Phase der Zusammensetzung C/S = 0,67 und K/C = 0,25 entspricht. n gibt die Anzahl der Wassermoleküle an. Nach Berechnungen aus den Gewichtsverlusten der DTA/TG Untersuchungen liegt die Anzahl der Wassermoleküle zwischen 6,5 bis 8.

Bei weiter steigender Kaliumkonzentration können weitere Kaliumionen eingebaut werden, solange genügend Protonen für den Ladungsausgleich aus der Struktur der K-C-S-H Phasen entfernt werden können. Das Endglied dieser Reaktion mit der Zusammensetzung C/S = 0,67 und K/C = 0,5 lässt sich durch Gleichung 7 darstellen:



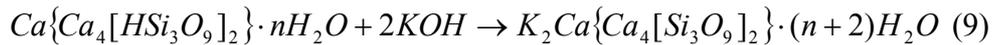
Solange Protonen vorhanden sind ist dies der Reaktionsmechanismus für den Kaliumeinbau ohne die Silikatanionenstruktur von nanokristallinem C-S-H zu verändern.

Ein weiterer Kaliumeinbau ist nicht ohne eine Depolymerisation der Silikatanionenstruktur in Dimere möglich. Theoretisch würde sich für die Zusammensetzung C/S = 0,67 und K/C = 1 folgende Reaktionsgleichung ergeben:



Das angegebene Produkt ist allerdings nicht stabil und nur theoretisch möglich. In der Synthese mit der Zusammensetzung C/S = 0,67 und K/C = 1 sind große Mengen Kaliumkarbonat nachweisbar. Daraus lässt sich folgern, dass Kalium in der Probe im Überschuss vorgelegen hat und nicht in die Struktur der nanokristallinen C-S-H Phasen eingebaut werden konnte. Nachfolgend hat dieses überschüssige Kalium mit atmosphärischem CO₂ zu Karbonaten reagiert. Außerdem dürfte die Silikatanionenstruktur der nanokristallinen K-C-S-H Phase der Zusammensetzung C/S = 0,67 und K/C = 1 ausschließlich aus Dimeren bestehen. Die IR-Spektren zeigen aber eindeutig, dass die SiO₄-Tetraeder überwiegend zu Ketten verknüpft sind.

Bei nanokristallinen C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83 wird zunehmend Calcium in die Zwischenschicht eingebaut, so dass diese Phasen weniger Kalium in die Zwischenschicht aufnehmen können. In Gleichung 9 ist ein möglicher Reaktionsmechanismus für K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83 und einem K/C = 0,2 dargestellt:



Steigt die Kaliumkonzentration weiter verstärken sich in den IR- und Raman Spektren die Hinweise auf eine Depolymerisation der Silikatketten. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich ein möglicher Reaktionsmechanismus ableiten:



Die Reaktion in Gleichung 10 ist eine Depolymerisationsreaktion. Die $[Si_3O_9]^{6-}$ Gruppen depolymerisieren zu $[Si_2O_7]^{6-}$ Dimeren. Diese Reaktion wird durch den hohen pH-Wert in der Reaktionslösung begünstigt. Das Produkt in Gleichung 10 entspricht einer nanokristallinen K-C-S-H Phase der Zusammensetzung C/S = 0,83, K/C = 0,5. Dieser Reaktionsmechanismus stellt gleichzeitig den maximalen Kaliumeinbau in die Struktur der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83 dar. Die in den Gleichungen 9 und 10 dargestellten Reaktionsmechanismen sind jeweils Endglieder der verschiedenen Silikatanionenstrukturen. In den Proben mit mit einem C/S = 0,83 liegen Dreiereinfachketten und Dimere nebeneinander vor, allerdings steigt der Anteile der Dimere mit zunehmendem Kaliumgehalt. Dies zeigen die IR- und Raman-Spektren (Abb. 5.36 und Abb. 5.38a).

Eine höhere Kaliumkonzentration als K/C = 0,5 bei Proben mit C/S = 0,83 führt zu einer starken Karbonatisierung der Proben. Dies belegen ebenfalls die IR- und Raman-Spektren.

5.8.2 Strukturelle Eigenschaften der K-C-S-H Phasen

Die spektroskopischen und röntgenographischen Daten der nanokristallinen Phasen belegen, dass Kalium in die Struktur der nanokristallinen C-S-H Phasen eingebaut wird und diese modifiziert. In den nachfolgenden Abschnitten sollen die durch den Kaliumeinbau hervorgerufenen Änderungen der einzelnen strukturellen Baueinheiten der nanokristallinen K-C-S-H Phasen diskutiert werden.

5.8.2.1 Die Silikatanionenstruktur von nanokristallinen K-C-S-H Phasen

Die Strukturformeln der Produkte in den Reaktionsgleichungen 6 und 7 für die Bildung von nanokristallinen K-C-S-H Phasen der Zusammensetzung C/S = 0,67 und K/C = 0,25 und 0,5 zeigen als zentrales Bauteil der Silikatanionenstruktur eine $[Si_3O_9]^{6-}$ Baugruppe, die durch den Kaliumeinbau formal unbeeinflusst bleibt. Dagegen berichten Garbev et al. (2008^{a,b}), dass durch den Einbau von Calcium in die Zwischenschicht von nanokristallinen C-S-H Phasen eine Depolymerisation der Ketten eintritt. Tatsächlich zeigen die IR- und Raman-Messungen nur geringe Anzeichen für eine Depolymerisation der Ketten beim Einbau von geringen Mengen von Kalium. In den Raman-Spektren ist durch den Kaliumeinbau ein leicht erhöhter Anteil an Q^1 verknüpften SiO_4 Tetraedern festzustellen (Dimere). In den IR-Spektren geben die Si-O Schwingungen dagegen nur wenig Hinweise auf eine Depolymerisation. Die den Q^2 Einheiten zuzuordnende IR-Bande der ν_{as} Si-O-Si (968 cm^{-1}) bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. Eine Depolymerisation würde durch eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zu erkennen sein. Gleiches gilt für die δ_s Si-O-Si Schwingungen im Raman. Sie zeigen nur eine sehr geringe Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Die Charakterisierung der Dreiereinfachketten kann mit Hilfe der symmetrischen Deformationsschwingungen von Q^2 fortgeführt werden. Wie in Kapitel 5.1.3 erwähnt, hat der Si-O-Si Winkel in den Silikatketten Einfluss auf die Position der Raman-Bande der δ_s Si-O-Si Schwingungen von Q^2 (Lazarev, 1972). Garbev et al. (2007) bestimmen an Hand der Position

der δ_s Si-O-Si Raman-Schwingung den Si-O-Si Winkel für einige C-S-H Phasen. Die Autoren stellen eine lineare Abhängigkeit zwischen Si-O-Si Winkel und der Frequenz der δ_s Si-O-Si Raman-Schwingung fest. Wird diese Abhängigkeit auf die K-C-S-H Phasen übertragen, führt dies zu einer Verringerung des Si-O-Si Winkels mit steigender Kaliumkonzentration. In Abb. 5.50 sind die Daten von Garbev *et al.* (2007) und aus dieser Arbeit dargestellt. Dreierketten in C-S-H (I) aus dieser Arbeit weisen mit $141,6^\circ$ einen geringeren Winkel auf als die kristallinen C-S-H Phasen Jennit und Foshagit. 14\AA -Tobermorit zeigt mit $138,6^\circ$ einen noch kleineren Winkel der Si-O-Si Bindung. Garbev *et al.* (2007) ermittelten für nanokristallines C-S-H einen etwas geringeren Winkel von $139,7$ bis $140,7^\circ$. In diesen Bereich fallen auch die Daten für nanokristalline K-C-S-H Phasen, für die ein Winkel von $140,2^\circ$ ermittelt wurde. Die unterschiedlichen Ergebnisse der Winkel der nanokristallinen C-S-H Phasen aus dieser Arbeit und von Garbev *et al.* (2007) können eventuell mit den verschiedenen Messbedingungen erklärt werden. Da die Messbedingungen für die Proben in dieser Arbeit konstant geblieben sind, ist der Unterschied zwischen den nanokristallinen kaliumfreien und kaliumhaltigen C-S-H Phasen repräsentativ. Für die Auswertung wurden nur die Raman-Spektren der wahrscheinlich einphasigen Proben verwendet. Die Raman-Spektren der Proben mit einem C/S = 0,2 und 0,4 sind Mischanalysen von verschiedenen Phasen, so dass sich verschiedene Schwingungsmodi überlagern können.

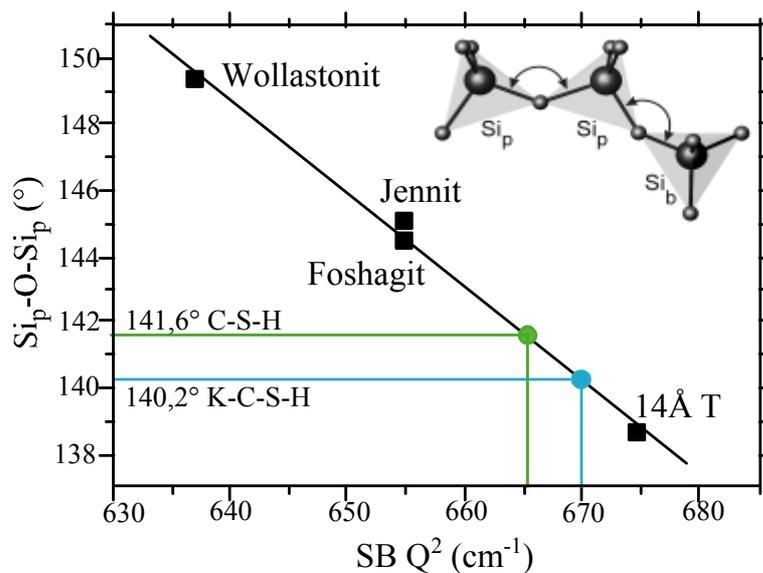


Abb. 5.50 Zusammenhang zwischen Bindungswinkel und Frequenz der symmetrischen Deformationsschwingungen der Si-O-Si Bindung von C-S-H und K-C-S-H Phasen (modifiziert nach Garbev *et al.*, 2007). Die Daten aus dieser Arbeit sind als farbige Kreise eingezeichnet. Grün = C-S-H; blau = K-C-S-H.

Für nanokristalline K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83 und K/C = 0,25 wurde eine Bildungsreaktion nach Gleichung 9 vorgeschlagen. Belege für einen Reaktionsmechanismus nach Gleichung 9 finden sich in den IR- und Raman-Spektren. Durch den Einbau von Kalium findet nur eine leichte Depolymerisation der Silikatanionstruktur statt, die mit einer verringerten Kettenlänge erklärt werden könnte. In den Raman-Spektren in Abb. 5.38 a ist deutlich zu erkennen, dass die nanokristalline K-C-S-H Phase der Zusammensetzung C/S = 0,83 und K/C = 0,25 zwar einen gewissen Anteil an Q^1 verknüpften SiO_4 -Tetraedern aufweist, die den Q^2 Umgebungen zugeordnete Bande bei $1008\text{-}1014\text{ cm}^{-1}$ aber im Vergleich zur kaliumfreien nanokristallinen Probe nicht an Intensität verloren hat.

Dagegen ist besonders in den Raman-Spektren bei den Synthesen der Zusammensetzung $C/S = 0,83$, $K/C = 0,5$ und 1 eine deutliche Depolymerisation feststellbar. In den Raman-Spektren sind an Hand der Bande bei $870 - 898 \text{ cm}^{-1}$ deutliche Signale von Q^1 Umgebungen zu erkennen. Daraus lässt sich ableiten, dass die Periodizität der Ketten deutlich verringert ist und Dimere auftreten, da gleichzeitig die Schwingung der Q^2 -Umgebungen bei 1023 cm^{-1} an Intensität verloren hat (Abb. 5.38). Die IR-Spektren zeigen dieses Verhalten ebenfalls. Die stärkste Schwingung der asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingung hat sich zu niedrigeren Wellenzahlen von 968 (Q^2 -Umgebungen) nach 933 cm^{-1} (Q^1 -Umgebungen) verschoben (Abb. 5.36). Diese Beobachtungen unterstützen den in Gleichung 10 angegebenen Reaktionsmechanismus, bei dem es sich um eine Depolymerisationsreaktion handelt. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Stade (1989). Der Autor konnte keinen Einfluss von Kalium auf die Silikatanionenstruktur von C-S-H Phasen feststellen.

Die verschiedenen Silikatanionenstrukturen spiegeln sich auch im Verhalten der nanokristallinen Proben bei hohen Temperaturen wieder. Nach den DTA/TG Messungen sind alle Proben hinsichtlich ihrer mineralogischen Zusammensetzung untersucht worden. Dabei zeigt sich, dass die nanokristallinen Proben, deren Silikatanionenstruktur aus Ketten bestehen hauptsächlich Wollastonit, ebenfalls ein Kettensilikat, bilden (Tab. 5.9). Dagegen bilden nanokristalline K-C-S-H Phasen mit depolymerisierten Ketten ein Inselsilikat (K_2CaSiO_4) neben geringen Mengen Wollastonit (Tab. 5.15). Zwischen dem Polymerisationsgrad der K-C-S-H Phasen bei Raumtemperatur und der mineralogische Zusammensetzung der bei 1000°C aufgeheizten Probe scheint ein direkter Zusammenhang zu bestehen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Silikatanionenstruktur der nanokristallinen Phasen der Zusammensetzung $C/S = 0,67$, $K/C = 0 - 0,5$ und $C/S = 0,83$, $K/C = 0,25$ vergleichbar mit den in Abb. 5.46 und Abb. 5.47 gezeigten Dreiereinfachketten von 14\AA -Tobermorit und nanokristallinem C-S-H der Zusammensetzung $C/S = 0,67$ ist. Geringe Unterschiede gibt es nur hinsichtlich der Länge der Silikatketten. Diese dürfte bei der nanokristallinen Probe mit $C/S = 0,83$, $K/C = 0,25$ geringer sein als bei den Proben mit einem $C/S = 0,67$. Damit erscheinen auch die in den Gleichungen 5 bis 7 postulierten Reaktionsmechanismen wahrscheinlich.

Nanokristalline K-C-S-H Phasen der Zusammensetzung $C/S = 0,83$, $K/C = 0,5-1,0$ dürften dagegen eine Silikatanionenstruktur aufweisen, deren Charakteristik mehr dem in Abb. 5.48 gezeigten Strukturmodell von nanokristallinem C-S-H mit einem $C/S = 1,25$ entspricht.

5.8.2.2 Auswirkungen auf die Zwischenschicht der nanokristallinen K-C-S-H Phasen

Der Einbau von Kalium in die Struktur der nanokristallinen K-C-S-H Phasen kann am wahrscheinlichsten in der Zwischenschicht stattfinden, da in der C-S-H Struktur keine weiteren Positionen vorhanden sind, die Plätze für ein großes K^+ Ion bieten. Die röntgenographischen Daten zeigen Änderungen im Beugungsmuster zwischen nanokristallinen C-S-H und K-C-S-H Phasen. Besonders der (002) Reflex variiert durch den Einbau von Kalium und Wasser sehr stark. Die Lage des (002) Reflexes wird maßgeblich durch die Abfolge von zwei Komplexschichten und der dazwischen liegenden Zwischenschicht bestimmt (Abb. 5.46 bis Abb. 5.48). Schematisch kann die Abfolge der einzelnen strukturellen Einheiten mit K-Z-K angegeben werden, wobei K die Abkürzung für Komplexschicht ist und Z für Zwischenschicht steht. Durch Variationen der chemischen Zusammensetzung der nanokristallinen (K)-C-S-H Phasen wird auch die Größe der Zwischenschicht verändert. Damit verändert sich ebenfalls die Größe des K-Z-K Schichtpaketes. Nanokristalline C-S-H Phasen zeigen mit steigendem C/S-Verhältnis eine

geringere Größe des K-Z-K Schichtpaketes. Zwar nimmt durch den steigenden Calciumgehalt in den Zwischenschichten deren Größe scheinbar zu, dieser Effekt wird durch die steigende Depolymerisation der Dreiereinfachketten durch fehlende Brückentetraeder aufgehoben und führt insgesamt zu einer geringeren Größe des K-Z-K Schichtpaketes (Garbev, *et al.* 2008^{a,b}). Durch den zusätzlichen Einbau von Calciumionen in die Zwischenschicht wird ebenfalls Wasser zur Koordination von Calcium aufgenommen. Dadurch bilden sich zusätzliche Wasserstoffbrücken, die die Verknüpfung zwischen Silikatschicht und Zwischenschicht stärken und ebenfalls zu einer geringeren Größe der K-Z-K Schicht führen können. Die nanokristallinen K-C-S-H Phasen zeigen beim Einbau geringer Mengen Kaliums eine Reduktion in der *c*-Gitterkonstante, was mit einer geringeren Größe der Zwischenschicht gleichgesetzt werden kann (Abb. 5.51). Bei weiter ansteigender Kaliumkonzentration in den Proben steigt die *c*-Gitterkonstante dagegen wieder an.

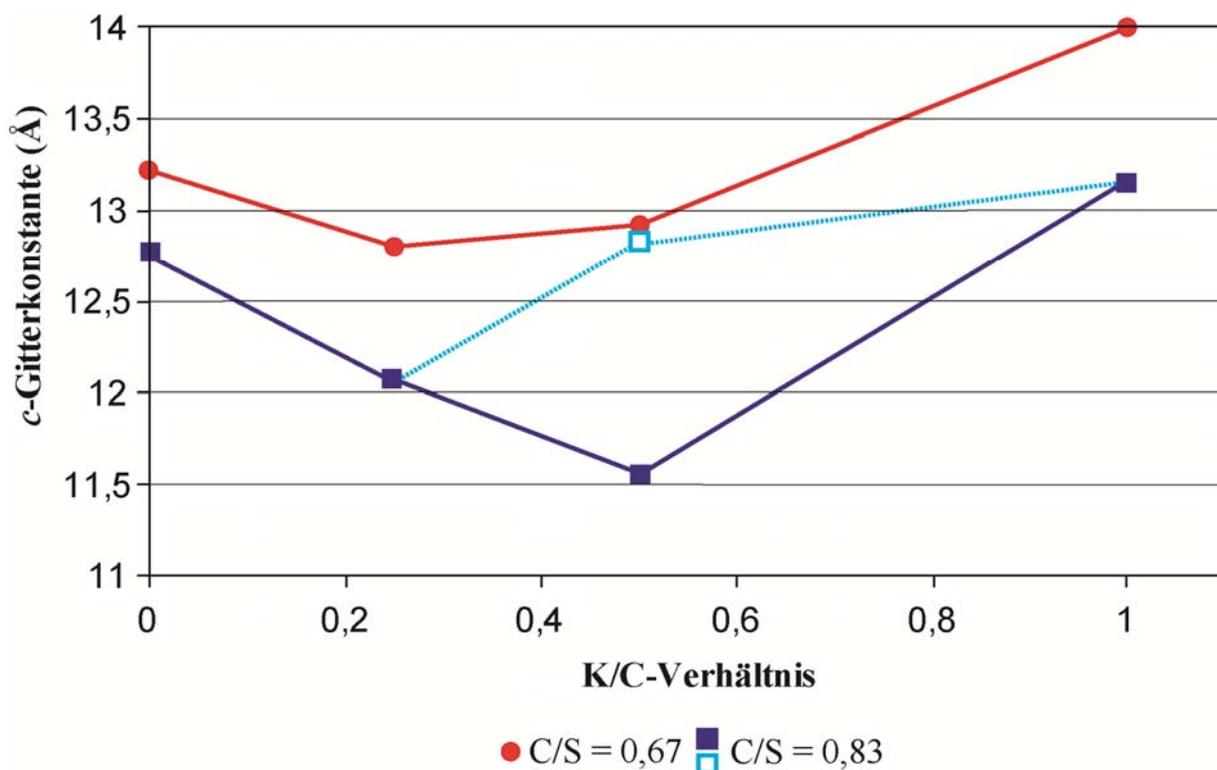


Abb. 5.51: Verlauf der *c*-Gitterkonstante gegen das K/C-Verhältnis. Für die Probe mit der Zusammensetzung C/S = 0,83, K/C = 0,5 sind zwei Messwerte angegeben. Das hellblaue Quadrat markiert den *d*-Wert nach der ersten Messung, das dunkelblaue Quadrat den *d*-Wert nach zehn Messungen (siehe auch Abb. 5.34).

Die Diskussion über die Auswirkungen des Kaliumeinbaus auf die Silikatketten hat allerdings ergeben, dass keine signifikante Depolymerisation bei Proben mit einem C/S = 0,67 - 0,83 und K/C = 0,25 eintritt. Demnach muss ein anderer Mechanismus als der von Garbev, *et al.* (2008^{a,b}) für C-S-H (I) beschriebene Vorgang der Depolymerisation die Verringerung der *c*-Gitterkonstante und die damit verbundene Abnahme der Größe der Zwischenschicht bewirken. Eine Reduktion der Größe der Zwischenschicht könnte durch die bindende Wirkung des positiv geladenen Kaliumions verursacht werden. Die Oberflächen der sehr kleinen Partikel (oder evtl. einzelner Komplexschichten) von K-C-S-H sind negativ geladen. Geringe Mengen Kalium können bindend zwischen den einzelnen Partikeln und Komplexschichten wirken und dadurch eine reduzierte Größe der *c*-Gitterkonstante

verursachen. Eine weitere Erklärung für eine geringe Größe der c -Gitterkonstante liegt in den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen in der Zwischenschicht in Abhängigkeit vom Chemismus. Die kaliumfreien nanokristallinen C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67 enthalten in der Zwischenschicht überwiegend Wassermoleküle, die Proben mit einem C/S = 0,83 zusätzlich auch einige Ca^{2+} Kationen. Demnach erfolgt eine Verknüpfung der einzelnen Komplexschichten hauptsächlich über Wasserstoffbrücken. Wird allerdings Kalium in die Zwischenschicht eingebaut, bilden sich Bindungen aus, die einen stärkeren ionischen Charakter zeigen. Diese Ionenbindungen weisen eine geringe Bindungslänge auf, was in einer insgesamt verkleinerten Dicke der Komplexschicht resultieren kann.

Die nanokristalline K-C-S-H Phase der Zusammensetzung C/S = 0,67, K/C = 0,5 zeigt eine leicht größere c -Gitterkonstante als die kaliumärmere Probe mit einem K/C = 0,25 (Abb. 5.51). Durch den steigenden Kaliumgehalt in der nanokristallinen K-C-S-H Phase wird mehr Wasser in der Zwischenschicht eingebaut, da es für die Koordinierung von Kalium benötigt wird. Dies führt zu einer Vergrößerung der Zwischenschicht. An Hand des Gewichtsverlustes der Probe lässt sich dies belegen, da dieser von 17,4 Gew% bei der Probe mit einem K/C = 0,25 auf 21,3 Gew% bei der nanokristallinen K-C-S-H Phase mit K/C = 0,5 zugenommen hat (Tab. 5.11). Dieser Gewichtsverlust ist überwiegend auf die Zunahme von schwach gebundenem Wasser zurückzuführen, dass bei unter 100°C entweicht. Verdeutlicht wird diese Aussage durch die XRD-Messung an der Probe der Zusammensetzung C/S = 0,83, K/C = 0,5. In Abb. 5.34 ist der Verlauf der c -Gitterkonstante dargestellt. Die Abnahme der c -Gitterkonstante von 12,75 bis auf 11,62 Å während der Messung ist auf das Entweichen des locker gebundenen Wassers zur Koordinierung von Kalium zurückzuführen und verursacht die Abnahme der Größe der Zwischenschicht. In Abb. 5.51 sind für die Probe C/S = 0,83, K/C = 0,5 die c -Gitterkonstante nach der ersten (hellblau) und nach der letzten Einzelmessung (dunkelblau) dargestellt, wobei der Wert gemessen nach der ersten XRD Messung (hellblau) gut zu den thermogravimetrischen Ergebnissen passt, die einen höheren Anteil von 10,33 Gew% an leicht flüchtigem Wasser für die Probe mit einem K/C = 0,5 zeigen als die Messung für die Probe mit einem K/C = 0,25 (8,23 Gew%, Tab. 5.14). Die Diskussion der Silikatanionenstruktur der nanokristallinen K-C-S-H Phase mit K/C = 0,5 hat ergeben, dass diese größtenteils aus Dimeren besteht. Demnach erscheint es möglich, dass dadurch die Wassermoleküle schwächer an die SiO_4 -Tetraeder gebunden sind. Dies führt zu einer stärkeren Dehydratation während der Röntgenbeugungsuntersuchungen als bei nanokristallinen K-C-S-H Phasen, deren Silikatstruktur aus Dreiereinfachketten besteht.

Bei weiter steigendem Kaliumgehalt (K/C = 1) steigt bei beiden nanokristallinen Proben die Größe der Zwischenschicht weiter an, entsprechend dem weiter zunehmenden Wassergehalt der nanokristallinen Proben. Allerdings ist in diesen Proben Karbonat nachweisbar, so dass ein Teil des Kaliums nicht in die Struktur der nanokristallinen K-C-S-H Phasen eingebaut wurde.

Das in der Zwischenschicht gebundene Kalium ist nach den röntgenographischen und thermogravimetrischen Ergebnissen durch Wasser und OH-Gruppen koordiniert. Dementsprechend müssen in den IR- und Raman-Spektren Änderungen im Schwingungsverhalten der an die Zwischenschicht direkt angrenzenden Si-O_{nbo} Bindungen nachweisbar sein. Im Bereich der Raman-Deformationsschwingungen kann eine Bande bei 491 cm^{-1} den $\delta \text{O}_{\text{nbo}}\text{-Si-O}_{\text{nbo}}$ Schwingungen zugeordnet werden, wobei Kalium in der Zwischenschicht der nächste Nachbar der nicht brückenbildenden Sauerstoffe ist. Diese Bande tritt nur bei kaliumhaltigen nanokristallinen K-C-S-H Phasen auf. In kaliumfreien nanokristallinen C-S-H Phasen aus dieser Arbeit und bei C-S-H Phasen, die Garbev *et al.*

(2007) untersucht haben, tritt diese Schwingung nicht auf, so dass die obige Zuordnung realistisch erscheint.

Im Bereich der symmetrischen Si-O_{nbo} Streckschwingungen von Q² in den Raman-Spektren kann zwischen Protonen und Kalium als nächsten Nachbarn des nicht brückenbildenden Sauerstoffes unterschieden werden und belegen dadurch ebenfalls die Wechselwirkung zwischen Kalium und der Si-O_{nbo} Bindung. Da die nicht brückenbildenden Sauerstoffe an der Spitze der SiO₄ Tetraeder sitzen und in Richtung Zwischenschicht zeigen (Abb. 5.47) kann dies ein Hinweis darauf sein wie Kalium in der Zwischenschicht gebunden sein könnte.

Hinweise auf neue Wasser- und OH-Gruppen, die für die Koordination von Kalium benötigt werden, gibt es in den FIR- und MIR-Spektren. Im FIR zeigen die nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit steigendem Kaliumgehalt eine zunehmende Absorption zwischen 100-250 cm⁻¹. Gut definierte Banden sind zwar nicht zu erkennen, diese Absorption ist aber wahrscheinlich auf verschiedene Wasserrotations- und K-O Schwingungen zurückzuführen. Deshalb ist mit großer Sicherheit davon auszugehen, dass die Absorption zwischen 100-250 cm⁻¹ durch Kalium verursacht wird, dass durch Wassermoleküle koordiniert ist.

Die IR-Spektren der K-Tobermorite zeigen zusätzliche OH-Streckschwingungen im Bereich 3175-3250 cm⁻¹, die durch strukturell stark gebundenes Wasser verursacht werden. Die nanokristallinen K-C-S-H Phasen zeigen keine definierten Banden, jedoch ist die Absorption im Bereich 3100 bis 3300 cm⁻¹ gegenüber der kaliumfreien C-S-H Phase viel stärker. Dies könnte auf die Anwesenheit von stark beeinflussten O-H Bindungen hindeuten. Da keine definierte Bande zu erkennen ist, wird es wahrscheinlich eine Vielzahl unterschiedlicher Schwingungsfrequenzen geben, die sich überlagern und auf eine große Bandbreite an unterschiedlichen Bindungsverhältnissen hinweisen. Die Deformationsschwingungen von molekularem Wasser verbreitern sich durch den Kaliumeinbau signifikant und scheinen an Intensität zu verlieren. Außerdem verschiebt sich die Bande gegenüber kaliumfreien nanokristallinem C-S-H zu höheren Frequenzen (Abb. 5.27 a und Abb. 5.36 a). Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass neben dem Wasser in der Zwischenschicht von kaliumfreien C-S-H auch Kalium in die Zwischenschicht eingebaut wird und die Deformationsschwingungen von Wasser dadurch beeinflusst werden.

Die Änderungen im Wassergehalt und den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen von OH-Gruppen sind in den DTA/TG Analysen zu erkennen. In Abb. 5.52 sind die DTG-Kurven der nanokristallinen (K)-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67 abgebildet.

Der besonders interessante Bereich der Zersetzung der Silanol-Gruppen (Si-OH) liegt zwischen 750 – 900°C. Gut zu erkennen sind zwei Peaks in der Kurve der kaliumfreien Probe bei 816 und 830°C. Durch den zunehmenden Kaliumeinbau ist nur noch ein Peak zu sehen, der sich zu niedrigeren Temperaturen verschiebt (794°C bei der Probe mit einem K/C = 0,25 und 760°C bei der Probe mit einem K/C = 0,5). Dies bedeutet, dass die Si(OH)-Gruppen in der Struktur der nanokristallinen K-C-S-H Phasen lockerer gebunden sind und deshalb bei niedrigeren Temperaturen entweichen können.

Die DTG-Kurve für die nanokristalline K-C-S-H Phase mit einem K/C = 1 (Abb. 5.52) zeigt nur ein schwaches und sehr breites Signal im Bereich 700-900°C und unterscheidet sich damit deutlich von der DTG-Kurve der K-C-S-H Phasen mit einem K/C = 0,25 und 0,5. Kalium liegt in dieser Probe im Überschuss vor. Die starke IR Bande bei 1384 cm⁻¹ belegt die Anwesenheit von Kaliumkarbonat. Wahrscheinlich ist die Karbonatisierung der Probe sehr weit fortgeschritten, so dass eine Mischung aus nanokristalliner K-C-S-H Phase und Kaliumkarbonat vorliegt. Deshalb ist es möglich, dass die strukturelle Unordnung so groß ist, dass die Zersetzung der OH-Gruppen nicht mehr nachweisbar ist.

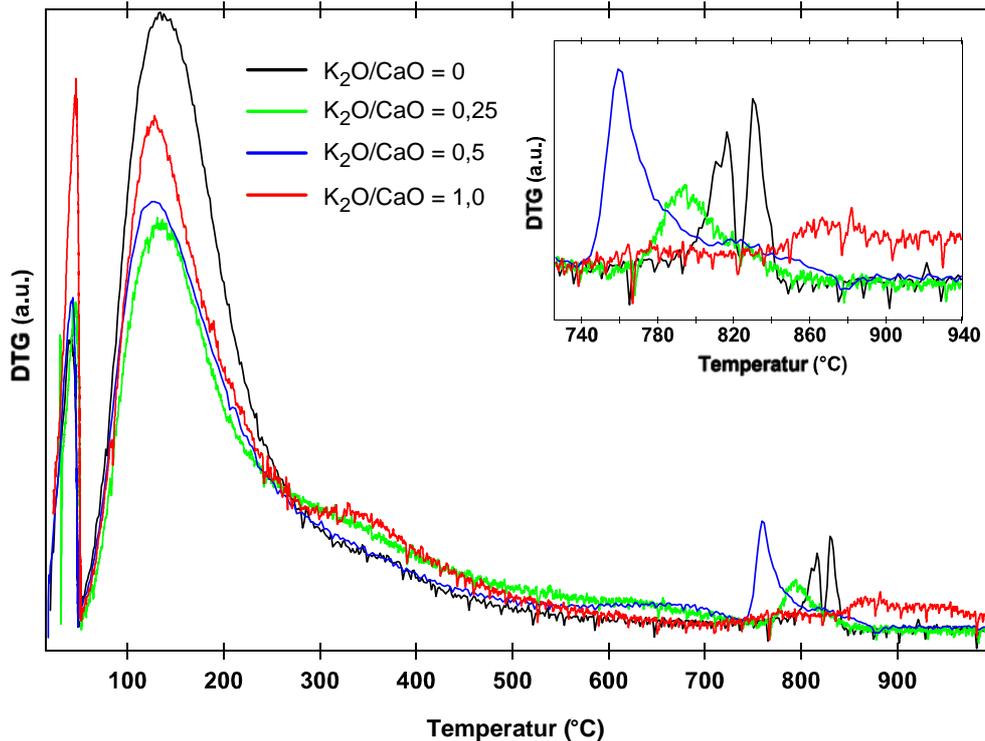


Abb. 5.52: DTG Kurven der nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,67$.

Die thermoanalytischen Untersuchungen liefern einen weiteren Hinweis, dass Kalium in der Zwischenschicht gebunden ist. Wie in Abb. 5.49 dargestellt ist die Umwandlungstemperatur der nanokristallinen C-S-H Phasen zu Wollastonit abhängig vom C/S – Verhältnis. Nanokristalline K-C-S-H Phasen mit einem $K/C = 0,25$ zeigen eine durchweg höhere Umwandlungstemperatur zu Wollastonit als die kaliumfreien Proben (Abb. 5.53). Außerdem liegt die Umwandlungstemperatur der K-C-S-H Phasen unabhängig vom C/S – Verhältnis bei 860-870°C. In diesem Bereich liegt ebenfalls die Umwandlungstemperatur von C-S-H mit einem $C/S = 1,25$. Bei dieser Zusammensetzung ist die Zwischenschicht der nanokristallinen C-S-H Phasen mit Ca besetzt. Wird statt Calcium Kalium in die Zwischenschicht eingebaut, hat dies demnach einen vergleichbaren Effekt auf die Umwandlungstemperatur zu Wollastonit und belegt damit, dass Kalium in der Zwischenschicht gebunden ist.

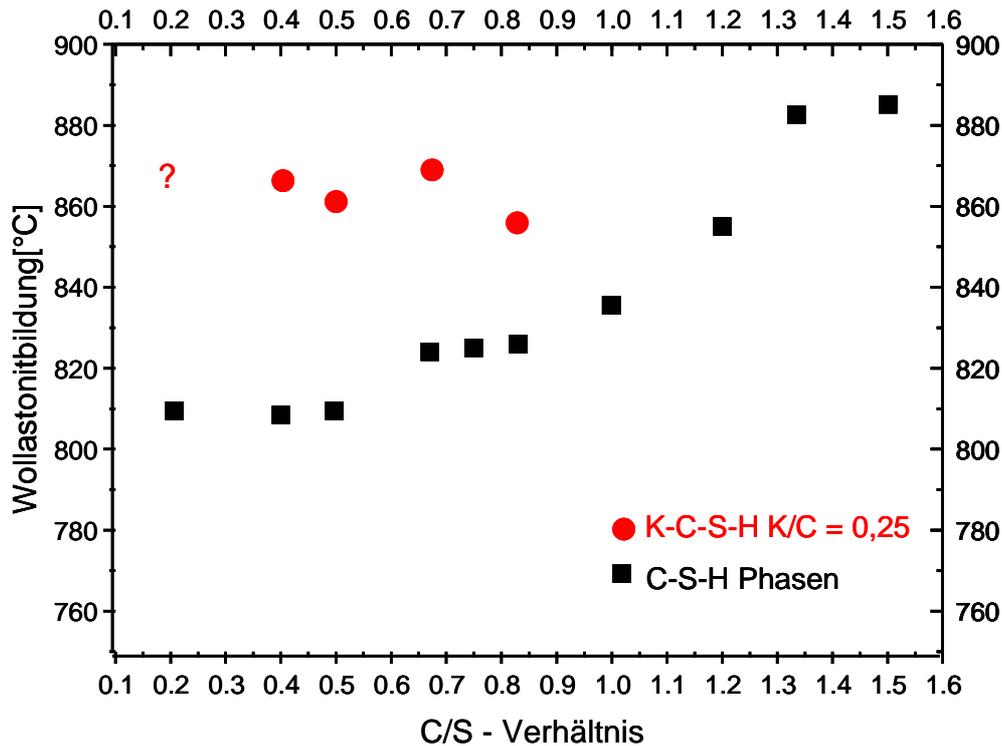


Abb. 5.53: Umwandlungstemperatur von nanokristallinen C-S-H und K-C-S-H Phasen zu Wollastonit. Die Daten stammen aus dieser Arbeit sowie von Garbev *et al.* (2008^{a,b}).

5.8.2.3 Auswirkungen auf die Portlanditschicht der nanokristallinen K-C-S-H Phasen

Der Einbau von Kalium in die Zwischenschicht und die Auswirkungen auf die Portlanditschicht können an Hand der Ergebnisse aus der Röntgenabsorptionsspektroskopie interpretiert werden. Die XAS-Spektren an der Ca-Kante zeigen keinerlei Unterschiede in Abhängigkeit vom Kalium- und Calciumgehalt. Die Auswertung des EXAFS Bereichs der Spektren liefert keine Änderungen der Koordinationssphäre von Calcium. So bleiben der Abstand von Ca zum nächsten Nachbarn und die Koordinationszahl im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Das meiste Calcium in der Struktur der nanokristallinen K-C-S-H Phasen ist in der Portlanditschicht gebunden. Diese bleibt nach den vorliegenden Ergebnissen aus den XAS Spektren durch den Kaliumeinbau unbeeinflusst. Ein Austausch von Calcium gegen Kalium in der Portlanditschicht würde zu größeren Änderungen der Calciumumgebungen führen und damit in den XAS-Spektren sichtbar. Deshalb ist ein Austausch von Kalium gegen Calcium in der Portlanditschicht unwahrscheinlich. Die XAS-Messungen an der Ca-Kante bestätigen demnach die Theorie, dass Kalium nur in die Zwischenschicht eingebaut wird und dieser Einbau keine Auswirkungen auf die Portlanditschicht hat.

Die strukturellen Änderungen der nanokristallinen K-C-S-H durch den Einbau von Kalium sollte in der zweiten Koordinationsschale von Calcium, also den übernächsten Nachbarn, sichtbar sein. Eine Auswertung dieses Bereiches der RDF ist auf Grund der geringen Intensität der Signale bei hohen r-Werten allerdings nicht möglich. Eine genauere Charakterisierung der Calciumumgebung ist auch mit IR- und Raman-Spektroskopie schwierig. Es kann nur eine IR-Bande bei 230 bis 250 cm^{-1} zweifelsfrei den Ca-Polyederschwingungen zugeordnet werden. Nanokristalline Proben mit einem C/S = 0,2 bis 0,5 und auch einige kristalline (K)-C-S-H Phasen weisen eine weitere IR-Bande bei 291 cm^{-1}

auf. Mit steigendem Kaliumgehalt verliert diese Schwingung an Intensität. Nanokristalline K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,67$ und $0,83$ zeigen diese Bande nicht. Da aber gerade die nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S \geq 0,67$ eine vollständig ausgebildete Portlanditschicht aufweisen aber die Schwingung bei 291 cm^{-1} nicht nachweisbar ist, dürfte es sich bei dieser Schwingung nicht um Ca-Polyederschwingungen handeln. Eventuell ist die Bande bei 291 cm^{-1} auf H_2O -Rotationsschwingungen zurückzuführen.

5.8.2.4 Vorschlag eines Strukturmodells für nanokristallines K-C-S-H

In Kapitel 5.8 wurden Strukturmodelle von nanokristallinen C-S-H Phasen erläutert. Aus diesen Darstellungen geht hervor, dass die Grundbausteine für die Struktur von nanokristallinen C-S-H Phasen die unterschiedlich verknüpften SiO_4 Tetraeder und die aus siebenfach koordinierten Calciumpolyedern bestehende Portlanditschicht sind. Aus den Versuchsergebnissen und der bisherigen Diskussion wird deutlich, dass auch die nanokristallinen K-C-S-H Phasen aus diesen Grundbausteinen bestehen. Mit Blick auf die Ionenradien der Kationen K^+ und Ca^{2+} wird deutlich, dass das Ca^{2+} Ion mit 106 pm einen deutlich geringeren Ionenradius aufweist als das nur einfach geladene K^+ Ion (133 pm). Aus diesem Grund und der variablen Koordinationszahl weist Ca unterschiedliche strukturelle Baueinheiten in C-S-H Phasen auf. In Gyrolith bildet Ca zu Schichten kantenverknüpfte Oktaeder, in Hillebrandit sind diese Schichten stark deformiert. Dabei sind diese Ca-Polyederschichten meist das verknüpfende Element zwischen den Silikatketten. Ca kann im Falle der C-S-H Phasen als netzwerkbildend betrachtet werden. K wird dagegen meist nur in zeolithischen Kanälen gebunden, die hohe Koordinationszahl, verursacht durch den hohen Ionenradius führen dazu, dass K nicht netzwerkbildend auftritt. Von dieser Annahme und den bisher diskutierten Messergebnissen ausgehend, kann das Strukturmodell der nanokristallinen C-S-H Phasen als „Ausgangsmodell“ für die nanokristallinen K-C-S-H Phasen verwandt werden.

Die Diskussion aus den Abschnitten 5.8.2.1 bis 5.8.2.3 hat ergeben, dass Kalium in die Zwischenschicht von nanokristallinen C-S-H Phasen eingebaut werden kann. Da die nanokristallinen K-C-S-H Phasen spektroskopisch und röntgenographisch große Ähnlichkeiten mit Mineralen der Tobermorit-Gruppe und den von Garbev *et al.* (2008^{a,b}) beschriebenen nanokristallinen C-S-H Phasen aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die Struktur von kaliumhaltigen nanokristallinen C-S-H Phasen der Zusammensetzung $C/S = 0,67$, $K/C = 0,25-0,5$ und $C/S = 0,83$, $K/C = 0,25$ sehr viele Ähnlichkeiten mit den Strukturen von 14\AA -Tobermorit und nanokristallinem C-S-H (mit $C/S = 0,67$) aufweisen. Beide Strukturen sind in Abb. 5.46 und Abb. 5.47 dargestellt.

Die Versuchsergebnisse und die Diskussion aus Kapitel 5.8.2.1 haben ergeben, dass es durch den Einbau von Kalium nicht unbedingt zu einer Depolymerisation der Silikatketten zu Dimeren kommt. Dies ist nur bei sehr hohen Kaliumkonzentrationen und gleichzeitiger Anwesenheit von Ca in der Zwischenschicht der Fall, beispielsweise bei nanokristallinen Phasen mit der Zusammensetzung $C/S = 0,83$, $K/C = 0,5$. Bei nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit $C/S = 0,67$ kommt es zu keiner Depolymerisation, abgesehen von einer etwas verringerten Kettenlänge. In Kapitel 5.8.2.3 wurde festgestellt, dass die Portlanditschicht durch den Kaliumeinbau unbeeinflusst bleibt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die aus Portlanditschicht und Silikatketten aufgebaute Komplexschicht der nanokristallinen C-S-H Phasen mit $C/S = 0,67$ auch in den nanokristallinen K-C-S-H Phasen vorhanden ist. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich Abb. 5.54 ableiten. Dargestellt ist die Struktur von

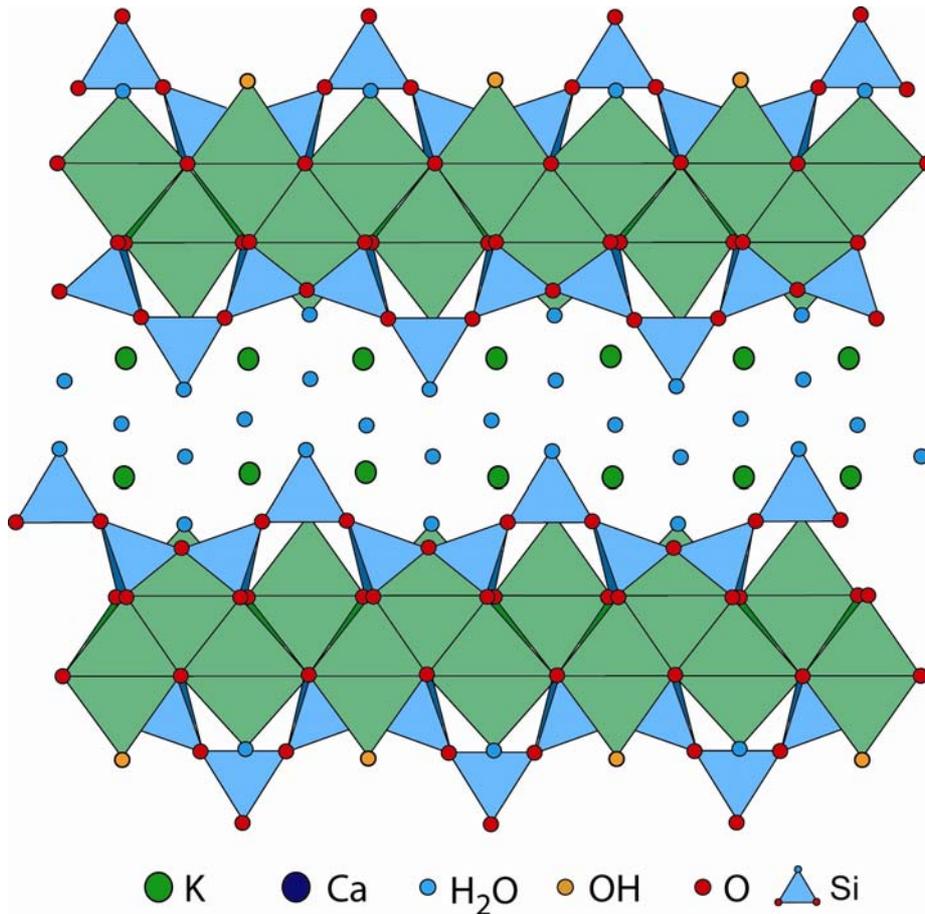


Abb. 5.54: Darstellung einer nanokristallinen K-C-S-H Phase mit $C/S = 0,67$, $K/C = 0,5$ projiziert entlang (210).

nanokristallinem K-C-S-H für $C/S = 0,67$ und $K/C = 0,5$. Kalium, dargestellt durch die grünen Kugeln, ist in der Zwischenschicht vorhanden und wird durch Wasser koordiniert.

Für die nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,83$ ist die Erstellung eines Strukturmodells schwieriger. Ein Einbau von Kalium ist nur bis zu einem $K/C = 0,2$ ohne Depolymerisation der Silikatanionenstruktur möglich. Liegt der Kaliumgehalt dagegen über $K/C = 0,2$ kommt es zur Depolymerisation der Silikatketten zu Dimeren.

Eine allgemeine Strukturformel kann mit $K_{(2+2x+x^2)}Ca\{Ca_4[H_xSi_{(3-x)}O_{(9-2x)}]_{2+x}\} \cdot (n+x)H_2O$

angegeben werden, wobei x Werte zwischen 0 bis 1 annehmen kann.

Deshalb dürfte die Silikatanionenstruktur von nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,83$ meist eine Mischung aus Dimeren und Dreiereinfachketten variabler Länge aufweisen.

Betrachtet man die Halbwertsbreiten (FWHM) des (020) Reflexes der nanokristallinen Phasen mit einem $C/S = 0,67$ und $0,83$, so sollten die Proben mit einem $C/S = 0,83$ grundsätzlich höhere Halbwertsbreiten aufweisen als nanokristalline (K)-C-S-H mit einem $C/S = 0,67$, da es sich bei Proben mit einem $C/S = 0,83$ um einen (K)-C-S-H Mischkristall der Endglieder $C/S = 0,67$ und $C/S = 1,25$ handelt. Genau dies ist in Abb. 5.55 zu erkennen. Dargestellt ist die Halbwertsbreite des (020) Reflexes gegen das C/S – Verhältnis. Der (002) Reflex eignet sich besonders gut, da die Silikatketten in b -Richtung verlaufen und kleine Änderungen der

Halbwertsbreite am ehesten an diesem Reflex zu erkennen sind. Wie vermutet zeigen nanokristalline (K)-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,83$ grundsätzlich eine höhere Halbwertsbreite als Proben mit einem $C/S = 0,67$. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass kurze Dreiereinfachketten und Dimere nebeneinander vorliegen.

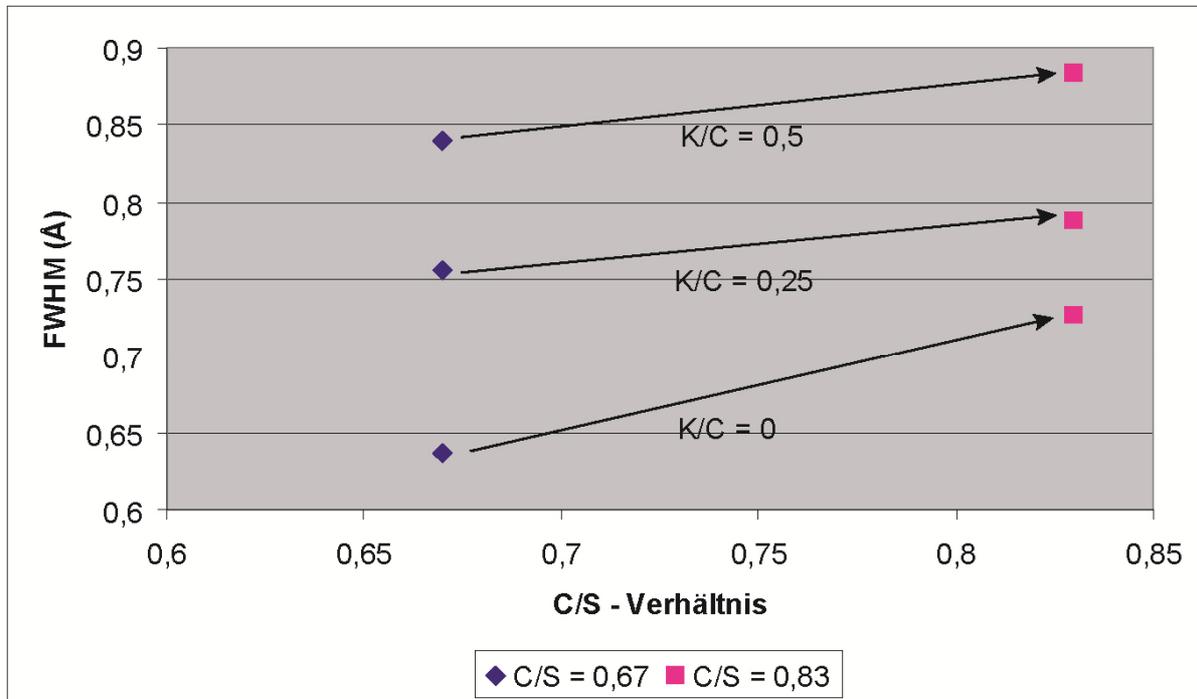


Abb. 5.55: FWHM des (020) Reflexes der nanokristallinen Proben mit einem $C/S = 0,67$ und $0,83$.

Dagegen bleibt auch die Portlanditschicht bei den nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit $C/S = 0,83$ durch den Kaliumgehalt unbeeinflusst.

In Abb. 5.56 ist ein Strukturmodell für eine nanokristalline K-C-S-H Phase mit $C/S = 0,83$ dargestellt, in der die verschiedenen stark polymersisierten Silikatanionenstrukturen dargestellt sind. So sind ein Teil der SiO_4 -Tetraeder zu Dimeren, ein anderer Teil zu kurzen Dreiereinfachketten verknüpft. Die in Abb. 5.56 dargestellte Struktur weist demnach Elemente einer nanokristallinen C-S-H Phase mit $C/S = 0,67$ (Dreiereinfachketten, vergleiche Abb. 5.47) und $C/S = 1,25$ (Dimere, vergleiche Abb. 5.48) auf. In der Zwischenschicht befindet sich das mit Wasser koordinierte Kalium.

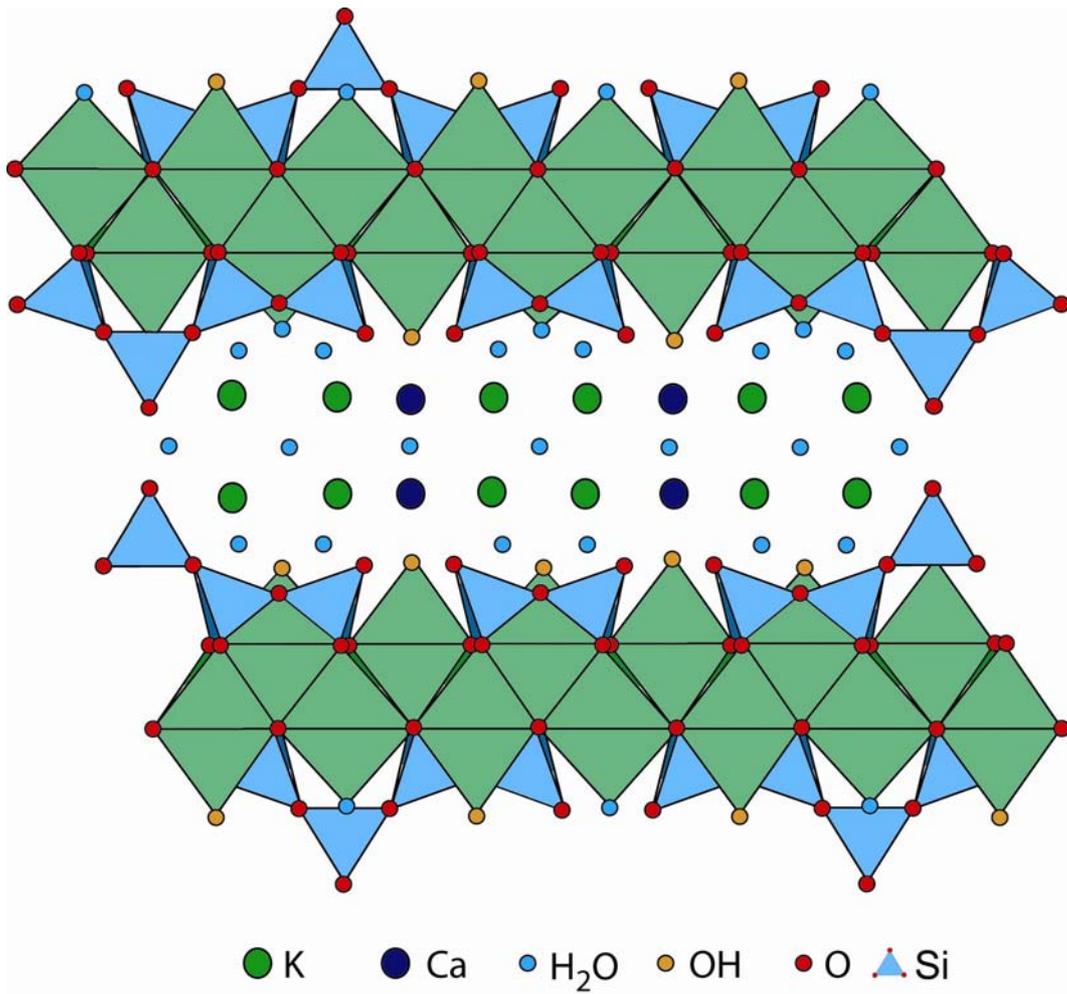


Abb. 5.56: Darstellung einer nanokristallinen K-C-S-H Phase mit $C/S = 0,83$, $K/C = 0,5$ projiziert entlang (210).

5.9 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche und die Interpretation der Messergebnisse haben zu einem Strukturmodell für nanokristalline K-C-S-H Phasen geführt. Allerdings sind noch einige Fragestellungen offen. Besonders die genaue Umgebung von Kalium ist noch nicht vollständig geklärt. Dazu wären Experimente mit D₂O notwendig, um zweifelsfrei alle Wasserbanden und alle von Protonen beeinflussten Schwingungen zu identifizieren. Dies würde die genauere Charakterisierung der Kaliumumgebung stark vereinfachen. Zu diesem Zweck sind auch Raman-Analysen im Bereich der OH-Streckschwingungen empfehlenswert, die in dieser Arbeit nicht analysiert werden konnte.

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen konnten die strukturelle Empfindlichkeit von nanokristallinen K-C-S-H Phasen bei der Dehydratation nachweisen. Um die strukturellen Änderungen bei der Dehydratation genauer zu beleuchten sind auch *in situ* Beobachtungen der Dehydratation von nanokristallinen K-C-S-H Phasen und K-Tobermorit mit dem IR-Mikroskop sinnvoll.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie hat ihre Möglichkeiten in dieser Arbeit gezeigt. XAS-Messungen bei den niedrigen Energien an der Kalium- und Calcium-Absorptionskante erfordern ein besonders gut abgestimmtes Setup an der XAS-Beamline. Als besonders Erfolg versprechend haben sich Messungen mit dem Fluoreszenzdetektor herausgestellt. Um eine Datenauswertung über die erste Schale hinaus durchführen zu können sind aber weitere Optimierungen notwendig, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern. Die extra für Messungen an der Calciumkante modifizierte Auswerteprozedur hat sich bewährt und kann für weitere Experimente verbessert werden.

Durch die hydrothermalen Behandlungen der nanokristallinen Phasen konnten neue Erkenntnisse über Stabilitäten bei 100 und 150°C und gesättigtem Wasserdampfpartialdruck gewonnen werden. Die Charakterisierung der Versuchsprodukte gestaltete sich durch die geringe Kristallinität der Proben besonders bei C/S – Verhältnissen von 0,2 und 0,4 als anspruchsvoll. Hier wären weitere Versuche mit längerer hydrothermalen Behandlung sinnvoll, um die nachgewiesenen Kaliumsilikathydrate und Zeolithe genauer charakterisieren zu können und eventuell deren Stabilitätsbereich genauer zu untersuchen.

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

Anderson, T. (1851): Description and Analysis of Gyrolite, a New Mineral Species. *Phil. Mag. Sec.*, 4 (1), 111-115

Assarson, G. O. (1956): Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica in atmospheres of unsaturated steam. *J. Phys. Chem.*, 60, 1559-1564

Assarson, G. O. (1957): Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica; The reactions between 180 and 220°C. *J. Phys. Chem.*, 61, 473-479

Assarson, G. O. (1958): Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica; The reactions between 120 and 160°C. *J. Phys. Chem.*, 62, 223-228

Assarson, G. O. (1961): Hydrothermale Reaktionen zwischen Calciumhydroxid und kieselensäurehaltigen Stoffen bei 120 - 220°C. *Zement-Kalk-Gips*, 12, 537-544

Beneke, K. und Lagaly, G. (1983): Kenyaite: synthesis and properties. *Am. Min.*, 68, 818-826

Beneke, K. und Lagaly, G. (1989): A hydrated potassium silicate and its crystalline silicic acid. *Am. Min.*, 74, 224-229

Black, L., Garbev, K., Gasharova, B., Breen, C., Yarwood, J., Stemmermann, P. (2007): Structural Features of C-S-H(I) and Its carbonation in Air – A Raman Spectroscopic Study. Part II: Carbonated Phases. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (3), 908-917

Bonaccorsi, E. Merlino, S., Taylor, H.F.W. (2004): The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Cem. Concr. Res.* 34, 1481-1488

Bonaccorsi, E., Merlino, S., Kampf, A.R. (2005): The crystal structure of tobermorite 14Å (Plombierite), a C-S-H phase. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (3), 505-512

Bornefeld, M. (2003): Reaktion von Tobermorit und seiner Vorläuferphase C-S-H (I) mit Kieselsäure. Diplomarbeit, Universität Heidelberg

Brough, A. R., Dobson, C. M. (1994): Application of Selective ^{29}Si Isotopic Enrichment to Studies of the Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (2), 593-596

Brown, P.W. (1990): The System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, (11), 3457-3461

Bruckner, D., Roy, D.M., Roy, R. (1960): Studies in the System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. II: The System $\text{CaSiO}_3-\text{H}_2\text{O}$. *Amer. J. Sci.*, 258, 132-147

- Campbell, L.** Hedin, L., Rehr, J. J., Bardyszewski, W. (2001): Interference between extrinsic and intrinsic losses in x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, 65, 064107
- Cong, X.**, Kirkpatrick, R. J. (1995): ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Adv. Cem. Res.*, 27 103-111
- Cong, X.**, Kirkpatrick, R. J. (1996): ^{29}Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 3, 144-156
- Cornu, F.**, Himmelsbacher, A. (1906): Reyerit. *Tschermarks Mineralogisch Petrographische Mitteilungen* 25, 519
- El-Hemaly, S. A. S.**, Mitsuda, T., Taylor, H. F. W. (1977): Synthesis of normal and anomalous tobermorites. *Cem. Concr. Res.*, 7, 429-438
- El-Korashi, S.A.** (1997): Chemical Studies in the Reactions of Synthetic 1.13-nm-Tobermorite with Alkali Metal Hydroxides at Room Temperature. *Monatshefte für Chemie*, 128, 599-607
- Farmer, V.C.** (1974): *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society, Monograph 4, London
- Finger, L. W.**, Cox, D. E., Jephcoat, A. P. (1994): A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. *J. Appl. Crystallogr.*, 27, 892-900
- Flint, E. P.**, McMurdie, H. F., Wells, L. S. (1938): Formation of hydrated calcium silicate at elevated temperatures and pressures. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 21, 617-638
- Funk, H.**, Thilo, E. (1955): Acid Silicates: IV Calcium Trihydrogen Monosilicate $\text{Ca}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_2$ and its Conversion into Calcium Tetrahydrogen Disilicate $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4]$. *Z. anorg. Allg. Chem.*, 278, 237-248
- Funk, H.** (1961): Über Calciumsilikathydrate mit der Zusammensetzung $\text{CaO}_2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{-}2\text{H}_2\text{O}$ und die Synthese des Reyerit (=Truscottit) ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 313, 1-13
- Garbev, K.** (2003): Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen). Inaugural-Dissertation Universität Heidelberg
- Garbev, K.**, Gasharova, B., Stumm, A., Beuchle, G., Stemmermann, P. (2004^a): Synthesis of microporous C-S-H Phases of truscottite-type using unsubstituted and Zn-substituted Gyrolite as precursor. *Micro-and Mesoporous Mineral Phases*, pp. 85-90, Rome December 6-7, 2004
- Garbev, K.**, Black, L., Stumm, A., Stemmermann, P., Gasharova, B. (2004^b): Polymerization Reactions by Thermal Treatment of Gyrolite-group Minerals – an IR Spectroscopic and X-

Ray Diffraction Study Based on Synchrotron Radiation. Applied Mineralogy, Pecchio et al. (eds), ICAM-BR, Sao Paulo, ISBN 85-98656-01-1

Garbev, K. (2006): persönliche Mitteilung

Garbev, K., Gasharova, B., Black, L., Stemmermann, P., Breen, C., Yarwood, J. (2007): Structural Features of C-S-H(I) and Its carbonation in Air – A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (3), 900-907

Garbev, K., Beuchle, G., Bornefeld, M., Black, L., Stemmermann, P. (2008^a): Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 1: Synchrotron-based X-ray diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, (9), 3005-3014

Garbev, K., Bornefeld, M., Beuchle, G., Stemmermann, P. (2008^b): Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 2: X-ray and thermogravimetry study. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, (9), 3015-3023

Gard, J. A., Taylor, H. F. W. (1957): An investigation of two new minerals: rhodesite and mountainite. *Mineral. Mag.*, 31, 611-623

Groves, G. W., Brough, A., Richardson, I. G., Dobson, C. M. (1991): Progressive Changes in the Structure of Hardened C₃S Cement Pastes due to Carbonation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, (11), 2891-2896

Grutzeck, M. W., Kwan, S., Thompson, J. L., Benes, A. (1999): A sorosilicate model for calcium-silicate-hydrate (C-S-H). *J. Mat. Sci. Let.*, 18, 217-220

Hamid, S. A. (1981): The crystal structure of 11Å Tobermorite Ca_{2.25}[Si₃O_{7.5}(OH)_{1.5}] · 1H₂O. *Zeit. Krist.*, 154, 189-198

Hansen, S., Hakansson, U., Landa-Canovas, A. R., Fälth, L. (1993): On the crystal chemistry of NaP zeolites. *Zeolites*, 13, 276-280

Hara, N., Chan, C., Mitsuda, T. (1978): Formation of 14Å-Tobermorite. *Cem. Concr. Res.*, 8, 113-116

Heddle, M. F. (1880): Preliminary notices of substances which may prove to be new minerals. *Mineral. Mag.*, 4, 119-123

Hesse, K. F., Liebau, F., Merlino, S. (1992): Crystal structure of rhodesite, HK_{1-x}Na_{x+2y}Ca_{2-y}{B_{3,2}}[Si₈O₁₉]·(6-z)H₂O, from three localities and its relation to other silicates with dreier double layers, Locality: Zeilberg, Germany. *Zeitschrift für Kristallographie*, 199, 25-48

Hövig, P. (1914): De Goudertsen van de Lebongstreek (Benkoelen). *Jaarboek van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-India, Batavia* 41 (for 1912), 202

- Hong, S.-Y.**, Glasser, F. P. (1999): Alkali binding in cement pastes Part I. The C-S-H phase. *Cem. Concr. Res.*, 29, 1893-1903
- Hong, S.-Y.**, Glasser, F. P. (2002): Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels Part II. Role of alumina. *Cem. Concr. Res.*, 32, 1101-1111
- Ishida, H.**, Sasaki, K.; Mizuno, A.; Okada, Y.; Mitsuda, T. (1992): Highly reactive beta-dicalcium silicate. IV. Ball-milling and static hydration at room temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (10), 2779-2784
- Jauberthie, R.**, Temimi, M., Laquerbe, M. (1996): Hydrothermal transformation of Tobermorite Gel to 10Å Tobermorite. *Cem. Concr. Res.*, 26, 1335-1339
- Kalousek, G. L.** (1944): Studies of portions of the quaternary system soda-lime-silica-water at 25°C. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 32, 285-302
- Kelly, S.** (2006): persönliche Mitteilung
- Knudsen, T.**, Thaulow, N. (1975): Quantitative Microanalyses of Alkali-Silica Gel in Concrete. *Cem. Concr. Res.*, 5, 443-454
- Konigsberger, D. C.** (Hrsg.), Prins, R. (1988): X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. John Wiley & Sons, New York
- Lachowski, E. E.**, Murray L. W., Taylor, H. F. W. (1979): Truscottite: composition and ionic substitutions. *Mineral. Mag.*, 43, 333-336
- Lazarev, A. N.** (1972): Vibrational Spectra and Structure of Silicates. pp. 66-72, Consultants Bureau, New York
- Lazebnik, K. A.**, Nikishova, L. V., Lazebnik, Yu. D. (1986): Tokkoite, a new mineral of charoitites. *Mineral. Zhurn.*, 8, 85-89
- Liebau, F.** (1985): Structural Chemistry of Silicates. Springer Verlag, Heidelberg
- Mamedov, K. S.**, Belov, N. V. (1958): On the crystal structure of tobermorite(s). *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 123, 163-165
- McConnell, J. D. C.** (1954): The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite and plombierite. *Mineral. Mag.*, 30, 293-305
- McConnell, J. D. C.** (1955): The hydration of larnite (β -Ca₂SiO₄) and bredigite (γ -Ca₂SiO₄) and the properties of the resulting gelatinous mineral plombierite. *Mineral. Mag.*, 30, 672-680
- McMillan, P.** (1984): Structural Studies of Silicate Glasses and Melts – Applications and Limitations of Raman Spectroscopy. *Am. Mineral.*, 69, 622-644

- Megaw, H. D.**, Kelsey, C. H. (1956): Crystal structure of tobermorite. *Nature*, 177, 390-391
- Meier, W. M.**, Olson, D. H. (1992): Atlas of Zeolite Structure Types. Butterworth-Heinemann, London
- Merlino, S.** (1988^a): Gyrolite: its crystal structure and crystal chemistry. *Mineral. Mag.*, 52, 377-387
- Merlino, S.** (1988^b): The structure of Reyerite, $(\text{Na,K})_2\text{Ca}_{14}\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Min. Mag.*, 52, 347-255
- Merlino, S.**, Bonacorssi, E., Armbruster, T. (1999): Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character. *Am. Mineral.*, 84, 1613-1621
- Merlino, S.**, Bonacorssi, E., Armbruster, T. (2001): The real structure of tobermorite 11 Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications. *Eur. J. Mineral.*, 13, 577-590
- Mihailova, B.**, Zotov, N., Marinov, M., Nikolov, J., Kostantinov, L. (1994): Vibrational spectra of rings in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168, 265-274
- Mitsuda, T.**, Taylor, H. F. W. (1978): Normal and anomalous tobermorites. *Mineral. Mag.*, 42, 229-335
- Mountain, E. D.** (1957): Rhodesite, a new mineral from the Bulfontein mine, Kimberley. *Mineral. Mag.* 31, 607-610
- Mysen, B. O.**, Finger, L. W., Virgo, D., Seifert, F. A. (1982): Curve Fitting of Raman Spectra of Silicate Glasses. *Am. Mineral.*, 67, 686-695
- Mysen, B. O.**, Frantz, J. D. (1992): Raman-spectroscopy of Silicate Melts at Magmatic Temperatures: Na_2O -1b SiO_2 , K_2O -1b SiO_2 and Li_2O -1b SiO_2 Binary Compositions in the Temperature Range 25-1475°C. *Chem.Geol.*, 96, 321-332
- Nakamoto, K.** (1969): Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley, New York,
- Newville, M.** (2001): IFEFFIT: Interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Rad.*, 8, 322-324
- Nikishova, L. V.**, Rozhdestvenskaya, I. V., Polikanina, G. S. (2003): Model of the crystal structure of charoite: A member of polysomatic calc-alkaline silicate series. *Doklady Earth Sciences*, 389 (3), 395-398
- Organova, N. I.**, Koporulina, E. V., Ivanova, A. G., Trubkin, N. V., Zadov, A. E., Khomyakov, A. P., Marcille, I. M., Chukanov, N. V., Shmakov, A. N. (2002): Structure

Model of Al, K-Substituted Tobermorite and Structural Changes upon Heating. Crystallography Reports, 47 (6), 950-956

Ravel, B., Newville, M. (2005): Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFFEFIT. J. Synchrotron Rad., 12, 537-541

Rehr, J. J., Albers, R.C. (2000): Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. Rev. Mod. Phys., 72, 621-654

Richardson, I.G., (2004): Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. Cem. Concr. Res., 34, 1733-1777

Rivard, P., Ollivier, J.-P., Ballivy, G. (2002): Characterization of the ASR rim. Application to the Potsdam sandstone. Cem. Concr. Res., 32, 1259-1267

Rodenhorst, U. (1993): Struktur und Kristallchemie von Gyrolith. Diplomarbeit, Universität Hannover.

Rogova, V. P., Rogov, Y. G., Drits, V.A., Kuznetsova, N. N. (1978): Charoite, a new mineral and a new jewelry stone. Zapiski Vses. Mineralog. Obsch., 107, 94-100.

Roy, M., Gurman, S. J., van Dorssen, G. (1997): The Amplitude Reduction Factor in EXAFS. Journal de Physique IV, 7, 151-152

Rozhdestvenskaya, I. V., Nikishova, L. V., Yu, D., Lazebnik, K. A. (1989): The crystal structure of tokkoite and its relation to the structure of tinaksite. Zeitschrift für Kristallographie, 189, 195-204

Saito, F., Mi, G., Hanada, M. (1997): Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding. Solid State Ionics, 101-103, 37-43

Sasaki, K.; Masuda, T.; Ishida, H.; Mitsuda, T. (1997): Synthesis of calcium silicate hydrate with Ca/Si=2 by mechanochemical treatment. J. Am. Ceram. Soc., 80 (2), 472-476

Schwieger, W. Heyer, W., Wolf, F., Bergk, K.-H. (1987): Zur Synthese von kristallinen Metallsilikathydraten mit Schichtstruktur. Z. anorg. allgem. Chem. 548, 204-216

Sitarz, M., Mozgawa, W., Handke, M. (1997): Vibrational spectra of complex ring silicate anions – method of recognition. Journal of Molecular Structure, 404, 193-197

Sprung, S., Sylla, H.-M. (1998): Ablauf der Alkali/Kieselsäure-Reaktion im Beton bei unterschiedlichen Zuschlaggesteinen. Zement, Kalk, Gips 51 (6), 334-341

Stade, H., Wieker, W. (1980): Bildung und Eigenschaften einer schlecht geordneten Calciumhydrogensilicatphase. Z. anorg. allg. Chem., 466, 55-70

- Stade, H.** (1980): Über eine aus Poly- und Disilicat bestehende Phase. *Z. anorg. allg. Chem.*, 470, 69-83
- Stade, H.**, Grimmer, A.-R., Engelhardt, G., Mägi, M., Lippmaa, E. (1985): ^{29}Si -NMR-Untersuchungen an C-S-H(Di, Poly). *Z. anorg. allg. Chem.* 528, 147-151
- Stade, H.** (1989): On the reaction of C-S-H(di, poly) with alkali hydroxides. *Cem. Concr. Res.* 19, 802-812
- Stern, E. A.** (1974): Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, 10, 3027-3037
- Stumm, A.**, Garbev, K., Black, L., Beuchle, G., Stemmermann, P. (2004^a): Der Effekt von Aluminium auf die Struktur von Tobermorit und dessen Dehydratationsverhalten bei 300°C. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. European Journal of Mineralogy* 16, 142
- Stumm, A.** (2004^b) Struktureller Einbau von Zink in die Calciumsilikathydrate mit einem C/S < 1 und unterschiedlichem Kristallisationsgrad. Dissertation, Universität Karlsruhe
- Suzuki, K.**, Nishikawa, T., Ikenaga, H., Ito, S. (1986): Effect of NaCl or NaOH on the Formation of C-S-H. *Cem. Concr. Res.* 16, 333-340
- Taylor, A. M.**, Roy, R. (1964): Zeolite Studies IV: Na-P Zeolites and the Ion-Exchanged Derivatives of Tetragonal Na-P. *Am. Min.*, 49, 656-682
- Taylor, H. F. W.** (1957): The dehydration of tobermorite. *Clays and Clay Minerals*, 6, 101-109
- Taylor, H. F. W.** (1964): *The Chemistry of Cements*. Academic Press, London, San Diego, New York
- Taylor, H. F. W.** (1986): Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (6), 464-67
- Taylor, H. F. W.** (1990): *Cement Chemistry*. Academic Press, London, San Diego, New York
- Taylor, H. F. W.** (1992): Tobermorite, jennite and cement gel. *Zeitschrift für Kristallographie*, 202, 41-50
- Teo, B. K.** (1986): *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer Verlag, Heidelberg
- Thomas, S.**, Meise-Gresch, K., Müller-Warmuth, W. (1993): MAS NMR Studies of Partially Carbonated Portland Cement and Tricalcium Silicate Pastes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (8), 1998-2001

Wicht, B. (1992): Carbonatisierung von Beton. IRB Verlag, Stuttgart

Wieler, W. (1968): Silikatanionstruktur des 14Å Tobermorits von Crestmore und seiner Entwässerungsprodukte. *Z. anorg. allg. Chem.*, 360, 307-316

Wu, Y. Q., Jiang, G.C., You, J. L., Hou, H. Y., Chen, H., Xu, K. D. (2004): Theoretical Study of the Local Structure and Raman Spectra of CaO-SiO₂ Binary Melts. *J. Chem. Phys.*, 121 (16), 7883-7895

Yu, P. Kirkpatrick, R. J., Poe, B., McMillan, P. F., Cong, X. (1999): Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (3), 742-748

Zementaschenbuch Herausgeber: Verein Deutscher Zementwerke e.V., Bauverlag, 49. Auflage 2000. ISBN 3-7640-0399-5

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: SEM Bild von C_3S nach vierstündiger Hydratation. Auf den C_3S Oberflächen wachsen feine Kristalle von C-S-H-Phasen. (Quelle: www.uni-weimar.de).....	4
Abb. 1.2: BSE-Aufnahme von durch AKR geschädigtem Beton. In die durch die AKR entstandenen Risse ist neu gebildetes Gel eingedrungen. Teilweise hat sich auch Ettringit gebildet.....	5
Abb. 1.3: Schematische Darstellung des Schadensmechanismus durch die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (nach Sprung und Sylla, 1998)	6
Abb. 2.1: Chemographisches Dreieck im System $CaO-SiO_2-H_2O$ (modifiziert nach Taylor, 1964). T = Tobermorit. Die grau unterlegte Fläche gibt den Zusammensetzungsbereich der C-S-H Gele an.	8
Abb. 2.2 : TEM Aufnahme von C-S-H, das durch Hydratation von C_3S entstanden ist. Reaktionszeit 8 Jahre bei $20^\circ C$. Aufnahme entnommen aus Richardson (2004).....	9
Abb. 2.3: Phasendiagramm von calciumarmen Calciumsilikathydraten bei gesättigtem Wasserdampfpartialdruck, 1 bar basierend auf Versuchsergebnissen von Garbev (2003) und El-Hemaly (1977).....	13
Abb. 2.4 links: Strukturen von Gyrolith (Merlino, 1988 ^a) und rechts von Reyerit (Merlino, 1988 ^b) auf (001). In violett sind Al-Tetraeder hervorgehoben. In den zeolithartigen Kanälen der S_2 -Schicht von Reyerit können Alkalien und Wasser gebunden sein.....	14
Abb. 2.5: Tobermoritstrukturen entlang (110). Der von Merlino (1999) ermittelte Polytyp in der Raumgruppe <i>B11m</i> mit Doppelketten ist links abgebildet. Rechts ist die Struktur nach Hamid (1981) mit Einfachketten dargestellt.	17
Abb. 2.6: Kristallstruktur von Tokkoit entlang der <i>c</i> -Achse.....	19
Abb. 2.7: Kristallstruktur von Rhodesit. Projektion entlang (010). Die gelben Kugeln repräsentieren K, die roten Kugeln Wassermoleküle.....	20
Abb. 2.8: Kristallstruktur von Rhodesit. Projektion entlang (001). Die gelben Kugeln repräsentieren K, die roten Kugeln Wassermoleküle.....	21
Abb. 4.1: Blick auf den Speicherring ANKA	25
Abb. 4.2: Graphische Darstellung der Schwingungen eines Tetraeders. Die Frequenzen des $(SiO_4)^{4-}$ Ions sind aus Nakamoto (1969) entnommen. Unter den Darstellungen ist die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur angegeben.	26
Abb. 4.3: Foto von der IR1-Beamline an der ANKA	27
Abb. 4.4: Schematische Darstellung der PDiff-Beamline an der ANKA.	29
Abb. 4.5: Diffraktometer an der PDiff Beamline.....	30
Abb. 4.8: Schematischer Aufbau der XAS-Beamline an der ANKA.	32

Abb. 4.10: ESEM	36
Abb. 5.1: Diffraktogramme der Proben mit einem C/S = 0,2. Zur besseren Verdeutlichung ist der Bereich zwischen 3,2 und 2,75 Å im oberen rechten Bildabschnitt vergrößert dargestellt.	38
Abb. 5.2: Darstellung der Position des basalen Reflexes aus den 10 Einzelmessungen (Ranges) für die kaliumhaltigen, nanokristallinen Phasen mit einem C/S = 0,2.	39
Abb. 5.3: Diffraktogramme der hydrothermal behandelten Proben mit einem C/S = 0,2.	40
Abb. 5.4 a und b: IR-Spektren der K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,2 und verschiedener Kaliumkonzentration. Die Banden von Quarz und amorphen SiO ₂ sind mit AS = amorphen SiO ₂ und Qz = Quarz gekennzeichnet.	42
Abb. 5.5 a, b: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Probe mit der Zusammensetzung C/S = 0,2 und K/C = 0,25. c, d: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Probe mit der Zusammensetzung C/S = 0,2 und K/C = 0,5. Die Banden von Quarz und amorphen SiO ₂ sind mit AS = amorphen SiO ₂ und Qz = Quarz gekennzeichnet.	42
Abb. 5.6: Raman-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem C/S-Verhältnis = 0,2 und variablem Kaliumgehalt. b: Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit einem K/C = 0,25 und 0,5.	45
Abb. 5.7 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Frequenz der ν_s Si-O Schwingungen von der Polymerisation der Silikateinheiten (nach Garbev <i>et al.</i> , 2007).	46
Abb. 5.8 :Spektren an der Ca-Kante der Probenreihe mit einem C/S = 0,2 im Nahkantenbereich (XANES).	48
Abb. 5.9 a-d: Experimentelle (schwarz) und berechnete (rot) RDF von Spektren an der Ca-Kante der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,2.	49
Abb. 5.10: Diffraktogramme der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,4. Zur besseren Verdeutlichung ist der Bereich zwischen 22 und 10 Å im oberen rechten Bildabschnitt vergrößert dargestellt.	54
Abb. 5.11: Darstellung der Position des basalen Reflexes aus den 10 Einzelmessungen (Ranges) für die kaliumhaltigen, nanokristallinen Phasen mit einem C/S = 0,4.	55
Abb. 5.12: Diffraktogramme der hydrothermal behandelten Probe mit einem C/S = 0,4 und einem K/C = 0,5.	56
Abb. 5.13 a und b: IR-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,4 und verschiedener Kaliumkonzentration. Die Banden von Quarz und amorphen SiO ₂ sind mit AS = amorphen SiO ₂ und Qz = Quarz gekennzeichnet.	57
Abb. 5.14 a und b: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung C/S = 0,4 und K/C = 0,5. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.	58

Abb. 5.15 a: Raman-Spektren der nanokristallinen Proben mit einem C/S-Verhältnis = 0,4 und variablem Kaliumgehalt. b) Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben.....	60
Abb. 5.16 a-d: Experimentelle (schwarz) und berechnete (rot) RDF der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,4.	62
Abb. 5.17: Diffraktogramme der Proben mit einem C/S = 0,5. Zur besseren Verdeutlichung ist der Bereich zwischen 25 und 10 Å im oberen rechten Bildabschnitt vergrößert dargestellt. ..	65
Abb. 5.18: Darstellung der Position des basalen Reflexes aus den 10 Einzelmessungen (Ranges) für die kaliumhaltigen, nanokristallinen Phasen mit einem C/S = 0,5.	66
Abb. 5.19: Diffraktogramme der hydrothermal behandelten nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,5.....	67
Abb. 5.20 a und b: IR-Spektren der K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,5 und verschiedener Kaliumkonzentration. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, Cc = Calciumkarbonat.....	69
Abb. 5.21 a,b: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung C/S = 0,5 und K/C = 0,25. c,d: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung C/S = 0,5 und K/C = 0,5. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.....	71
Abb. 5.22 a: Raman-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S-Verhältnis = 0,5 und variablem Kaliumgehalt. b) Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben.	72
Abb. 5.23 a-d: Experimentelle (schwarz) und berechnete (rot) RDF der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,5.	74
Abb. 5.24: Diffraktogramme der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67. Zur besseren Verdeutlichung ist der Bereich zwischen 21 und 9 Å im oberen rechten Bildabschnitt vergrößert dargestellt.....	76
Abb. 5.25: Darstellung der Position des basalen Reflexes aus den 10 Einzelmessungen (Ranges) für die kaliumhaltigen, nanokristallinen Phasen mit einem C/S = 0,67.	77
Abb. 5.26: Diffraktogramme der hydrothermal behandelten Proben mit einem C/S = 0,67. ..	78
Abb. 5.27 a,b: IR-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67 und verschiedener Kaliumkonzentration. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.	80
Abb. 5.28 a,b: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung C/S = 0,67 und K/C = 0,25. c,d: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung C/S = 0,67 und K/C = 0,5. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.....	82

Abb. 5.29 a: Raman-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S-Verhältnis = 0,67 und variablem Kaliumgehalt. b) Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben.....	84
Abb. 5.30 a-d: Experimentelle (schwarz) und berechnete (rot) RDF der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,67.	86
Abb. 5.31: XANES Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67 an der K-Kante (3,606 keV).....	87
Abb. 5.32: Diffraktogramme der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83. Zur besseren Verdeutlichung ist der Bereich zwischen 20 und 9 Å im oberen rechten Bildabschnitt vergrößert dargestellt. Die Pfeile markieren einen schwachen Reflex an der Flanke des (110) Peaks, der sich mit steigendem Kaliumgehalt bildet. K markiert Reflexe von Kaliumhydrogenkarbonat.....	89
Abb. 5.33: Darstellung der Position des basalen Reflexes aus den 10 Einzelmessungen (Ranges) für die kaliumhaltigen, nanokristallinen Phasen mit einem C/S = 0,83.	90
Abb. 5.34: Darstellung der <i>c</i> -Gitterkonstante gegen die Messzeit der nanokristallinen Probe der Zusammensetzung C/S = 0,83, K/C = 0,5.....	91
Abb. 5.35: Diffraktogramme der hydrothermal behandelten Proben mit einem C/S = 0,83. ..	92
Abb. 5.36 a,b: IR-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83 und verschiedener Kaliumkonzentration. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.	93
Abb. 5.37 a, b: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung C/S = 0,83 und K/C = 0,25. c, d: IR-Spektren der hydrothermal behandelten Proben mit der Zusammensetzung C/S = 0,83 und K/C = 0,5. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.....	95
Abb. 5.38 a: Raman-Spektren der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S-Verhältnis = 0,83 und variablem Kaliumgehalt. b) Raman-Spektren der hydrothermal behandelten Proben.....	96
Abb. 5.39 a-d: Experimentelle (schwarz) und berechnete (rot) RDF der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,83.	98
Abb. 5.40: XANES Spektren an der K-Kante der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83.....	99
Abb. 5.41: IR-Spektren von 11Å-Tobermorit und den bei 150°C hydrothermal behandelten nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem K/C = 0,25 und 0,5 und einem C/S = 0,67. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.	104
Abb. 5.42: IR-Spektren von 11Å-Tobermorit und den bei 150°C hydrothermal behandelten nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem K/C = 0,25 und 0,5 und einem C/S = 0,83. Die Banden von Karbonaten sind gekennzeichnet. KK = Kaliumkarbonat, K bezeichnet eine nicht näher zu identifizierende Karbonatverbindung.	105

Abb. 5.43: Raman-Spektren von 11Å-Tobermorit und den K-Tobermoriten mit einem C/S = 0,67 (oben) und 0,83 (unten).....	106
Abb. 5.44: Diffraktogramm von 11Å-Tobermorit (schwarz) und den beiden bei 150°C hydrothermal behandelten nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,67 und K/C = 0,25 und 0,5. Die Pfeile markieren die Unterschiede zwischen 11Å-Tobermorit und K-Tobermorit.....	108
Abb. 5.45 Diffraktogramm von 11Å-Tobermorit (schwarz) und den beiden bei 150°C hydrothermal behandelten nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83 und K/C = 0,25 und 0,5. Die Pfeile markieren die Unterschiede zwischen 11Å-Tobermorit und K-Tobermorit.....	108
Abb. 5.46: Darstellung der Struktur von 14Å Tobermorit projiziert entlang (210) (modifiziert nach Bonaccorsi, <i>et al.</i> (2005)). Die Dreiereinfachketten bestehend aus SiO ₄ Tetraedern sind mit T markiert, die Portlanditschicht bestehend aus siebenfach koordinierten Calciumpolyedern ist mit O bezeichnet. Z ist die mit Ca besetzte Zwischenschicht.....	116
Abb. 5.47: Darstellung der Struktur von einer nanokristallinen C-S-H Phase mit C/S = 0,67 projiziert entlang (210) (modifiziert nach Garbev, <i>et al.</i> (2008 ^{a,b})). Die Dreiereinfachketten bestehend aus SiO ₄ Tetraedern sind mit T markiert, die Portlanditschicht bestehend aus siebenfach koordinierten Calciumpolyedern ist mit O bezeichnet. Z ist die mit Wassermolekülen besetzte Zwischenschicht.	117
Abb. 5.48: Darstellung der Struktur von einer nanokristallinen C-S-H Phase mit C/S = 1,25 projiziert entlang (210) (modifiziert nach Garbev, <i>et al.</i> (2008 ^{a,b})). Die Silikatanionenstruktur besteht aus Dimeren und ist mit einem T gekennzeichnet, die Portlanditschicht bestehend aus siebenfach koordinierten Calciumpolyedern ist mit O bezeichnet. Z ist die mit Wassermolekülen und Calciumionen besetzte Zwischenschicht.	118
Abb. 5.49 Zusammenhang zwischen Bindungswinkel und Frequenz der symmetrischen Deformationsschwingungen der Si-O-Si Bindung von C-S-H und K-C-S-H Phasen (modifiziert nach Garbev <i>et al.</i> , 2007). Die Daten aus dieser Arbeit sind als farbige Kreise eingezeichnet. Grün = C-S-H; blau = K-C-S-H.	122
Abb. 5.50: Verlauf der <i>c</i> -Gitterkonstante gegen das K/C - Verhältnis. Für die Probe mit der Zusammensetzung C/S = 0,83, K/C = 0,5 sind zwei Messwerte angegeben. Das hellblaue Quadrat markiert den <i>d</i> -Wert nach der ersten Messung, das dunkelblaue Quadrat den <i>d</i> -Wert nach zehn Messungen (siehe auch Abb. 5.34).	124
Abb. 5.51: DTG Kurven der nanokristallinen Proben mit einem C/S = 0,67.....	127
Abb. 5.52: Darstellung einer nanokristallinen K-C-S-H Phase mit C/S = 0,67, K/C = 0,5 projiziert entlang (210).....	130
Abb. 5.53: Darstellung einer nanokristallinen K-C-S-H Phase mit C/S = 0,83, K/C = 0,5 projiziert entlang (210).....	132

6.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1: Zusammensetzung eines Portlandzementklinkers mit Angabe der verschiedenen Bezeichnungen und der chemischen Zusammensetzung. Die Mengenanteile der einzelnen Klinkerphasen am Zementklinker sind Richtwerte und können zum Teil deutlich von den angegebenen Werten abweichen.	3
Tab. 2.1: Übersicht über die verschiedenen Polytypen von 11\AA -Tobermorit	16
Tab. 3.1: Probenliste der nanokristallinen K-C-S-H Phasen.....	23
Tab. 4.1: Messparameter am Röntgendiffraktometer D8 Advance	28
Tab. 4.2: Messparameter an der PDiff Beamline ANKA	29
Tab. 4.3 Übersicht über typische Debye-Waller Faktoren.....	35
Tab. 4.4: Messparameter am ESEM.....	36
Tab. 5.1: Zusammenfassung der Resultate aus den Fits der ersten Schale der K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,2$	49
Tab. 5.2: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DTA/TG-Messungen für Synthesen mit einem $C/S = 0,2$	50
Tab. 5.3: Nach der Thermoanalyse (1000°C) auftretende Phasen der Proben mit einem $C/S = 0,2$	50
Tab. 5.4: Zusammenfassung der Resultate aus den Fits der ersten Schale der nanokristallinen K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,4$	62
Tab. 5.5: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DTA/TG-Messungen für Synthesen mit einem $C/S = 0,4$	63
Tab. 5.6: Nach der Thermoanalyse (1000°C) auftretende Phasen der Proben mit einem $C/S = 0,4$	63
Tab. 5.7: Zusammenfassung der Resultate aus den Fits der ersten Schale der K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,5$	74
Tab. 5.8: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DTA/TG-Messungen für Synthesen mit einem $C/S = 0,5$	75
Tab. 5.9: Nach der Thermoanalyse (1000°C) auftretende Phasen in den Proben mit einem $C/S = 0,5$	75
Tab. 5.10: Zusammenfassung der Resultate aus den Fits der ersten Schale der K-C-S-H Phasen mit einem $C/S = 0,67$	86
Tab. 5.11: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DTA/TG-Messungen für Synthesen mit einem $C/S = 0,67$	88

Tab. 5.12: Nach der Thermoanalyse (1000°C) auftretende Phasen in den Proben mit einem C/S = 0,67.....	88
Tab. 5.13: Zusammenfassung der Resultate aus den Fits der ersten Schale der K-C-S-H Phasen mit einem C/S = 0,83.	98
Tab. 5.14: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DTA/TG-Messungen für Synthesen mit einem C/S = 0,83.....	100
Tab. 5.15: Nach der Thermoanalyse (1000°C) auftretende Phasen in den Proben mit einem C/S = 0,83.....	100
Tab. 5.16: Gitterkonstanten und Gütekriterien der Tobermorite in verschiedenen Raumgruppen. Die Gitterkonstanten sind in Å angeben. Die Gütekriterien wurden abgekürzt. GoF steht für „goodness of fit“ und wDW für „weighted Durbin Watson“.....	110
Tab. 5.17: Gewichtsverlust der verschiedenen Tobermorite.....	111

6.4 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	=	Abbildung
Aft-Phasen	=	Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -triosulphat
Afm-Phasen	=	Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -monosulphat
ANKA	=	Ångström-Quelle-Karlsruhe
AKR	=	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
ASR	=	Alkali-Silica-Reaction
BSE	=	back-scatter-electron image (Rückstreuelektronenbild)
C/S	=	Zement-Nomenklatur für CaO/SiO ₂ -Verhältnis
C-S-H	=	Calcium-Silikat-Hydrat
DTA/TG	=	Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie
EDX	=	energiedispersive Analyse der Röntgenfluoreszenz
ESEM	=	environmental scanning electron microscope
EXAFS	=	extended x-ray absorption fine structure
FIR	=	fernes Infra-rot
FT-IR	=	Fourier-Transformations Infra-rot
FWHM	=	Full Width Half Maximum (Halbwertsbreite)
Gew%	=	Gewichtsprozent
IR	=	Infra-rot (Spektroskopie)
K/C	=	Zement-Nomenklatur für K ₂ O/CaO-Verhältnis
K-C-S-H	=	kaliumhaltiges Calcium-Silikat-Hydrat
K-Tobermorit	=	kaliumhaltiger Tobermorit
MIR	=	mittleres Infra-rot
(n)bo	=	(non) bridging oxygen
NIR	=	nahes Infra-rot
NMR	=	nuclear magnetic resonance
RDF	=	radial distribution function
RT	=	Raumtemperatur (20°C)
SEM	=	secondary electron image (Rückstreuelektronenbild)
TEM	=	Transmissionselektronenmikroskopie
u.a.	=	unter anderem
WPPD	=	whole powder pattern decomposition
XANES	=	x-ray absorption near edge structure

XAS = x-ray absorption (Röntgenabsorption)
XAFS = x-ray absorption fine structure
XRD = x-ray diffraction (Röntgenbeugung)
z.B. = zum Beispiel

Danksagung

... wo soll ich da nur anfangen...

Meinem Dank gilt Prof. Pentinghaus für die Betreuung der Arbeit, vielen interessanten Diskussionen und der Erstellung des Gutachtens.

Prof. Lattard möchte ich für die Erstellung des Zweitgutachtens danken.

Meinem außerordentlichen Dank gilt Biba und Cury, die mit sehr viel Elan die Arbeit begleitet haben. Ohne die Unterstützung dieser beiden wäre die Arbeit nie zu einem erfolgreichen Ende gekommen.

Stefan Mangold danke ich für die Unterstützung bei den XAFS Analysen, der Hilfe an der XAS-Beamline und seiner Programmierkunst in Igor.

Außerdem danke ich dem ganzen Team der Technischen Mineralogie (Peter Stemmermann, Günther Beuchle, Uwe Schweike und Uli Precht) für die stets konstruktiven Einwüfe und Diskussionen sowie das gute Arbeitsverhältnis.

Da ich einen Großteil meiner Arbeit am ISS absolviert habe, möchte ich mich auch beim gesamten ISS Team für die tolle Atmosphäre und Unterstützung bedanken. Yves-Laurant Mathis war stets parat, wenn es mal wieder später wurde und irgendwo etwas zu essen aufgetrieben werden musste und Michael Süpfle hat die IR-Beamline für die Messungen stets vorbildlich vorbereitet.

Meiner Familie, insbesondere meiner Frau Katrin, möchte ich für die Geduld danken, wenn ich meine Freizeit mal wieder vor dem PC verbracht habe.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Bielefeld im Juni 2012