



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6877

**Struktur, Eigenschaften und
quantitative Rietveldanalyse von
hydrothermal kristallisierten
Calciumsilikathydraten
(C-S-H-Phasen)**

K. Garbev

Institut für Technische Chemie

Juni 2004

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6877

**Struktur, Eigenschaften und quantitative
Rietveldanalyse von hydrothermal
kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-
Phasen)**

Krassimir Garbev

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften der Ruprecht-
Karls-Universität Heidelberg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-068770

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

vorgelegt von
Krassimir Garbev,
Geolog-Geochimik/Universität "St. Kliment Ohridski", Sofia
(Geologe-Geochemiker)
aus Sofia

Eggenstein-Leopoldshafen 2003

Struktur, Eigenschaften und quantitative
Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten
Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen)

Gutachter:

Prof. Dr. Horst Pentinghaus

Prof. Dr. Ronald Miletich

Tag der Disputation: 25.04.2003

Zusammenfassung:

Kristalline C-S-H-Phasen kommen als natürliche Minerale relativ selten vor. Sie sind jedoch ein wichtiger Bestandteil dampfgehärteter Baustoffe. Sie entstehen auch in Zementssystemen, die sekundär höheren Temperaturen und Drücken ausgesetzt worden sind, z.B. bei der Befestigung von Tiefbohrungen oder der Nuklearabfallentsorgung.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Synthese, die Kristallisation und die auftretenden Paragenesen technisch wichtiger, kristalliner Verbindungen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ untersucht. Damit wird eine Grundlage für die systematische Entwicklung bzw. Verwertung von auf C-S-H-Phasen basierenden Baustoffen gelegt. Als neues analytisches Werkzeug wurde die quantitative Phasenanalyse mit der Rietveldmethode weiterentwickelt, die bisher kaum auf C-S-H-Phasen angewendet werden konnte, da systematische Arbeiten fehlten. Eine passende Verfeinerungsstrategie wurde erarbeitet, wobei mögliche Fehlerquellen und Besonderheiten ausführlich diskutiert werden. Die erfolgreiche Anwendung der Rietveldmethode setzt eine genaue Kenntnis der C-S-H-Strukturen voraus. Zu diesem Zweck wurde die Systematik der Phasen, die aus den Sechziger-Jahren stammt, kritisch überarbeitet und auf den neuesten Stand gebracht. Dabei wurden die Minerale nach dem Polymerisationsgrad der Silikatanionen gruppiert.

Natürliche C-S-H-Phasen wurden als Modell für über lange Zeiträume kristallisierte, mutmaßlich im Gleichgewicht befindliche Systeme herangezogen. Unter anderem wurden kompliziert zusammengesetzte kristalline Proben aus Grönland („mixed layering“ von Reyerit und Gyrolith), aus Fuka (Japan, feine Verwachsung von Foshagit und Calcit) und aus dem Ural (14Å-, 11Å-Tobermorit, Clinotobermorit und Diopsid) analysiert. Dazu wurden vergleichende strukturelle Untersuchungen (XRD, DTA, IR-Spektroskopie, Mikrosondenanalyse) und zum Teil quantitative Phasenanalysen mit der Rietveldmethode durchgeführt.

Trotz unzähliger Arbeiten sind die Strukturen vieler Calciumsilikathydrate nach wie vor unbekannt. In dieser Arbeit wurden insbesondere 10Å-Tobermorit, Z-Phase, Xonotlit und Foshagit strukturell untersucht.

Aus der Sicht der Zementforschung sind besonders die Minerale der Tobermoritgruppe interessant. Viele aktuelle Arbeiten beschäftigen sich daher mit dieser Gruppe, die durch Variation der Zusammensetzung eine extreme Komplexität der Strukturvarianten zeigt. So ist z.B. die Struktur von 14Å-Tobermorit noch nicht vollständig gelöst. Eine weitere in der Literatur kaum bekannte Phase ist 10Å-Tobermorit. Wie die Untersuchungen ergaben, ist diese Phase im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ für Calciumoxid-Siliziumdioxid-Verhältnisse (C/S-Verhältnisse) von 0.66-0.75 oder bei Karbonatisierung von Systemen mit einem höheren C/S-Verhältnis von 0.83-0.9 im Bereich von 180-200°C stabil. Eine Strukturverfeinerung gelang nicht. Allerdings wurden wesentliche Eigenschaften der Struktur geklärt. Auf Basis von TEM-Untersuchungen, Röntgenpulverdiffraktometrie und AFM-Untersuchungen wurde ein Vorschlag zur Raumgruppe und zur Polytypie abgeleitet. Anhand des Ramanspektrums wird angenommen, dass die Struktur des 10Å-Tobermorits aus Dreierdoppelketten besteht.

Die strukturellen Zusammenhänge der Minerale der Gyrolithgruppe wurden ausführlich untersucht. Das von Merlino vorgeschlagene Strukturmodell der Z-Phase wurde durch Rietveldanalyse bestätigt. Außerdem wurde das thermische Verhalten von Z-Phase und Gyrolith be-

stimmt. Ein strukturelles Modell der Entwässerung von Z-Phase und Gyrolith in K-Phase bzw. Truscottit wurde abgeleitet.

Die bereits von Hejny und Armbruster beschriebene Polytypie von Xonotlit wurde erneut untersucht. Die Strukturdaten von zwei weiteren Polytypen wurden berechnet. Auf Basis dieses erweiterten Strukturmodells gelang die Strukturverfeinerung einer natürlichen Probe aus Tamwatnei (Chukotka) mit der Rietveldmethode.

Auch die Struktur des Foshagits wurde auf Basis des von Gard und Taylor vorgeschlagenen Modells erneut bearbeitet. Im Unterschied zu Taylors Strukturvorschlag ergaben sich durch Rietveldverfeinerung ununterbrochene Schichten aus Calcium-Polyedern. Die gleiche Baugruppe ist auch in der Xonotlitstruktur vorhanden. Auf Basis des neuen Strukturvorschlags lässt sich die Umwandlung von Foshagit in Xonotlit durch Lösung von Ca-Atomen bei gleichzeitiger Kondensation der Dreiereinfachketten zu Dreierdoppelketten beschreiben. Das Modell wurde indirekt experimentell bestätigt.

Die Synthese von C-S-H-Phasen war eine wesentliche Voraussetzung zur Bearbeitung der strukturellen und phasenanalytischen Fragestellung. Um kristalline C-S-H-Phasen möglichst reproduzierbar zu synthetisieren ist ein homogener, standardisiert hergestellter Ausgangsstoff nötig. Zu diesem Zweck wurden C-S-H-Gele mit unterschiedlichen C/S-Verhältnissen von 0.5 bis 2.0 synthetisiert. Die Experimente wurden unter CO_2 -freien Bedingungen durchgeführt. Anschließend wurden die Gele durch hydrothermale Behandlung in den kristallinen Zustand überführt. Die Stabilitätsbereiche und die Paragenesen kristalliner C-S-H-Phasen wurden untersucht. Das von Taylor vorgestellte schematische Phasendiagramm des Systems wurde wesentlich verbessert und erweitert. Durch gezielte Karbonatisierung wurde der Einfluss von CO_2 auf die Stabilität der C-S-H-Phasen und die Entstehung von $\bar{\text{C}}$ -C-S-H-Phasen (Scawtit) untersucht. Für Einkristalluntersuchungen wurden große Afwillitkristalle ($80 \times 30 \times 30 \mu\text{m}$) gezüchtet.

Als weitere Annäherung an reale Zementsysteme wurden quantitative Analysen an hydrothermal behandelten Klinkermineralen C_3S und $\beta\text{-C}_2\text{S}$ durchgeführt. Dazu mussten diese zunächst synthetisiert werden. Die Klinkerminerale wurden bei Raumtemperatur hydratisiert und anschließend einer systematischen hydrothermalen Behandlung bei verschiedenen Temperaturen unterzogen. Die erzielten Paragenesen wurden in einem Diagramm dargestellt.

Abschließend wurde Zementstein (aus CEM II) bei 150° , 200° und 250°C hydrothermal behandelt. Bei 150°C und 200°C entsteht $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ als kristalline C-S-H-Phase. Aluminium- und Eisenoxide werden in Hydrogranat (Katoit, Hibschit) umgewandelt. Katoit enthält einen hohen Anteil Silizium. Nebenbestandteile sind Larnit, Portlandit und Calcit bzw. Scawtit. Aus hydrothermal bei 250°C behandeltem Zementstein entstehen meist Reinhardbraunsit (Ca-Chondrodit), Klillalait und Hydrogrossular (Katoit, Hibschit). Die mit der Rietveldmethode durchgeführte quantitative Phasenanalyse stimmt sehr gut mit der chemischen Analyse des eingesetzten Zements überein. Die in dieser Arbeit zum ersten Mal realisierte quantitative Phasenanalyse von C-S-H-Phasen mit der Rietveldmethode ist also ein zuverlässiges Werkzeug zur Untersuchung von hydrothermalen Zementsystemen.

Technisch interessant ist die Entstehung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Diese Phase wandelt sich bei relativ niedrigen Temperaturen (470-480°C) in eine $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ähnliche Phase mit hohem Reaktionsvermögen um.

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal eine Brücke zwischen natürlichen und technischen C-S-H-Phasen geschlagen. Dazu wurden natürliche Calciumsilikathydrate, synthetische C-S-H-Phasen in reinen Systemen, hydratisierte und anschließend hydrothermal behandelte Klinkerminerale sowie hydrothermal behandelte Zementstein untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse zu Synthesebedingungen, Paragenesen, thermischem Verhalten und zum Einfluss der Karbonatisierung tragen insgesamt zu einem besseren Verständnis der komplizierten Zusammenhänge in Zementssystemen bei.

Structure, properties and quantitative Rietveld analysis of calcium silicate hydrates (C-S-H-phases) crystallised under hydrothermal conditions

Abstract:

Crystalline C-S-H-phases occur rarely as natural minerals. Nevertheless they are important constituents of steam-cured building materials. Crystalline calcium silicate hydrates are also typical for cement systems, which have been secondarily exposed to high temperatures and pressures, for example during stabilization of deep drillings of oil wells or during nuclear waste disposal.

The primary objective of this thesis was the study of the synthesis conditions, crystallization and the resultant parageneses of technically important, crystalline compounds in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Herewith we have set a foundation for the systematic development and/or recycling of building materials based on C-S-H-phases. For the first time the Rietveld method as an analytical tool was systematically applied to such materials. A suitable refinement strategy was developed, whereby possible sources of errors and specific problems were discussed. The successful application of the Rietveld method requires precise knowledge of the crystal structures of all C-S-H-phases. For this purpose, the structural systematics in the C-S-H system have been critically reviewed and updated. Additionally all C-S-H minerals have been sorted according the degree of polymerization of their silicate anion structure.

In this study both natural and synthetic calcium silicate hydrates were investigated. In the comparative structural study we have used such methods as XRD, DTA, IR and Raman spectroscopy, electron microprobe (EPMA), ESEM, TEM, AFM and quantitative phase analyses with the Rietveld method.

Among the natural C-S-H-phases studied here were complex multiphase samples from Greenland („mixed layering“ of reyerite and gyrolite), Fuka (Japan, fine intergrowth of foshagite and calcite) and from the Urals (14Å-, 11Å-tobermorite, clinotobermorite und diopside).

Despite many investigations there are phases among the C-S-H-minerals whose structures are still poorly known or not well understood. In this study the structures of 10Å-tobermorite, Z-phase, xonotlite and foshagite have been in particular investigated further.

In cement chemistry the minerals of the tobermorite group play an important role. These phases show complex structural varieties as result of minor changes of their chemical composition (Ca and H_2O content). An almost uninvestigated member of the tobermorite group of minerals is 10Å-tobermorite. This study shows that this phase is stable in $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at calcium oxide to silicon dioxide ratios (C/S-ratio) between 0.66-0.75. It may also be stabilized in systems with a higher C/S-ratio (0.83-0.9) over the temperature range 180-200°C as result of carbonation. Some important structural properties of 10Å-tobermorite have been revealed including space group proposal and possible polytypes based on XRD, TEM and AFM studies. The Raman spectrum of 10Å-tobermorite shows, that its structure most probably comprises of double silicate chains.

The structural relationships between the minerals of the gyrolite group have been extensively studied in this work. The structural model for Z-phase proposed by Merlino was confirmed

through refinement with the Rietveld method. Another proof was provided by studying the thermal behavior of the Z-phase upon heating in air. Additionally a mechanism of transition of the Z-phase to K-phase and of gyrolite to truscottite upon dehydration was derived.

The polytypes of xonotlite described from Hejny and Armbruster have been studied again. Structural data for two polytypes were calculated and further refined by the Rietveld method on a natural sample from Tamwatnei (Chukotka).

A new structural proposal for foshagite has been made based on Rietveld refinement of natural and synthetic samples. The basic difference between this model and the proposed model from Gard and Taylor is that the new structure suppose uninterrupted sheets of Ca polyhedra. Similar structural patterns have been observed in the structures of xonotlite and hillebrandite which occur often in paragenesis with foshagite. The new structural proposal helps to elucidate the mechanism of the transition of foshagite to xonotlite through dissolution of Ca-atoms and simultaneous condensation of the single silicate chains (Dreiereinfachketten) to double silicate chains (Dreierdoppelketten). between the minerals of the gyrolite group have been extensively studied in this work. The structural model for Z-phase proposed by Merlino was confirmed.

The reproducible synthesis of C-S-H-phases was a very important premise for fulfilling the primary objective of this work. Initially C-S-H-gels with C/S-ratios varying between 0.5 and 2.0 were synthesized by mechanochemical treatment of CaO and SiO₂ (Aerosil). All experiments were carried out under CO₂-free conditions in a glove-box. The C-S-H-gels were subsequently treated hydrothermally at different temperatures, transforming them to the crystalline state. The stability ranges and the parageneses of the crystalline C-S-H-phases have been ascertained.

In order to examine the influence of CO₂ on the stability of the C-S-H-phases, some samples were deliberately exposed to carbonating conditions and the formation of the \bar{C} -C-S-H-phase (scawtite) was observed.

As a further approximation to real cement systems, quantitative analyses were carried out on the hydration products of the main clinker minerals C₃S and β -C₂S. The clinker minerals were hydrated at room temperature and subsequently subjected to a systematic hydrothermal treatment at different temperatures. The parageneses obtained were represented in a phase diagram.

Finally, a hardened cement paste (from CEM II, DIN 1164) was treated hydrothermally at 150°, 200° and 250°C. At 150°C and 200°C, α -C₂SH was obtained as a crystalline C-S-H phase, whilst aluminum and iron oxides were converted into Si-rich hydrogrossular (katoite). As result of carbonation, along with the main components already mentioned, calcite was found. Minor components were larnite, portlandite and scawtite. In the case of treatment at 250°C the product consisted mostly of reinhardbraunsite (Ca-chondrodite), klillalaite and hydro-grossular (katoite, hibschite). The results obtained from quantitative phase analyses by the Rietveld method matched the chemical analysis of the cement very well. Therefore, the quantitative phase analysis of C-S-H phases by the Rietveld method, implemented in this work for the first time, is a reliable tool for the investigation of hydrothermal cement systems.

Technically interesting is the occurrence of $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. This phase transforms upon dehydration in air at relatively low temperatures (470-480°C) into a phase similar to $\beta\text{-C}_2\text{S}$, which has a high capability of hydraulic reaction.

To summarize, a parallel between natural and technical C-S-H phases was made in this work. For this purpose, natural calcium silicate hydrates, synthetic C-S-H phases in pure systems, hydrated and subsequently hydrothermally treated clinker minerals and hardened cement pastes have been examined. The results obtained regarding synthesis conditions, parageneses, thermal behavior and the influence of the carbonation contribute generally to a better understanding of the complicated phase relationships in cement systems.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABKÜRZUNGEN.....	VI
1. EINFÜHRUNG.....	1
1.1 ZIEL UND AUFBAU DER ARBEIT	1
2. METHODIK	3
2.1 CO ₂ -PROBLEMATIK.....	3
2.1.1 AUFBAU DER HANDSCHUHBOX	3
2.2 SYNTHESSEN.....	4
2.2.1 SYNTHESE VON C-S-H-GELEN.....	4
2.2.1.1 Synthese durch mechanochemische Behandlung	4
2.2.1.2 Synthese aus wässrigen Lösungen von CaO und SiO ₂	4
2.2.1.3 Synthese durch Hydratation der Klinkerminerale C ₃ S und C ₂ S	5
2.2.1.4 Synthese aus organischen Prekursoren oder Gläsern (Sol-Gel Prozesse)	6
2.3 ANALYTIK.....	7
2.3.1 RÖNTGENOGRAPHIE	7
2.3.1.1 Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse.....	7
2.3.1.2 Bestimmung der Gitterparameter	7
2.3.1.3 Beschreibung der G670 Image –Foil-Kamera von HUBER	7
2.3.1.3.1 Korrektur der nichtlinearen Abweichung der Peaklage	9
2.3.1.3.2 Hochtemperatur-Kalibrierung	11
2.3.2 STRUKTURVERFEINERUNG MIT DER RIETVELD-METHODE.....	16
2.3.2.1 Vorteile, Qualitätsstandards und Anwendung der Rietveldmethode.....	16
2.3.2.2 Grundlagen der Rietveldmethode.....	17
2.3.2.2.1 Analytische Profilanpassung	18
2.3.2.2.2 Verfeinerungsstrategie.....	20
2.3.2.2.3 Direkte Konvolution	21
2.3.2.2.4 Nicht-lineares Verfahren der kleinsten Quadrate	23
2.3.2.2.5 Verfeinerungskriterien.....	23
2.3.3 IR UND - RAMAN-SPEKTROSKOPIE.....	25
2.3.4 DIFFERENTIAL-THERMO-ANALYSE/THERMO-GRAVIMETRIE (DTA/TG)	25
2.3.5 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM), MIKROSONDE, ESEM, TEM.....	26
2.3.6 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE (AFM)	27
2.3.7 LICHTMIKROSKOPIE.....	28
3. SYSTEMATIK TECHNISCH WICHTIGER C-S-H-PHASEN.....	29
3.1. C-S-H-GELE IN PORTLANDZEMENT	30
3.1.1 ZUSAMMENSETZUNG VON PORTLANDZEMENTKLINKER UND PORTLANDZEMENT.	30
3.1.2 REAKTIONSPRODUKTE DER HYDRATATION VON PORTLANDZEMENT.....	30
3.1.4 C-S-H-GELE.....	31

3.2 SYNTHETISCHE C-S-H-GELE	32
3.2.1 NOMENKLATUR DER C-S-H-GELE.....	32
3.2.1.1 C-S-H-Gele mit zweidimensionaler struktureller Ordnung.....	33
3.2.1.2 C-S-H-Gele mit dreidimensionaler struktureller Ordnung.....	33
3.3 KRISTALLINE C-S-H-PHASEN	33
3.3.1 STRUKTURELLE BESCHREIBUNG TECHNISCH WICHTIGER KRISTALLINER CALCIUMSILIKATHYDRATE.....	36
3.3.1.1 Nesosubsilikate (Inselsilikate mit zusätzlichen Anionen).....	36
3.3.1.1.1 Afwillit, $\text{Ca}_3(\text{HSiO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	36
3.3.1.1.2 Bultfontein, $\text{Ca}_4[\text{SiO}_3\text{OH}]_2(\text{OH},\text{F})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	37
3.3.1.1.3 α -Dicalciumsilikathydrat, (α -C ₂ SH), $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4\text{H})(\text{OH})$	38
3.3.1.1.4 Reinhardbraunsit (Ca-Chondroit), $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$	39
3.3.1.2 Sorosilikate (Gruppensilikate).....	40
3.3.1.2.1 Diorthosilikate (C-S-H- Phasen mit Si ₂ O ₇ -Gruppen).....	40
3.3.1.2.1.1 Killalait: $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	40
3.3.1.2.1.2 Jaffeit, Tricalcium-Silikat-Hydrat, $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$	41
3.3.1.2.2 Sorosilikate mit [SiO ₄][Si ₃ O ₁₀]-Gruppen.....	41
3.3.1.2.2.1 Kilchoanit, $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$	41
3.3.1.2.2.2 $\text{Ca}_8(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})$, C_8S_5	42
3.3.1.3 Inosilikate (Kettensilikate).....	43
3.3.1.3.1 Tobermorit – Gruppe.....	43
3.3.1.3.1.1 11Å-Tobermorit, $\text{Ca}_{4+x}\text{Si}_6\text{O}_{15+2x}(\text{OH})_{2-2x} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	45
3.3.1.3.1.2 Clinotobermorit, $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	47
3.3.1.3.1.3 9Å-Tobermorit, Riversideit, $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$	48
3.3.1.3.1.4 14Å-Tobermorit, Plombierit, $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	49
3.3.1.3.1.5 10Å-Tobermorit.....	50
3.3.1.3.1.6 12.7Å-Tobermorit.....	50
3.3.1.3.2 Jennit, $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	51
3.3.1.3.3 Xonotlit, $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$	51
3.3.1.3.4 Foshagit, $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_2$	52
3.3.1.3.5 Hillebrandit, $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$	53
3.3.1.4 Gemischte Ketten- und Schichtsilikate (Übergangsstrukturen zu Phyllosilikaten).....	54
3.3.1.4.1 Okenit $\text{Ca}_{10}\text{Si}_{18}\text{O}_{46} \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$	54
3.3.1.4.2 Nekoit, $\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	55
3.3.1.5 Phyllosilikate (Gyrolith-Gruppe).....	56
3.3.1.5.1 Reyerit, $(\text{Na},\text{K})_2\text{Ca}_{14}\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	56
3.3.1.5.2 Truscottit, $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58
3.3.1.5.3 Gyrolith, $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot (14+x)\text{H}_2\text{O}$ mit $(0 \leq x \leq 3)$	58
3.3.1.5.4 K-Phase, $\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{40}\text{H}_2$ (Ca-Fedorit).....	59
3.3.1.5.5 Z-Phase, $\text{Ca}_9\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	60
3.3.1.6 Gerüstsilikate.....	61
3.3.1.6.1 Gismondin, $[\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$	61
3.3.1.6.2 Faujasit, $[(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2)_{29}(\text{H}_2\text{O})_{240}][\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$	61

4. STRUKTURELLE UND QUANTITATIVE ANALYSE NATÜRLICHER C-S-H-PHASEN..... 62

4.1 QUALITATIVE PHASENANALYSE MIT XRD	62
4.2 VIBRATIONSSPEKTROSKOPIE	63
4.2.1 SCHICHTSILIKATE.....	64

4.2.2 KETTENSILIKATE	66
4.3 DTA/TG (DIFFERENZIALTHERMOANALYSE/THERMOGRAVIMETRIE).....	68
4.4. QUANTITATIVE PHASENANALYSE NATÜRLICHER C-S-H-PHASEN.....	69
4.4.1. HILLEBRANDIT (DURANGO, MEXICO)	69
4.4.1.1 DTA/TG.....	69
4.4.1.2 Rietveldverfeinerung	70
4.4.2 JENNIT (CRESTMORE, USA)	71
4.4.2.1 DTA/TG.....	71
4.4.2.2 Mikrosonde.....	72
4.4.3 FOSHAGIT (FUKA, JAPAN)	72
4.4.3.1 DTA/TG.....	72
4.4.3.2 Mikrosonde.....	73
4.4.3.3 Rietveldverfeinerung	74
4.4.4 XONOTLIT AUS TAMWATNEI (CHUKOTKA, RUßLAND).....	75
4.4.4.1 DTA/TG.....	75
4.4.4.2 MIKROSONDENANALYSE	76
4.4.4.3 Strukturverfeinerung der Xonotlit-Polytypen an Xonotlit aus Chukotka.....	77
4.4.5 TOBERMORIT AUS BAZHENOVSKOE (URAL)	83
4.4.5.1 DTA/TG.....	83
4.4.5.2 Mikrosonde	84
4.4.5.3 Entwässerung.....	85
4.4.5.4 Rietveldverfeinerung	86
4.4.6 PLOMBIERIT (CRESTMORE, USA).....	88
4.4.6.1 DTA/TG.....	88
4.4.7 REYERIT (GRÖNLAND)	88
4.4.7.1 DTA/TG.....	88
4.4.7.2 Elektronenmikroskopie und EDX	89
4.4.7.3 Rietveldverfeinerung	90
4.4.8 GYROLITH (INDIEN).....	91
4.4.8.1 DTA/TG.....	92
4.4.8.2 Mikrosonde.....	92
4.4.9 ZUSAMMENFASSUNG	93
<u>5. STRUKTURUNTERSUCHUNGEN SYNTHETISCHER C-S-H-PHASEN.....</u>	<u>94</u>
5.1 Z-PHASE: STRUKTUR, MORPHOLOGIE, THERMISCHES VERHALTEN UND SPEKTROSKOPIE.....	95
5.1.1 SYNTHESE.....	95
5.1.2 MORPHOLOGIE	95
5.1.3 STRUKTUR	98
5.1.4 THERMISCHES VERHALTEN	100
5.1.5 DTA/TG.....	104
5.1.6 VIBRATIONSSPEKTROSKOPIE (IR, RAMAN)	104
5.2 ENTWÄSSERUNG VON GYROLITH	107
5.3 10Å-TOBERMORIT	111
5.3.1 MIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	111
5.3.2 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM)	113
5.3.3 RAMANSPEKTROSKOPIE.....	116
<u>6. HYDROTHERMALE SYNTHESE VON C-S-H-PHASEN AUS C-S-H-GELEN.</u>	<u>118</u>

6.1 C/S = 0.5	118
6.2 C/S = 0.66	123
6.3 C/S = 0.83	125
6.3.1 KARBONATISIERUNG VON 11Å-TOBERMORIT	128
6.4 C/S = 1.00	130
6.5 C/S = 1.33	132
6.5.1 BEHANDLUNG BEI 180°C.....	132
6.5.2 BEHANDLUNG BEI 200°C.....	134
6.5.3 BEHANDLUNG BEI 220°C.....	137
6.5.4 KARBONATISIERUNG VON FOSHAGIT UNTER HYDROTHERMALEN BEDINGUNGEN	139
6.5.5 ÜBERGANG AFWILLIT→FOSHAGIT	140
6.5.6 ÜBERGANG FOSHAGIT→XONOTLIT	141
6.6 C/S = 1.50	141
6.6.1 BEHANDLUNG BEI 100°C.....	142
6.6.2 BEHANDLUNG BEI 150°C.....	142
6.6.3 BEHANDLUNG BEI 180°C.....	142
6.6.4 BEHANDLUNG BEI 200°C.....	143
6.6.5 HYDROTHERMALSYNTHESSEN AUS KARBONATISIERTEM C-S-H MIT C/S=1.5	145
6.7 C/S = 2.00	149
6.8 HYDROTHERMALE „SYNTHESE“ IN QUARZGLASKAPILLAREN	153
6.8.1 INTERPRETATION	154

7. SYNTHESE VON C-S-H-PHASEN DURCH HYDRATATION UND HYDROTHERMALE BEHANDLUNG VON KLINKERMINERALEN (β -C₂S, C₃S) 156

7.1 SYNTHESE VON C-S-H-PHASEN DURCH HYDRATATION VON β-C₂S	156
7.1.1 HERSTELLUNG UND RIETVELDVERFEINERUNG VON SYNTHETISCHEM β -C ₂ S	156
7.1.2 HYDRATATION VON β -C ₂ S(S, AL)	157
7.1.2.1 Hydratation im Glaskolben.....	158
7.1.2.2 Mechanochemische Hydratation	163
7.2 SYNTHESE VON C-S-H -PHASEN DURCH HYDRATATION VON C₃S	168
7.2.1 SYNTHESE UND STRUKTURVERFEINERUNG VON C ₃ S	168
7.2.2 HYDRATATION VON C ₃ S IM GLASSKOLBEN	168
7.2.3 MECHANOCHEMISCHE BEHANDLUNG VON C ₃ S	171

8. HYDROTHERMALE BEHANDLUNG VON TECHNISCHEM ZEMENTSTEIN.178

8.1 CHARAKTERISIERUNG DES ZEMENTSTEINS CEM IIB-S, W/Z=0.52	179
8.2 HYDROTHERMALE BEHANDLUNG DES ZEMENTSTEINS CEM IIB-S, W/Z=0.52	180
8.2.1 BEHANDLUNG BEI 150°C.....	180
8.2.2 BEHANDLUNG BEI 200°C.....	183
8.2.3 BEHANDLUNG BEI 250°C.....	186
8.2.4 HYDROTHERMALE BEHANDLUNG VON ZEMENT: ZUSAMMENFASSUNG.....	186

9. ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION UND AUSBLICK. 188

9.1 SYSTEMATIK UND STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN SYNTHETISCHER C-S-H-PHASEN	188
9.2 STRUKTURELLE UNTERSUCHUNG NATÜRLICHER C-S-H-PHASEN	189

9.3 SYNTHESE VON C-S-H-GELN	190
9.4 ÜBERFÜHRUNG VON C-S-H-GEL IN KRISTALLINE C-S-H-PHASEN	190
9.5 HYDRATATION VON KLINKERMINERALEN.....	194
9.6 QUANTITATIVE ANALYSE VON ZEMENTSTEIN.....	196
10 ANHANG	198
10.1 ANHANG 1: ERGEBNISSE DES ROUNDROBIN ZUR QUANTITATIVEN PHASENANALYSE.	199
10.2 ANHANG 2: BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL VON β -C ₂ S (STABILISIERT MIT AL,S)..	200
10.3 ANHANG 3: STRUKTURVORSCHLAG FÜR FOSHAGIT.....	201
10.4 ANHANG 4: INDIZIERUNG VON XONOTLIT (KUDOH UND TAKEUCHI, 1979).....	205
10.5 ANHANG 5: INDIZIERUNG VON XONOTLIT-POLYTYPEN.....	206
10.6 ANHANG 6: INDIZIERUNG VON 11Å-TOBERMORIT (MERLINO ET AL., 2001)	209
10.7 ANHANG 7: INDIZIERUNG VON Z-PHASE (STRUKTURVERFEINERUNG AUS DIESER ARBEIT).	210
10.8 ANHANG 8: RIETVELDANALYSE DER PRODUKTE AUS HYDROTHERMALER BEHANDLUNG VON C-S-H-GEL(0.5;2).....	211
10.9 ANHANG 9: RIETVELDANALYSE DER PRODUKTE AUS HYDROTHERMALER BEHANDLUNG VON C-S-H-GEL(2/3;2).....	213
10.10 ANHANG 10: RIETVELDANALYSE DER PRODUKTE AUS HYDROTHERMALER BEHANDLUNG VON C-S-H-GEL(1.0;3).....	214
10.11 ANHANG 11: RIETVELDANALYSE DER PRODUKTE AUS HYDROTHERMALER BEHANDLUNG VON C-S-H-GEL(1.5;3).....	217
10.12 ANHANG 12: RIETVELDANALYSE DER PRODUKTE AUS HYDROTHERMALER BEHANDLUNG VON KARBONATISIERTEM C-S-H-GEL(1.5;3).....	218
10.13 ANHANG 13: RIETVELDANALYSE DER PRODUKTE AUS HYDROTHERMALER BEHANDLUNG VON C-S-H-GEL(2.0;3).....	220
10.14 ANHANG 14: RIETVELDANALYSE DER PRODUKTE AUS HYDROTHERMALER BEHANDLUNG VON MECHANOCHEMISCH VORBEHANDELTEM (24H) β -C ₂ S	221
10.15 ANHANG 15: RIETVELDANALYSE DER PRODUKTE AUS HYDROTHERMALER BEHANDLUNG VON MECHANOCHEMISCH VORBEHANDELTEM (24H) C ₃ S	224
11 LITERATUR	226
DANKSAGUNG	242
ERKLÄRUNG	243
LEBENS LAUF.....	244

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (AFM, Atomic Force Microscopy; SFM, Scanning Force Microscopy)
AFm	(Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -mono)-Phasen, Produkte der Zementhydratation
AFt	(Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -tri)-Phasen, Produkte der Zementhydratation
BF	Bright Field
BSE	Rückstreuielektronen (Back-Scattered Electrons)
CN	Koordinationszahl (Coordination number)
DTA	Differential-Thermoanalyse
DTG	Differential-Thermogravimetrie
EDS	Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
FT-IR	Fouriertransformierte-Infrarotspektroskopie
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infrarotspektroskopie
MCT	Mechanochemische Behandlung (Mechanochemical Treatment)
MDO	Maximal Degree of Order
NIST	National Institute for Standards and Technology
OD	Order-Disorder
PDF	Powder Diffraction File™
REM	Rasterelektronenmikroskopie (SEM, Scanning Electron Microscopy)
RG	Raumgruppe
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SE	Sekundärelektronen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
WDS	Wellenlängendispersive Röntgen-Spektroskopie
W/F	Wasser zu Feststoff-Verhältnis
W/Z	Wasser zu Zement-Verhältnis
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Handschuhbox.....	3
Abbildung 2.2:	Apparatur zur Synthese von C-S-H-Gel aus wässrigen Lösungen.....	5
Abbildung 2.3:	Funktion der G670.....	8
Abbildung 2.4:	Abweichung der Peaklagen für Kapillar-Proben­träger und Flachpräparat in mit Huber G670 Image Folie Kamera gemessenen Diffraktogrammen.....	10
Abbildung 2.5:	Dreidimensionaler Plot der in-situ Hochtemperatur-XRD-Aufnahmen der Reflexe (002) und (100) des Bornitrids.....	11
Abbildung 2.6:	Temperaturabhängigkeit von $\Delta 2\Theta[(100)-(002)]$ für <i>BN</i> nach Pease....	12
Abbildung 2.7:	Kalibrierkurve T° (Ofensteuerung) gegen tatsächliche T° aufgenommen mit <i>BN</i> und verschiedenen Temperaturstandards.....	13
Abbildung 2.8:	Phasenübergang α -Quarz - β -Quarz abgebildet mit Hilfe des Reflexes (101).....	14
Abbildung 2.9:	Übergang α - <i>KNO</i> ₃ – β - <i>KNO</i> ₃	15
Abbildung 2.10:	Übergang α - <i>KClO</i> ₄ – β - <i>KClO</i> ₄	15
Abbildung 3.1:	Auswahl wichtiger Phasen im System <i>CaO-SiO</i> ₂ - <i>H</i> ₂ <i>O</i> verändert und aktualisiert nach Taylor.....	29
Abbildung 3.2:	Struktur von Afwillit entlang [010].....	37
Abbildung 3.3:	Struktur von Afwillit entlang [100].....	37
Abbildung 3.4:	Struktur von Bulfonteinit entlang [001].....	38
Abbildung 3.5:	Struktur von α - <i>C</i> ₂ <i>SH</i> nach Marsh.....	38
Abbildung 3.6:	Projektion der Struktur von Reinhardbraunsit auf die <i>ac</i> -Ebene.....	39
Abbildung 3.7:	Struktur von Killalait nach Taylor.....	40
Abbildung 3.8:	Struktur von Jaffeit	41
Abbildung 3.9:	Struktur von Kilchoanit nach Taylor.....	42
Abbildung 3.10:	Struktur von <i>C</i> ₈ <i>S</i> ₅	42
Abbildung 3.11:	Strukturelle Elemente der Minerale der Tobermoritgruppe.....	44
Abbildung 3.12:	Struktur von 11Å-Tobermorit aus Zeilberg.....	46
Abbildung 3.13:	Struktur des MDO2 Polytyps des 11Å-Tobermorits aus der Wessels Mine.....	46
Abbildung 3.14:	11Å-Tobermorit aus Bazhenowskoe.....	47
Abbildung 3.15:	Struktur des triklinen Polytyps MDO ₂ von Clinotobermorit.....	48
Abbildung 3.16:	Struktur von 9Å-Tobermorit.....	48
Abbildung 3.17:	Struktur von 14Å-Tobermorit entlang [010] nach Merlino und Bonacorsi (2000).....	49

Abbildung 3.18:	Strukturmodell von Jennit nach Taylor.....	51
Abbildung 3.19:	Xonotlitstruktur (Kudoh und Takeuchi, 1979) entlang [010].....	52
Abbildung 3.20:	Struktur von Foshagit in Richtung [010] (Gard und Taylor, 1960).....	53
Abbildung 3.21:	Struktur von Hillebrandit (Dai und Post, 1995).....	54
Abbildung 3.22:	Struktur von Okenit nach Merlino (1983).....	55
Abbildung 3.23:	Blick entlang [001] auf die Schicht C (links) und S (rechts) der Okenitstruktur.....	55
Abbildung 3.24:	Struktur von Nekoit nach Alberti und Gali (1980).....	56
Abbildung 3.25:	Strukturelle Ähnlichkeiten in der Gyrolith-Gruppe.....	57
Abbildung 3.26:	Die Struktur von Reyerit nach Merlino (1988 ^a).....	57
Abbildung 3.27:	Struktur von Gyrolith (nach Merlino, 1988 ^b).....	59
Abbildung 3.28:	Struktur der K-Phase in der Projektion senkrecht (100). Struktur des Fedorit projiziert auf [110].....	60
Abbildung 3.29:	Aus der Gyrolithstruktur durch Entfernen der S1-Schicht und der Na-Position aus der X-Schicht abgeleitete Struktur der Z-Phase (nach Merlino, 1988 ^b).....	60
Abbildung 4.1:	XRD-Aufnahmen von natürlichen Calciumsilikathydraten.....	63
Abbildung 4.2:	IR-Spektren verschiedener Proben natürlicher C-S-H-Phasen.....	64
Abbildung 4.3:	DTA/TG-Aufnahme der Probe „Hillebrandit“ aus Durango (Mexiko).....	69
Abbildung 4.4:	Rietveldplot der Probe „Hillebrandit“ aus Durango (Mexiko).....	71
Abbildung 4.5:	DTA/TG-Aufnahme der Probe „Jennit“ aus Crestmore.....	71
Abbildung 4.6:	BSE-Bild von Jennit aus Crestmore.....	72
Abbildung 4.7:	DTA/TG-Aufnahme der Probe „Foshagit“ aus Fuka.....	72
Abbildung 4.8:	BSE-Bilder von Foshagit aus Fuka.....	73
Abbildung 4.9:	Rietveldplot der Probe „Foshagit“ (Fuka Japan).....	74
Abbildung 4.10:	DTA/TG-Aufnahme der Probe „Xonotlit“ aus Chukotka (Russland).....	75
Abbildung 4.11:	BSE/SE-Bilder von Xonotlit aus Chukotka.....	76
Abbildung 4.12:	Polytypie des Xonotlits.....	78
Abbildung 4.13:	Pulver XRD-Aufnahme von Xonotlit aus Chukotka in Kapillartechnik (HUBER G670).....	79
Abbildung 4.14:	Rietveldplot der Verfeinerung des Polytyps M2a2b2c.....	80
Abbildung 4.15:	Fragment (Dreierdoppelkette) der Xonotlitstruktur entlang [001].....	82
Abbildung 4.16:	DTA/TG-Aufnahme der Probe „Tobermorit“ aus Ural (Russland).....	83
Abbildung 4.17:	BSE-Aufnahmen der Probe „Tobermorit“ aus Bazhenovskoe (Ural).....	84
Abbildung 4.18:	XRD-Aufnahmen der Entwässerung von Tobermorit aus dem Ural.....	86

Abbildung 4.19:	Rietveldplots der Probe „Tobermorit“ (Ural).....	87
Abbildung 4.20:	DTA/TG-Aufnahme der Probe „Plombierit“ aus Crestmore (USA).....	88
Abbildung 4.21:	DTA/TG-Aufnahme der Probe „Reyerit“ aus Niakornak (Grönland)...	89
Abbildung 4.22:	Rückstreuelektronen-Bilder von Reyemit aus Grönland.....	89
Abbildung 4.23:	Rietveldplot (2Theta, $CuK\alpha_{1,2}$) der Probe „Reyerit“ aus Grönland.....	91
Abbildung 4.24:	DTA/TG-Aufnahme der Probe „Gyrolith“ aus Kolhapur (Indien).....	92
Abbildung 4.25:	BSE-Bilder von Gyrolith aus Kolhapur (Indien).....	93
Abbildung 5.1:	Sekundärelektronenbild von Z-Phase im ESEM nach zweistufiger Behandlung.....	96
Abbildung 5.2:	Sekundärelektronenbild von 4 Stunden mechanochemisch behandeltem C-S-H-Gel mit C/S=0.50 nach 15 Stunden im Autoklaven bei der jeweils angegebenen Temperatur.....	96
Abbildung 5.3:	AFM-Aufnahmen von Z-Phase.....	97
Abbildung 5.4:	Rietveldplot und quantitative Analyse der bei 175-190°C (C/S=0.5) synthetisierten Probe.....	99
Abbildung 5.5:	Berechnete Bindungslängen der Ca-Oktaeder in Z-Phase.....	100
Abbildung 5.6:	XRD-Aufnahmen von Z-Phase nach Behandlung bei 350°C.....	100
Abbildung 5.7:	Änderung des d_{001} -Abstandes der Z-Phase nach thermischer Behandlung.....	101
Abbildung 5.8:	<i>Whole powder pattern decomposition</i> nach der Le Bail Methode für bei 600°C hergestellte K-Phase.....	102
Abbildung 5.9:	SE-Bilder von bei 600 und 700°C aus Z-Phase hergestellter K- Phase.....	103
Abbildung 5.10:	Umwandlung Z-Phase – K-Phase – Parawollastonit.....	103
Abbildung 5.11:	DTA/TG Aufnahme von Z-Phase.....	104
Abbildung 5.12:	Vergleich der IR-Spektren von Z-Phase und Gyrolith.....	106
Abbildung 5.13:	Ramanspektren von Z-Phase und Gyrolith.....	106
Abbildung 5.14:	Variation der c -Gitterkonstante von Gyrolith mit steigender Temperatur.....	107
Abbildung 5.15:	XRD-Aufnahmen von Truscottit, hergestellt durch 10-stündiges Tempern von Gyrolith bei 400°, 500°, 600° und 700°C an Luft.....	108
Abbildung 5.16:	Le Bail-Fit von Truscottit.....	109
Abbildung 5.17:	TG/DTA Aufnahmen von Gyrolith und Truscottit.....	109
Abbildung 5.18:	ESEM-Aufnahmen von Gyrolith (bei Raumtemperatur) bzw. von Truscottit nach 10-stündiger Behandlung von Gyrolith bei 400, 500 und 700°C.....	110
Abbildung 5.19:	Modell des thermischen Verhaltens von Gyrolith.....	110
Abbildung 5.20:	Pulverröntgendiffraktogramme von hydrothermalen Synthesen bei 200°C mit einem C/S-Verhältnis von 0.75 nach verschiedenen Behandlungszeiten.....	111

Abbildung 5.21:	ESEM-Aufnahmen von synthetischem Gyrolith in Paragenese mit 10Å-Tobermorit.....	112
Abbildung 5.22:	ESEM-Bilder von 10Å-Tobermorit.....	112
Abbildung 5.23:	AFM-Bilder von 10Å-Tobermorit.....	113
Abbildung 5.24:	BF und SAED-Aufnahmen von 10Å-Tobermorit entlang [001].....	114
Abbildung 5.25:	BF (bright field) und SAED Aufnahmen von 10Å-Tobermorit.....	115
Abbildung 5.26:	Modell der strukturellen Unordnung entlang der <i>a</i> -Achse in 10Å-Tobermorit.....	115
Abbildung 5.27:	Schematische Darstellung der Reflexe in SAED-Aufnahmen entlang [001].....	115
Abbildung 5.28:	Ramanspektren von 10-, 11Å-Tobermorit, Xonotlit und Glaträger...	116
Abbildung 6.1:	XRD-Aufnahmen von bei unterschiedlichen Temperaturen hydrothermal behandeltem C-S-H-Gel(0.5;2).....	119
Abbildung 6.2:	Quantitative Phasenanalyse der kristallinen Produkte der hydrothermalen Behandlung von C-S-H-Gel(0.5;2).....	120
Abbildung 6.3:	ESEM (SE) Aufnahme von 48 Stunden bei 200°C hydrothermal behandeltem C-S-H-Gel(0.5;2).....	122
Abbildung 6.4:	Schematische Darstellung der Kristallisation der Z-Phase aus C-S-H-Gel(0.5;2) in <i>c</i> -Richtung.....	123
Abbildung 6.5:	Röntgendiffraktogramme von C-S-H-Gel(0.66;2) bei Raumtemperatur bzw. nach hydrothermalen Behandlung.....	124
Abbildung 6.6:	Röntgendiffraktogramme von C-S-H-Gel(0.83;3) bei Raumtemperatur und nach hydrothermalen Behandlung.....	125
Abbildung 6.7:	Sekundärelektronenaufnahmen (ESEM) von mechanochemisch synthetisiertem semiamorpher C-S-H-Gel(0.83;3) bei Raumtemperatur und nach hydrothermalen Behandlung.....	126
Abbildung 6.8:	Vergleich der Strukturen von 11Å-Tobermorit und Xonotlit in der <i>ab</i> -Ebene.....	127
Abbildung 6.9:	ESEM-(SE)-Aufnahmen von karbonatisiertem 11Å-Tobermorit nach 3h hydrothermalen Behandlung bei 180°C.....	129
Abbildung 6.10:	Karbonatisierung von 11Å Tobermorit.....	129
Abbildung 6.11:	Röntgendiffraktogramme von hydrothermal behandeltem C-S-H-Gel(1;3).....	130
Abbildung 6.12:	Röntgendiffraktogramme von hydrothermal behandeltem C-S-H-Gel(4/3;3).....	132
Abbildung 6.13:	Rietveldplot und quantitative Analyse von hydrothermal bei 180°C 5 Tage behandeltem C-S-H-Gel(4/3;3).....	133
Abbildung 6.14:	Quantitative Phasenanalyse von hydrothermal bei 200°C für 5, 10 und 45 Tage behandeltem C-S-H-Gel (4/3;3).....	134
Abbildung 6.15:	ESEM-GSE-Bilder von C-S-H-Gel(4/3;3) nach hydrothermalen Behandlung.....	134

Abbildung 6.16:	Rietveldplots der Verfeinerungen von bei 200°C 5 Tage, 10 Tage und 45 Tage behandeltem C-S-H-Gel(4/3;3).....136
Abbildung 6.17:	Rietveldplot und quantitative Analyse von bei 220°C 16 Stunden hydrothermal behandeltem C-S-H-Gel(4/3; 3).....137
Abbildung 6.18:	Rietveldplot und quantitative Analyse von hydrothermal behandeltem (220°C, 5 Tage) C-S-H-Gel(4/3;3).....139
Abbildung 6.19:	Rietveldplot von 35 Tage bei 200°C nach Präparation an Luft behandeltem Foshagit.....139
Abbildung 6.20:	Rietveldverfeinerung von hydrothermal bei 200°C für 35 Tage nach Präparation an Luft behandeltem Foshagit.....140
Abbildung 6.21:	Umwandlung von Afwillit in Foshagit durch Kondensation isolierter SiO_4 -Tetraeder zu Dreiereinfachketten.....140
Abbildung 6.22:	Schematisches Modell zur Umwandlung von Foshagit in Xonotlit...141
Abbildung 6.23:	XRD-Aufnahmen von hydrothermal bei 100, 150, 180 und 200°C jeweils 7 Tage behandeltem C-S-H-Gel(1.5;3).....142
Abbildung 6.24:	Rietveldplot und quantitative Analyse von C-S-H-Gel(1.5;3) nach 7 tägiger hydrothermalen Behandlung bei 200°C.....143
Abbildung 6.25:	Möglicher Mechanismus der Umwandlung Afwillit→Kilchoanit....143
Abbildung 6.26:	ESEM-Aufnahmen von Afwillit aus 7-tägiger hydrothermalen Behandlung von C-S-H-Gel(1.5;3) bei 180 und 200°C.....145
Abbildung 6.27:	XRD-Aufnahmen von hydrothermal bei 150, 180, 200 und 220°C jeweils 7 Tage behandeltem karbonatisiertem C-S-H-Gel(1.5;3).....146
Abbildung 6.28:	Quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal bei 150, 180, 200 und 220°C 1 Woche behandelten karbonatisierten C-S-H-Gel(1.5; 3).....148
Abbildung 6.29:	XRD-Aufnahmen von Produkten der hydrothermalen Behandlung (1 Woche) von C-S-H-Gel(2.0;3).....150
Abbildung 6.30:	ESEM SE-Aufnahmen von C-S-H-Gel(2.0;3) bei Raumtemperatur und nach 1 Woche HT-Behandlung bei 150, 180 und 200°C.....151
Abbildung 6.31:	Ergebnisse der quantitative Analyse mit der Rietveldmethode von 1 Woche hydrothermal behandeltem semiamorphem C-S-H-Gel(2.0;3).....152
Abbildung 6.32:	Hydrothermale Behandlung von C-S-H-Gel(1;2) in einer Glaskapillare, gemessen mit der Kamera G670 von HUBER.....153
Abbildung 7.1:	BSE-Bild von $\beta-C_2S$, eingebettet in Harz.....156
Abbildung 7.2:	Rietveldplot von $\beta-C_2S(S,Al)$157
Abbildung 7.3:	XRD-Aufnahmen von verschiedenen Hydratationsstufen von $\beta-C_2S$.158
Abbildung 7.4:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von 4 Monate im Glaskolben hydratisiertem $\beta-C_2S$159
Abbildung 7.5:	XRD-Aufnahmen verschiedener Siebfraktionen der im Becherglas hydratisierten $\beta-C_2S$ Probe.....159
Abbildung 7.6:	BSE-Bild von hydratisiertem $\beta-C_2S$. Örtlich aufgelöste Ramanspektren eines zonierten Kornes:.....160

Abbildung 7.7:	Pulveraufnahme der durch Hydratation von β - C_2S in Kolben nach 4 Monaten entstandenen Probe.....	161
Abbildung 7.8:	DTA/TG-Aufnahme von 4 Monate im Glaskolben hydratisiertem β - C_2S	162
Abbildung 7.9:	XRD-Aufnahmen von mechanochemisch behandeltem β - C_2S bei Raumtemperatur und nach 7-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 100, 150, 180, 200 und 220°C.....	164
Abbildung 7.10:	ESEM-Bilder vom mechanochemisch behandeltem β - C_2S bei Raumtemperatur und nach hydrothormaler Behandlung bei 100°, 180° und 200°C.....	165
Abbildung 7.11:	Quantitative Phasenanalyse von mechanochemisch hydratisiertem β - C_2S bei Raumtemperatur und nach hydrothormaler Behandlung bei 100, 150, 180 und 200°C.....	166
Abbildung 7.12:	Rietveldplot der Verfeinerung von synthetischem C_3S	168
Abbildung 7.13:	XRD-Aufnahme von im Glaskolben unter CO_2 -Ausschluß 1 Jahr hydratisiertem C_3S	169
Abbildung 7.14:	ESEM Aufnahmen von im Glaskolben hydratisiertem C_3S	169
Abbildung 7.15:	XRD-Aufnahmen von im Glaskolben für 1 Jahr hydratisiertem und bei 100°C eine Woche hydrothormal nachbehandeltem C_3S	170
Abbildung 7.16:	ESEM-Aufnahmen von bei 100°C nachbehandeltem im Glaskolben für 1 Jahr hydratisiertem C_3S	170
Abbildung 7.17:	XRD-Aufnahme von im Glaskolben hydratisiertem C_3S (1 Jahr) nach 1-wochiger Behandlung im Autoklaven bei 150°C.....	171
Abbildung 7.18:	ESEM-Bilder von bei 150°C nachbehandeltem im Glaskolben für 1 Jahr hydratisiertem C_3S	171
Abbildung 7.19:	ESEM-Bilder von mechanochemisch 24 Stunden hydratisiertem C_3S	172
Abbildung 7.20:	Rietveldplot von mechanochemisch 24 Stunden hydratisiertem C_3S ..	172
Abbildung 7.21:	XRD-Aufnahmen von bei Raumtemperatur mechanochemisch hydratisiertem C_3S und nach anschließender 7-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 100, 150, 180, 200°C.....	173
Abbildung 7.22:	ESEM-Aufnahmen von mechanochemisch hydratisiertem und anschließend bei 150°C hydrothormal behandeltem C_3S	173
Abbildung 7.23:	Quantitative Phasenanalyse von bei Raumtemperatur mechanochemisch hydratisiertem C_3S vor und nach hydrothormaler Behandlung bei 100, 150, 180 und 200°C.....	174
Abbildung 7.24:	DTA-Aufnahmen von mechanochemisch hydratisiertem C_3S bei Raumtemperatur und nach anschließender hydrothormaler Behandlung bei 180°C.....	175
Abbildung 8.1:	XRD-Aufnahme und Phasenidentifikation von CEM IIB-S.....	178
Abbildung 8.2:	Qualitativer Phasenbestand von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52.....	179

Abbildung 8.3:	DTA/TG-Aufnahme von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52.....	180
Abbildung 8.4:	Korrelation zwischen Gitterkonstanten und SiO_2 -Gehalt in unterschiedlichen Hydrogranaten.....	181
Abbildung 8.5:	Rietveldplot von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 7-tägiger hydrothermaler Behandlung bei 150°C.....	181
Abbildung 8.6:	ESEM-Aufnahmen von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 7-tägiger hydrothermaler Behandlung bei 150°C.....	182
Abbildung 8.7:	DTA/TG-Aufnahme von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach hydrothermaler Behandlung bei 150°C.....	183
Abbildung 8.8:	XRD-Aufnahmen von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 24h, 10d, 25d und 35d hydrothermaler Behandlung bei 200°C..	183
Abbildung 8.9:	ESEM-GSE-Aufnahmen von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 35-tägiger hydrothermaler Behandlung bei 200°C....	184
Abbildung 8.10:	Rietveldplot und quantitative Phasenanalyse von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 35-tägiger hydrothermaler Behandlung bei 200°C.....	184
Abbildung 8.11:	DTA/TG-Aufnahmen von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 24h, 10d, 25d und 35d hydrothermaler Behandlung bei 200°C.....	185
Abbildung 8.12:	XRD-Aufnahme von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 7 Tagen hydrothermaler Behandlung bei 250°C.....	186
Abbildung 9.1:	Stabilitätsdiagramm von Calciumsilikathydraten im Reinsystem bei gesättigtem Wasserdampfpartialdruck als Funktion der Temperatur (°C).....	192
Abbildung 9.2:	Reaktionsprodukte aus mechanochemischer Behandlung von $\beta-C_2S$ und C_3S und anschließender hydrothermaler Behandlung.....	195
Abbildung 9.3:	Felder des Auftretens kristalliner Phasen nach hydrothermaler Behandlung (25h) von Portlandzementpasten modifiziert nach Taylor (1964 ^b).....	197

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Gewichtsanteile der bei der Synthese von stabilisiertem β -C ₂ S benutzten Reagenzien.....	6
Tabelle 2.2:	Wichtige instrumentelle und probenspezifische Beiträge im XRD-Profil und ihre 2 Θ -Abhängigkeit.....	22
Tabelle 2.3:	Instrumentelle Parameter der Rietveldmessungen.....	25
Tabelle 3.1:	Nomenklatur der C-S-H-Gele aus der Literatur.....	33
Tabelle 3.2:	Röntgenographische Eigenschaften der wichtigsten kristallinen C-S-H-Phasen.....	35
Tabelle 3.3:	Gitterkonstanten der bisher bestimmten Strukturen der Mitglieder der Tobermoritgruppe.....	45
Tabelle 3.4:	Gitterkonstanten (in Å) von in der Literatur als 10Å-Tobermorit bezeichneten bzw. möglicherweise ähnlichen Substanzen mit einem basalen Abstand von 10Å.....	50
Tabelle 4.1:	Übersicht der untersuchten natürlichen C-S-H-Phasen.....	62
Tabelle 4.2:	Vergleich der Schwingungsfrequenzen der IR-Spektren von „Reyerit“ und „Gyrolith“.....	65
Tabelle 4.3:	Zuordnung der Schwingungsfrequenzen in IR-Spektren von natürlichen C-S-H-Phasen mit Kettenstruktur.....	66
Tabelle 4.4:	Bei der Differentialthermoanalyse natürlicher C-S-H-Phasen beobachtete thermische Effekte.....	68
Tabelle 4.5:	Thermogravimetrie von natürlichen C-S-H-Proben.....	69
Tabelle 4.6:	Messbedingungen und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe „Hillebrandit“ (Mexiko).....	70
Tabelle 4.7:	Ergebnisse der Mikrosondenanalyse von Jennit aus Crestmore (USA).....	72
Tabelle 4.8:	Mikrosondenanalysen von Foshagit und Calcit aus Fuka (Japan).....	73
Tabelle 4.9:	Messbedingungen und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe „Foshagit“ aus Fuka (Japan).....	74
Tabelle 4.10:	Mit der Rietveldmethode verfeinerte Strukturdaten und Bindungslängen von Foshagit aus Fuka.....	75
Tabelle 4.11:	Quantitative Punktanalysen von Xonotlit mit der Mikrosonde.....	76
Tabelle 4.12:	Fit-Parameter und Gitterkonstanten der Polytypen des Xonotlits aus Chukotka.....	80
Tabelle 4.13:	Atomkoordinaten der Xonotlit-Polytypen (Rietveldverfeinerung von Xonotlit aus Chukotka).....	81
Tabelle 4.14:	Bindungslängen in den Polytypen von Xonotlit.....	82
Tabelle 4.15:	Quantitative Mikrosondenanalysen der Probe „Tobermorit“ aus Ural.....	85
Tabelle 4.16:	Messparameter und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe „Tobermorit“ (Ural) nach Entwässerung bei 150° bzw. 300°C an Luft.....	87
Tabelle 4.17:	Semiquantitative Analysen der Probe „Reyerit“ aus Grönland mit EDX.....	90

Tabelle 4.18:	Messparameter und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe „Reyerit“ (Niakornak).....	91
Tabelle 4.19:	Mikrosondenanalyse von Gyrolith aus Indien.....	93
Tabelle 5.1:	Schematisch nach Merlino (1988 ^b) aus der Gyrolithstruktur abgeleitete Strukturdaten für Z-Phase.....	98
Tabelle 5.2:	Verfeinerte Strukturdaten der Z-Phase.....	99
Tabelle 5.3:	Gitterkonstanten für Z-Phase bei Raumtemperatur und für K-Phase nach thermischer Behandlung bei 600 bzw. 700°C.....	100
Tabelle 5.4:	Vergleich der berechneten d-Werte und relativen Intensitäten von bei 600 und 700°C hergestellter K-Phase mit Daten von Gard <i>et al.</i> (1975) für bei 500°C behandelte Z-Phase.....	102
Tabelle 5.5:	Zuordnung der Schwingungsfrequenzen in den IR-und Ramanspektren der Z-Phase.....	105
Tabelle 5.6:	Gitterkonstanten von Gyrolith und von nach je 10-stündiger thermischer Behandlung von Gyrolith bei 400, 500 und 600°C entstandenem Truscottit..	108
Tabelle 5.7:	Zuordnung der Vibrationsfrequenzen in Ramanspektren von 10- und 11Å-Tobermorit und Xonotlit.....	117
Tabelle 6.1:	Rechnerisches, aus Rietveldanalysen bestimmtes C/S-Verhältnis aller kristallinen Anteile der hydrothermalen Behandlung von C-S-H-Gel(0.5;2) bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Behandlungszeiten.....	121
Tabelle 6.2:	Gitterkonstanten von Z-Phase und Gyrolith aus der hydrothermalen Behandlung von C-S-H Gel mit C/S=0.5.....	121
Tabelle 6.3:	Gitterkonstanten, Zellvolumina und quantitative Phasenanalyse der Produkte aus hydrothermalen Behandlung von C-S-H Gel(1;3) bei 200, 220 und 250°C.....	131
Tabelle 6.4:	Vergleich der Gitterkonstanten von Foshagit, Hillebrandit und Xonotlit aus der hydrothermalen Behandlung von C-S-H-Gel (4/3;3) bei 200°C nach unterschiedlicher Synthesedauer (5, 10 und 45 Tage).....	135
Tabelle 6.5:	Strukturverfeinerung von hydrothermal aus C-S-H-Gel(4/3;3) synthetisiertem Foshagit, $Ca_4(Si_3O_9)(OH)_2$ (220°C, 16 Stunden Behandlungsdauer).....	138
Tabelle 6.6:	Verfeinerte Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte aus hydrothermalen Behandlung von C-S-H-Gel(1.5;3) und Fitkriterien der Rietveldverfeinerung.....	144
Tabelle 6.7:	Zur Rietveldverfeinerung von hydrothermal behandeltem, karbonatisiertem C-S-H-Gel(1.5;3): Verwendete Strukturdaten, verfeinerte Gitterkonstanten und Fitkriterien.....	149
Tabelle 6.8:	Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von C-S-H-Gel(2.0;3) nach 1-wöchiger hydrothermalen Behandlung.....	152
Tabelle 7.1:	Ergebnisse der Strukturverfeinerung von β - $C_2S(S,Al)$ mit der Rietveldmethode.....	157
Tabelle 7.2:	Ergebnisse der Mikrosondenanalyse von hydratisiertem β - $C_2S(S,Al)$	160
Tabelle 7.3:	Ergebnisse der EDX-Analyse von Ettringit im ESEM.....	161

Tabelle 7.4:	Quantitative Rietveldanalyse der im Glaskolben 4 Monate hydratisierten Probe sowie der gesiebten Fraktionen unter Vernachlässigung des Ettringitanteils.....	162
Tabelle 7.5:	Gitterkonstanten der nach mechanochemischer Behandlung von β - C_2S bei RT und nach hydrothormaler Behandlung bei 100, 150, 180, 200 und 220°C identifizierten Phasen.....	166
Tabelle 7.6:	Ergebnisse der Verfeinerung von C_3S	168
Tabelle 7.7:	Gitterkonstanten (in Å) und R_{Bragg} von Afwillit und Portlandit. Synthese durch mechanochemische Hydratation von C_3S und hydrothermale Nachbehandlung bei 100, 150 bzw. 180°C.....	175
Tabelle 7.8:	Auswertung der thermogravimetrischen Analyse der Proben C_3S_{MCT24S} (Hydratation von C_3S bei Raumtemperatur) und $C_3S_{\text{MCT}_{180^\circ\text{C}}}$ (nach zusätzlicher hydrothormaler Behandlung bei 180°C).....	176
Tabelle 8.1:	Chemische Zusammensetzung der Probe CEM IIB-S (Daten aus Röntgenfluoreszenzanalyse).....	178
Tabelle 8.2:	Quantitative Rietveldanalyse von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52.....	179
Tabelle 8.3:	Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 7-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 150°C.....	182
Tabelle 8.4:	Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 35-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 200°C.....	184
Tabelle 8.5:	Quantitative Bestimmung des α - C_2SH -Anteils in 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 24h, 10d, 25d und 35d hydrothormaler Behandlung bei 200°C aus thermogravimetrischen Daten.....	185
Tabelle 8.6:	Berechnung der Oxidanteile aus der quantitativen Rietveldanalyse der bei 150° bzw. 200°C hydrothormal behandelten Zementsteinproben.....	187

1. Einführung

Calciumsilikathydrate sind in der Natur relativ seltene Minerale. Im Gegensatz zu den z.B. als Tonminerale weit verbreiteten Magnesiumsilikathydraten treten sie nahezu ausschließlich in verwitterten oder hydrothermal beeinflussten basischen Gesteinen auf. Trotz ihrer geringen Häufigkeit ist, neben vielen nicht näher charakterisierten Verbindungen, eine enorme Zahl unterschiedlicher kristalliner Strukturen bekannt. Phasengrenzen treten im Gleichgewicht bereits bei geringen Änderungen der Zusammensetzung oder der Zustandsparameter Druck bzw. Temperatur auf. Die strukturelle Ursache dieses Verhaltens liegt wohl in der im Vergleich zu Magnesium schlechten "Passung" zwischen Calciumpolyedern und silikatischen Baueinheiten. Eine direkte Folge dieses "Passungsproblems" sind häufig Kristallbaufehler bis hin zu gelartigen Produkten, hohe Keimbildungsenergien und extrem kleine Kristallite. Zusätzlich zur komplizierten Thermodynamik ergibt sich daraus eine extrem komplizierte Bildungskinetik. Gleichgewichte werden in synthetischen Systemen selten erreicht. Auch die qualitative und quantitative Phasenanalyse ist aus diesem Grund extrem aufwendig oder sogar unmöglich.

Im Gegensatz zu ihrer Bedeutung in der Natur sind Calciumsilikathydrate (C-S-H-Phasen) als Gel oder in kristalliner Form extrem wichtige Industriemineralien. Aus Portlandzement hergestellter Zementstein besteht zu 80% aus C-S-H-Gel. C-S-H-Gele sind außerdem Hauptprodukt der Hydratation von Hochofenschlacken, Hüttensand, Flugaschen und Müllverbrennungsschlacken. Kristalline C-S-H-Phasen sind wichtiger Bestandteil hydrothermal hergestellter Baustoffe wie Kalksandstein oder Porenbeton. Insgesamt ist die Gruppe der C-S-H-Phasen wohl das industriell in größter Menge produzierte Massengut. Auch die Verwendung von Calciumsilikathydraten bzw. von Calciumsilikaten als Zement lässt sich auf das oben beschriebene Passproblem zurückführen. Die wenig optimalen Bindungslängen in den Calciumsilikaten, die den Hauptanteil von Zement bilden, sind die Voraussetzung für die schnelle, exotherme Reaktion mit Wasser, die zum Erhärten führt.

Die oben skizzierte extrem komplizierte Thermodynamik und Kinetik sowie die Schwierigkeiten bei der Phasenanalyse im System $CaO-SiO_2-H_2O$ haben bis heute eine systematische Baustoffentwicklung extrem erschwert. Die stark mittelständisch geprägte Industrie ist außerdem kaum in der Lage neu veröffentlichte Ergebnisse zu nutzen, da diese in unterschiedlichsten Spezialpublikationen verstreut erscheinen. Entsprechend ist die Baustoffentwicklung stark von empirischen Ansätzen geprägt. Die letzte zusammenfassende Beschreibung des Systems $CaO-SiO_2-H_2O$ stammt aus den 60-er Jahren (Taylor, 1964^a). Seit dieser Zeit wurden große Fortschritte bei der Strukturbestimmung vieler C-S-H-Phasen gemacht. Besonders kristalline Produkte, die sich hydrothermal herstellen lassen wurden in großer Zahl neu beschrieben. Eine Aufbereitung und Zusammenfassung dieser Daten ist dringend notwendig. Neben der Entwicklung neuer Baustoffe stellen auch der Bautenschutz, die Sanierung, die Bauschadensanalyse und das Baustoffrecycling neue Herausforderungen dar, zu deren Lösung insbesondere eine quantitative Phasenanalytik notwendig ist. Mit der Rietveldmethode steht heute prinzipiell für kristalline Pulver eine Methode zur Verfügung, die außerdem zur Strukturverfeinerung geeignet ist. Die Rietveldmethode wurde allerdings bisher kaum auf C-S-H-Phasen angewendet. Sie wird in dieser Arbeit zum ersten Mal als wichtiges Werkzeug zur Untersuchung der Thermodynamik, Kinetik und Struktur von Calciumsilikathydraten etabliert.

1.1 Ziel und Aufbau der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, den technisch wichtigen, kristallinen Anteil des Systems $CaO-SiO_2-H_2O$ möglichst vollständig thermodynamisch, kinetisch und strukturell zu beschreiben, um eine Basis für die systematische Entwicklung bzw. Verwertung hydrothermal auf Basis von C-S-H-Phasen hergestellter Baustoffe zu legen. Zu diesem Zweck wird zunächst der bisherige Kenntnisstand über C-S-H-Gele und kristalline C-S-H-Phasen aus der Literatur dargestellt. Für synthetische bzw. aus der Hydratation von Portlandzement stammende Gele wird eine einheitliche Nomenklatur abgeleitet, die auf der Polymerisation und der Zusammensetzung beruht. Bekannte Strukturen technisch wichtiger kristalliner C-S-H-Phasen werden beschrieben, um sie für die Rietveldmethode verfügbar zu machen.

Anschließend wird die Rietveldanalyse kristalliner Calciumsilikathydrate an natürlichen Proben mit geringen Halbwertsbreiten etabliert. Soweit möglich, werden quantitative Ergebnisse mit unabhängigen Analysemethoden überprüft. Auf dieser Basis wird die Thermodynamik und Kinetik der Kristallisation von C-S-H-Phasen unter hydrothermalen Bedingungen untersucht. Als Precursorphasen werden alternativ synthetische C-S-H-Gele, klinkerminerale und technischer Zementstein verwendet. Aus den Ergebnissen wird ein vorläufiges Phasendiagramm des Systems $CaO-SiO_2-H_2O$ unter hydrothermalen Bedingungen abgeleitet. Außerdem wird die Kinetik der beobachteten Reaktionen auf der Basis struktureller Überlegungen interpretiert.

2. Methodik

Dieses Kapitel beschreibt zum einen die experimentellen Voraussetzungen zur Synthese von C-S-H-Phasen und Klinkermineralen. Zum anderen werden die eingesetzten analytischen Methoden eingeführt.

2.1 CO₂-Problematik

C-S-H-Gele sind in Anwesenheit von CO₂ nicht stabil und zerfallen unter Bildung von Karbonaten. Damit wird ihr Ca/Si-Verhältnis verändert. Daher wurden alle präparativen Arbeiten unter Schutzgas in einer Handschuhbox durchgeführt.

2.1.1 Aufbau der Handschuhbox

Die Handschuhbox wird mit 5mbar Überdruck betrieben. Zur Sicherheit ist sie mit einem auf 5mbar eingestellten Überdruckventil ausgerüstet. Das Innere der Box wurde speziell zur Durchführung von Sol-Gel Synthesen ausgelegt (Abb. 2.1). Die für das Auflösen von metallischem Calcium nötige Rückflusskolonne wird durch ein Thermostatbad mit Kühlwasser versorgt. Um zu gewährleisten, dass alle zur Synthese und Kristallisation der C-S-H-Phasen nötigen Schritte innerhalb der Box durchgeführt werden können, werden alle benötigten Geräte (Waage, Magnetrührer, Heizpilz, Dosimat, Destillations- und Filtrationsanlage, Reagenzkolben) in der Box vorgehalten. Als Spülgas für das Innere der Handschuhbox wurde Stickstoff, Reinheit 5.0 oder höher, verwendet. Als Spülgas für Synthesekolonnen im Boxeninneren wurde Argon, Reinheit 5.5 oder höher eingesetzt. Die Gasflaschen sind mit entsprechenden Druckminderern und Trocknerpatronen ausgerüstet. Zusätzlich werden die Gase durch eine zwischengeschaltete Waschflasche mit Natronlauge (NaOH, 1M, Merck) von CO₂ gereinigt. Zum Absaugen von Gas aus der Box bzw. aus der Schleusenkammer sind 2 Vakuum-Rotationspumpen vorgesehen. Notfalls kann eine zusätzlich an der Boxendecke angeschlossene Abzugsanlage zum schnellen Evakuieren benutzt werden. Als Handschuhe wurden Hypalon-Glovebox-Handschuhe, 0,4mm dick, Fa. JUNG, verwendet. Nach dem Schließen der Box wurden alle Anschlüsse so weit abgedichtet, bis ein Überdruck von 2-5 mbar über 4-5h erhalten blieb.

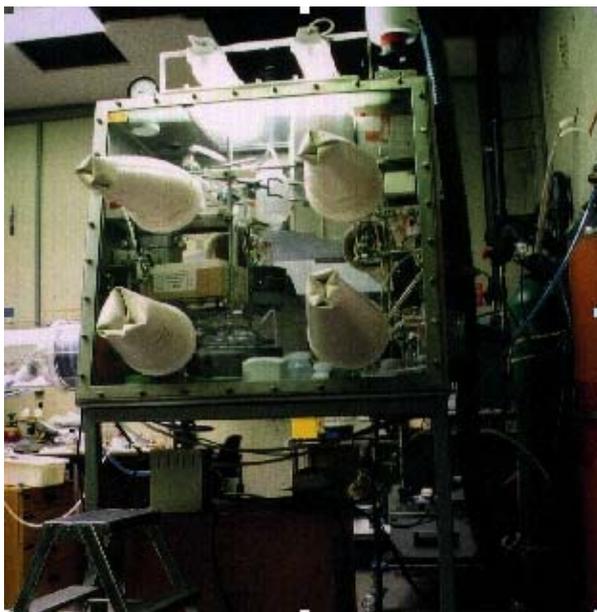
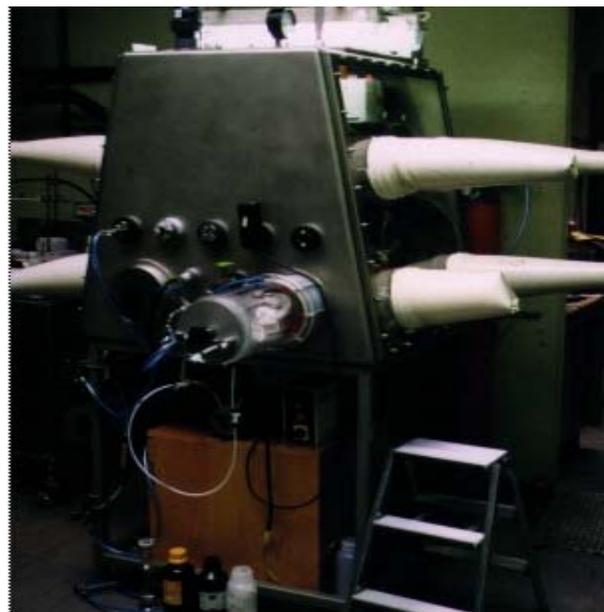


Abbildung 2.1: Handschuhbox (Vorderseite)



Handschuhbox (Seitenansicht)

Etwaige CO₂- oder H₂O- Verunreinigungen in der Box werden von Natronlauge auf Kohlenstoffträger gebunden, das als Polzeifilter im Innenraum angebracht ist.

2.2 Synthesen

Zur Synthese von Calciumsilikathydraten sind viele Methoden bekannt. Meist werden CaO und SiO_2 als Einsatzstoffe verwendet, wobei sich die verwendeten Korngrößen unterscheiden.

Zur Herstellung von CaO wurde $CaCO_3$ 3-4h in einem Pt -Tiegel bei ca. $1000^\circ C$ gegläht. Um eine erneute Reaktion des CaO mit CO_2 zu vermeiden, wurde ein Ofen der Firma GERO mit einem Quarzrohr mit Argon-Spülung und mit einer entsprechenden Kühlanlage ausgerüstet. Nach dem Brennen wurde das CaO schnell in einen Exsikkator überführt. Der Exsikkator wurde anschließend in die Handschuhbox eingeschleust.

2.2.1 Synthese von C-S-H-Gelen

2.2.1.1 Synthese durch mechanochemische Behandlung

Diese Synthesemethode wurde von Ishida *et al.* (1992^a, 1992^b), Sasaki *et al.* (1996^a, 1996^b), Mi *et al.* (1997) und Saito *et al.* (1997) beschrieben. Als Ausgangsstoffe wurden $CaCO_3$ und hochdisperses SiO_2 (Aerosil) benutzt. Die Ausgangskomponenten wurden trocken gemischt und unmittelbar vor der weiteren Behandlung im Verhältnis W/F=4 mit abgekochtem, Argon-gespültem Wasser versetzt und in einem Achat-Mahlbecher mittels einer Fliehkraftmühle der Firma „Fritsch“ („Pulverisette“ 2) gemahlen. Die Mahlbecher hatten ein Volumen von 100 bzw. 200ml und waren mit 5 bzw. 15 Achatkugeln (Durchmesser 20mm) als Mahlhilfen bestückt. Vor dem Ausschleusen der Mahlbecher wurden diese mit Parafilm umwickelt, um eine Karbonatisierung während des Mahlvorgangs zu vermeiden. Die Mahlzeit betrug zwischen 2 und 48 Stunden. Die Behandlung wurde nach jeweils 20 Minuten für mindestens 10 Minuten unterbrochen, um eine Überhitzung zu vermeiden. Nach der Behandlung wurden die Mahlbecher wieder in die Glovebox eingeschleust. Anschließend wurden die Proben ca. 24 Stunden bei $60^\circ C$ getrocknet. Auf diese Weise wurden C-S-H-Gele mit C/S-Verhältnissen von 0.50, 0.66, 0.83, 1.0, 1.33, 1.50 und 2.00 synthetisiert.

2.2.1.2 Synthese aus wässrigen Lösungen von CaO und SiO_2

Die Synthese wurde in einer speziellen Syntheseapparatur (Abb. 2.2) in der Glovebox unter Stickstoffspülung durchgeführt. Als Ausgangsmaterialien wurde Siliciumdioxid (reinst von MERCK, hochdispers), Calciumcarbonat (p.a. von MERCK, Korngröße $14\mu m$) und bidestilliertes, Ar -gespültes, abgekochtes H_2O verwendet.

$CaCO_3$ wurde, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, zu CaO gebrannt. Die dem gewünschten C/S-Verhältnis entsprechende Menge SiO_2 wurde in kochendem H_2O (etwa 1Liter) im Reaktionskolben der Syntheseapparatur unter ständigem Rühren aufgelöst. Das gebrannte CaO wurde portionsweise, unter Beachtung der maximalen Löslichkeit, in jeweils 150ml kochendem H_2O aufgelöst und anschließend 5min in der Mikrowelle behandelt. Die erhaltene $Ca(OH)_2$ -Lösung wurde tropfenweise zur kochenden SiO_2 -Lösung gegeben. Während der gesamten Synthese wurde die Mischung gerührt und mit Hilfe einer Rotationsvakuumpumpe langsam eingedampft. Nachdem die Mischung einen gelartigen Zustand erreicht hatte (nach etwa 6 Stunden) wurde sie in 250ml-Kolben gefüllt.

Aus jeweils 1g Ausgangsmaterial ($CaO+SiO_2$) wurden C-S-H-Gele mit C/S-Verhältnissen von 0.66, 0.75, 1.0 und 1.5 hergestellt.

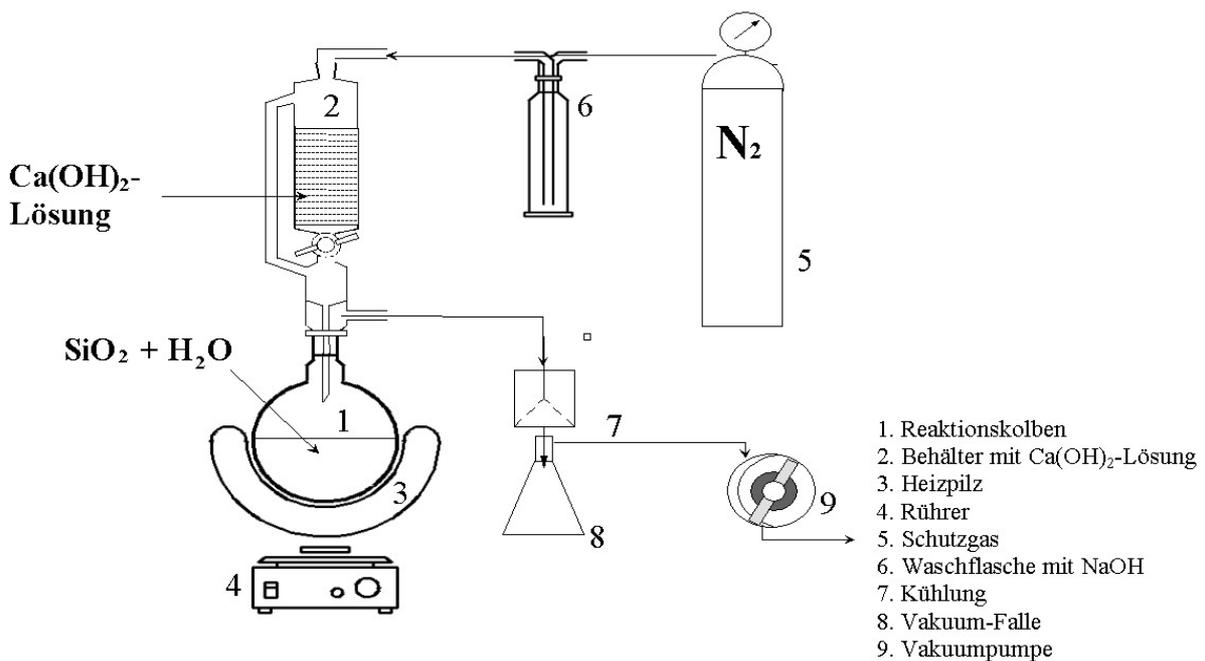


Abbildung 2.2: Apparatur zur Synthese von C-S-H-Gel aus wässrigen Lösungen.

2.2.1.3 Synthese durch Hydratation der Klinkerminerale C_3S und C_2S

Obwohl ein thermodynamisches Gleichgewicht bei der Synthese von C-S-H-Gelen durch die Hydratation der Klinkerminerale sehr schwierig zu erreichen ist, gibt es Angaben in der Literatur, die zeigen, dass der Hydratationsprozess von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ unter speziellen Bedingungen kontrollierbar und vollständig ablaufen kann (Okada *et al.*, 1994). Daher wurden auch Synthesen aus Klinkermineralen durchgeführt. Vor der kontrollierten Hydratation müssen die Klinkerminerale zunächst phasenrein hergestellt werden. Im Verlaufe der Arbeit gelang dies für die Klinkerminerale C_3S , $\beta\text{-C}_2S$ (B_2O_3 stabilisiert) und $\beta\text{-C}_2S$ (Al_2O_3 , SO_4^{2-} stabilisiert).

Triklinen C_3S wurde aus SiO_2 und $CaCO_3$ (p.a., Merck) hergestellt, wobei die Ausgangskomponenten im molaren Verhältnis 1:3 trocken gemischt, in einer Achatmühle gemahlen und danach 3 Stunden bei 1500°C erhitzt wurden. Das Produkt wurde erneut gemahlen und getempert. Diese Prozedur wurde so oft wiederholt, bis die Reflexe des CaO vollständig aus dem Röntgendiffraktogramm verschwunden waren.

Die Struktur des $\beta\text{-C}_2S$ muss bei Raumtemperatur durch fremde Atome stabilisiert werden. Meist wird die Stabilisierung durch den Einbau von B_2O_3 in die Struktur erreicht. Zur Herstellung von $\beta\text{-C}_2S$ wurden Quarz und Calciumkarbonat (Merck, p.a.) sowie 0.5% B_2O_3 (Merck, p.a.) gemischt und gemahlen. Die Mischung wurde 2 Stunden bei 1400°C erhitzt und schnell abgekühlt.

Alternativ wurde SO_4^{2-} und Al_2O_3 zur Stabilisierung benutzt (Bonafous *et al.*, 1995). Das auf diese Weise entstandene $\beta\text{-C}_2S$ (Belit) weist ein größeres Reaktionsvermögen als die Bor-stabilisierte Form auf. Als Reagenzien wurden $CaCO_3$, Quarz, $CaSO_4$ und Al_2O_3 verwendet. Diese wurden in den in Tabelle 2.1 angegebenen Gewichtsanteilen gemischt.

Tabelle 2.1: Gewichtsanteile der bei der Synthese von stabilisiertem β -C₂S benutzten Reagenzien.

	Mol.%	Gew%	Reagenzien	Gew.%
Al ₂ O ₃	1.40	2.39	Al ₂ O ₃	1.57
SO ₄ ²⁻	4.60	7.41	CaSO ₄	6.92
CaO	66.00	62.01	CaCO ₃	72.94
SiO ₂	28.00	28.19	SiO ₂	18.57
Σ	100.00	100.00		100.00

Die Ausgangsprodukte wurden mit Wasser versetzt und bis 700°C aufgeheizt. Danach wurden die Proben schrittweise bis 1500°C erhitzt. Nach jedem Schritt (1000°, 1200°, 1400°) wurden die Proben geröntgt, um das Verschwinden der Reflexe des CaSO₄ nachzuvollziehen. Die Hydratation der Klinkerminerale erfolgte mechanochemisch (Ishida *et al.*, 1992^b) oder in Glaskolben. Näheres dazu ist in Kapitel 6 zu finden.

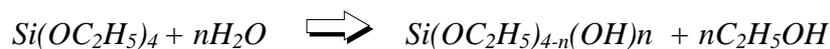
2.2.1.4 Synthese aus organischen Prekursoren oder Gläsern (Sol-Gel Prozesse)

Synthesen, die auf Sol-Gel Prozessen basieren, besitzen gegenüber alternativen Methoden ausgesprochene Vorteile:

- Gute Mischbarkeit der Komponenten auf atomarem Niveau.
- Einfache Erweiterung auf Multikomponentensystemen z. B. durch Zugabe von Al, Fe, S.
- Die entstandenen Produkten sind meist kontaminationsfrei.
- Die hergestellten Phasen besitzen im Vergleich zu denjenigen aus anderen Synthesemethoden ein konstantes, reproduzierbares C/S-Verhältnis (Jennings, 1986; Atkinson *et al.*, 1989).

Allen Sol-Gel Methoden zur C-S-H-Synthese liegt die Hydrolyse von gemischten Alkoxid-Prekursoren zu Grunde. Als solche wurden in der Literatur bisher entweder Si(OC₂H₅)₄ (TEOS) und metallische Ethoxide (z.B. CaC₂H₅O, Hayashi und Saito, 1980) oder TEOS und in Ethanol aufgelöste metallische Salze (z.B. Ca(NO₃)₂, Bansal, 1992) verwendet.

Die Gel-Bildung aus TEOS ist eine gekoppelte Hydrolyse und Kondensationsreaktion:



Hydrolyse



Kondensation durch Dealkoholation



Kondensation durch Dehydratation

Der Einbau des Ca²⁺ in das Netzwerk von Silikatgel erfolgt wahrscheinlich durch Ionenaustausch von Ca²⁺ an schwach sauren Silanol Gruppen:



Eine ausführliche Beschreibung der Kinetik der Reaktionen ist in der Arbeit von Bansal (1992) zu finden.

Um möglichst saubere Produkte zu erzielen, wurde die Ca-Ethoxyd-Methode verwendet. Alle Prozesse, von der Calcium-Auflösung bis zur Xerogelbildung, wurden in der Handschuhbox

unter einem Überdruck von 2-5mbar Stickstoff durchgeführt. Zusätzlich wurde die Syntheseapparatur ständig mit Argon gespült. Als Ausgangsmaterialien wurden metallisches Calcium (98.5%, Korngröße 2-6mm, Merck), Ethanol (99.8%, Roth), TEOS (98%, Merck) und bidestilliertes, in der Mikrowelle abgekochtes Wasser verwendet. 1.2g Ca wurden in 1Liter Ethanol unter Rückfluss und ständigem Rühren aufgelöst. Dabei muss beachtet werden, dass sich bei diesem Prozess Wasserstoff bildet. Die Ca-Konzentration in der entstandenen Ca-Etoxyd-Lösung wurde titrimetrisch bestimmt (mit EDTA und Indikator Murexid). Ca-Etoxyd und TEOS wurden so gemischt, dass das gewünschte C/S-Verhältnis eingestellt wurde. Dazu wurde das abgekochte, bidestillierte Wasser unter ständigem Rühren bis zu einem Verhältnis Wasser/(Ca-Etoxyd+TEOS)=20 zugemischt. Nach viertägigem Rühren wurde die Lösung mittels Vakuumdestillation bei 60°C eingedampft. Die Trocknung der Proben dauerte unter diesen Bedingungen bis zu einer Woche. Auf diese Weise wurden C-S-H-Gele mit C/S=0.66 und 1.0 hergestellt. Diese Xerogele waren sehr reaktiv und reagierten mit der Feuchtigkeit in der Atmosphäre der Glovebox unter Bildung von pastösen Substanzen, die für eine weitere Behandlung nicht geeignet waren.

2.3 Analytik

2.3.1 Röntgenographie

2.3.1.1 Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse

Für Röntgenpulveraufnahmen standen zwei Diffraktometer (mit Cu- bzw. Mo-Strahlung) vom Typ D5000 (AXS/Bruker) und eine Guinierkamera (G670) von HUBER (Ge-Primärmonochromator, Strahlung $CuK\alpha_1$) zur Verfügung. Das D5000 Diffraktometer mit Cu-Strahlung wurde mit einem konventionellen Generator bei 40kV und 30mA betrieben. Das D5000 Diffraktometer mit Mo-Strahlung war mit einem Drehanodengenerator ausgestattet. An diesem Diffraktometer wurde meist bei einer Leistung von 10kW (50kV und 200mA) gemessen. Beide D5000 Diffraktometer wurden in Bragg-Brentano-Geometrie in Reflexion betrieben und waren mit einem Sekundärmonochromator aus Graphit ausgestattet. Die Messungen an Pulverproben wurden bei Raumbedingungen durchgeführt. Die Aufzeichnung des gebeugten Signals erfolgte mit einem Szintillationszähler in Reflexionsstellung. Für Proben, die nur in geringen Mengen vorlagen, wurde ein Probenträger aus Si-Einkristall verwendet, auf den eine Suspension der Substanz in Ethanol aufgebracht wurde. Synthetische Proben, von denen genug Material vorhanden war, wurden meist mit einem Probenträger mit Vertiefung (0.5 – 2.0mm) aus Silizium bzw. aus einem Quarzeinkristall gemessen. Nach Abzug des $K\alpha_2$ -Intensitätsanteils wurden die Messdaten mit der in der Gerätesoftware (DIFFRAC-AT 3.3, DIFFRACplus Basic V.5) integrierten PDF-Datei (Powder Diffraction File™) ausgewertet. Die Indizierung einzelner Reflexe erfolgte mit der Datenbank PDF2 von ICDD (www.ICDD.com, Release 1999).

2.3.1.2 Bestimmung der Gitterparameter

Gitterkonstanten wurden aus Röntgenreflexen zwischen $29^\circ 2\theta$ und $77^\circ 2\theta$ bzw. $88^\circ 2\theta$ mit der FINAX-Software (Hovestreydt, 1983) verfeinert. Als interner Standard diente Si, das mit den Proben im Verhältnis von ca. 1:5 gemischt wurde. Im Rahmen der Rietveldverfeinerung wurden Gitterkonstanten nach den Methoden von Pawley (Pawley, 1981) und Le Bail (Le Bail *et al.*, 1988) bestimmt.

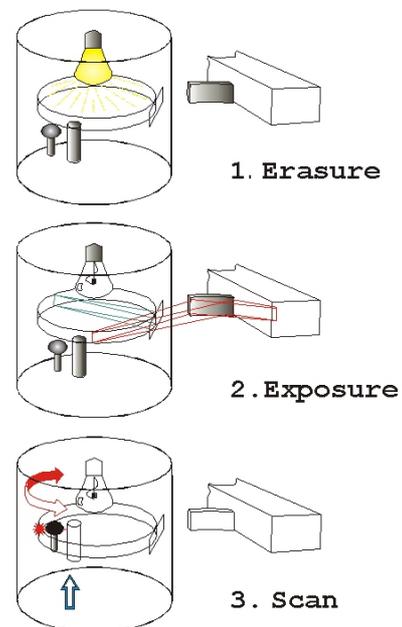
2.3.1.3 Beschreibung der G670 Image –Foil-Kamera von HUBER

Die Kamera G670 von HUBER ist eine Guinierkamera. Der Einfallswinkel beträgt 45° . Der Fokalkreis der Kamera hat einen Durchmesser von 180mm. Als Detektor dient eine wiederverwendbare Image-Folie vom Typ Fujifilm ST-Vn. Nach der Exposition wird die Folie schrittweise mit einem Dioden-Laser (635nm) abgetastet. Das durch *Photo Stimulated Luminiscence* (PSL) entstehende blaue Licht wird durch einem geeigneten Filter in einen Photomultiplier (PM) geleitet und von einem Analog–Digital-Wandler verarbeitet. Auf diese Weise werden zwischen $8-100^\circ 2\Theta$ 20000 Datenpunkte aufgezeichnet, was einer Schrittweite von $0.005^\circ 2\Theta$ entspricht.

Die Image-Folie wird während einer Messung normalerweise zwischen sechs und zehn Mal ausgelesen, damit die Information vollständig genutzt werden kann, da beim ersten Durchgang nicht alle Punkte erfasst werden können (es werden nur 37% ausgelesen). Bevor eine neue Messung gestartet wird muss die Information auf der Image-Folie gelöscht werden. Dies erfolgt durch Einschalten eines Lämpchens, das die Folie vollständig belichtet. Eine schematische Darstellung der Funktionsschritte in G670 ist in Abb. 2.3 gezeigt.

Das System bietet gegenüber einer herkömmlichen Guinierkamera mit photographischem Film folgende Vorteile:

- Rechnergesteuertes Auslesen.
- Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Folie können geringere Probenmengen (ca. 1mg) untersucht werden.
- Kürzere Aufnahmezeiten.
- Keine aufwendige photographische Entwicklung.
- Mit einem leicht einsetzbaren, vollautomatisierten Hochtemperatur-Aufsatz können Phasenumwandlung "in situ" beobachtet werden, was für eine Untersuchung des Kristallisationsprozesses von C-S-H-Gelen von besonderer Bedeutung ist.



Nachteile dieser Technik sind:

- Die untere Grenze des Messbereichs liegt bei $8^\circ 2\Theta^1$. Die Hauptreflexe einiger C-S-H-Phasen liegen im Bereich $3 - 8^\circ 2\Theta$ (Cu $K_{\alpha 1}$).
- Eine starke Asymmetrie der Reflexe, die allgemein durch die Guinier-Geometrie bedingt ist.
- Die schwierige Berechnung des Untergrundes wegen der Messung in Transmissionsstellung.
- Eine nichtlineare Abweichung der Peaklagen.
- Der schlecht kalibrierbare Hochtemperatur-Aufsatz.

Abbildung 2.3: Funktion der G670 (<http://www.xhuber.com/en/diffractometer/guinier/670.htm>)

¹ Diese Begrenzung gilt beim Einsatz des herkömmlichen Solerspalt. Mit einem abgeschirmten Solerspalt liegt die Grenze bei ca. $4^\circ 2\Theta$.

Die beiden letztgenannten Nachteile wurden durch nachgeschaltete Kalibrierungen weitgehend ausgeglichen. Die verwendeten Routinen sind im Folgenden beschrieben.

2.3.1.3.1 Korrektur der nichtlinearen Abweichung der Peaklage

Als Folge der Guinier-Geometrie zeigen die Röntgenreflexe eine stark ausgeprägte Asymmetrie. Zusätzlich zeigen die mit der Image-Folien-Technik aufgenommenen Diffraktogramme eine nichtlineare Verschiebung der Peaklagen über den gesamten Winkelbereich (Abb. 2.4). Als Ursache wurde die Mechanik des Scannerantriebs, die aus verschiedenen Zahnrädern besteht, identifiziert. Vor allem das letzte Zahnrad mit einer Periode von $20^\circ 2\Theta$ trägt sehr viel zur Winkelabweichungsfunktion bei (Dr. Nippus, HUBER, persönliche Mitteilung). Infolgedessen werden die Peaks im Diffraktogramm falsch positioniert. Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Gitterkonstanten und insbesondere bei einer anschließenden Rietveldanalyse sind die Folge. Um dieses Problem zu beheben, liefert die Firma HUBER mit jeder Kamera eine Datei (camera.cor) aus, die als Korrektur dient. Diese enthält die für den NIST- Standard SRM 660 (LaB_6) gemessenen Abweichungen der Peaklagen. Die Werte in der camera.cor-Datei werden mit einer Akima-Spline-Funktion interpoliert (Akima, 1970). Die Winkellagen des gesamten Diffraktogramms werden entsprechend, unter Beibehaltung einer konstanten Schrittweite von 0.005° , verschoben. Näher betrachtet weist diese Korrektur folgende Nachteile auf:

- Die Abweichung der Peaklage hat, abhängig von der richtigen Positionierung des “Nullpunkts” des Diffraktogramms, auch einen linearen Anteil – ein Anhaltspunkt zur Bestimmung des „Nullpunkts“ fehlt aber in der Datei camera.cor.
- Der “Nullpunkt” unterscheidet sich in Folge unterschiedlicher Präparation und ungleichmäßiger Dicke des Probenträgers (meist Polypropylen-Folie) von Messung zu Messung. Daher ist eine Bestimmung des “Nullpunkts” für jede Messung notwendig. LaB_6 ist als routinemäßiger innerer Standard zur Bestimmung der Peaklagen wegen der relativ hohen Anzahl eigener Peaks im Bereich $8-100^\circ 2\Theta$ nicht gut geeignet. Die Analyse niedersymmetrischer Substanzen wird wesentlich erschwert.
- Dagegen ist LaB_6 mit 15 Reflexen zur Bestimmung der nichtlinearen Abweichungen der Peaklagen besser geeignet als Silizium. Trotzdem ist der Bereich $8-21.35^\circ 2\Theta$ nicht abgedeckt.
- In der HUBER-Software (und der vorgegebenen Korrektur) ist keine Möglichkeit zur genauen Bestimmung der Peak-Positionen und zur nachträglichen Bearbeitung des Spektrums (Offset) vorhanden.
- Nach zahlreichen Messungen hat sich herausgestellt, dass die Korrekturwerte für die verschiedenen Aufnahme-Techniken (Kapillare, Flachpräparat) unterschiedlich sein müssen. (Abb. 2.4).

Aus oben genannten Gründen wurde eine neue, flexiblere Korrektur entwickelt, die im Folgenden beschrieben wird.

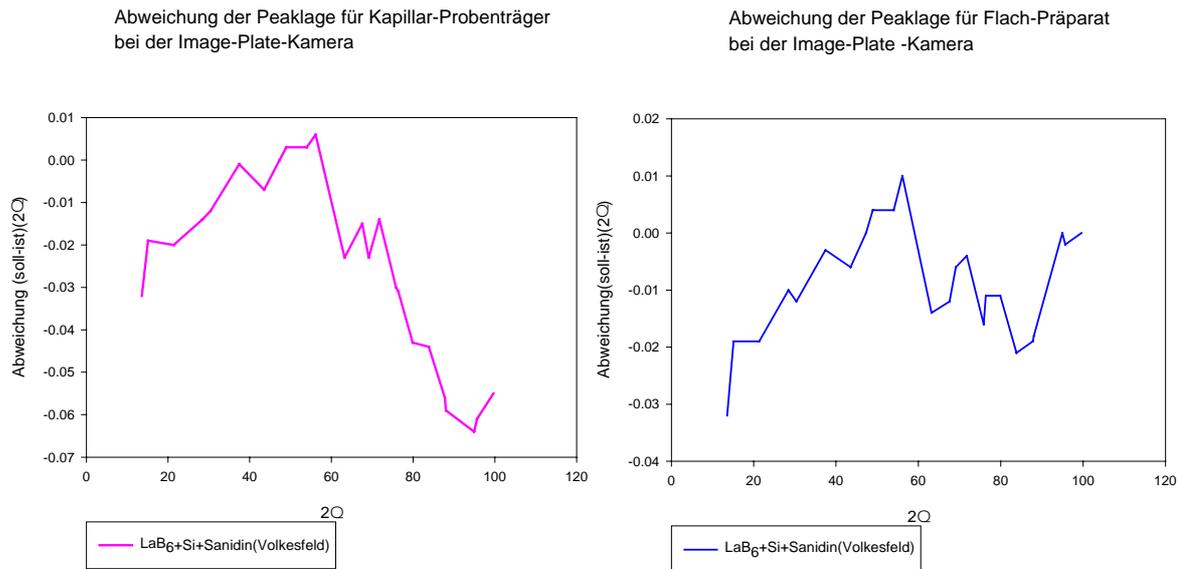


Abbildung 2.4: Abweichung der Peaklagen für Kapillar-Probenräger (links) und Flachpräparat (rechts) in mit der HUBER 670 Image Folie Kamera gemessenen Diffraktogrammen.

Auswahl der Standards

Um *Si* weiterhin als internen Standard zur Bestimmung der linearen Verschiebung des „Nullpunktes“ benutzen zu können und um gleichzeitig die 7 Peaks des Silizium im Bereich 8- 100° 2-Theta zur Bestimmung der nicht linearen Abweichung zu verwenden, wurden *LaB₆* und Silizium gemischt und anschließend mit der Image-Plate-Kamera aufgenommen. Um die Winkelabweichungsfunktion im Bereich 8 – 21.35° 2-Theta zu bestimmen, wurde Sanidin von Volkesfeld gemischt mit Silizium als interner Standard verwendet. Der Sanidin von Volkesfeld wurde wegen seiner wohlbekannten und defektfreien Struktur als Standard ausgewählt.

Berechnung der Korrektur

Das Spektrum des *LaB₆* wurde mit einem D5000 Diffraktometer mit Drehanoden-Generator und *Mo*-Strahlung gemessen. Die Gitterkonstanten wurden mit dem Programm FINAX (Hovestreydt, 1983) ermittelt. Die Sollpositionen der Reflexe aller Standard-Proben wurden auf Basis von Strukturdaten mit dem Program Rietica (Howard und Hunter, 1998) für *Cu-Kα1* (1.54056Å) simuliert. Da die Winkelabweichungsfunktion gewisse Unterschiede für verschiedene Aufnahmetechniken zeigt, wurden die Standard-Proben (*LaB₆* + *Si* und Sanidin + *Si*) jeweils als Flachpräparat bzw. in einer Kapillare aufgenommen und die Daten unabhängig weiter bearbeitet.

Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit der Software “Diffrac-AT” bearbeitet. Der “X-offset” (lineare Abweichung) wurde so ausgewählt, dass beide Spektren bei 47.302°2θ (Silizium (220) Reflex) perfekt überlappen. Die Lage der einzelnen Reflexe und die Abweichungen von den Sollpositionen (Sollwert – Istwert) wurden berechnet. Alle vorhandenen Reflexe von Silizium (7) und *LaB₆* (16) im Bereich 8- 100°2θ sowie die Reflexe (020)-13.579° 2θ und (111) -15.127° 2θ von Sanidin wurden benutzt. Die Abweichung bei 2θ = 0 wurde extrapoliert. Die so erhaltenen Abweichungspaare wurden in die Korrekturdatei camera.cor eingetragen. Jede Messung, die mit Silizium-Standard aufgenommen wurde, kann mit dieser Datei korrigiert werden, vorausgesetzt, dass die lineare Verschiebung (X-offset) des (220) Reflexes des Siliziums (47.302°2θ) gleich Null ist. Die Datei camera.cor wurde für Flach-Präparat und Kapillar-Probenhalter unabhängig berechnet.

2.3.1.3.2 Hochtemperatur-Kalibrierung

Um die Differenzen zwischen der Temperaturanzeige des Hoch-Temperatur-Reglers und der tatsächlichen Temperatur der Probe zu ermitteln, wurden Kalibrationsmessungen durchgeführt. Da zu diesem Zweck noch kein Standard existiert (NIST, persönliche Kommunikation), wird meist kommerzielles *BN* (Bornitrid) benutzt. Für die Messungen wurde Bornitrid 99.8% von ALFA, Johnson Matthey GmbH, verwendet. Die Gitterkonstanten des *BN* wurden mit dem Programm "FINAX" (Hovestreydt, 1983) bestimmt, um zu überprüfen, ob es sich um die Substanz Ref. Nr. 34-421 (ICDD) handelt. Da die Ergebnisse zufriedenstellend waren, konnte dieses Produkt weiter als Standard für die Hoch-Temperatur-Röntgendiffraktometrie benutzt werden. Das Diffraktogramm des Bornitrids wurde in einem Markröhrchen aus Quarzglas mit einem äußeren Durchmesser von 0.5mm (Firma Hilgenberg) in einem Temperatur-Bereich von 30°–700°C in Temperaturschritten von 10° aufgenommen (Aufnahmezeit jeweils 15 min). Das Kalibrationsverfahren beruht darauf, dass die Differenz zwischen den Lagen (in Grad 2θ gemessen) des (1 0 0) und des (0 0 2) Reflexes von Bornitrid bei zunehmender Temperatur größer wird (Abb. 2.5). Diese Temperaturabhängigkeit ist aus der Arbeit von Pease (1952) gut bekannt. Aus den Daten von Pease wurde die Kurve in Abb. 2.6 erstellt. Weiter wurde eine Funktion, die die Kurve beschreibt, gefittet.

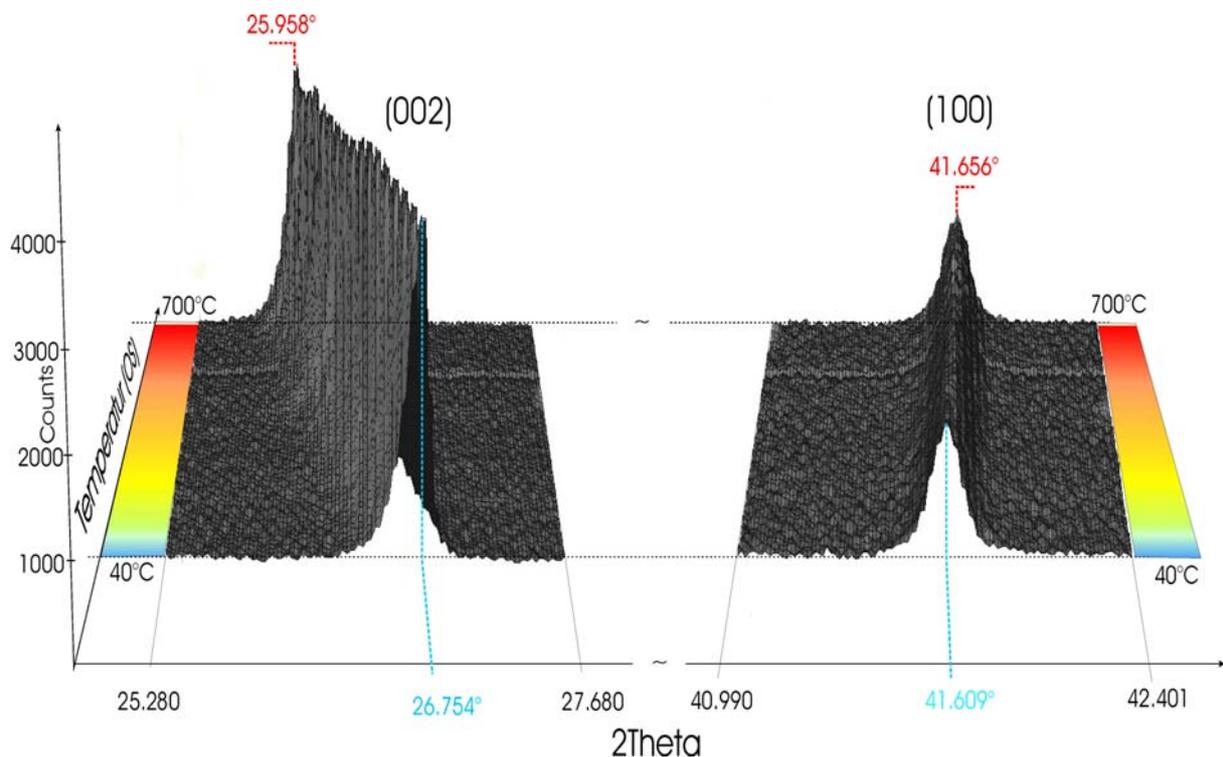


Abbildung 2.5: Dreidimensionaler Plot der *in-situ* Hochtemperatur-XRD-Aufnahmen (40-700°C, 10°C/Schritt) der Reflexe (002) (links) und (100) (rechts) des Bornitrids. Mit steigender Temperatur vergrößert sich $d_{(002)}$ deutlich. $d_{(100)}$ zeigt dagegen eine geringe Verkleinerung. Dies führt zu einer Vergrößerung des Abstandes $\Delta 2\theta[(100)-(002)]$ im Pulverdiffraktogramm mit steigender Temperatur.

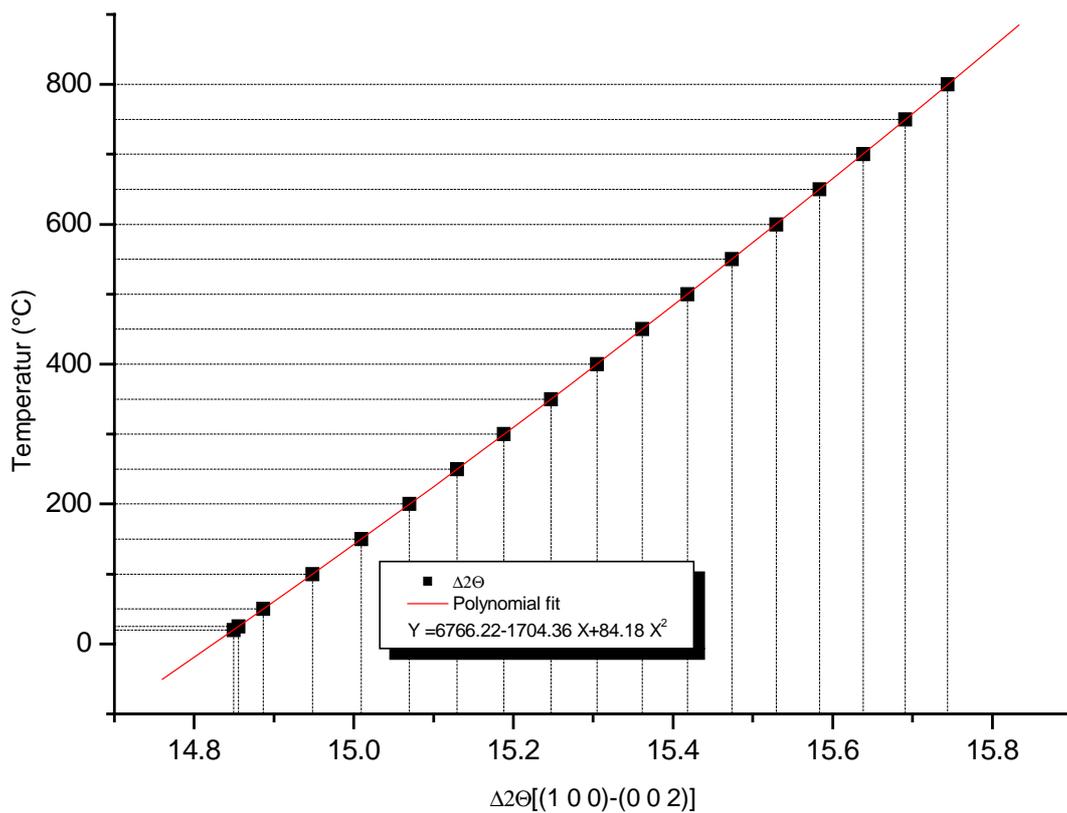


Abbildung 2.6: Temperaturabhängigkeit von $\Delta 2\theta$ [(100)-(002)] für BN nach Pease (1952).

Über die ermittelte quadratische Gleichung lässt sich aus $\Delta 2\theta$ die entsprechende tatsächliche Temperatur berechnen. Die Auswertung wurde mit dem Programm Mathcad-7 (<http://www.mathcad.com/>) durchgeführt. Die Wertepaare Temperatur(Ofensteuerung)-tatsächliche Temperatur sind in der Abb. 2.7 als Kurve dargestellt.

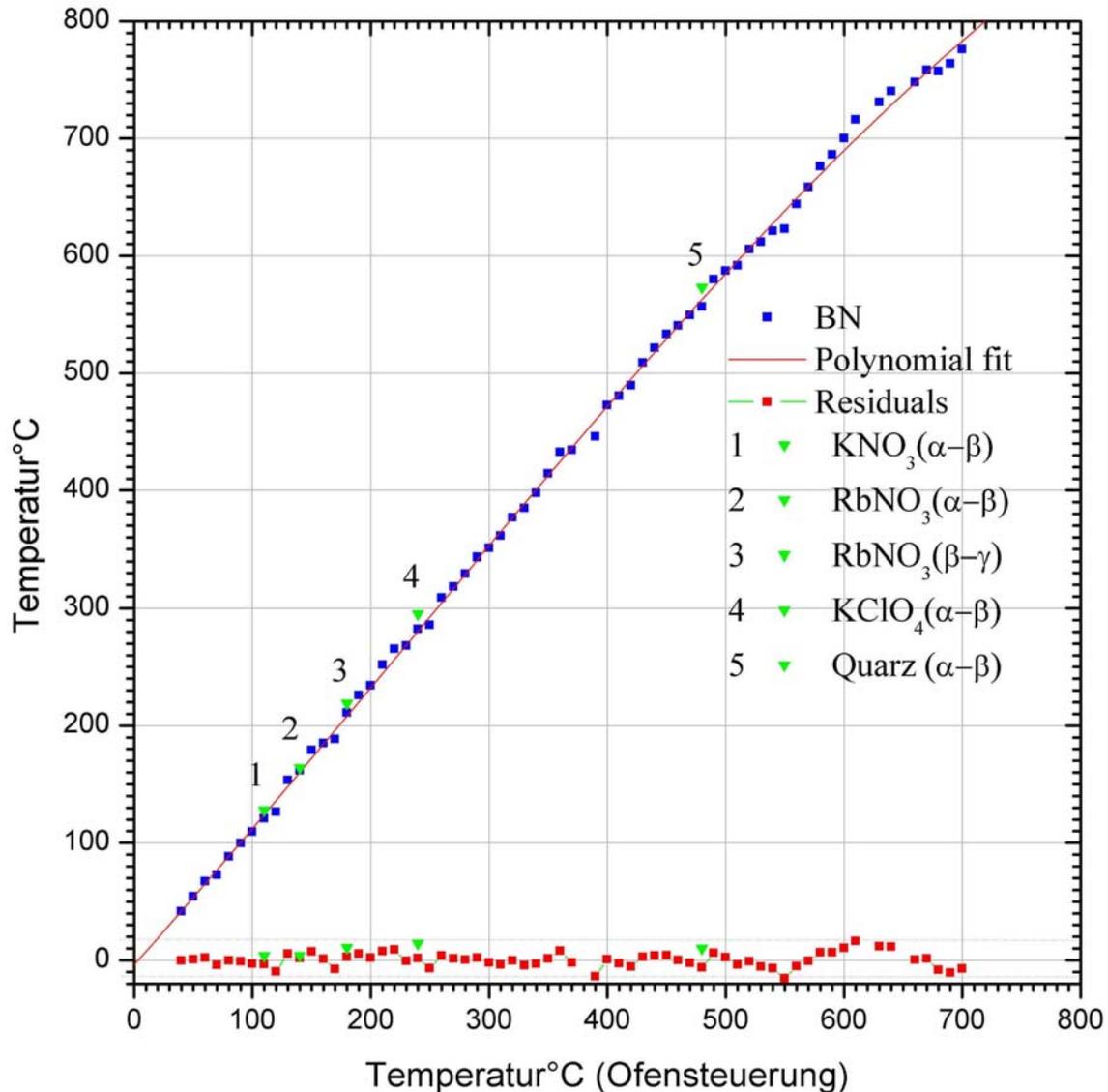


Abbildung 2.7: Kalibrierkurve Temperatur (Ofensteuerung) gegen tatsächliche Temperatur, aufgenommen mit BN und verschiedenen Temperaturstandards.

Zusätzlich wurden Phasenübergänge verschiedener Standardmaterialien zur Kalibrierung verwendet:

1. Übergang α -Quarz - β -Quarz (573°C) (Abb. 2.8)
2. Übergang α - KNO_3 - β - KNO_3 (128°C) (Abb. 2.9)
3. Übergang α - RbNO_3 - β - RbNO_3 (164°C)
4. Übergang β - RbNO_3 - γ - RbNO_3 (219°C)
5. Übergang α - KClO_4 - β - KClO_4 (298°C) (Abb. 2.10)

Die ermittelten Umwandlungstemperaturen (Ofensteuerung) der Standards wurden gegen Literaturdaten geplottet und mit der Kalibrierungskurve von *BN* verglichen (Abb. 2.7).

Im Bereich zwischen 30 und 100°C sind die Abweichungen der Ofensteuerung ziemlich groß, was auf das verwendete Thermoelement (*Pt-PtRh*) zurückzuführen ist. Die Kalibrierkurve der weiteren Standards ist relativ zur *BN*-Kalibrierkurve zu höheren Temperaturen verschoben, wobei die Differenz mit zunehmender Temperatur ansteigt. Bei 480°C (Ofensteuerung)

beträgt sie 20°C. Bei näherem Betrachten des Pulverdiffraktogramms von *BN* bei höheren Temperaturen sind wesentliche Veränderungen zu beobachten. Dabei fällt auf, dass bei höheren Temperaturen ein großer Temperaturgradient innerhalb der Probe existiert. So existieren beide Modifikationen von Quarz in einem Übergangsbereich (Temperaturanzeige Ofensteuerung 470-510°C) nebeneinander (Abb. 2.8). Dies entspricht einem Temperaturgradienten von ca. 40°C entlang der Röhrenachse (8mm). Die Umwandlung beginnt im oberen, heisseren Bereich des Röhrchens.

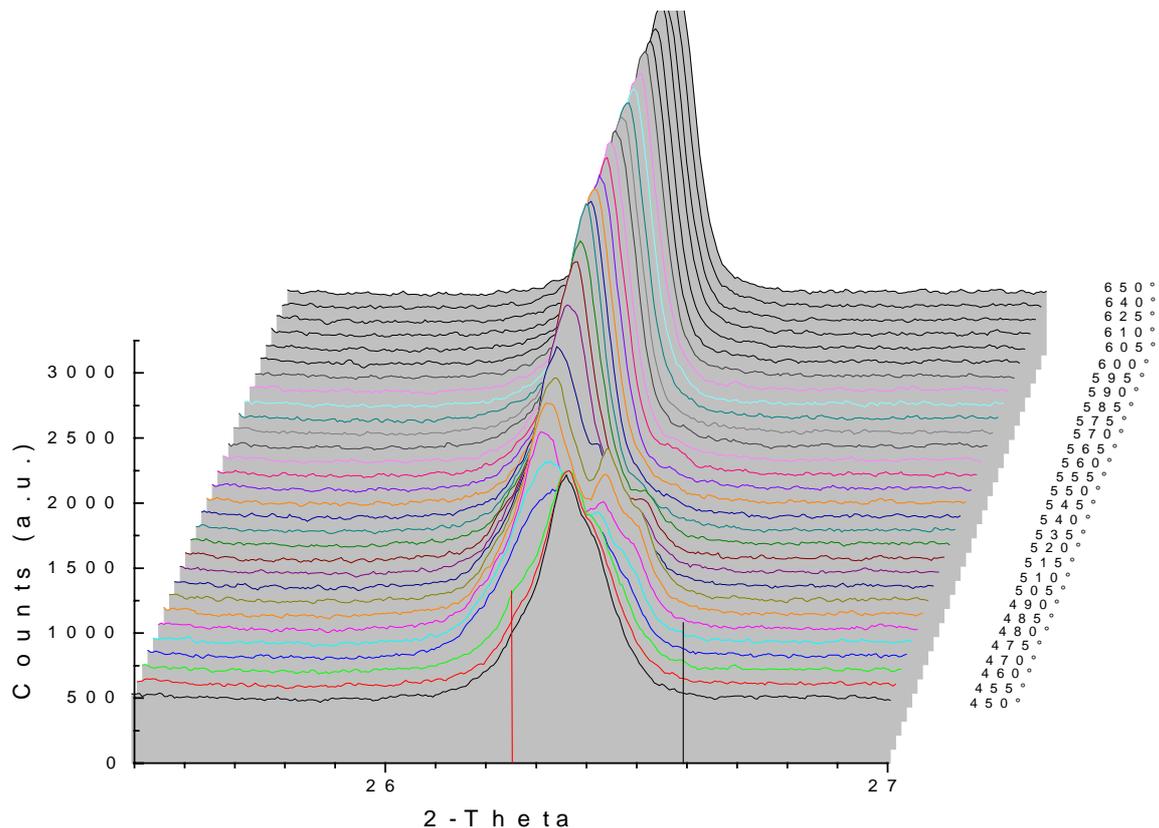


Abbildung 2.8: Phasentübergang α -Quarz – β -Quarz (Umwandlungstemperatur 573°C), abgebildet mit Hilfe des Reflexes (101). In einem Übergangsbereich (Temperaturanzeige Ofensteuerung 470-510°C) existieren beide Modifikationen Dies deutet auf einen Temperaturgradienten von ca. 40°C entlang der Röhrenachse (8mm) hin. Die Umwandlung beginnt im oberen, heisseren Bereich des Röhrchens.

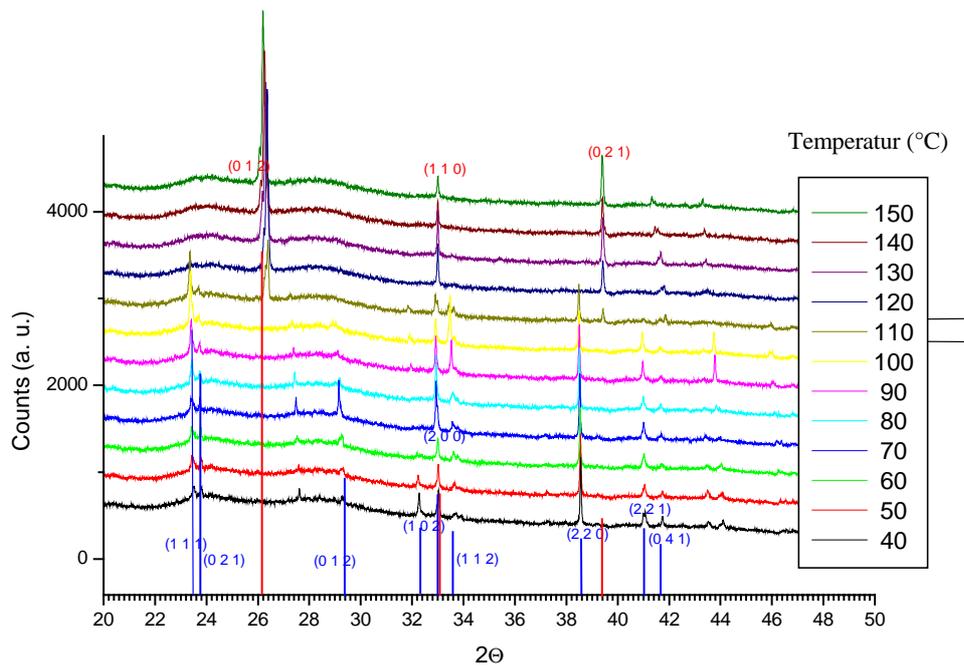


Abbildung 2.9: Übergang α -KNO₃ (blau) - β -KNO₃ (rot) (128°C). Die Umwandlung findet bei ca. 110°C (Ofensteuerung) statt. Bei dieser Temperatur sind beide Modifikationen in der Probe vorhanden. Der Temperaturgradient in der Probe ist <10°C.

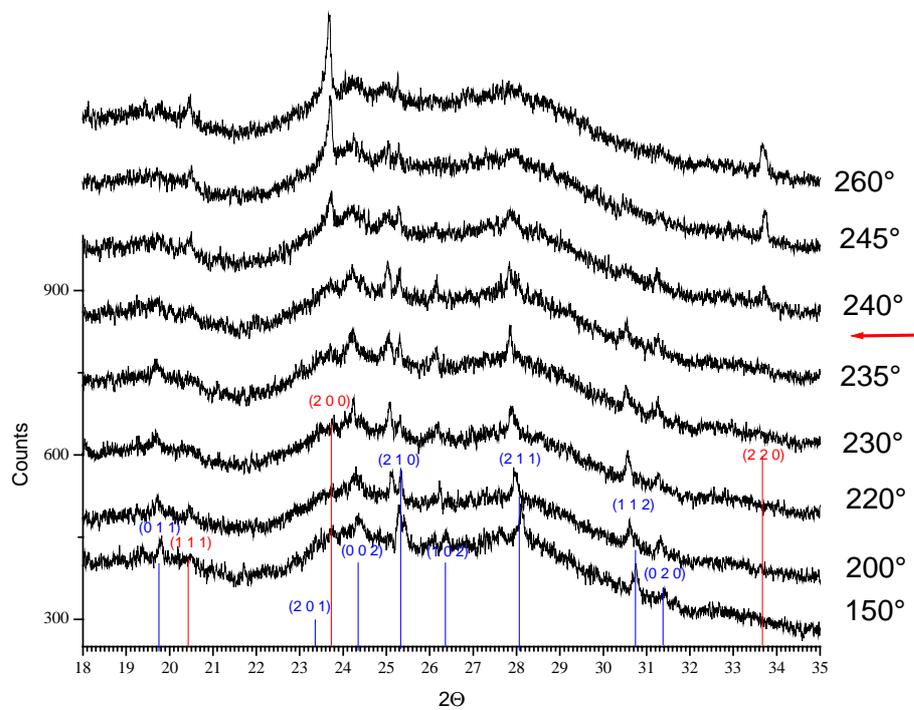


Abbildung 2.10: Übergang α -KClO₄(*Pnma*)(blau) – β -KClO₄(*F-43m*)(rot) (Umwandlungstemperatur 298°C). In einem Übergangsbereich von ca. 5° (Temperaturgradienten entlang der Röhrenachse) existieren beide Modifikationen (Temperaturanzeige Ofensteuerung 235-240°C).

2.3.2 Strukturverfeinerung mit der Rietveld-Methode

Eine Methode zur Strukturverfeinerung von Phasen aus pulverförmigen Proben ist die Strukturverfeinerung anhand des gesamten Pulverdiagramms *whole powder pattern structure refinement* oder kurz Rietveldmethode genannt. Mit Hilfe der Rietveldmethode ist es möglich, Beugungsdiagramme mehrphasiger Proben mit bekannten Strukturen auf Basis bekannter Gerätefunktionen und bekannter Mengenanteile zu simulieren. Durch rechnerische Anpassung der Strukturparameter (Gitterkonstanten, Atomlagen, Temperaturfaktoren, Besetzung der Atompositionen), der Profilparameter (Halbwertsbreite, Asymmetrie, etc.) und der Mengenanteile wird die Intensitätsverteilung eines aus einem Ausgangsmodell berechneten Diffraktogramms in Übereinstimmung mit den gemessenen Daten gebracht. Der Vergleich von simulierten und realen Messungen kann einerseits zur Strukturverfeinerung und andererseits zur quantitativen Analyse genutzt werden. Fehlen Kristalle ausreichender Größe, so ist die Rietveldmethode ein einfaches Verfahren um Strukturdaten zu ermitteln. Andere, aufwendigere Verfahren sind z.B. die Transmissionselektronenmikroskopie und synchrotronbasierte Methoden. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens ist bei Rietveld (1967, 1969); Wiles und Young (1981); Hill und Madsen (1986) und Young (1993) zu finden.

Im Rahmen dieser Arbeit lieferte die Strukturverfeinerung einzelner C-S-H-Phasen mit der Rietveldmethode die Basisdaten, um die Anteile von C-S-H-Phasen in den hydrothermal behandelten Produkten zu bestimmen. Die meisten synthetischen C-S-H-Phasen sowie manche natürliche Calciumsilikathydrate sind wegen ihrer maximalen Kristallgröße von 1µm bis 50µm für Einkristallröntgenaufnahmen mit einem Labordiffraktometer ungeeignet.

2.3.2.1 Vorteile, Qualitätsstandards und Anwendung der Rietveldmethode

Bisherige Arbeiten zur quantitativen Phasenanalyse im Bereich der Zementchemie haben sich ausschließlich auf die quantitative Analyse der Bestandteile des Zementklinkers konzentriert. Als Teil der Qualitätskontrolle bei der Klinkerproduktion werden bereits seit langem im Werk quantitative Untersuchungen durchgeführt. Die quantitative Analyse beginnt mit dem Ausmessen einzelner Körner unter dem Polarisationsmikroskop. Klassisch ist auch die sogenannte "Bogue-Rechnung", die anhand der chemischen Zusammensetzung eine ideale Phasenzusammensetzung ermittelt (Taylor, 1990^a). Auch röntgenographische Methoden werden eingesetzt. Dazu wurden verschiedenste Methoden entwickelt (Midgley, 1976; Struble, 1991; Zevin und Kimmel, 1995). In letzter Zeit setzt sich die Rietveldmethode immer mehr durch. Zahlreiche vergleichende Untersuchungen an Modellklinkern belegen, dass die Rietveldmethode bei sorgfältiger Anwendung genauer und vor allem wesentlich schneller als die älteren Methoden ist.

Die Quantifizierung der Hydratationsprodukte der Zementerhärtung ist dagegen immer noch ungenügend. Aluminate und Hydroxide können röntgenographisch bestimmt werden. Für eine vollständige quantitative Analyse muss allerdings auch der Gehalt an semiamorphen C-S-H-Phasen bekannt sein. C-S-H-Phasen gelten wegen ihrer schlechten Kristallinität als „Problemsubstanzen“. Die quantitative Analyse von Zementstein basiert daher meist lediglich auf einer Abschätzung des Portlanditgehalts mit Röntgenanalyse und/oder Thermogravimetrie als interner Standard. Die röntgenographische Analyse von Portlandit ist nicht unumstritten, da immer noch nicht ganz geklärt ist, ob Portlandit einen amorphen Anteil aufweisen kann. Die thermische Analyse ist dagegen prinzipiell ein zuverlässiges Mittel zur quantitativen Bestimmung von Portlandit (Taylor, 1990^e). Allerdings gibt es in der Praxis auch bei dieser Methode ein Problem: im Bereich der Entwässerung von Portlandit verlieren auch die C-S-H- und AFm-Phasen (Aluminatferrat-Monophasen) Wasser. Eine Prozedur zur quantitativen Berechnung der Zusammensetzung von Zementstein wurde von Taylor (1990^b) beschrieben. Die Anzahl der für die Berechnung nötigen Parameter (quantitative bulk- und

Phasenzusammensetzung von Zement, Anteil der reagierten Phasen, W/Z-Verhältnis, CO_2 -Gehalt und Zusammensetzung der hydratisierten Phasen unter bestimmten Trocknungsbedingungen) ist so gross, dass diese Methode nur eingeschränkt und jedenfalls nicht auf einem Zementstein unbekannter Herkunft anwendbar ist.

Gegenüber anderen Methoden besitzt die Rietveldmethode den großen Vorteil, dass die Strukturen und die Mengenanteile mehrerer Phasen in einer Probe gleichzeitig verfeinert werden können. Der Informationsgehalt jedes gemessenen Schritts des Diffraktogramms wird berücksichtigt. Eine Reflexzerlegung (wie bei der Zweischrittmethode von Pawley (Pawley, 1981) oder Le Bail (Le Bail *et al.*, 1988) ist bei der Rietveldmethode nicht nötig, da die Reflexintensitäten aus einem Strukturmodell berechnet werden. Vernünftige Strukturmodelle für jede in der Probe vorhandene Phase sind allerdings unverzichtbar. Die Methode ist als Mittel zur quantitativen Bestimmung der kristallinen Anteile von Gemengen schnell und zuverlässig. Dabei werden normalerweise keine internen Standards verwendet, wie das bei den „klassischen“ quantitativen XRD-Methoden (Zevin und Kimmel, 1995) oder bei den RIR-Methoden (relative-intensity-ratio; Chung, 1974^{a,b}, 1975) der Fall ist. Zahlreiche Untersuchungen belegen die erreichbare hohe Genauigkeit. Selbst bei der sehr schwierigen quantitativen Analyse von Klinker und Zement ist die Rietveldmethode herkömmlichen Methoden, z.B. der Bogue-Rechnung überlegen (Neubauer, 2000). In manchen Zementwerken ist die Rietveldmethode zur Qualitätskontrolle schon eingeführt (Scarlett *et al.*, 2001). Trotzdem ist eine gute quantitative Analyse mit der Rietveldmethode kein Routineverfahren. Die relativ gut entwickelten mathematischen Algorithmen, die der Methode zu Grunde liegen, sind ohne weiteres nur auf einfache Strukturen anwendbar. Ein erfolgreicher Einsatz der Rietveldmethode zur Untersuchung von komplexen, niedrigsymmetrischen Strukturen wie den Calciumsilikathydraten setzt eine gute Kenntnis der Realstrukturen, eine sorgfältige Probenpräparation, makellose Geräte sowie eine gewisse Erfahrung voraus. Ein Nachteil des Verfahrens ist außerdem, dass sich durch Vorzugsorientierung (Textureffekte) die Intensitätsverhältnisse von Röntgenreflexen verschieben.

Um die Qualität der in der Abteilung Technische Mineralogie des Instituts für Technische Chemie durchgeführten quantitativen Phasenanalyse mit der Rietveldmethode zu überprüfen sowie um mögliche Fehlerquellen festzustellen, haben wir am von der IUCr (International Union of Crystallography) *Commission on Powder Diffraction* organisierten Ringversuch (Round Robin on Quantitative Phase Analysis, 1998) teilgenommen. Während des Versuchs wurden 12 standardisierte Proben (jede aus 3 bis 7 Phasen bestehend) verfeinert und quantitativ ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Anhang 1 aufgelistet. Die Ergebnisse des gesamten Ringversuchs sowie Hinweise auf mögliche Fehlerquellen sind bei Madsen *et al.* (2001) zu finden.

2.3.2.2 Grundlagen der Rietveldmethode

Um das Rietveldverfahren zu beschreiben, werden zunächst die Grundlagen der Röntgendiffraktometrie von Pulverproben betrachtet.

Die Intensität der an einer pulverförmigen Probe gebeugten Strahlung ist über die Debye-Ringe verteilt und besitzt jeweils nahe an den Bragg'schen Winkeln maximale Werte. In Bragg-Brentano-Geometrie (Theta/2Theta-Aufbau) wird der ausgewählte Winkelbereich von einem Detektor mit einer Eintrittsblende der Breite H_c schrittweise abgefahren. Damit wird die gebeugte Intensität eines Debye-Rings als Integral über einen Bogenabschnitt mit konstanter Sehnenlänge H_c gemessen:

$$I = \int_{-H_c/2}^{H_c/2} ds \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} i(2\theta) \cdot d(2\theta) \quad (1)$$

Nach der von Guinier (1966), Cohen (1966) und Azaroff (1968), entwickelten Theorie wird die integrale Intensität folgendermaßen berechnet:

$$I = I_0 \left[\frac{MH_c}{8\pi R \sin \theta} \right] QV = I_0 r_e^2 \lambda^3 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \frac{H_c}{32\pi R} |F|^2 D(1/v^2) MV \quad (2)$$

wobei

- I_0 - Intensität des Primärstrahls
- R - Radius des Diffraktometers
- V - Probenvolumen
- v - Volumen der Elementarzelle
- λ - Wellenlänge
- $D = \exp \left[-2B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \right]$ - Debye-Waller Faktor
- M - Flächenhäufigkeit
- $r_e^2 = (e^2 / mc^2) = 7.9 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ Quadrat des klassischen Elektronenradius
- H_c - Größe der Blende
- Q - „reflecting power“ pro Einheit Kristallvolumen
- $F_{hkl} = \sum_j f_j \exp \left[-2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right]$ - Strukturfaktor.

(Diese Gleichung ist vereinfacht. Die Absorption, die primäre Extinktion und die Vorzugsorientierung sind vernachlässigt. Außerdem wird die Probe als einphasig betrachtet!)

Die Gleichung enthält probenspezifische (Q , M , V) und gerätespezifische Parameter. Ein grundsätzliches Problem bei der Berechnung von Röntgendiffraktogrammen besteht darin, dass Reflexe der Röntgenbeugung allgemein schmaler und schärfer als Reflexe der Neutronenbeugung sind. Hinzu kommt die Schwierigkeit, die deutlich mit 2θ variierenden Profile von Röntgenreflexen mit einer simplen Funktion zu beschreiben. Im Bereich kleiner Winkel 2θ wird die Profildfunktion hauptsächlich durch die instrumentellen Parameter des Diffraktometers (Länge und Breite der Blenden) kontrolliert. In diesem Bereich ist eine stark ausgeprägte Asymmetrie vorhanden, die meist durch axiale Divergenz verursacht wird. Im Bereich größerer 2θ -Werte wird das Reflexprofil überwiegend durch spektrale Dispersion beeinflusst. Zur Beschreibung des Profils von Röntgenreflexen zur Rietveldanalyse gibt es zwei wichtige Verfahren: die analytische Profilanpassung (klassische Methode) und die direkte Konvolution (Faltung). Der prinzipielle Unterschied zwischen beiden Verfahren liegt im Einsatz der Gerätefunktion. Beide Verfahren verwenden digitalisierte Pulverdiffraktogramme, die aus den Intensitäten äquidistanter Messpunkte bestehen.

2.3.2.2.1 Analytische Profilanpassung

Diese klassische Methode vernachlässigt die Gerätefunktion und beschreibt das Reflexprofil analytisch. Sie wird z.B. in den Programmen GSAS, Fullprof, Rietica und WYRIET verwendet. Dem Verfahren liegt die kombinierte Anwendung von sogenannten Profildfunktionen (Gauß-, Lorentz-, Pseudo-Voigt-, Pierson VII- oder modifizierte

Lorentzfunktionen) und von speziellen asymmetrischen Funktionen (Rietveld, Howard, Finger-Cox-Jepcoat) zugrunde. Auch die Benutzung von gesplitteten Funktionen, die gleichzeitig die Asymmetrie beschreiben, ist möglich (split Pearson VII). Verfeinerbar sind zwei Typen von Parametern: Struktur- und Profilparameter.

Die an einer beliebigen Position im Pulverdiffraktogramm berechnete Intensität setzt sich aus den folgenden Komponenten zusammen:

$$y_i(calc) = \sum_k SF \cdot M_k \cdot P_k \cdot F_k^2 \cdot LP(2\Theta_k) \cdot \Phi_k(2\Theta_i - 2\Theta_k) + y_{b_i}(obs) \quad (3)$$

- SF - Skalierungsfaktor
- M_k - Flächenhäufigkeitsfaktor des Reflexes k
- P_k - Vorzugsorientierungsfunktion des Reflexes k
- F_k^2 - Strukturfaktor des Reflexes k
- $LP(2\Theta_i)$ - Lorentz-Polarisationsfunktion an der Position des Reflexes k (nach Azaroff, 1955)
- $\Phi_k(2\Theta_i - 2\Theta_k)$ - Profildfunktion des Reflexes k an der Stelle i
- $y_{b_i}(obs)$ - Wert des Untergrundes an der Stelle i
- k - Index über alle Reflexe, die zur Intensität an der Stelle i beitragen.

Zur Anpassung der beobachteten und berechneten Intensitäten ist die folgende Funktion nach der Methode der kleinsten Quadrate zu minimieren:

$$S = \sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 \rightarrow \min \quad (4)$$

- mit w_i - Wichtungsfaktor an der Stelle i .

Unter der Annahme, dass der statistische Fehler eines Messwerts $y_i(obs)$ eine Gaußverteilung besitzt, wird der Wichtungsfaktor als reziproke Varianz der gemessenen Intensität an der Stelle i definiert:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{y_i(obs)} \quad (5)$$

Die in dieser Arbeit mit der klassischen Methode durchgeführten Verfeinerungen wurden mit dem Programm „Rietica“ (Howard, Hunter, 1998) vorgenommen. Daher werden die in diesem Programm implementierten Funktionen und die benutzte Verfeinerungsstrategie kurz beschrieben. Als Profildfunktion wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion angewendet. Sie hat die Form:

$$G_{ik} = \underbrace{\gamma \cdot \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi} [1 + C_0 X_{ik}^2]^{-1}}_{\text{Lorentz}} + (1 - \gamma) \cdot \underbrace{\frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp[-C_1 X_{ik}^2]}_{\text{Gauß}} \quad (6)$$

mit

- $C_0 = 4, C_1 = 4 \ln 2$
- H_k - Halbwertsbreite des Reflexes k
- $X_{ik} = (2\Theta_i - 2\Theta_k)/H_k$
- γ - Mischparameter.

Die Pseudo-Voigt-Funktion (6) stellt eine parametrisierte Variante der Voigt-Funktion dar, die ihrerseits eine Faltung einer Lorentz- und einer Gauß-Funktion ist. Mit der Pseudo-Voigt-Funktion lässt sich ein beliebiges Profil leicht beschreiben, dessen Form zwischen Lorentz- ($\gamma=1$) und Gauß-Funktion ($\gamma=0$) variiert. Die Variation der Profilform wird innerhalb eines Pulverdiffraktogramms wie folgt berechnet:

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 2\Theta + \gamma_3 (2\Theta)^2 \quad (7)$$

wobei γ_1 , γ_2 , und γ_3 verfeinerbar sind. Eine Variation der Halbwertsbreite (H_k) wird mit der folgenden Gleichung beschrieben:

$$H_k = (U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta + W)^{1/2} \quad (\text{Caglioti } et al., 1958) \quad (8)$$

wobei U , V und W verfeinerbar sind. Die obligatorische Asymmetriekorrektur wurde mit dem Verfahren von Howard (1982) (Summe von fünf Pseudo-Voigt-Peaks) durchgeführt. Die Vorzugsorientierung wurde mit der Funktion von Dollase (1986) berechnet. Für in Transmission mit Kapillartechnik aufgenommene Diffraktogramme wurde die Absorptionskorrektur nach Sabine *et al.* (1998) durchgeführt:

$$A = A_B (\mu R) \cos^2 \Theta_k + A_L (\mu R) \sin^2 \Theta_k \quad (9)$$

- R - Radius der Probe
- μ - linearer Absorptionskoeffizient der Probe
- A_B und A_L - Bragg- und Laue-Absorptionsterm, berechnet nach Dwiggins (1972).

Der Untergrund wurde durch Verfeinerung einer Chebyshev-Funktion berechnet:

$$y_{ib} = \sum_{m=0}^n B_m T_m (2\Theta) \quad (10)$$

- B_m - verfeinerbarer Parameter
- T_m - Chebyshev-Funktion.

Die quantitative Analyse von Phasengemengen wurde nach Hill und Howard (1987) durchgeführt:

$$W_p = \frac{(SZMV)_p}{\sum_i (SZMV)_i} \quad (11)$$

- S - Skalierungsfaktor
- Z - Formeleinheiten pro Elementarzelle
- M - Molekulargewicht der Formeleinheit
- V - Volumen der Elementarzelle
- I - Anzahl der Phasen in der Probe.
-

2.3.2.2.2 Verfeinerungsstrategie

Eine wichtige und unentbehrliche Voraussetzung für die Anwendung der Rietveldmethode zur quantitativen Phasenanalyse ist die genaue Kenntnis des Phasenbestands der Probe. Zunächst werden daher die einzelnen Phasen identifiziert. Die Verfeinerung einphasiger

Proben wurde in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wurde eine „*whole powder pattern decomposition*“ mit der Le Bail-Methode vorgenommen. Nach der Eingabe von gerätespezifischen Parametern wurde die Raumgruppe (ohne die Atomkoordinaten) eingetragen. Anschließend wurden folgende Parameter in der genannten Reihenfolge verfeinert:

- Skalierungsfaktor
- Untergrund 1.2. (Die Nummerierung bezieht sich auf die Anzahl der Parameter des Untergrundpolynoms)
- Nullpunkt
- Untergrund 3. 4.
- Gitterkonstanten
- Untergrund 5. 6.
- Profilparameter $W \downarrow$
- Profilparameter $V \rightarrow$ Parameter der Caglioti-Funktion (8)
- Profilparameter $U \uparrow$
- Mischparameter $\gamma_1 \downarrow$
- Mischparameter $\gamma_2 \rightarrow$ Gauß-Lorentz Anteil der Profildfunktion (7)
- Mischparameter $\gamma_3 \uparrow$.

In einem weiteren Schritt erfolgte die Strukturverfeinerung nach Eingabe der Atomkoordinaten und der Besetzungs- und Temperaturfaktoren aus den vorliegenden Strukturdaten. Die Werte der Parameter, die im Le Bail-Fit verfeinert wurden, wurden in diesem Schritt festgehalten, damit die gesamte Anzahl der freigegebenen Parameter möglichst gering bleibt. Verfeinert wurden nun:

- Atomkoordinaten
- Temperaturfaktoren
- Besetzung der Atompositionen.

Bei der Verfeinerung der Atomkoordinaten wurden nur jene x , y , z freigegeben, deren Änderung die Symmetrie der Position nicht verändert, damit die Stöchiometrie beibehalten bleibt. In der Regel wurden nur isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Anisotrope Temperaturfaktoren wurden wegen der im Vergleich zu Einkristallmessungen insgesamt schlechten Qualität der Pulverdaten als redundant betrachtet. Werden diese Parameter verfeinert, wirken sie als „Mülleimer“ und maskieren andere Fehlerquellen. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren wurden alternierend freigegeben.

Bei der Verfeinerungen von Phasengemengen wurde auf den Le Bail-Fit verzichtet. Die Reihenfolge der Freigabe wurde beibehalten. Die Gitterkonstanten wurden, wenn notwendig, manuell korrigiert um das „lock in“ zu ermöglichen. Die größten Schwierigkeiten bereitete die Verfeinerung der Profilparameter. Nicht selten kam es z.B. zu negativen Werten der Halbwertsbreiten in der Caglioti-Funktion. Auch Werte < 0 oder > 1 für den Mischparameter γ der Pseudo-Voigt-Funktion traten manchmal auf. In diesen Fällen wurde eine alternierende Freigabe der Profilparameter (W , V , U , γ_1 , γ_2 , γ_3) bevorzugt. Im Allgemeinen wurde das dargestellte Schema verwendet.

2.3.2.2.3 Direkte Konvolution

Dieses Verfahren zur Beschreibung des Röntgenprofils beruht auf der Tatsache, dass die beobachtete Intensitätsverteilung eines Diffraktogramms $Y(2\Theta)$ als eine mathematische Faltung aus dem Emissionsprofil (W), dem Gerätebeitrag (G) und einem probenspezifischen Beitrag (S) dargestellt werden kann:

$$Y(2\Theta) = (W \times G) \times S \quad (12)$$

Aus der Arbeit von Klug und Alexander (1974) sind die Auswirkungen dieser Parameter auf das Röntgenprofil bekannt (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2 Wichtige instrumentelle und probenspezifische Beiträge im XRD-Profil und ihre 2Θ -Abhängigkeit.

W	G				S		
Emissionsprofil	Target	Blende (SL)	Horizontale Divergenz	Axiale Divergenz	Absorption (AB)	Kristallitgröße (CS)	Strain (STR)
$\tan(\Theta)$			$\alpha^2 \cot(\Theta)$	$SL^2 \cot(\Theta)$	$\sin(2\Theta)$	$1/\cos(2\Theta)CS$	$STR \tan(\Theta)$

Die Funktion $(W \times G) = I$ in Gleichung (12) ist gerätespezifisch. Sie kann grundsätzlich durch zwei Methoden ermittelt werden. Die konventionelle Methode (Parrish *et al.*, 1976) bestimmt die Funktion experimentell mit einem Standard. Anschließend wird die Funktion mit probenspezifischen Funktionen gefaltet um die spezifischen Eigenschaften der Probe wie Kristallitgröße und Kristallgitterverzerrung (*Strain*) zu berücksichtigen.

Der „Fundamental Parameters Approach“ FPA (Cheary und Coelho, 1992, 1994) dagegen berechnet die gerätespezifische Funktion aus messbaren Parametern. Die physikalischen Parameter des Diffraktometers (Goniometerradius, Länge der Strahlenquelle, Länge der bestrahlten Probenoberfläche, Länge und Breite der Divergenz- und Rückstreublende, Winkel des primären und sekundären Sollerpalts) sind verfeinerbare Parameter. Verfeinerbar sind auch Probenabsorption, Kristallitgröße und Kristallgitterverzerrung. Beim Generieren des Röntgenprofils werden die einzelnen Beiträge der instrumentellen Parameter als Aberrationsfunktionen berechnet und mit dem Emissionsprofil gefaltet. Als Ergebnis dieser Faltung entsteht das instrumentelle Profil:

$$I(2\Theta) = W \times \underbrace{I_1(2\Theta) \times I_2(2\Theta) \times \dots \times I_n(2\Theta)}_G \quad (13)$$

- n : Anzahl der instrumentellen Terme.

In der Pulverröntgendiffraktometrie bereitet die Beschreibung des Emissionsprofils (W) mit konventionellen Methoden ($I_{K\alpha 2} = 0.5I_{K\alpha 1}$) wegen der unterschiedlichen Asymmetrie der $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Anteile Schwierigkeiten. Deshalb wird der FPA oft mit einer genaueren Beschreibung des Emissionsprofils kombiniert. Dabei werden die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Anteile als Dubletts betrachtet und mit vier Lorentzfunktionen gefittet.

In einem weiteren Schritt werden auch die Aberrationsfunktionen der probenspezifischen Verbreiterung des XRD-Profiles mit der instrumentellen Funktion $I(2\Theta)$ gefaltet:

$$Y(2\Theta) = I(2\Theta) \times \underbrace{S_{AB} \times S_{CS} \times S_{STR}}_S \quad (14)$$

Eine ausführliche Beschreibung der instrumentellen und probenspezifischen Aberrationsfunktionen ist in den Handbüchern der Programme *Xfit* (Coelho und Cheary, 1997) und *Topas Rv.20* (Bruker-AXS, 2000) zu finden. FPA-Konvolutionsverfahren erlauben es, die Profilform ohne großen rechnerischen Aufwand zu generieren.

2.3.2.2.4 Nicht-lineares Verfahren der kleinsten Quadrate

Unabhängig vom Verfahren der Berechnung des Röntgenprofils müssen die berechneten und die beobachteten Werte anschließend mit der Methode der kleinsten Quadrate in Übereinstimmung gebracht werden. Diese Prozedur basiert auf der Newton-Raphson-Methode. Das Diffraktogramm (Y_c) wird als Funktion von $2\theta_j$ berechnet. Daraus wird eine Taylor-Reihe erster Ordnung um den Parameter \mathbf{p} erstellt. Die Terme zweiter Ordnung werden ignoriert, um die Rechenzeit zu minimieren. Y_c wird für N Parameter und n Beugungspunkte ($j = 1, n$) zu:

$$Y_c(2\theta_j, \mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}) = Y_c(2\theta_j, \mathbf{p}) + \sum_{i=1}^N \frac{dY_c(2\theta_j, \mathbf{p})}{dp_i} \Delta p_i \quad (15)$$

in dem p_i ($i = 1$ bis N) die verfeinerbaren Werte der freigegebenen Parameter sind. Die Funktion χ^2 wird durch Iterationen bezüglich Δp_i minimiert, bis die beste Anpassung der beobachteten Datenpunkte $Y_o(2\theta_j)$ erreicht ist:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \left(Y_o(2\theta_j) - Y_c(2\theta_j, \mathbf{p}) - \sum_{i=1}^N \frac{dY_c(2\theta_j, \mathbf{p})}{dp_i} \Delta p_i \right)^2 w_j \quad (16)$$

$w_j = 1/\sigma_j^2$ bezeichnet die Wichtungsfunktion. σ_j ist der Standardfehler am Punkt j . Zur Minimierung der Gleichung (16) werden die partiellen Ableitungen nach Δp_i auf Null gesetzt:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \Delta p_i} = 0, \text{ oder}$$

$$\begin{bmatrix} \sum_{j=1}^n \frac{\partial Y_{c,j}}{\partial p_1} \frac{\partial Y_{c,j}}{\partial p_1} w_j & \dots & \sum_{j=1}^n \frac{\partial Y_{c,j}}{\partial p_1} \frac{\partial Y_{c,j}}{\partial p_N} w_j \\ \dots & \dots & \dots \\ \sum_{j=1}^n \frac{\partial Y_{c,j}}{\partial p_N} \frac{\partial Y_{c,j}}{\partial p_1} w_j & \dots & \sum_{j=1}^n \frac{\partial Y_{c,j}}{\partial p_N} \frac{\partial Y_{c,j}}{\partial p_N} w_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta p_1 \\ \dots \\ \Delta p_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^n (Y_{o,j} - Y_{c,j}) \frac{\partial Y_{c,j}}{\partial p_1} w_j \\ \dots \\ \sum_{j=1}^n (Y_{o,j} - Y_{c,j}) \frac{\partial Y_{c,j}}{\partial p_N} w_j \end{bmatrix} \quad (17)$$

bzw. in Matrizenform:

$$\mathbf{A} \Delta \mathbf{p} = \mathbf{b} \text{ mit Lösung } \Delta \mathbf{p} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{b} \quad (18)$$

Für jede Iteration der Verfeinerung wird eine Lösung des linearen Satzes von Gleichungen ermittelt. Die Werte der freigegebenen Parameter wurden nach dem Ende jeder Iteration nach dem Schema $p_i + \Delta p_i$ aktualisiert.

2.3.2.2.5 Verfeinerungskriterien

Eine Abschätzung der Qualität der Verfeinerung geben die R-Werte:

- Profil R-Wert:
$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_{i=1}^N y_i(obs)} \quad (19)$$

- Gewichteter Profil R-Wert:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(obs)]^2}} \quad R_{wp}' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}} \quad (20)$$

mit Berücksichtigung des Untergrundes.

- Erwartete Profilanpassung:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(obs)]^2}} \quad (21)$$

N: Anzahl der Messpunkte, P: Anzahl verfeinerter Parameter.

- Güte der Profilanpassung "Goodness of fit":

$$GOF, \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{N - P} \quad (22)$$

Der GOF ist ein sehr empfindliches Kriterium für die Qualität der Verfeinerung: $\chi > 1.5$ deutet auf ein schlechtes Modell oder ein falsches Minimum hin. Für $\chi < 1$ ist der R_{exp} -Wert zu hoch. Als mögliche Ursache kommt eine zu kurze Messzeit in Frage.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k I_k("obs") - I_k("calc")}{\sum_k I_k("obs")} \quad (23)$$

Der Wert R_{Bragg} liefert eine Abschätzung der Qualität der verfeinerten Strukturparameter. Hier ist $I_k("obs")$ die indirekt berechnete Intensität des Reflexes k . Im Gegensatz zu einer Einkristallstrukturverfeinerung können die tatsächlich beobachteten Intensitäten nicht in die Berechnung der R-Werte einbezogen werden. Die indirekt berechneten Intensitäten $I_k("obs")$ sind aus dem Strukturmodell abgeleitet, wobei im Falle von Reflexüberlagerung eine dem Modell entsprechende Aufteilung der beobachteten Intensitäten vorgenommen wird:

$$I_k("obs") = \sum_i \left\{ I_k(calc) \cdot \frac{y_i(obs)}{y_i(calc)} \right\} \quad (24)$$

Rietveldanalyse kristalliner Calciumsilikathydrate mit FPA

Die Überlegenheit des FPA-Verfahrens gegenüber den klassischen Rietveldmethoden zeigen folgende wichtige Eigenschaften:

1. Die numerischen Algorithmen gewährleisten eine hohe Stabilität der Verfeinerung.
2. Die automatische Berechnung erfordert keine aufwendige Strategie, die die Verfeinerung negativ beeinflussen kann.

3. Die automatische Korrektur der Vorzugsorientierung mit *spherical harmonics* erlaubt die Berechnung mehrfacher Vorzugsorientierungen.
4. Das Profilmodell ist physikalisch begründet und eliminiert auf diese Weise die traditionellen Parameter U, V und W, die keine physikalische Bedeutung haben.

In Tabelle 2.3 sind die instrumentellen Parameter aufgelistet, die zur Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen zur Rietveldverfeinerung benutzt wurden.

Tabelle 2.3: Instrumentelle Parameter der Rietveldmessungen

Instrumentelle Parameter	D5000(Drehanode)	D5000(konventionell)
Gerät	D5000 (Drehanode) Bruker-AXS	D5000 Bruker-AXS
Wellenlänge	MoK $\alpha_{1,2}$	CuK $\alpha_{1,2}$
Leistung	10 KW	1.2 KW
$\Delta 2\theta$ -Bereich	2 – 35° 2 θ	2 – 100° 2 θ
Schrittweite	0.01° 2 θ	0.02° 2 θ
Messzeit (Sec/Schritt)	10–20	10–50
Goniometerradius	300mm	200.5mm
RS (receiving slit)(mm)	0.1	0.1
FDS (Divergenzblende) (°)	0.1	0.3
Sollerspalt (primär)(°)	2.3	2.3
Sollerspalt (sekundär) (°)	2.3	-
Monochromator (sekundär)	Ja	Ja
(Graphit)	12.06°2 θ	26.38°2 θ

Die Rietvelderfeinerungen mit FPA wurden mit dem Programm TOPAS R V.2 (Bruker-AXS, 2000) durchgeführt. Es wurde die folgende Strategie angewendet:

- Verfeinerung der Gitterkonstanten, des Nullpunkts, der Kristallitgröße und des Untergrunds mit der Le Bail- oder Pawley-Methode.
- Verfeinerung der Gitterverzerrung (Strain), der anisotropen Peakverbreiterung und der Vorzugsorientierung mit sphärischen harmonischen Funktionen.
- Verfeinerung der Atompositionen. Die Atompositionen wurden nur eingeschränkt freigegeben, um sinnlose interatomare Abstände zu vermeiden. Die Abstände (*Ca-O*, *Si-O*, *Ca-Ca*, *Si-Si*, *O-O*) aus den vorhandenen Strukturdaten wurden als optimal vorgegeben. Ein Lenard-Jones-Potential wurde zur Einschränkung der Variation benutzt.
- Verfeinerung der Temperaturfaktoren. Diese wurden abwechselnd mit der Verfeinerung der Atompositionen bei festgehaltenen Atomkoordinaten durchgeführt.

2.3.3 IR und - Raman-Spektroskopie

Für die IR-Messungen stand im IMF des Forschungszentrums Karlsruhe ein FT-IR-Spektrometer vom Typ IFS 28 (Fa. Bruker) zur Verfügung. Aufgezeichnet wurden die Spektren im Bereich 400cm⁻¹ bis 4000cm⁻¹ von *KBr*-Presstabletten (Probe/*KBr*-Verhältnis 1.1mg / 190mg). Zur Basislinienbestimmung wurde das Referenzspektrum einer reinen *KBr*-Tablette gemessen und von der Probenmessung subtrahiert. Alle IR-Messungen fanden unter N₂-Atmosphäre statt. Die Auflösung (Schrittweite) der Spektren beträgt 4cm⁻¹. Die Zahl der Scans wurde zwischen 256 und 1024 variiert.

Für die ramanspektroskopischen Messungen wurde ein Dilor XY 2 Raman-Mikrospektrometer in Rückstreuengeometrie im Institut für Nukleare Festkörperphysik des Forschungszentrums Karlsruhe benutzt. Unpolarisierte Spektren von in Ethanol suspendierten

Pulverproben wurden mit ca. 10mW Leistung eines Ar^+ -Lasers (514.5nm) aufgenommen. Höhere Laserleistungen führten zu Probenschäden. Die Spektralauflösung war besser als 2 cm^{-1} .

2.3.4 Differential-Thermo-Analyse/Thermo-Gravimetrie (DTA/TG)

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der Proben stand ein Gerät der Fa. Seiko Instruments (SSC 5200 SII) zur Verfügung. Alle Proben wurden bei 60°C vorgetrocknet. Zur Messung wurden ca. 20mg gepulvertes Material verwendet. Die Messung erfolgte unter Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0) mit einem Gasdurchfluss von 300ml/min. Die Aufheizrate betrug $HR=10^\circ\text{C}/\text{min}$. Es wurde im Temperaturbereich von 30°C bis 1300°C gemessen. Als Referenzmaterial diente $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.3.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM), Mikrosonde, ESEM, TEM

REM. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop der Fa. Philips (Typ SEM 505) mit einem Zusatz zur energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDS) der Fa. EDAX durchgeführt. Die Dokumentation erfolgte mit einer Polaroidkamera (Polaroidfilm PolaPan 400 ASA, schwarz-weiß, mittlerer Kontrast). Kleinere Proben wurden in Ethanol suspendiert und auf einen mit einer Kohlenstofffolie belegten Aluminiumträger aufgebracht. Größere Proben wurden mit Leitsilber auf den Aluminiumträger geklebt und nach dem Trocknen mit Gold oder Kohlenstoff beschichtet.

Mikrosondenanalyse. Zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde für Kristalle ausreichender Größe (ca. $15\mu\text{m}$) die Elektronenstrahlmikrosonde mit wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometern (WDS-SEM CAMECA SX51) eingesetzt.

C-S-H-Proben wurden in der Universität Heidelberg wasserfrei präpariert und untersucht. Die Analytik erfolgte bei einer Anregungsspannung von 15kV, Strahlstrom 20nA und bei Zählzeiten von 10 Sekunden (seltener 30 oder 60 Sekunden pro Element). Die Nachweisgrenzen liegen dann in der Größenordnung von 0.1Gew.% des betreffenden Elementes. Die Kalibrierung erfolgt über oxidische und silikatische Standardmaterialien, die durch die Firma Cameca oder das NIST vertrieben werden: Baryt für *Ba*, Orthoklas für *K*, Albit für *Na*, Wollastonit für *Ca* und *Si*. Wünschenswert wären Standards, deren Zusammensetzung möglichst nahe an der Zusammensetzung der zu untersuchenden Materialien liegt. Solche Standards gibt es zur Zeit nicht.

Die Matrixkorrektur für die bei der Messung aufgenommenen Rohdaten erfolgte mit dem in der Auswertesoftware von *Cameca* enthaltenen Algorithmus.

Die Elektronenstrahl-Mikrosonde erlaubt bei Feststoffen die qualitative und quantitative Analyse aller chemischen Elemente ab der Ordnungszahl 5 (Bor). Die Elektronenstrahlmikroanalyse erfolgt im Idealfall auf einer polierten kristallinen Probe. Da der Elektronenstrahl einen Bereich von ca. $5\mu\text{m}$ Durchmesser auf dem Kristall bestrahlt und ca. 5 bis $10\mu\text{m}$ in die Probe eindringt, ergibt sich ein mehrere $10^6\mu\text{m}^3$ großes Anregungsvolumen. Analysen sind daher nur an hinreichend großen Kristallen mit Kantenlängen von mindestens 10 bis $15\mu\text{m}$ durchführbar. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit der Elektronenstrahlmikroanalyse hat den Vorteil, dass die zu analysierenden Kristalle gezielt ausgesucht werden können. Werte für die chemische Zusammensetzung eines Kristalls müssen durch Mittelung mehrerer Messpunkte auf dem Kristall, Werte für eine Gesamtprobe durch eine hinreichend große Anzahl von Messungen mehrerer Kristalle ermittelt werden.

ESEM. Die Untersuchungen mit dem ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) wurden an einem Gerät der Firma Philips, Model ESEM XL 30 FEG mit Feldemissionskathode durchgeführt. Allgemein hat das ESEM bei Untersuchung vakuumempfindlicher oder nicht leitender Proben gegenüber einem konventionellen Gerät einen klaren Vorteil. Die Hochvakuumumgebung im Probenraum eines herkömmlichen SEM wird im ESEM durch eine Gasatmosphäre ersetzt und von den restlichen Teilen des Mikroskops, die unter Hochvakuum stehen (Kathodenkammer und Elektronensäule), gasdynamisch abgetrennt. Die Abtrennung erfolgt mit den so genannten druckreduzierenden Blenden (*Pressure Limiting Apertures*). Als Gas in der Probenkammer wird meist Wasserdampf verwendet. Durch dynamische Einstellung des Wasserdampfdruckes kann ein Gleichgewicht zwischen Fest- und Gasphase erreicht werden. Dadurch wird eine Entwässerung der Probe verhindert. Das Gerät ist mit den folgenden Detektoren ausgerüstet: SE: Everhart-Thornley-Sekundärelektronen Detektor (nur im Hochvakuummodus); GSE: Gasphasen-Sekundärelektronen Detektor; BSE: Rückstreuelektronen Detektor. Der im ESEM-Modus verwendete GSE-Detektor erlaubt die Abbildung der Topographie in Gasatmosphären. Durch eine Potentialdifferenz zwischen Probe und GSE-Detektor kommt es durch Ionisation der Gasmoleküle zur kaskadenartigen Verstärkung der Emission von Sekundärelektronen.

Zur Untersuchung von C-S-H-Phasen wurde der Wasserdampfdruck in der Probenkammer auf 1-1.5Torr eingestellt. In diesem sogenannten „low vakuum“ Modus, ist keine Beschichtung der Probe notwendig. Ein Gleichgewicht mit der Wasserdampfatmosphäre wurde nicht erreicht. Eine morphologische Veränderung der Proben wurde nicht beobachtet. Die Beschleunigungsspannung wurde entweder auf 10 (Morphologie) oder 20kV (EDX-Analyse) eingestellt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Für die TEM-Untersuchungen stand ein mit EDX-Analytik ausgerüstetes Gerät der Fa. PHILIPS (CM 30 ST) zur Verfügung². Die Probenpräparation erfolgte zunächst durch Mörsern der Probe in Ethanol. Anschließend wurde die Suspension im Ultraschallbad homogenisiert. Danach wurde ein mit Kohlenstofffilm beschichtetes 3.05mm Kupfer-Netzchen (300mesh) kurz in die Suspension getaucht und getrocknet. Das Netzchen wurde zur Messung an einen „double tilt“ TEM-Probenhalter befestigt.

Die Aufnahmen wurden bei einer Betriebsspannung von 300kV in BF (Bright Field) gemacht. Die BF- und SAED-Bilder wurden auf konventionellen photographischen Platten dokumentiert. Die Auswertung der SAED-Aufnahmen erfolgte durch direkte Vermessung des Abbildes unter Berücksichtigung der Betriebsspannung und der Gerätekonstante.

2.3.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Beim Rasterkraftmikroskop wird mit einer an einem Federbalken (Cantilever) befestigten feinen Spitze, aus Si oder Si-Nitrid, zeilenweise die zu untersuchende Probe abgetastet und die Oberflächentopographie der Probe als Funktion der Auslenkung des Federbalkens aufgezeichnet. Die Auslenkung der Feder und damit das Signal der Oberflächentopographie wird durch einen Laserstrahl auf einen ortsempfindlichen Detektor übertragen. Je nach Scanner-Typ können Bereiche mit einer Kantenlänge von wenigen Nanometer bis ca. 100µm Größe bei einer maximal zulässigen Höhendifferenz von 5µm - 6µm abgebildet werden. Bei geeigneten Proben ist atomare Auflösung möglich; gewöhnlich liegt die Auflösung im Nanometerbereich.

² Institut für Materialforschung (IMF I), Forschungszentrum-Karlsruhe

Im Kontakt Modus (Contact Mode) befindet sich die Abtastspitze in direktem Kontakt mit der Probe, also im repulsiven Bereich des Wechselwirkungspotentials (Lennard-Jones-Potential). Die Probenoberfläche wird unter konstanter Durchbiegung des Cantilevers, d.h. unter konstanter Kraft gerastert. Bei dieser Variante wird der Abstand zwischen Spitze und Probe über einen Regelkreis angepasst (feedback loop). Eine weitere Abbildungsmethode ist der oszillierende Modus, bei dem die Dämpfung der schwingenden Spitze die Information über die Topographie der Oberfläche enthält (Hansma *et al.*, 1994). Dieser Modus eignet sich zur schonenden Untersuchung von Proben mit empfindlichen Oberflächen, zum Beispiel bei der Abbildung von Oberflächenbelägen.

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Gerät vom Typ MMAFM Nanoscope III der Firma *Digital Instruments* durchgeführt. Das Probenmaterial wurde in wässrigen Suspensionen im Ultraschallbad dispergiert. Jeweils ein Tropfen der Suspension wurde auf die Oberfläche eines Muscovit-Plättchen aufgebracht und getrocknet. Das Plättchen wurde im AFM befestigt.

2.3.7 Lichtmikroskopie

Lichtoptische Untersuchungen wurden an einem Polarisationsmikroskop der Fa. Leitz (Typ DMXRP) mit bis zu 500-facher Vergrößerung und an einem Stereomikroskop der Fa. Leica (Typ MZS) mit bis zu 50-facher Vergrößerung durchgeführt. Die Photodokumentation erfolgte mit einer Kleinbildkamera (Film Agfacolor Ultra 50).

3. Systematik technisch wichtiger C-S-H-Phasen

Die Bezeichnung C-S-H-Phasen (Calcium-Silikat-Hydrate) wurde zum ersten Mal in der Zementchemie eingeführt. Als C-S-H-Phasen bezeichnet man die Hydratationsprodukte von Calciumsilikaten unabhängig von ihrer Kristallinität. Die allgemeine Bezeichnung C-S-H-Phasen umfasst mehr als 40 unterschiedliche, überwiegend kristalline Verbindungen (Abb. 3.1). Der Begriff beinhaltet keine Information über die genaue chemische Zusammensetzung, da der Wassergehalt sehr stark von den Trocknungsbedingungen abhängig ist. Aus diesem Grund wird meist nur das molare Verhältnis $m(\text{CaO})/m(\text{SiO}_2)$ angegeben. Dieses wird in der Zementnomenklatur als C/S- Verhältnis bezeichnet. Für amorphe Produkte sind alle Übergänge zu kolloidalen Lösungen möglich. Bei der Hydratation von PZ entstehen vor allem gelartige, zum Teil amorphe C-S-H-Phasen, die C-S-H-Gele.

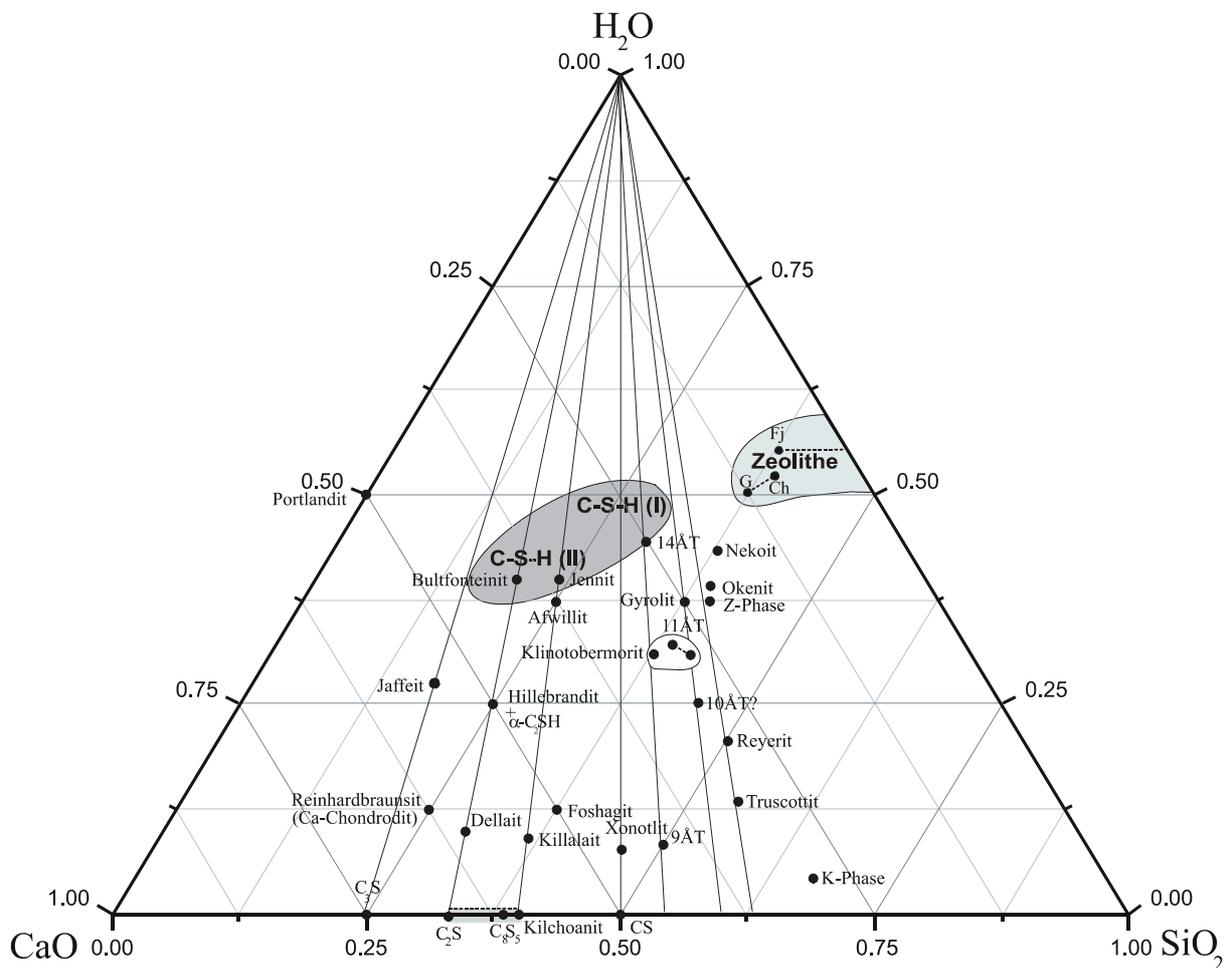


Abbildung 3.1: Auswahl wichtiger Phasen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, verändert und aktualisiert nach Taylor (1964^a). T = Tobermorit; Fj = *Ca*-Faujasit; G = Gismondin; Ch = Chabasit. Das C/S-Verhältnis der Zeolithe wurde als C/S+A berechnet. Die graue Fläche gibt in etwa den Zusammensetzungsbereich unterschiedlicher C-S-H-Gele an. Das Rechteck zeigt die wahrscheinliche Mischkristallreihe Kilchoanit - $\gamma\text{C}_2\text{S}$. Die Elipse kennzeichnet den Zusammensetzungsbereich von 11Å-Tobermorit.

3.1. C-S-H-Gele in Portlandzement

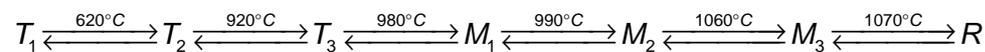
3.1.1 Zusammensetzung von Portlandzementklinker und Portlandzement

Zementklinker, der Hauptbestandteil von Portlandzement (PZ), ist zu rund 80% aus Calciumsilikaten aufgebaut und wird durch Erhitzen von Mischungen aus Kalkstein und Ton bei ca. 1450°C produziert. In der Zementnomenklatur werden chemische Formeln oft als Summe von Oxiden dargestellt. Normalerweise werden die einzelnen Oxide mit Buchstaben abgekürzt. Es gilt: $CaO \Rightarrow C$, $SiO_2 \Rightarrow S$, $H_2O \Rightarrow H$, $Al_2O_3 \Rightarrow A$, $Fe_2O_3 \Rightarrow F$, $CO_2 \Rightarrow \bar{C}$, $SO_3 \Rightarrow \bar{S}$ u.s.w..

Die chemischen Formeln der wichtigsten Klinkerminerale lauten wie folgt:

Alit: $Ca_3SiO_5 \Leftrightarrow 3CaO.SiO_2 \Leftrightarrow C_3S$ (50-70% des Klinkers)

Von C_3S existieren bei 1bar 7 polymorphe Modifikationen:

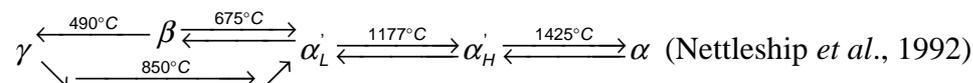


(T-triklin, M-monoklin, R-rhomboedrisch)

In Portlandzementklinker sind normalerweise M_3 , M_1 und T_2 vorhanden (Taylor, 1990^a).

Belit: $Ca_2SiO_4 \Leftrightarrow 2CaO.SiO_2 \Leftrightarrow C_2S$ (15-30% des Klinkers)

Von C_2S existieren 5 polymorphe Modifikationen:



Im Portlandzementklinker liegt C_2S meist als β - C_2S vor (Taylor, 1990^a).

Tricalciumaluminat: $Ca_3Al_2O_6 \Leftrightarrow 3CaO.Al_2O_3 \Leftrightarrow C_3A$ (5-10% des Klinkers)

C_3A ist kubisch (RG $Pa\bar{3}$) und besitzt keine polymorphen Modifikationen. Als Folge isomorpher Substitution von Ca durch z.B. Na ist eine Änderung der Symmetrie bekannt (Taylor, 1990^a).

Brownmillerit: $Ca_4Al_2Fe_2O_{10} \Leftrightarrow 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 \Leftrightarrow C_4AF$ (5-15% des Klinkers)

Die Zusammensetzung C_4AF stellt nur ein Mischkristall der Reihe $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_{10}$, ($0 < x < 0.7$) dar. Aluminiumhaltiger Brownmillerit kristallisiert in RG $Ibm\bar{2}$ (Smith, 1962).

Portlandzement wird durch Zugabe von Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (bis zu 3%) zum Klinker und anschließendes Mahlen der Mischung hergestellt.

3.1.2 Reaktionsprodukte der Hydratation von Portlandzement

Portlandzement und darauf basierender Beton sind komplexe chemische Systeme, die nicht nur mit ihrer Umgebung reagieren, sondern ihre Struktur auch im Lauf der Hydratation ändern (sog. Reifung).

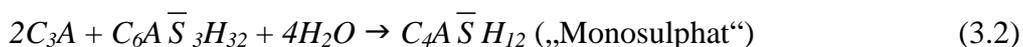
Die primären Produkte der Hydratation der Hauptklinkerminerale C_3S und β - C_2S bei Raumtemperatur sind Portlandit ($Ca(OH)_2$, CH) und C-S-H-Gel. Die Reaktions-

geschwindigkeit der Hydratation beider Phasen ist unterschiedlich. Während C_3S relativ schnell (nach 28 Tagen bis zu 70%) und vollständig (nach 1 Jahr) hydratisiert, verläuft die Hydratation von β - C_2S langsamer (nach 28 Tagen bis zu 30%) und oft nicht vollständig. Entsprechend der Zusammensetzung bilden sich dabei unterschiedliche Mengen von CH.

Bei der Hydratation von C_3A und C_4AF unter Verbrauch von Gips entstehen die sogenannten *AFt*- und *AFm*-Phasen. *AFt* (Al_2O_3 - Fe_2O_3 -*tri*)-Phasen besitzen die allgemeine Zusammensetzung $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 X_3 \cdot xH_2O$, wobei $x \leq 2$ und X ein zweiwertiges Anion (z.B. SO_4^{2-}) ist. Die wichtigste *AFt*-Phase ist Ettringit, $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 (SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ($C_6A \bar{S}_3 H_{32}$), das schon im Anfangsstadium der Zementhydratation nach Taylor (1990^d) entsteht:



Weitere Reaktionen im Zementsystem führen zur Bildung von *AFm*-Phasen:



Die allgemeine Zusammensetzung der *AFm* (Al_2O_3 - Fe_2O_3 -*mono*)-Phasen lautet $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6] X_3 \cdot xH_2O$, wobei X für eine Formeleinheit eines einwertigen Anions (z.B. OH) oder $\frac{1}{2}$ Formeleinheit eines zweiwertigen Anions (SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) steht.

3.1.3 C-S-H-Gele

Im Zementsystem nimmt das System CaO - SiO_2 - H_2O (*C-S-H*) eine dominierende Stellung ein. Calciumsilikathydrate treten in Form nicht-stöchiometrischer C-S-H-Gele auf. Zahlreiche Untersuchungen zeigen, dass das C/S-Verhältnis dieser Gele zwischen 2.2-1.8 in frischem Zementstein und 1.2-0.9 in reifen Zementsystemen variiert. Als Folge weiterer Reaktionen des Zementsystems mit seiner Umgebung wurden auch niedrigere Verhältnisse beobachtet. Deshalb sind zur Untersuchung der Hydratation von Portlandzement C-S-H-Gele mit C/S-Verhältnissen zwischen 0.5 und 2.5 von Interesse.

Die Struktur der C-S-H-Gele ist trotz zahlreicher Untersuchungen weitgehend unbekannt. In der Literatur werden zwar verschiedene Strukturmodelle vorgeschlagen, die aber miteinander kaum kompatibel sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird C-S-H-Gel mit Strukturmodellen beschrieben, die sich an die Strukturen der kristallinen Phasen Tobermorit und Jennit anlehnen (Taylor, 1986, 1990^c, 1992, 1993, Richardson und Groves, 1992, 1993, 1997). Allerdings ist die Struktur von Jennit selbst noch nicht vollständig gelöst.

Typisch für C-S-H-Gele in Zementstein ist, dass sie eine relativ gute zweidimensionale strukturelle Ordnung aufweisen. Röntgenographisch zeigen sie nur einige wenige breite Reflexe bei ca. 3.04, 2.8 und 1.82Å (ICDD Nr. 33-0306) sowie Kleinwinkelstreuung. Diese Reflexe können mit *Ca*-*Ca*-Abständen in *Ca*-*O*-Schichten vom Typ Portlandit assoziiert werden. Die relativ geordneten Schichten enthalten die kristallographischen Achsen *a* und *b*. Die Stapelung der Schichten in *c*-Richtung ist oft ungeordnet. Eine Erklärung für diesen schematischen Aufbau der C-S-H-Gele liefert das sogenannte „Defekt- Tobermoritmodell“. Nach dieser Vorstellung besteht C-S-H-Gel aus relativ gut geordneten Portlanditschichten, die mit defekten Schichten aus Silikattetraedern, die ungeordnete Ketten bilden, alternieren. Wenn C-S-H-Gele eine dreidimensionale Ordnung aufweisen, werden sie nach Taylor in C-S-H(I) und C-S-H(II) unterteilt. C-S-H(I) besitzt ein C/S-Verhältnis zwischen 0.9-1.4, C-S-H(II) ein C/S-Verhältnis > 1.4 (Abb. 3.1). Röntgenographisch weisen C-S-H(I) und -(II) als Folge der dreidimensionalen Ordnung vor allem mehr basale Reflexe (0 0 l) als zweidimensional geordnetes C-S-H-Gel auf. C-S-H(I) und C-S-H(II) werden daher auch als semikristallin bezeichnet. C-S-H(I) (ICDD Nr. 34-0002) und C-S-H(II) (ICDD Nr. 29-0374) zeigen deutlich

unterschiedliche basale Abstände (12.5 bzw. 9.6Å). Außerdem wurde für C-S-H(I) eine Verkleinerung des basalen Abstands mit steigendem C/S-Verhältnis beobachtet (Taylor, 1990^c). C-S-H(I) kann aus SiO_2 -Gel, CaO und H_2O bei Raumtemperatur oder hydrothermal hergestellt werden (Taylor, 1964^a) und weist strukturelle Verwandtschaft mit Tobermorit auf. C-S-H(II) kann durch Hydratation von C_3S oder β - C_2S bei Raumtemperatur synthetisiert werden (Taylor, 1950) und ähnelt strukturell faserigen C-S-H-Gelen aus Zementstein und dem natürlichen Mineral Jennit (Gard und Taylor, 1976). Manche Autoren betrachten C-S-H(II) als eine Mischung aus C-S-H(I) und CH (Portlandit).

Grutzeck *et al.* (1999) schlagen das sogenannte „Sorosilikatmodell“ vor, um die Entstehung und Reifung von C-S-H-Gel zu beschreiben. Nach diesem Modell bestehen die in den ersten Stadien der Zementhydratation gebildeten C-S-H-Gele ($C/S > 2$) aus Diorthogruppen $[Si_2O_7]^{6-}$, die von Ca -Atomen mit unterschiedlicher Koordinationszahl umgeben sind. Diese Gele sind strukturell dem Cuspidin ($Ca_4[Si_2O_7](F,OH)_2$) ähnlich. Sie enthalten ausschließlich isolierte (Q^0) und über eine Ecke verknüpfte Silikattetraeder (Q^1)¹. Mit zunehmender Hydratation kristallisiert sekundär Portlandit. Verarmung des C-S-H-Gels an CaO führt durch partielle Kondensation der Diorthogruppen zur Bildung kurzer Abschnitte von Dreiereinfachketten (Tobermoritketten). Die stark fehlgeordneten Gele variabler Zusammensetzung enthalten neben Q^0 und Q^1 auch über zwei Ecken verknüpfte Q^2 -Tetraeder. Mit der weiteren Evolution des Hydratationsprozesses verlangsamt sich die Bildung von Portlandit und damit die Kondensation zu Dreiereinfachketten, bis das C-S-H-Gel ein durchschnittliches C/S-Verhältnis von 1.7 erreicht hat. Dieses C/S-Verhältnis ist im relativen Gleichgewicht mit Portlandit für Zementstein mit einem höheren Reifegrad typisch. NMR-Untersuchungen (Grutzeck *et al.*, 1989) an alten Zementsteinen belegen, dass diese bis zu 40% Q^1 (Dimer) enthalten, was das Sorosilikatmodell indirekt bestätigt. Andererseits beweisen Strukturuntersuchungen an Tobermorit, dass die Silikatanionen in dieser Struktur als Dreierdoppelketten vorliegen, was die Bildung von Q^3 Tetraedern voraussetzt (Merlino *et al.*, 1999, 2000^b, 2001). Jennings (2000) und Tennis und Jennings (2000) unterscheiden aufgrund der Packungsdichte zwei Typen von C-S-H-Gelen: C-S-H mit einer geringen Dichte (LD C-S-H), die am Anfang der Hydratation entstehen, und C-S-H mit einer hohen Dichte (HD C-S-H), die in der fortgeschrittenen Phase der Zementhydratation gebildet werden.

3.2 Synthetische C-S-H-Gele

C-S-H-Gele lassen sich auch aus kolloidalen Lösungen von SiO_2 und CaO synthetisch herstellen. Die C/S-Verhältnisse dieser Gele sind, im Unterschied zu C-S-H-Gel aus Zementstein, innerhalb einer Probe nicht immer homogen. Die Homogenität hängt von der Synthesemethode ab.

3.2.1 Nomenklatur der C-S-H-Gele

Die Nomenklatur der C-S-H-Gele ist ausgesprochen uneinheitlich. Zum einen werden C-S-H-Gele anhand ihres C/S-Verhältnisses unterschieden. Zum anderen ist die Anwesenheit einer zwei- oder dreidimensionalen strukturellen Ordnung kennzeichnend. Eine Übersicht der existierenden Nomenklatur der C-S-H-Gele ist in der Tabelle 3.1 dargestellt. Die vorhandene Nomenklatur weist einige Lücken auf. So ist z.B. für C-S-H-Gele mit dreidimensionaler Ordnung und einem C/S von 0.5-0.66 bzw. für C-S-H-Gele mit zweidimensionaler Ordnung und einem $C/S < 0.5$ keine Bezeichnung vorhanden. Angesichts dieser Probleme wurde für die Arbeit eine eigene Nomenklatur erarbeitet, die gleichzeitig die Information über den strukturellen Ordnungsgrad (2-bzw.3-dimensional) und das C/S-Verhältnis liefert. Der Begriff C-S-H-Gel(0.5-1.5;3) bezeichnet z.B. ein C-S-H-Gel mit dreidimensionaler strukturellen Anordnung und einem zwischen 0.5 und 1.5 variierenden C/S-Verhältnis.

¹ Die Bezeichnung Q^n für über n Ecken verknüpfte Silikattetraeder ist aus der Spektroskopie übernommen.

Tabelle 3.1: Nomenklatur der C-S-H-Gele aus der Literatur. 2D=2-dimensionale Ordnung; 3D=3-dimensionale Ordnung.

3D	C-S-H(I)+CH C-S-H(II)	C-S-H(I)	?	Faujasit-Gel
2D	C-S-H-Gel i.e.S.		Tobermorit- Gel	Gyrolith- Gel
				Si-Reiches Gel ?
C/S	2	1.5	1	0.75
			0.5	

Die in Tabelle 3.1 dargestellte Nomenklatur der C-S-H-Gele wird im Folgenden kurz erläutert:

3.2.1.1 C-S-H-Gele mit zweidimensionaler struktureller Ordnung

C-S-H-Gel i.e.S. Röntgenographisch weisen C-S-H-Gele i.e.S. nur einige wenige breite Reflexe bei ca. 3.04, 2.8 und 1.82Å auf und entsprechen dem von Taylor eingeführten Terminus C-S-H-Gel_(zem) (ICDD Nr. 33-0306). C-S-H-Gel i.e.S. tritt im Zementstein auf, lässt sich aber auch synthetisch herstellen. In dieser Arbeit werden diese Gele allgemein als C-S-H-Gel(0-2;2) bezeichnet.

In der Literatur gibt es einige Versuche, den Begriff C-S-H-Gel i.e.S. weiter zu unterteilen. Auf diese Weise sind Begriffe wie Gyrolith-Gel und Tobermorit-Gel entstanden.

Gyrolith-Gel. Dieser Begriff wurde ursprünglich von Jauberthie *et al.* (1996) eingeführt und bezeichnet ein C-S-H-Gel_(i.e.S.) mit einem C/S-Verhältnis von 0.5-0.66 (C-S-H-Gel(1/2-2/3;2)).

Tobermorit-Gel. Dieser Begriff stammt ebenfalls von Jaubertie *et al.* (1996) und bezieht sich auf ein C-S-H-Gel_(i.e.S.) mit einem C/S-Verhältnis >0.66 und <1.0 (C-S-H-Gel(2/3-1;2)).

3.2.1.2 C-S-H-Gele mit dreidimensionaler struktureller Ordnung

C-S-H(I). Bezeichnet eine semikristalline C-S-H-Phase mit variablem C/S-Verhältnis (0.75-1.5) und dreidimensionaler struktureller Anordnung (C-S-H-Gel(3/4-3/2;3)).

Diese Bezeichnung wird wegen der Ähnlichkeit der Röntgenaufnahmen vieler in dieser Arbeit hergestellter synthetischer Produkte mit den publizierten Röntgendaten (ICDD 34-0002) zum Teil verwendet.

C-S-H(II) Bezeichnet eine semikristalline C-S-H-Phase mit variablem C/S-Verhältnis (1.5-2) und dreidimensionaler struktureller Anordnung (C-S-H-Gel(3/2-2;3)).

Faujasit-Gel. Dieser Begriff wird erstmals in dieser Arbeit eingeführt, um die Siliziumreichen Gele zu bezeichnen, die einen ausgeprägten Reflex bei ca. 14Å im Röntgendiffraktogramm aufweisen (C-S-H-Gel(0-1/2;3)). Da dieser Reflex für Zeolithe aus der Faujasitgruppe charakteristisch ist, wurde dieser Name übernommen.

3.3 Kristalline C-S-H-Phasen

In der Natur kommen mehr als 40 kristalline Calciumsilikathydrate (kristalline C-S-H-Phasen) vor. Trotz dieser großen Variabilität sind C-S-H-Phasen relativ seltene Minerale. Ihr C/S-Verhältnis schwankt zwischen 0.44 (Ca-Fedorit) und 3 (Jaffeit). Natürliche Calciumsilikathydrate sind chemisch bemerkenswert rein; lediglich ein gekoppelter Ersatz von Silizium gegen Aluminium und Natrium ist häufig. Eine scharfe Trennung zu Natrium-Calciumsilikathydraten existiert weder chemisch noch strukturell. Einige natürliche, traditionell als C-S-H-Phasen bezeichnete Minerale enthalten stets Natrium (Gyrolith, Reyerit) bzw. Kalium (Reyerit, Fedorit). Allgemein besteht die Kristallstruktur kristalliner C-S-H-Phasen aus Silikattetraedern und Calciumpolyedern mit $CN_{Ca} = 6-12$; die Verknüpfung der Silikattetraeder reicht dabei von Inselsilikaten ($\alpha-C_2SH$) bis zu Schichtsilikaten mit einzelnen gerüstartigen Bereichen (Ca-Fedorit = K-Phase). Natürliche C-S-H-Phasen sind unterschiedlich stark hydratisiert; sie enthalten Hydroxylgruppen und/oder molekulares Wasser. Gering hydratisierte Phasen (Xonotlit, Foshagit, Hillebrandit) treten meist in kontaktmetamorphen Zonen von Karbonatgesteinen auf. In hochgradig metamorphosierte Karbonatgesteinen kommen sie oft in Assoziation mit Calciumsilikaten (Wollastonit - $CaSiO_3$, Larnit - $\beta-Ca_2SiO_4$) vor. C-S-H-Phasen, die molekulares Wasser enthalten (z.B. Tobermorit), entstehen meist als Produkt späthydrothermalen Prozesse ($<200^\circ C$) und sind mit basischen, calciumreichen vulkanischen Gesteinen assoziiert.

Die meisten Vertreter der kristallinen Calciumsilikathydrate lassen sich unter hydrothermalen Bedingungen im Labor synthetisieren. Trotz zahlreicher Arbeiten sind die Prozesse der hydrothermalen Bildung von C-S-H-Phasen bisher nicht vollständig verstanden. Ihre relative Stabilität und Bildungskinetik wird durch eine große Anzahl von Variablen beeinflusst. Geringe Änderungen von Temperatur und Druck, aber auch geringfügige Änderungen der Zusammensetzung, beeinflussen das Synthesergebnis stark. Die Zusammensetzung wird meist in Form des C/S-Verhältnisses angegeben. Dieses kann z.B. durch eine geringe Karbonatisierung bzw. eine geringfügige Änderung des pH-Werts schwanken. Entscheidend ist auch ein exakt kontrolliertes Wasser- zu Feststoff-Verhältnis (W/F-Verhältnis) bei der Synthese. Die Anwesenheit geringer Mengen von Aluminium und Alkalien verändert die Stabilität ebenso, wie die Struktur und Oberfläche der eingesetzten Ausgangsstoffe.

Die Untersuchung der hydrothermalen Bildung von C-S-H-Phasen ist schwierig. Der Einsatz von *in situ* XRD-Techniken ist nur begrenzt möglich, da wegen der häufig sehr langen Syntheszeiten selten Gleichgewichte erreicht werden. Generell steht jedoch fest, dass die hydrothermale Bildung kristalliner C-S-H-Phasen in einem mehrstufigen Prozess, über semikristalline und intermediäre Phasen abläuft.

In Tabelle 3.2 sind die wichtigsten bekannten (zum Teil auch karbonathaltigen) C-S-H-Phasen aufgelistet. Soweit vorhanden, sind Verweise zur ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) angegeben. Die Tabelle enthält auch die für eine quantitative röntgenographische Analyse wichtigen Angaben, wie Dichten und Absorptionskoeffizienten.

Tabelle 3.2: Röntgenographische Eigenschaften der wichtigsten kristallinen C-S-H-Phasen. Als Dichte ist die kalkulierte kristallographische Dichte (berechnet mit PowderCell, Kraus und Nolze, 1996, 1999) angegeben. Die linearen Absorptionskoeffizienten (μ) sind für $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ($\text{CuK}\alpha_1$) mit dem Programm FPRIME (Cromer, 1983) berechnet. Für pulverförmige Proben müssen die μ -Werte mit 0.6 (Packungsdichte) multipliziert werden.

Phase	C/S	Formel	ICSD Nr.	Dichte g/cm^3	Z	M g/mol	$\mu^* \text{cm}^2/\text{g}$	μcm^{-1}
<i>Nesosubsilikate (Insel­silikate mit weiteren Anionen)</i>								
Afwillit	(1.5)	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	18	2.60	4	342.45	73.492	190.836
Bultfontein	(2.0)	$\text{Ca}_4(\text{SiO}_3\text{OH})_2(\text{OH},\text{F})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	45301	2.670	2	416.48	77.32	206.06
α -C ₂ SH	(2.0)	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	73404	2.721	8	190.25	84.199	229.105
Reinhardbraunsit	(2.5)	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$	200924	2.89	2	419.57	89.778	259.571
<i>Sorosilikate mit [Si₂O₇]- und [SiO₄]-Gruppen</i>								
Dellait	(2.0)	$\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$	20148	2.966	2	534.73	89.239	264.683
<i>Sorosilikate mit [Si₂O₇]-Gruppen</i>								
Killalait	ca. 1.5	$\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	200124	3.03	2	594.82	85.073	258.074
Jaffeit	(3.0)	$\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$	39725	2.593	2	458.61	87.639	227.208
<i>Sorosilikate mit [Si₃O₁₀] und [SiO₄]-Gruppen</i>								
Kilchoanit	(1.5)	$\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$	34354	3.003	4	576.84	83.809	251.577
C ₈ S ₅	(1.6)	$\text{Ca}_8(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})$	-	2.982	4	749.05	87.395	260.613
<i>Inosilikate (Kettensilikate)</i>								
14Å-Tobermorit	(0.83)	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$	-	2.28	2	803.44	60.231	137.326
11Å-Tobermorit	(0.75)	$\text{Ca}_{4.5}(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	-	2.51	2	711.85	61.319	153.698
11Å-Tobermorit	(0.66)	$\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	87690	2.45	2	692.814	58.399	143.212
Klinotobermorit	(0.83)	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	87688	2.61	2	730.894	64.08	167.256
9Å-Tobermorit	(0.83)	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$	87689	2.865	2	658.898	71.354	204.428
10Å-Tobermorit	(0.66)		-	?	?	?	?	?
Jennit	(1.5)	$\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	-	2.331		1063.37	71.934	167.678
Xonotlit (Belov)	(1.0)	$\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$	20702	2.78	2	714.977	73.691	205.072
Xonotlit (Kudoh)	(1.0)	$\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$		2.663		714.977	75.398	200.786
Foshagit	(1.33)	$\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$	25818	2.74	2	422.58	78.387	214.389
Hillebrandit	(2.0)	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$	80127	2.68	6	190.25	82.66	221.523
<i>Gemischte Ketten- und Schichtsilikate</i>								
Okenit	(0.55)	$\text{Ca}_{10}\text{Si}_{18}\text{O}_{46} \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$	31207	2.31	1	1966.57	54.665	126.186
<i>Phyllosilikate (Schichtsilikate)</i>								
Nekoit	(0.5)	$\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	100436	2.22	1	654.84	51.769	114.774
Reyerit	(0.66)	$(\text{Na},\text{K})_2\text{Ca}_{14}(\text{Al}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{58})(\text{OH})_8 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	68171	2.643	1	2513.12	61.100	161.489
	(0.58)	$\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$		2.607		2407.04	61.531	160.228
Gyrolith	(0.66)	$\text{NaCa}_{16}(\text{AlSi}_{23}\text{O}_{60})(\text{OH})_8 \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$	68199	2.44	1	2663.2	60.049	146.367
		$\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$						
Truscottit	(0.58)	$\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	-	2.47	1	2335.04	63.137	155.95
K-Phase	(0.44)	$\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$	20414	2.408	1	1371.908	59.520	143.324
Z-Phase	(0.56)	$\text{Ca}_9(\text{Si}_8\text{O}_{20})_2(\text{OH})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	-	2.286	1	1736.03	56.365	128.85
<i>mit (CO₃)-Gruppen</i>								
Scawtit	(1.16)	$\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2502	2.76	2	833.09	72.016	198.901
Fukalit	(2.0)	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)(\text{OH},\text{F})_2$	-	2.77	2	408.49	79.418	219.989
Tylleit	(2.5)	$\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$	14256	2.87	4	488.58	78.536	225.121
Spurrit	(2.5)	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)$	25830	3.02	4	444.57	85.358	257.902

3.3.1 Strukturelle Beschreibung technisch wichtiger kristalliner Calciumsilikathydrate

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist es, einen aktuellen systematischen Überblick der technisch interessanten kristallinen C-S-H-Phasen bereitzustellen. Die in der Literatur vorhandenen Angaben sind entweder unvollständig oder veraltet. Die Darstellung ist nach dem Verknüpfungsgrad der Silikatanionenbaueinheiten gegliedert (Strunz, 1982).

3.3.1.1 Nesosubsilikate (Inselsilikate mit zusätzlichen Anionen)

3.3.1.1.1 Afwillit, $\text{Ca}_3(\text{HSiO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Als natürliches Mineral wurde Afwillit zum ersten Mal in der Dutoitspan-Mine (Kimberly, Süd-Afrika) im Jahr 1923 gefunden. Die erste Beschreibung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Afwillit stammt von Parry und Wright (1925). Später wurde Afwillit auch in Crestmore (USA) (Switzer und Bailey, 1953) und Fuka (Japan) (Kusachi *et al.*, 1989) gefunden. Zum ersten Mal wurde Afwillit von Taylor und Bessey (1950) bei 98°C hydrothermal synthetisiert. Seitdem wurde Afwillit durch mechanochemische Behandlung von C_3S (Alit) mit Wasser bei Raumtemperatur (Brunauer *et al.*, 1956) und durch hydrothermale Behandlung von β - oder $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, bzw. von CaO-SiO_2 -Mischungen bei Temperaturen zwischen 110-160°C hergestellt (Heller und Taylor, 1952). Taylor (1964^a) gibt 160°C als obere Stabilitätsgrenze von Afwillit unter hydrothermalen Bedingungen an. Die Bildung von Afwillit wurde auch bei der Hydratation von C_3S beobachtet (Davis und Young, 1975), allerdings unter Zugabe von Afwillit-Keimen. Die erste Strukturbestimmung von Afwillit (ohne Wasserstoffpositionen) wurde von Megaw (1952) in Raumgruppe *Cc* durchgeführt. Das IR-Spektrum von Afwillit war Objekt der Arbeiten von Petch *et al.* (1956) und Ryskin und Stawitskaya (1962). Die Arbeit von Malik und Jeffery (1976) bestätigte das Modell von Megaw und klärte die *H*-Positionen.

Die Struktur von Afwillit (Abb. 3.2, 3.3) besteht aus siebenfach koordinierten *Ca*-Atomen (drei Positionen), die durch Kantenverknüpfung wellige Schichten entlang (-101) bilden. Die Calciumatome sind entweder von sechs O^{2-} und einem Wasser (Ca1, Ca2) oder von fünf O^{2-} und zwei Wasser (Ca3) koordiniert. Isolierte HSiO_4 -Tetraeder (zwei Positionen) sind mit den *Ca*-Polyedern kantenverknüpft. Jedes der beiden *Si*-Atome ist durch drei benachbarte O^{2-} und eine (OH^-)-Gruppe tetraedrisch koordiniert. Typisch für Afwillit ist ein stark ausgeprägtes System von Wasserstoffbrückenbindungen. So sind beide HSiO_4 -Tetraeder über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Die zwei in der Struktur vorhandenen Wassermoleküle (O9, O10) sind in unterschiedlichem Maße in Wasserstoffbrücken involviert (O9 in zwei, O10 in drei *H*-Bindungen).

Die Entwässerung von Afwillit bei 275-285°C ergibt topotaktisch $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (Taylor, 1955).

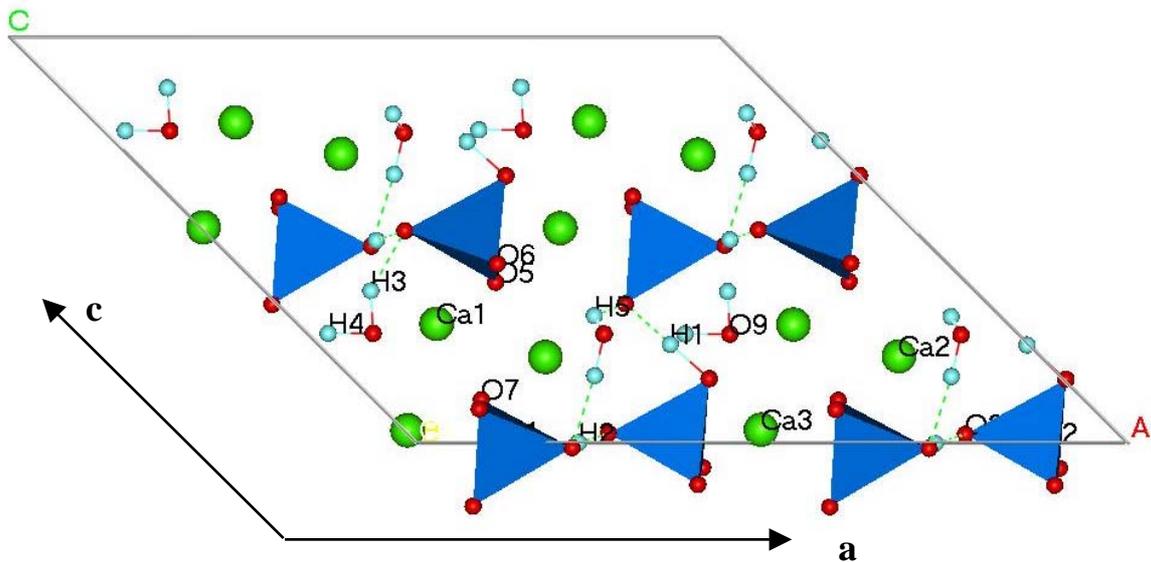


Abbildung 3.2: Struktur von Afwillit entlang [010] (nach Malik und Jeffery, 1976). Große Kugel – Ca-Atome, kleine helle Kugel- H-Atome, kleine dunkle Kugeln- O-Atome. Gepunktete Linien zeigen H-Bindungen.

Megaw und Kelsey (1955) machten auf die Ähnlichkeit der Strukturen von Afwillit und Bultfonteininit aufmerksam.

3.3.1.1.2 Bultfonteininit, $\text{Ca}_4[\text{SiO}_3\text{OH}]_2(\text{OH},\text{F})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

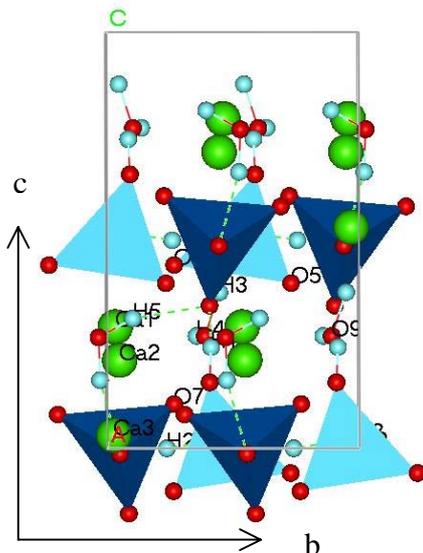


Abbildung 3.3: Struktur von Afwillit entlang [100]. Die Bezeichnungen der Atome entsprechen Abb. 2.2.

Bultfonteininit wurde zum ersten Mal in Diabasen und Schieferfragmenten, assoziiert mit Kimberliten, in der Bultfontein-Mine (Südafrika) gefunden (Parry *et al.*, 1932). Die Strukturbestimmung wurde von McIver (1963) in RG $P\bar{1}$ durchgeführt, allerdings ohne Wasserstoffpositionen. Die Struktur von Bultfonteininit (Abb. 3.4) besteht aus alternierenden Schichten von Ca-Polyedern und Schichten von HSiO_4 -Tetraedern. Die Stapelung der Schichten erfolgt entlang (010). Ähnlich wie in der Struktur von Afwillit sind die Si-Atome in Bultfonteininit jeweils durch drei O^{2-} und eine OH-Gruppe tetraedrisch koordiniert. Die siebenfache Koordination der Ca-Atome erfolgt durch O^{2-} , H_2O und OH-Gruppen. Die Anwesenheit von Fluor in den chemischen Analysen natürlicher Proben spricht für eine Substitution OH gegen F. Bultfonteininit wurde bisher nicht synthetisch hergestellt.

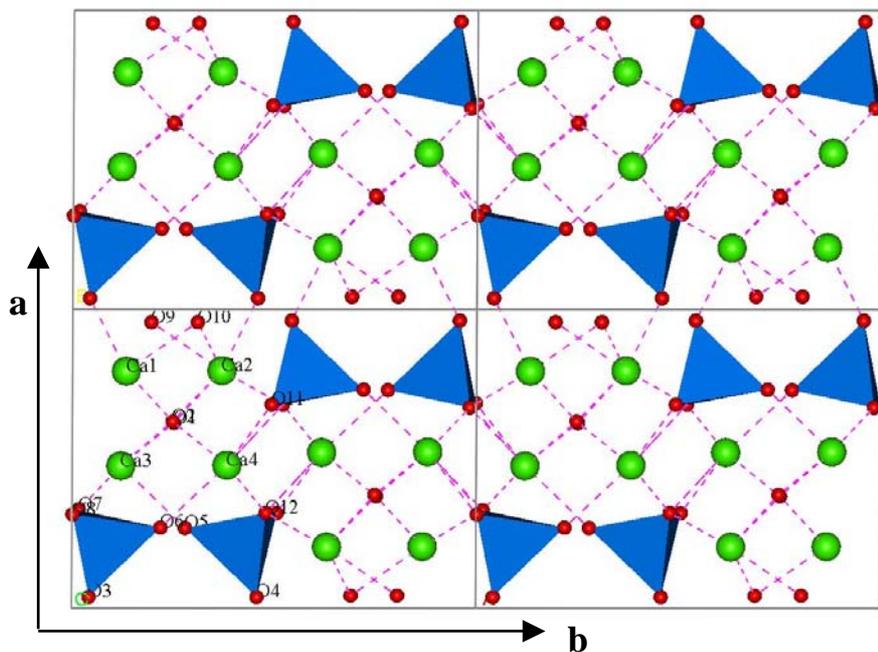


Abbildung 3.4: Struktur von Bultfonteinit entlang [001](nach McIver, 1963). Große Kugeln – Ca-Atome, kleine dunkle Kugeln O-Atome. Gepunktete Linien deuten Ca-O-Bindungen an.

3.3.1.1.3 α -Dicalciumsilikathydrat, (α - C_2SH), $Ca_2(SiO_4H)(OH)$

Diese Phase wurde bisher nur in Zementssystemen gefunden. Nach Assarson (1958), bzw. Heller und Taylor (1952) ist α -Dicalciumsilikathydrat unter hydrothermalen Bedingungen metastabil. Bei Temperaturen $<140^\circ C$ sind Afwillit und Portlandit, bei Temperaturen über $140^\circ C$ ist Hillebrandit die stabile Phase. Als Synthesetemperatur wird der Bereich $140-180^\circ C$ empfohlen. Als Ausgangsprodukte wurden β - C_2S , C_3S , γ - C_2S oder einfache Mischungen aus CaO und SiO_2 verwendet (Taylor,

1964^a). Die erste Strukturbeschreibung wurde von Heller (1952) in RG $Pbca$ vorgestellt. Pampuch und Swiderski (1980) untersuchten IR-Spektren von

α - C_2SH und bestätigten das Strukturmodell von Heller. Es folgten Verfeinerungen von Yano *et al.* (1993) in RG $P2_12_12_1$ und Marsh (1994) in RG $Pbca$. Die unterschiedlichen Raumgruppen spiegeln die unterschiedliche Auffassung der Autoren wieder, ob zwei verschiedene Typen von SiO_4 -Tetraedern ($P2_12_12_1$) oder eben nur ein Typ ($Pbca$) in der Struktur von α - C_2SH vorhanden sind. In beiden Fällen sind die Si-Atome durch drei Sauerstoffe und eine OH-Gruppe koordiniert. In Folge dessen sind Si—O(-H)-Bindungen mit

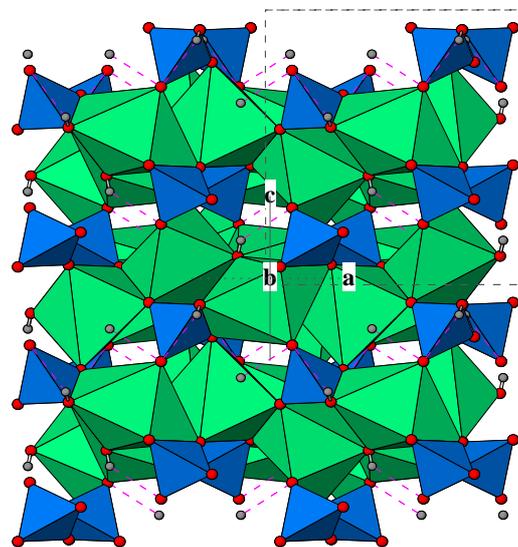


Abbildung 3.5: Struktur von α - C_2SH nach Marsh (1994). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gepunktete Linien eingezeichnet.

einer Länge von ca. 1.75\AA vorhanden. Die Struktur weist kantenverknüpfte Ca -Polyeder auf, die wellige Schichten parallel zu $\{001\}$ bilden. Die einzelnen Schichten sind durch isolierte Si -Tetraeder und Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft (Abb. 3.5). C_2SH ist wie Hillebrandit und Dellait (alle mit $C/S=2$) technisch von besonderem Interesse, da diese Phasen bei relativ niedrigen Temperaturen (C_2SH : $470 - 480^\circ$, Hillebrandit: 500°C , Dellait: 650°C) entwässern und sich dabei in $\beta\text{-}C_2S$ umwandeln (Ishida *et al.*, 1993).

3.3.1.1.4 Reinhardbraunsit (Ca -Chondroit), $Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$

Ca -Chondroit wurde erstmals von Roy (1958^a) synthetisiert und Phase X genannt. Buckle und Taylor (1958) stellten strukturelle Ähnlichkeiten mit Chondroit ($Mg, Fe)_5(SiO_4)_2(OH, F)_2$ und $\gamma\text{-}C_2S$ fest. Als natürliches Mineral Reinhardbraunsit wurde die Phase in kontaktmetamorphen, calciumreichen Xenolithen am Ettringer Bellerberg, Eifel, gefunden (Hamm und Hentschel, 1983). Die erste Strukturbestimmung wurde von Ganiev *et al.* (1969) in RG $P12_1/a1$ durchgeführt. Ein anderer Strukturvorschlag von Kusnetsova *et al.* (1980) ergab RG $P112_1/b$. Kirfel *et al.* (1983) verfeinerten die Struktur des natürlichen Reinhardbraunsits in RG $P12_1/a1$.

Die Struktur von Reinhardbraunsit lässt sich aus der $\gamma\text{-}C_2S$ -Struktur (Bredigit) ableiten. Sie ist aus alternierend in c -Richtung gestapelten $\gamma\text{-}C_2S$ - und $Ca(OH)_2$ -Schichten aufgebaut (Abb. 3.6). Die a - und b -Gitterkonstanten sind mit $\gamma\text{-}C_2S$ vergleichbar.

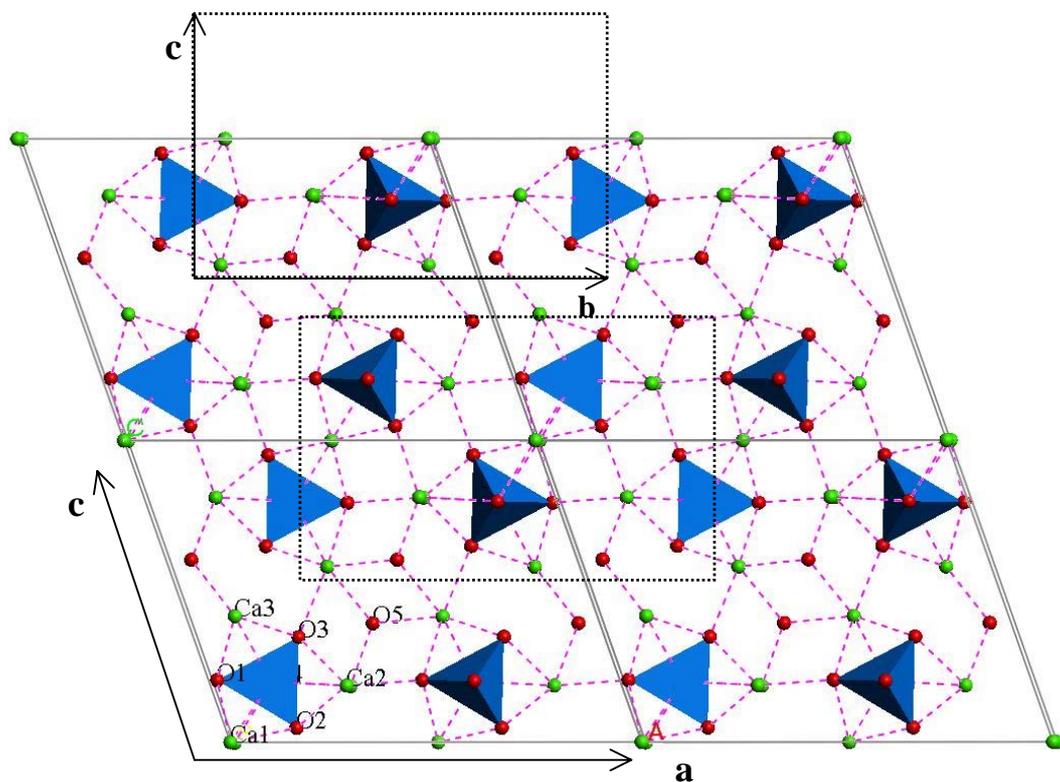


Abbildung 3.6: Projektion der Struktur von Reinhardbraunsit auf die ac -Ebene (nach Ganiev, 1969). Die Rechtecke entsprechen der zweidimensionalen Zelle (bc) von $\gamma\text{-}C_2S$. Zwischen den einzelnen $\gamma\text{-}C_2S$ -Zellen sind in c -Richtung zusätzliche $Ca(OH)_2$ -Schichten vorhanden.

3.3.1.2 Sorosilikate (Gruppensilikate)

3.3.1.2.1 Diorthosilikate (C-S-H- Phasen mit Si_2O_7 -Gruppen)

3.3.1.2.1.1 Killalait: $Ca_6(Si_2O_7)_2 \cdot (H_2O)$

In der Natur ist Killalait extrem selten. Bisher sind nur drei Lokalitäten bekannt: Killala Bay (Nawaz, 1974), Carneal in Irland (Nawaz, 1977) und die Güneyce-Ikizdere-Region, Trabzon Provinz, Türkei (Sarp *et al.*, 1982). Am häufigsten liegt Killalait als Sekundärmineral in hydrothermal veränderten, metamorphosierten Kalksteinen in Paragenese mit Afwillit, Spurrit, Calcit, Wollastonit und Larnit vor. Als synthetisches Produkt wurde Killalait zum ersten Mal von Aitken und Taylor (1960) zufällig bei hydrothormaler Behandlung von CaO - SiO_2 -Mischungen bei $165^\circ C$ hergestellt. Damals wurde die Substanz „Phase F“ genannt. Erst nach der Strukturbestimmung des Killalait durch Taylor (1977) (in Raumgruppe $P2_1/m$) an einer natürlichen Probe aus Killala Bay wurde die Ähnlichkeit mit „Phase F“ festgestellt. Das Strukturmodell beinhaltet keine Wasserstoffpositionen. Die Struktur von Killalait besteht aus in b -Richtung (parallel zu (010)) alternierend gestapelten Schichten S-C-S-C.....S-C, (Abb. 3.7). Die S-Schicht besteht aus Diorthogruppen $[Si_2O_7]^{6-}$, Ca-Atomen (Ca1 und Ca2) und OH-Gruppen (Zusammensetzung $[Ca_2(H_{1-2x} Si_2O_7)]^{-(1+2x)}$). Die C-Schicht hat die Zusammensetzung $[Ca_{1+x}OH]^{+(1+2x)}$ und enthält Ca3-, Ca4- und statistisch besetzte Ca5-Positionen. Ca3 und Ca4 sind siebenfach koordiniert. Ca1, Ca2 und Ca5 sind oktaedrisch koordiniert. Insgesamt ergibt sich die Strukturformel $Ca_{3+x}(H_{1-2x} Si_2O_7)(OH)$. Der Index x deutet die Variabilität der chemischen Zusammensetzung von Killalait an. Das von Taylor (1977) vorgeschlagene Strukturmodell (mit $x=0.2$) ergibt ein C/S-Verhältnis von ca. 1.6. Mikrosondenanalysen (Nawaz, 1974) zeigen dagegen ein C/S-Verhältnis von ca. 1.5. Dies entspricht der idealisierten Strukturformel $Ca_3(HSi_2O_7)(OH)$, wobei die Position Ca5 nicht besetzt ist.

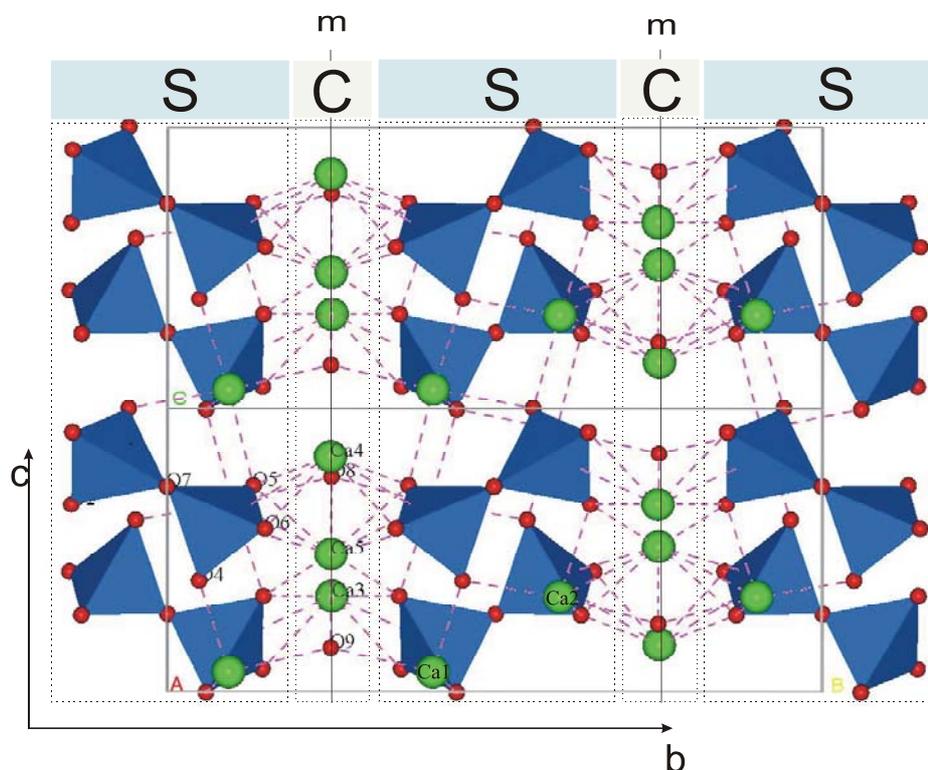


Abbildung 3.7: Struktur von Killalait nach Taylor (1977)(RG $P2_1/m$). Blick entlang [100]. S-C-S...C-S-Stapelung parallel zu (010). Die S-Schicht hat die Zusammensetzung $[Ca_2(H_{1-2x} Si_2O_7)]^{-(1+2x)}$. Die C-Schicht hat die Zusammensetzung $[Ca_{1+x}OH]^{+(1+2x)}$. In C liegen Spiegelebenen (m). Als große Kugeln sind die Ca-Atome dargestellt.

3.3.1.2.1.2 Jaffeit, Tricalcium-Silikat-Hydrat, $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$

Das Tricalcium-Silikat-Hydrat ist eine der wichtigsten Phasen, die bei hydrothormaler Behandlung von C_3S (Hauptmineral von Portlandzementklinker) entstehen. In der Natur kommt diese Phase als Jaffeit vor (Sarp und Peacor, 1989). Eine Charakterisierung der Bildungsbedingungen und des thermischen Verhaltens ist bei Buckle *et al.* (1958) zu finden. Strukturuntersuchungen an synthetischen Produkten wurden von Kazak *et al.* (1974) durchgeführt. Die Strukturbestimmung des natürlichen Jaffeits wurde von Yamnova *et al.* (1993) präsentiert. Die Struktur (RG $P3$) besteht aus Doppelbändern von kantenverknüpften Ca -Polyedern, die untereinander eckenverknüpft sind. Auf diese Weise entsteht ein Netzwerk von hexagonalen und trigonalen Kanälen (Abb. 3.8). In den hexagonalen Kanälen sind die H -Atome der OH -Gruppen positioniert. Die trigonalen Kanäle sind durch Diorthogruppen besetzt.

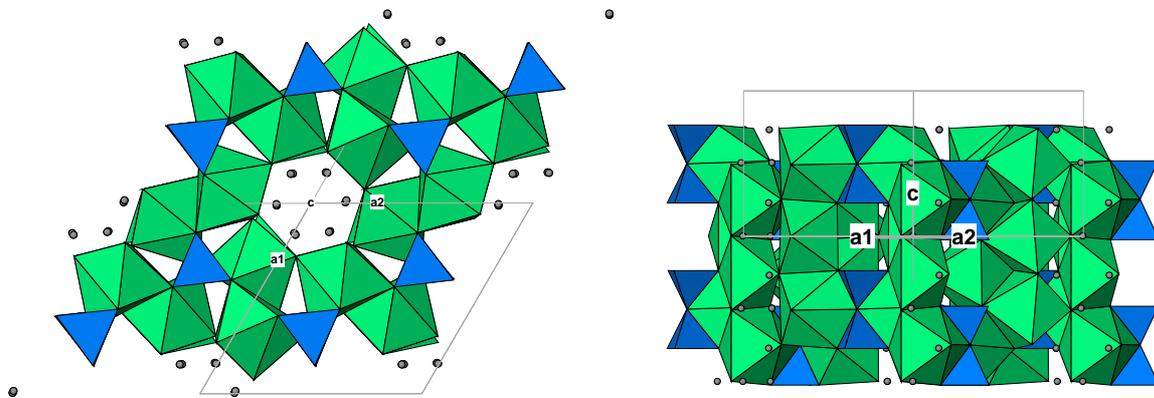


Abbildung 3.8: Kristallstruktur von Jaffeit (Yamnova *et al.*, 1993). Links: Entlang $[001]$. Ein Netzwerk aus Doppelbändern von Ca -Polyedern umschließt hexagonale und trigonale Kanäle, die entlang der c -Achse verlaufen. Die hexagonalen Kanäle enthalten nur H -Atome (graue Kugeln). Rechts: Entlang $[110]$. Positionierung der Diorthogruppen in den trigonalen Kanälen.

3.3.1.2.2 Sorosilikate mit $[\text{SiO}_4][\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ -Gruppen

3.3.1.2.2.1 Kilchoanit, $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$

Diese in der Zementchemie auch als C_3S_2 bekannte Phase wurde zum ersten Mal von Roy (1958^b) synthetisiert und von ihr als „Phase Z“ bezeichnet (die Phase hat mit der Z-Phase von Assarson (1956) nichts gemeinsam). Später wurde diese Substanz auch als natürliches Mineral Kilchoanit gefunden (Agrell und Gay, 1961). Die Struktur wurde von Taylor (1971) in RG $I2cm$ gelöst.

Die Struktur ist aus isolierten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern und $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ -Gruppen aufgebaut, die durch Ca -Polyeder verbunden sind (Abb. 3.9). Die Anwesenheit von isolierten Tetraedern und die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten belegen die enge Verwandtschaft der Strukturen von Kilchoanit und $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Interessant ist die Frage, ob H_2O oder OH in der Struktur vorhanden sind. Die Strukturbestimmung von Taylor ergibt keine Hohlräume, die groß genug wären, um Wassermoleküle einzubauen. Andererseits ist der Stabilitätsbereich von Kilchoanit ziemlich groß (von 200 bis über 800°C, hydrothermale Bedingungen, gesättigter Wasserdampfdruck). Dieser Befund legt die Vermutung nahe, dass es eine hydratisierte

Form von Kilchoanit gibt. Speakman *et al.* (1967) schlagen eine Substitution vom Typ „Hydrogranat“ vor, wobei $[SiO_4]^{4-}$ durch $(OH)_4^{4-}$ ersetzt wird.

3.3.1.2.2.2 $Ca_8(SiO_4)_2(Si_3O_{10}), C_8S_5$

Diese Phase wurde zum ersten Mal von Speakman *et al.* (1967) synthetisiert. Eine vorher als γC_2SH bezeichnete Phase (Funk, 1958, Taylor, 1964^a) wurde später von Speakman *et al.* (1967) als eine Mischung aus C_8S_5 und Reinhardbraunsit identifiziert. Die Phase C_8S_5 zeigt Ähnlichkeiten mit den Strukturen von γC_2S und Kilchoanit. Allerdings besitzt die Struktur doppelt so viele $[SiO_4]$ -Gruppen wie Kilchoanit und kann als Abfolge alternierender Blöcke von γC_2S und Kilchoanit aufgefasst werden (Abb. 3.10). Daraus resultiert im Vergleich zu Kilchoanit eine längere c -Gitterkonstante und natürlich ein höheres C/S-Verhältnis (1.6). Bisher wurde die Struktur nicht bestimmt. Taylor (1971) vermutete RG $Pcan$ für C_8S_5 .

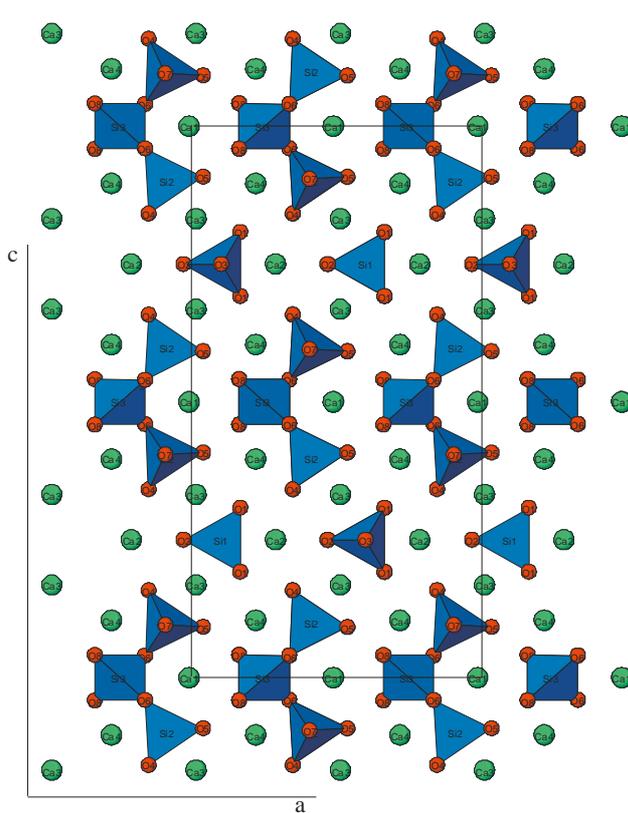


Abbildung 3.9: Struktur von Kilchoanit nach Taylor (1971). Blick entlang $[010]$.

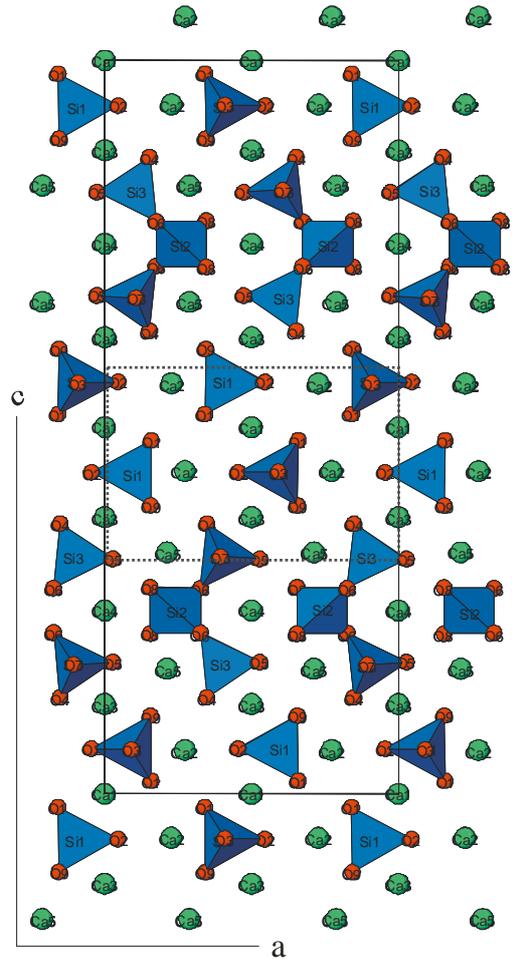


Abbildung 3.10: Struktur von C_8S_5 . Als Rechteck ist die Elementarzelle von γC_2S gezeichnet. Blick entlang $[010]$.

3.3.1.3 Inosilikate (Kettensilikate)

Anhand des Kondensationsgrads der Silikattetraeder werden im allgemeinen zwei Gruppen von C-S-H-Phasen mit Silikatketten unterschieden:

1. C-S-H-Phasen mit Dreiereinfachketten (14Å-Tobermorit, 9Å-Tobermorit, Foshagit, Hillebrandit).
2. C-S-H-Phasen mit Dreierdoppelketten (11Å-Tobermorit, Clinotobermorit, Xonotlit).

Diese Gliederung macht allerdings eine gemeinsame Diskussion der Tobermoritgruppe unmöglich und wird daher im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

3.3.1.3.1 Tobermorit – Gruppe

Das besondere Interesse an Struktur und Kristallchemie der Minerale der Tobermorit-Gruppe beruht auf ihrer engen Verwandtschaft zu den C-S-H-Gelen, die sich während der Hydratation von Portland-Zement bilden (Taylor, 1964^a, 1990^c, 1992). Außerdem sind Tobermorite wegen ihrer potentiellen Anwendung als Ionenaustauscher im Bereich der nuklearen Entsorgung und Sondermüllbeseitigung interessant (Komarneni und Roy, 1983, Shrivastava und Glasser, 1985, 1986, Shrivastava *et al.*, 1995, Shrivastava und Verma, 1995).

Tobermorit wurde zum ersten Mal von Heddle (1880) von einem Fundort namens Tobermory (Insel Mull, Scotland) beschrieben. Bisher sind 5 Mitglieder der Tobermorit-Gruppe bekannt: Clinotobermorit, 14Å-Tobermorit, 11Å-Tobermorit, 9Å-Tobermorit und 10Å-Tobermorit. Die Bezeichnungen 14, 11, 10 und 9Å beziehen sich auf die basalen Abstände, die diese Phasen im Röntgendiffraktogramm aufweisen. Durch Entwässerung von 14Å-Tobermorit bei 80-100°C entsteht 11Å-Tobermorit, der seinerseits, von Fall zu Fall unterschiedlich, nach einer weiteren Behandlung bei 300°C in 9Å-Tobermorit übergehen kann. Diejenigen 11Å-Tobermorite, die beim Erhitzen schrumpfen, werden „normal“ genannt. Tobermorite, die den Abstand von 11Å beim Erhitzen beibehalten werden als „anomal“ bezeichnet (Mitsuda and Taylor, 1978; Winkler und Wieker, 1979). 9Å-Tobermorit wird als metastabil betrachtet, da oft eine Rehydratation zu 11Å-Tobermorit stattfindet (Hoffmann und Armbruster, 1997). Andererseits kommt 9Å-Tobermorit als natürliches Mineral Riversidit vor. 10Å-Tobermorit kann nicht direkt in Verbindung mit der Entwässerungsreihe 14Å-11Å-9Å-Tobermorit gesetzt werden; seine morphologischen und röntgenographischen Charakteristika deuten aber darauf hin, dass auch diese Phase zur Tobermorit-Gruppe gehört.

Obwohl einige grundlegende strukturelle Merkmale des 11Å-Tobermorits schon seit der ersten Untersuchung von Megaw und Kelsey (1956) geklärt sind, konnte ein umfassendes Verständnis der Kristallstruktur nicht erhalten werden. Die Kristalle sind wegen ihrer geringen Größe für Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen nicht geeignet. Hauptschwierigkeit ist aber die strukturelle Unordnung, die für alle Mitglieder dieser Gruppe typisch ist. Weitere Strukturbeschreibungen des 11Å-Tobermorits wurden von Taylor (1957, 1958 und 1964^a), Mamedov und Belov (1958^b) und Hamid (1981) vorgeschlagen. Die Polytypen des Clinotobermorits wurden von Hoffmann und Armbruster (1997) beschrieben. Diese Strukturen stellen eine Beschreibung der Subzellen d.h. der „gemittelten“ Strukturen der Minerale dar, die eine stark ausgeprägte Polytypie und Verzwilligung aufweisen. Eine vollständigere Beschreibung der Tobermorit-Realstrukturen wurde von Merlino *et al.* (1999, 2000^b, 2001) vorgeschlagen. Nach der OD (Order-Disorder)-Theorie (Dornberger-Schiff, 1956, 1964, 1966) besteht die Struktur aus äquivalenten Schichten, die unterschiedlich miteinander verknüpft werden können. Auf diese Weise kann eine ganze Familie verwandter Strukturen erzeugt werden, die einen unterschiedlichen Ordnungsgrad besitzen. Durch eine kompatible Auswahl der Symmetrioperationen einzelner Schichten (λ) und der Symmetrioperationen, die benachbarte Schichten verknüpfen (σ), wird die Struktur mit maximalem Ordnungsgrad (MDO) ermittelt. MDO-Strukturen sind charakteristisch für die meisten Polytypen der Tobermorit-Familie.

In Abb. 3.11 sind die Strukturbausteine dargestellt, die für alle Mitglieder der Tobermorit-Familie charakteristisch sind. Siebenfach koordinierte *Ca*-Atome bilden kantenverknüpfte Polyeder, die charakteristische Schichten bilden. Die *Ca*-Polyeder besitzen jeweils eine pyramidale und eine domale Ecke. Die Ausrichtung einzelner Polyeder in der *Ca*-Schicht ist in Abb. 3.11C dargestellt. In Bezug auf die *Ca*-Schicht unterscheiden sich die Mitglieder der Tobermoritfamilie durch die Besetzung der pyramidalen Positionen. Diese sind abwechselnd von zwei unterschiedlichen Liganden besetzt (Abb. 3.11C): 11Å-Tobermorit: *OH* und *H₂O*; Clinotobermorit: *O²⁻* und *H₂O*; 9Å-Tobermorit: *O²⁻* und *OH*. Die *Ca*-Schichten sind jeweils durch Dreiereinfachketten vom Wollastonit-Typ (Liebau, 1956) begrenzt. Dadurch entstehen komplexe Schichten (Abb. 3.11A). Durch Kondensation mehrerer Schichten entstehen „Dreierdoppelketten“ (Liebau, 1956, Abb. 3.11B). Der Abstand zwischen benachbarten Calciumschichten in Clinotobermorit und Tobermorit beträgt ca. 11Å. Die verhältnismäßig weiten Kanäle in der Struktur von Clinotobermorit und 11Å-Tobermorit können zeolithartig gebundene Calciumionen und *H₂O* Moleküle aufnehmen. Diese bilden locker gepackte Zwischenschichten.

Die strukturellen Besonderheiten einzelner Mitglieder der Tobermorit-Familie werden im

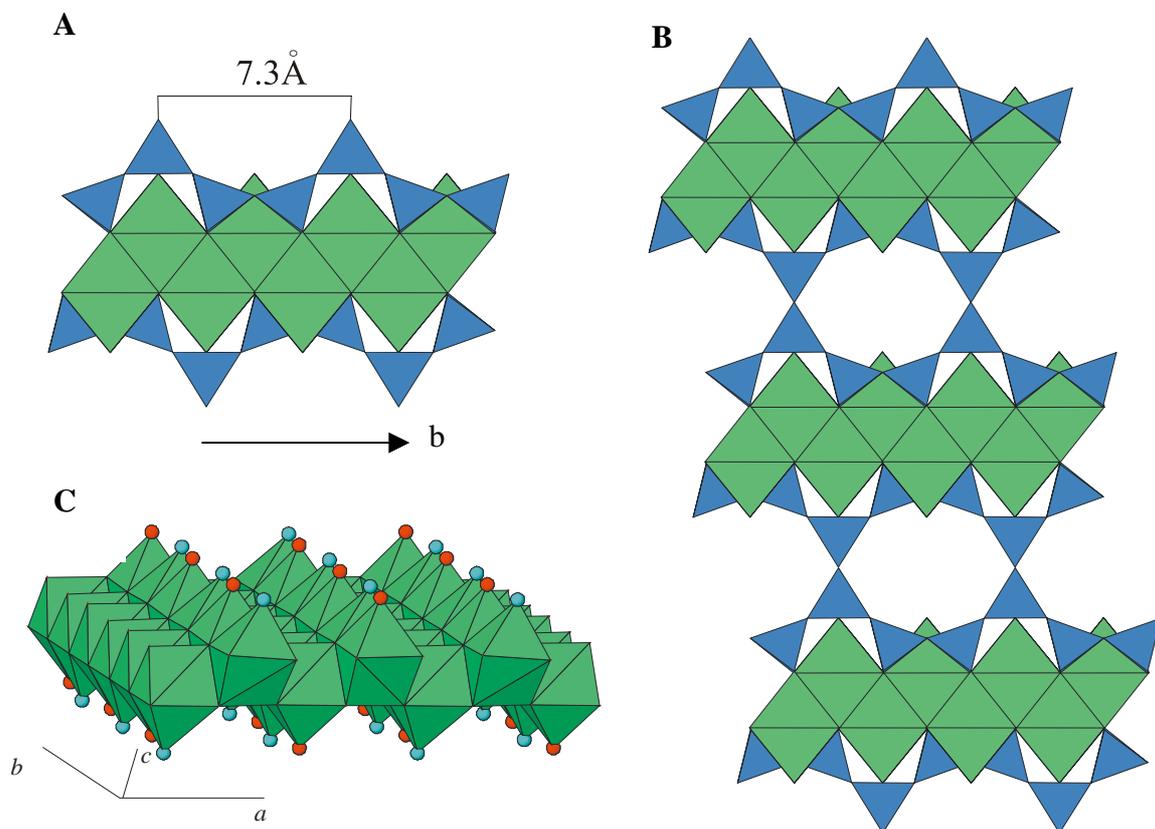


Abbildung 3.11: Strukturelle Elemente der Minerale der Tobermoritgruppe. A: Die Komplexschicht besteht aus einer *Ca*-Schicht (grüne Polyeder), die durch Dreiereinfachketten vom Wollastonit-Typ mit der charakteristischen Periode von 7.3Å verknüpft sind. B: Verknüpfung einzelner Komplexschichten durch Kondensation zu Dreierdoppelketten. C: *Ca*-Polyeder besitzen pyramidale und domale Ecken. In *a*-Richtung alterniert die Ausrichtung einzelner Polyeder. In *b*-Richtung sind die *Ca*-Polyeder gleich ausgerichtet. Die pyramidale Position ist unterschiedlich besetzt (rote und blaue Kugeln): 11Å-Tobermorit: *OH* und *H₂O*; Clinotobermorit: *O²⁻* und *H₂O*; 9Å-Tobermorit: *O²⁻* und *OH*.

Folgenden getrennt beschrieben. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3: Gitterkonstanten der bisher bestimmten Strukturen der Mitglieder der Tobermoritgruppe.

Phase	C/S	RG	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	Referenz
14Å-Tobermorit Crestmore	0.83	<i>Imm2</i> S.Z.	5.624	3.670	27.97	90	90	90	ICDD Nr. 29-0331
14Å-Tobermorit Crestmore, MDO ₂	0.83	<i>B11b</i>	6.73	7.42	27.99	90	90	123.2	Merlino, <i>et al.</i> (2000 ^a)
11Å-Tobermorit Zeilberg	0.75	<i>Imm2</i> S.Z.	5.586	3.696	22.779	90	90	90	Hamid (1982)
11Å-Tobermorit (Ural) "normal"	0.75	<i>B11m</i>	6.732	7.369	22,680	90	90	123.18	Merlino <i>et al.</i> (2001)
11Å-Tobermorit (MDO ₁) Wessels mine, „anormal“	0.66	<i>F2dd</i>	11.265	7.386	44.970	90	90	90	Merlino <i>et al.</i> (2001)
11Å-Tobermorit (MDO ₂) Wessels mine, „anormal“	0.66	<i>B11m</i>	6.735	7.385	22.487	90	90	123.25	Merlino <i>et al.</i> (1999)
Clinotobermorit Wessels mine, „normal“	0.83	<i>I2/m</i> S.Z.	5.593	3.645	22.456	90	96.97	90	Hoffmann, Armbruster (1997)
Clinotobermorit (MDO ₁) Wessels mine, „normal“	0.83	<i>C2/c</i>	11.27	7.34	22.64	90	97.2	90	Merlino <i>et al.</i> (2000 ^b)
Clinotobermorit (MDO ₂) Wessels mine, „normal“	0.83	<i>C1</i>	11.274	7.344	11.468	99.18	97.19	90.03	Merlino <i>et al.</i> (1999)
9Å-Tobermorit, aus be- handeltem Clinotoberm.	0.83	<i>C1</i>	11.156	7.303	9.566	101.08	92.83	89.98	Merlino <i>et al.</i> (1999)

3.3.1.3.1.1 11Å-Tobermorit, $Ca_{4+x}Si_6O_{15+2x}(OH)_{2-2x} \cdot 5H_2O$

Zadov *et al.* (1995) zeigen, dass die natürlichen Tobermorite C/S-Verhältnisse zwischen 5/6 und 4/6 aufweisen. Daraus ergibt sich eine Mischkristallreihe, die allgemein durch die Formel $Ca_{4+x}Si_6O_{15+2x}(OH)_{2-2x} \cdot 5H_2O$ beschrieben werden kann. Die beiden Endglieder haben die chemische Zusammensetzung $Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 5H_2O$ bzw. $Ca_5Si_6O_{17} \cdot 5H_2O$. Auf Basis von molekular-dynamischen Simulationsrechnungen (MDS) vermuten Faucon *et al.* (1997, 1998, 1999) eine mit steigendem C/S-Verhältnis zunehmende Instabilität der Dreierketten in der Tobermoritstruktur. Für natürliche Tobermorite ist der Ersatz von Si durch Al und eine gekoppelte OH-O²⁻-Substitution häufig. Allerdings ist die Mischkristallbildung auf ein maximales Verhältnis Al/(Si+Al) von 1/6 begrenzt. Der Einbau von Al in die Tobermoritstruktur äußert sich in einer Vergrößerung der *c*-Gitterkonstante. Der isomorphe Ersatz Si-Al erfolgt daher in den Brückentetraedern (Komarneni und Tsuji, 1989; Tsuji und Komarneni, 1989; Tsui *et al.*, 1991; Richardson *et al.*, 1993). Manche Autoren vermuten auf Grund ²⁷Al-NMR - und MDS-Untersuchungen, dass auch die Nicht-Brückentetraeder (*non-bridging Tetrahedra*) von diesem Ersatz betroffen sein können (Faucon *et al.* 1996^{a,b}, 1999 und Kashihara *et al.*, 1994).

In der Arbeit von Hamid (Hamid, 1981) wurde die Subzelle in der Raumgruppe *Imm2* bestimmt. Dabei wurden nur die starken Reflexe (*h, k = 2n*) berücksichtigt. Die Ca-Position in der Zwischenschicht ist halbbesetzt. Aus dieser Arbeit ergibt sich die Zusammensetzung $Ca_{4.5}Si_6O_{15}(OH)_3 \cdot 2H_2O$. Außerdem wurden zwei äquivalente Positionen der Dreierketten (Dreiereinfachketten) bestimmt, die relativ zueinander um *b*/2 verschoben sind. Zusätzlich sind die Si-Atome in den Brückentetraedern in zwei alternative Positionen aufgespalten. Diese Besonderheiten spiegeln die für alle Calciumsilikathydrate mit Kettenstruktur charakteristische strukturelle Unordnung wieder. Ein ähnliches Phänomen wurde auch bei Foshagit (Gard und Taylor, 1960) und Hillebrandit (Dai und Post, 1995) beobachtet. Die Struktur eines möglichen geordneten Polytyps von 11Å-Tobermorit wurde von Hamid (1981) in der RG *P112₁* abgeleitet (Abb. 3.12).

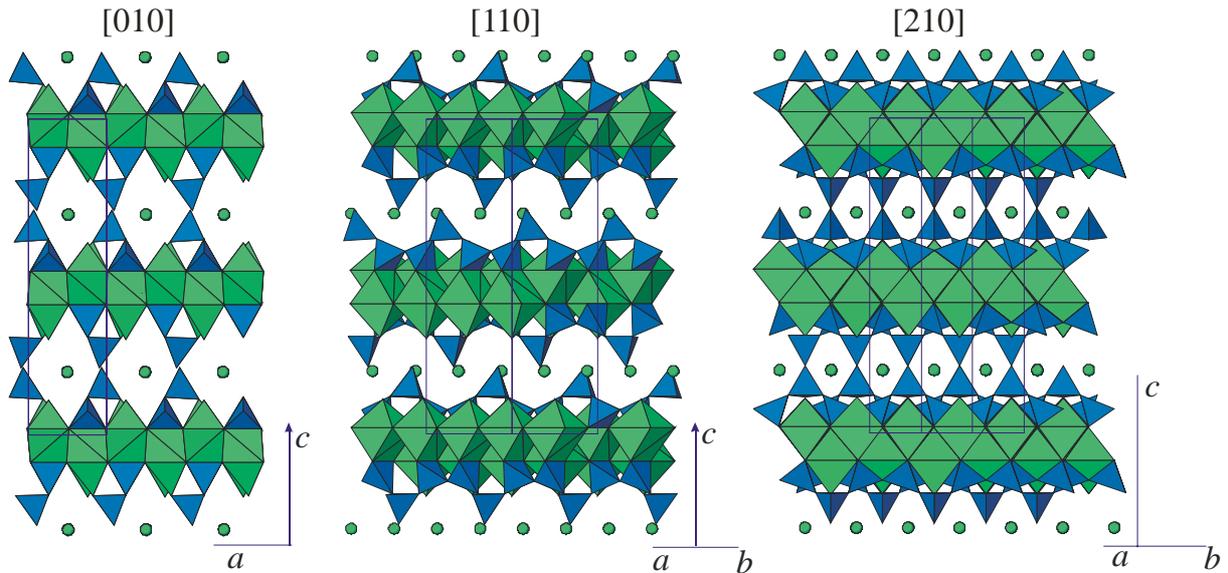


Abbildung 3.12: Struktur von 11Å-Tobermorit aus Zeilberg (Hamid, 1981). Zur Übersicht ist nur eine der beiden äquivalenten Positionen der Dreiereinfachketten dargestellt. Diese sind gegeneinander um $b/2$ verschoben. Zeolithartig koordinierte Ca-Atome (grüne Kugeln) sind jeweils halb besetzt und statistisch verteilt.

In den Arbeiten von Merlino *et al.* (1999, 2001) wurden die Strukturen von zwei Polytypen des 11Å-Tobermorit aus der Wessels-Mine, Kalahari, mit der OD-Theorie beschrieben. Der orthorhombische Polytyp MDO_1 hat verdoppelte a - und c -Gitterkonstanten und wurde in der RG $F2dd$ bestimmt. Der monokline Polytyp MDO_2 wurde in der RG $B11m$ gelöst. Typisch für diese Struktur ist die Kondensation der Dreiereinfachketten zu Dreierdoppelketten durch Spiegelung der Dreiereinfachkette an einer Spiegelebene senkrecht zur c -Achse (Abb. 3.13).

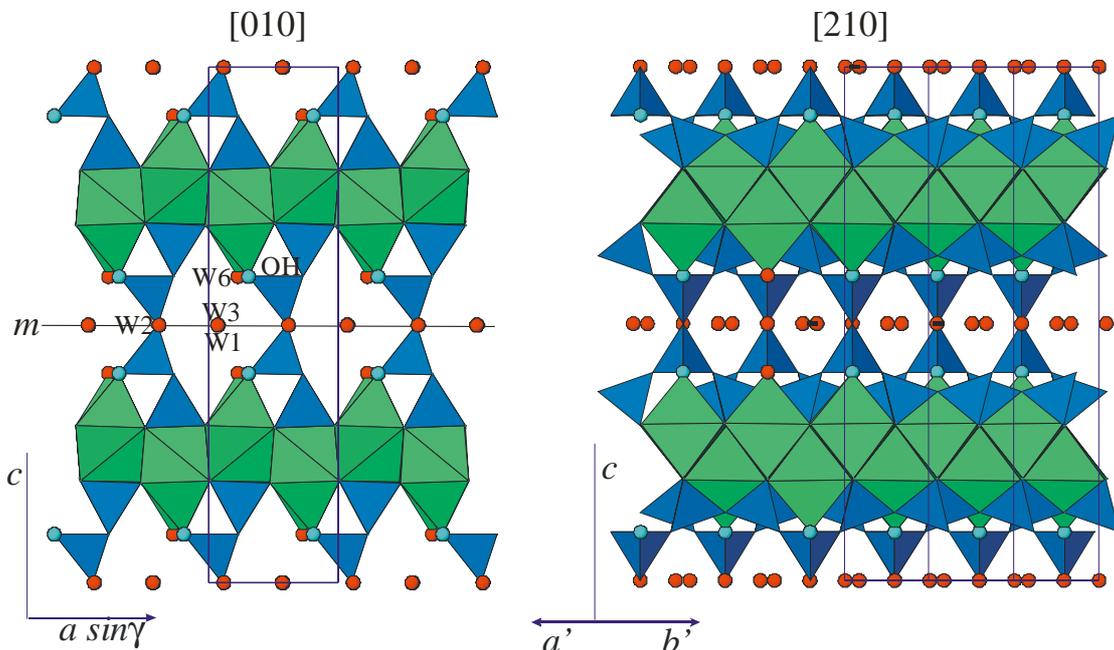


Abbildung 3.13: Struktur des MDO_2 Polytyps des 11Å-Tobermorits aus der Wessels-Mine (RSA) (Merlino *et al.*, 1999). Links: Projektion entlang [010]. Rechts: Projektion entlang [210]. Die Dreierketten kondensieren durch Spiegelung in der Ebene senkrecht zur c -Achse zu Dreierdoppelketten. Die Wassermoleküle (rot) W1 und W3 liegen auf dieser Spiegelebene.

Außerdem sind die Kanäle der Struktur nur mit H_2O -Molekülen besetzt. Dadurch hat dieser Tobermorit das kleinste für die Gruppe mögliche C/S-Verhältnis von 0.66. Die Zusammensetzung ergibt sich zu $Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 5H_2O$.

Die Struktur eines Tobermorits aus dem Ural mit der Zusammensetzung $Ca_{4.5}Si_6O_{16}(OH).5H_2O$ wurde von Merlino *et al.* (2001) beschrieben. Interessant ist vor allem die Anwesenheit von zusätzlichen Ca -Atomen in den zeolithartigen Kanälen der Struktur.

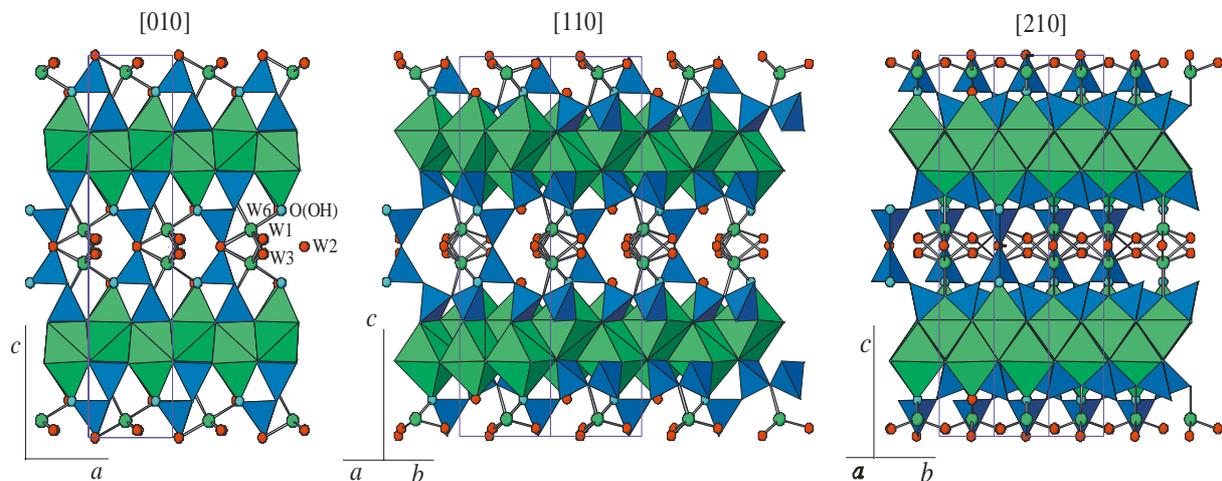


Abbildung 3.14: 11Å-Tobermorit aus Bazhenovskoe (Ural, Merlino *et al.*, 2001). Die pyramidalen Positionen der Ca -Schicht sind abwechselnd von H_2O (W6) und $O(OH)$ (hellblau) besetzt.

Die Struktur des 11Å-Tobermorits aus dem Ural (Abb. 3.14) wurde in der RG $B11m$ gelöst. Die Ca -Atome in der Zwischenschicht (Ca_2) liegen auf einer Splitlage, die um 0.4\AA von der Spiegelebene entfernt und zu $\frac{1}{4}$ besetzt ist. Die Wassermoleküle W_1 und W_3 liegen ebenfalls auf einer Splitposition, die halbbesetzt ist. Die Besetzung erfolgt statistisch, wobei die Ca_2 -Atome und die H_2O -Moleküle immer entgegengesetzte Positionen bezüglich der Spiegelebene belegen. Durch diese Verschiebung der H_2O -Moleküle aus dem Kanalzentrum entstehen starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den gemeinsamen Sauerstoffen der Ca - und Si -Polyeder. Die pyramidale Position des Ca -Polyeders der Ca -Schicht ist alternierend durch H_2O und $O(OH)$ besetzt. Die $O^{2-}-OH$ Besetzung erfolgt statistisch zu 50% nach dem Schema: $O^{2-} + Ca_2$ und $OH + \square$ mit Ca_2 leer.

3.3.1.3.1.2 Clinotobermorit, $Ca_5Si_6O_{17} \cdot 5H_2O$

Clinotobermorit wurde erstmals von Henmi und Kusachi (1989, 1992) als eine neue natürliche C-S-H-Phase aus Fuka, Okayama-Präfektur, Japan, beschrieben. Clinotobermorit kommt dort in Paragenese mit Tobermorit, Plombierit (natürlicher 14Å-Tobermorit), Apophyllit und Calcit vor. Kristalle aus einem zweiten Vorkommen in der Wessels-Mine, Kalahari-Mangan, Südafrika, wurden von Hoffmann und Armbruster (1997) untersucht. Dabei wurde die Subzelle (RG $I2/m$) anhand der starken Reflexe ($h, k = 2n$) bestimmt. An einem Kristall vom gleichen Fundort haben Merlino *et al.* (1999, 2000) die Strukturen von zwei MDO-Polytypen beschrieben. Die Untersuchungen des triklinen Polytyps MDO₂ (RG $C1$ mit $a=11.274$, $b=7.344$, $c=11.468\text{\AA}$, $\alpha=99.18^\circ$, $\beta=97.19^\circ$, $\gamma=90.03^\circ$) und des monoklinen Polytyps MDO₁ (RG Cc) deuten auf Dreierdoppelketten in der Clinotobermoritstruktur hin (Abb. 3.15). Allerdings entstehen die Dreierdoppelketten durch eine zweizählige Achse entlang [010]. Ohne Berücksichtigung des „zeolithartigen“ Teils der Struktur ist dies mit der Symmetrie $C2/c$ kompatibel. Die Strukturkanäle des Clinotobermorits enthalten jeweils ein zusätzliches Ca -Atom (Ca_2) und drei H_2O -Moleküle. Ca_2 ist durch diese drei Wassermoleküle und durch zwei Sauerstoffe aus den Silikatketten stabil koordiniert. Außerdem bildet das Ca -Atom zusätzlich drei weitere, schwächere Bindungen mit zwei Sauerstoffen und einem H_2O aus. Die Positionen der Ca_2 -Atome sind vollbesetzt, was die $C2/c$ Symmetrie verletzt (die zweizählige Achse entlang b ist nicht vorhanden).

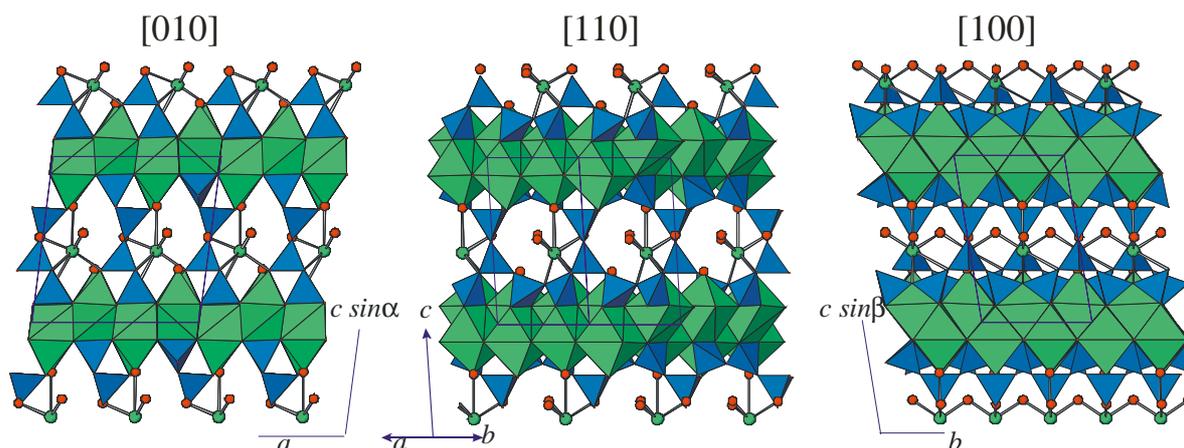


Abbildung 3.15: Struktur des triklinen Polytyps MDO_2 von Clinotobermorit (Merlino *et al.*, 1999). Links: Ansicht entlang [010]. Durch eine parallel zu den Ketten verlaufende zweizählige Achse entstehen Dreierdoppelketten. In den Kanälen der Struktur befinden sich zusätzliche Ca-Atome auf vollbesetzten Positionen (Mitte: Ansicht entlang [110], rechts: Blick entlang [100]).

3.3.1.3.1.3 9Å-Tobermorit, Riversideit, $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$

Das natürliche Mineral Riversideit ist sehr selten und tritt nur stark verunreinigt auf. Die synthetische Phase 9Å-Tobermorit kann aus sogenanntem „normalem“ 11Å-Tobermorit durch Entwässerung bei 300°C hergestellt werden (Taylor, 1957). Dabei verschlechtert sich allgemein die Kristallinität (Taylor, 1964^a). 11Å-Tobermorit, der bei 300°C nicht in 9Å-Tobermorit übergeht, wird als „anormal“ bezeichnet. Über den Entwässerungsmechanismus des 11Å-Tobermorits gibt es zahlreiche Diskussionen. Einige Autoren vertreten die Meinung, dass sich 11Å-Tobermorite mit Dreiereinfachketten in der Struktur „normal“ verhalten, während „anomale“ 11Å-Tobermorite Dreierdoppelketten aufweisen (Mitsuda und Taylor, 1978). Dagegen spricht die Tatsache, dass in vielen „normalen“ Tobermoriten Dreierdoppelketten nachgewiesen werden konnten (Merlino *et al.*, 2000^b). Außerdem haben Merlino *et al.* (1999) bewiesen, dass Clinotobermorit, der ebenfalls Dreierdoppelketten aufweist, leicht in 9Å-Tobermorit übergeht. Die gleichen Autoren vermuten, dass die „Normalität“ des Tobermorits vom C/S-Verhältnis abhängt. Bei Anwesenheit von Ca2-Atomen in den Kanälen der Struktur (damit ergibt sich ein C/S-Verhältnis von > 0.66) wird bei 300°C eine Dekondensation der Dreierdoppelketten in der Struktur erwartet, da die H_2O -Liganden des Ca2 nur locker gebunden sind und durch ihren Verlust eine Umstrukturierung notwendig wird. Entsprechend wird vermutet, dass Tobermorite ohne Ca2 (mit einem C/S-Verhältnis von 0.66) „anomal“ sein müssen. Allerdings wurde auch beobachtet, dass einige Ca-arme 11Å-Tobermorite ein „gemischtes“ Verhalten aufweisen. Nach thermischer Behandlung bei 300°C enthalten XRD-Aufnahmen Reflexe, die sowohl basalen Abständen von 11.3Å als auch von 9.3Å entsprechen. Vermutlich kann dieser Effekt durch Ca-Diffusion und Domänenbildung bei der Entwässerung erklärt werden.

Bisher wurde der Bildungsmechanismus von 9Å-Tobermorit nur für den Fall der Entwässerung von Clinotobermorit eindeutig geklärt. Die bisher einzige publizierte Strukturbestimmung von 9Å-Tobermorit wurde an einem thermisch behandelten Clinotobermoritkristall durchgeführt (Merlino *et al.*, 1999).

Wie für Clinotobermorit, sind auch für 9Å-Tobermorit zwei MDO-Polytypen möglich, ein monokliner Polytyp ($C2/c$) und ein trikliner Polytyp ($C1$). Die Ca-Schichten sind durch Dreiereinfachketten verknüpft (Abb. 3.16). Die Position Ca2 ist durch Sauerstoffe der Komplexschicht koordiniert.

Der Übergang Clinotobermorit – 9Å-Tobermorit ist topotaktisch und wird durch die folgende Reaktion beschrieben: $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$.

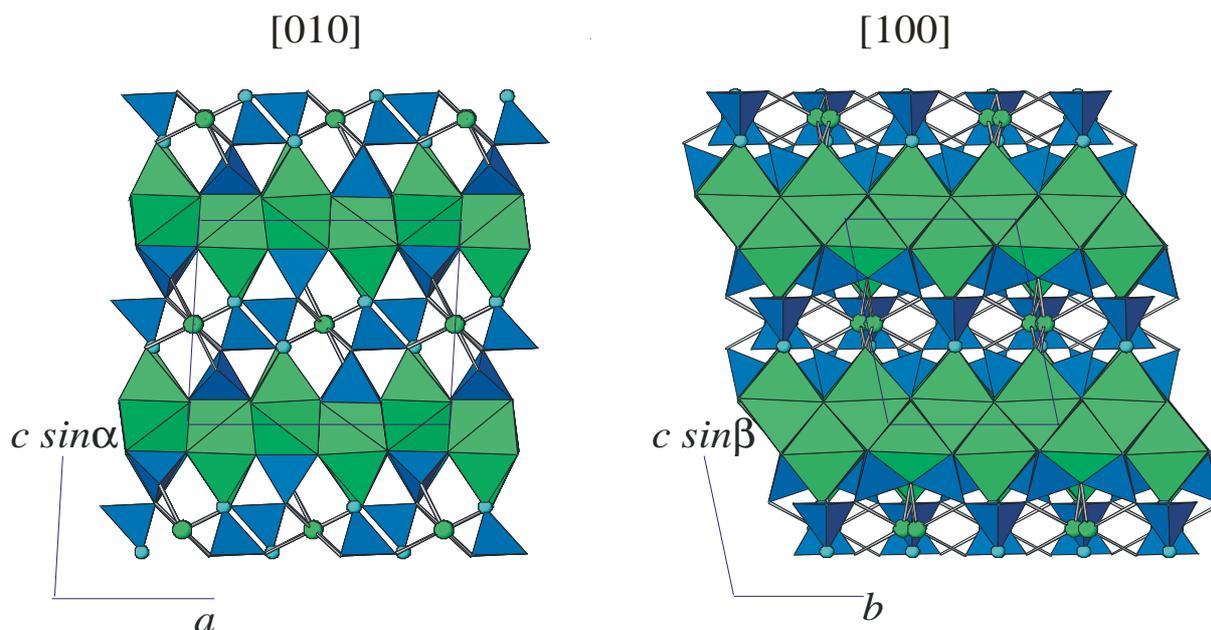


Abbildung. 3.16: Struktur von 9Å-Tobermorit (Merlino *et al.*, 1999). Im Vergleich zur Struktur des Klinotobermorits (Abb. 1.19) fällt die Dekondensation der Dreierdoppelketten zu 3-er Einfachketten auf. Die engen Kanäle der Struktur enthalten *Ca*-Atome (grüne Kugeln), die fest an Sauerstoffe und *OH*-Gruppen (blaue Kugeln) der Komplexschicht gebunden sind.

3.3.1.3.1.4 14Å-Tobermorit, Plombierit, $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

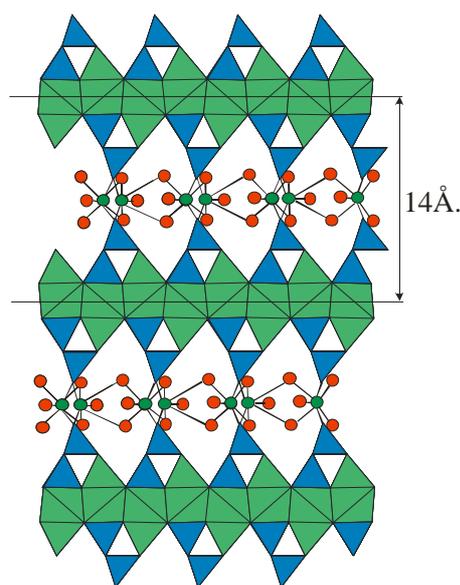


Abbildung 3.17: Struktur von 14Å-Tobermorit entlang [010] nach Merlino und Bonacorsi (2000). Komplexe Schichten alternieren mit Zwischenschichten aus *Ca* (grün) und H_2O (rot)

Synthetisches Material wird als 14Å-Tobermorit bezeichnet. Daten über die Synthesebedingungen von 14Å-Tobermorit sind bei Hara *et al.* (1978) zu finden. Das natürliche Mineral Plombierit ist aus Crestmore (USA) bekannt (McConnel, 1954, 1955). Die Subzelle wurde in der RG *Imm2* bestimmt. Eine Lösung der Realstruktur in der RG *B11b* ist in der Arbeit von Merlino *et al.* (2000^a) beschrieben. Die Struktur enthält die gleichen komplexen Schichten wie die anderen Mitglieder der Tobermoritfamilie. Diese alternieren mit zusätzlichen Zwischenschichten, die aus zeolithartig koordinierten *Ca*-Ionen und H_2O bestehen (Abb. 3.17). 14Å-Tobermorit besitzt Dreiereinfachketten. Die *Ca*-Kationen in der Zwischenschicht sind auf zwei Positionen, die jeweils zu 50% besetzt sind, verteilt und sind von fünf H_2O -Molekülen und zwei Sauerstoffen der komplexen Schichten koordiniert. Die Zusammensetzung der komplexen Schicht lautet $[\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, die der Zwischenschicht $[\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2+}$. Daraus ergibt sich die kristallchemische Formel $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

TEM Untersuchungen zeigen eine sehr starke Variation des C/S-Verhältnisses und der Gitterkonstanten innerhalb ein und derselben Probe (Viehland *et al.*, 1997).

Durch die Entwässerung von 14Å-Tobermorit bei 105°C entsteht 11Å-Tobermorit, der ebenfalls aus 3-er-Einfachketten aufgebaut ist (Wieker *et al.*, 1968, 1982; Cong und Kirkpatrick, 1996^b).

3.3.1.3.1.5 10Å-Tobermorit

Der Begriff 10Å-Tobermorit wird in der Literatur leider uneinheitlich für mehrere Substanzen, die morphologische und strukturelle Ähnlichkeit mit den Mineralen der Tobermoritgruppe aufweisen, verwendet.

Eine natürliche C-S-H-Phase mit einem basalen Reflex bei 10Å wurde von Heller und Taylor (1956) und Murdoch (1961) aus Crestmore (USA) als „10Å-Tobermorit“ beschrieben. Weitere Angaben zu dieser Phase liegen nicht vor. Das extrem seltene Mineral Oyelith, $Ca_{11}H_2[(BO_3)_2(Si_3O_9)_3] \cdot 12H_2O$ aus dem Gehlenit-Spurrit-Skarn von Fuka, Okayama (Japan) weist im Pulverdiffraktogramm den gleichen basalen Reflex auf. Es wird vermutet, dass Oyelith eine dem Tobermorit ähnliche Struktur besitzt (Kusachi *et al.*, 1984). Dafür spricht sowohl das Pulverdiffraktogramm (ICDD Nr. 41-1386) als auch die faserige Morphologie von Oyelith. Vielleicht handelt es sich beim 10Å-Tobermorit von Crestmore um Oyelith.

Esteoule und Jaubertie (1984, 1987), Jauberthie (1985) und Jauberthie *et al.* (1996) synthetisierten eine von ihnen als „10Å-Tobermorit“ bezeichnete Phase gemeinsam mit Gyrolith aus amorphem SiO_2 und CaO (C/S=2/3, Hydrothermalsynthese bei 180-210°C). Dieser 10Å-Tobermorit enthält mehr molekulares Wasser als 11Å-Tobermorit. Beim Aufheizen an Luft beobachteten die Autoren ein anomales Verhalten (siehe 11Å-Tobermorit).

Bonaccorsi und Merlino (2000) zeigten, dass beim Erhitzen von anomalem 11Å-Tobermorit von Wessels Mine (RSA) bis ca. 500°C eine Tobermoritmodifikation mit einem basalen Abstand von 10Å entsteht.

Da von keiner der erwähnten Phasen eine Strukturbestimmung existiert, ist es nicht klar, ob ein struktureller Zusammenhang besteht. Die Gitterkonstanten aus den vorhandenen Literaturdaten sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Gitterkonstanten (in Å) von in der Literatur als 10Å-Tobermorit bezeichneten bzw. möglicherweise ähnlichen Substanzen mit einem basalen Abstand von 10Å.

Phase	C/S	RG	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	Referenz
Oyelith Fuka, Okayama	~1	?	11.25	7.25	20.46	90	90	90	Kusachi <i>et al.</i> (1984)
10Å-Tobermorit Synthetisch	0.66	?	11.24	7.32	10.6	90?	90?	90?	Jauberthie <i>et al.</i> (1996)
10Å-Tobermorit 11Å-Tob. aus Wessels Mine erhitzt bei 500°C	0.66	?	5.48	3.66	20.31	90	90	90	Bonaccorsi und Merlino (2000)

In dieser Arbeit wird der Begriff 10Å-Tobermorit für eine analog zu Jauberthie *et al.* (1996) hergestellte Phase verwendet.

3.3.1.3.1.6 12.7Å-Tobermorit

Eine natürliche Phase mit einem basalen Abstand von 12.7Å wurde aus Crestmore von Heller und Taylor (1956) beschrieben. Sweet *et al.* (1961) berichteten über ein ähnliches Mineral von der Isle of Skye (Scotland) und nannten es Tacharanit. Tacharanit besitzt die Zusammensetzung $Ca_6Al[SiO_3O_8OH]_3 \cdot 7-8H_2O$. Obwohl keine Strukturbestimmung vorhanden ist, wird eine strukturelle Zugehörigkeit zur Tobermorit-Gruppe vermutet. Die von Cliff *et al.* (1975) ermittelte Pseudozelle ist monoklin, A-zentriert und besitzt folgende Gitterkonstanten (in Å): $a = 17.07$, $b = 3.65$, $c = 27.9$, $\beta = 114.1^\circ$ (ICDD Nr. 29-0287).

Crestmoreit

Eine früher als Crestmoreit bezeichnete C-S-H-Phase aus Crestmore (USA) besteht eigentlich aus einer Mischung von 14Å- und 11Å-Tobermorit sowie aus Wilkeit (Fluorellestadt) $Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3(F;OH)_2$.

3.3.1.3.2 Jennit, $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

Die erste Beschreibung von Jennit aus Crestmore (USA) wurde von Carpenter *et al.* (1966) veröffentlicht (ICDD Nr. 18-1206). Anfangs wurde Jennit irrtümlicherweise als Natriumcalciumsilikathydrat angesehen. Ein zweites Vorkommen in Fuka (Japan) wurde von Kusachi *et al.* (1989) beschrieben. Jennit kann hydrothermal aus CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei 80°C synthetisiert werden (Hara und Inoue, 1980, Viehland *et al.*, 1997). Bisher gibt es keine direkte Lösung der Kristallstruktur. Gard und Taylor (1976) machten auf die Ähnlichkeit zwischen C-S-H(II) und Jennit aufmerksam. Andererseits betrachteten die gleichen Autoren Jennit, C-S-H(II) und faseriges C-S-H-Gel aus Zementstein als strukturverwandte Sequenz mit abnehmender Kristallinität. Gard *et al.* (1977) lieferten genauere Daten über die chemische Zusammensetzung, die Subzelle (monoklin, A-zentriert) und die Elementarzelle (triklin) von Jennit und Metajennit.

Als **Metajennit** $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ wird das Produkt der Entwässerung von Jennit bei $70\text{-}90^\circ\text{C}$ bezeichnet (Carpenter *et al.*, 1966). Bei diesem Prozess erfolgt eine eindimensionale Schrumpfung der Kristallstruktur in c -Richtung, wobei die Schichtdicke von 10.5\AA auf 8.7\AA reduziert wird. Anhand von XRD-, IR- und NMR-Daten wurde von Taylor (1990°) ein Modell der Struktur von Jennit vorgeschlagen. Das Modell basiert auf einer Schichtstruktur mit Dreiereinfachketten und ist mit der Struktur von 14\AA -Tobermorit verwandt. Jennit fehlt jedoch jede zweite Dreiereinfachkette. Sie wird durch eine Reihe von OH-Gruppen ersetzt (Abb. 3.18). Dadurch ergibt sich das für Jennit typische C/S-Verhältnis von ca. 1.5.

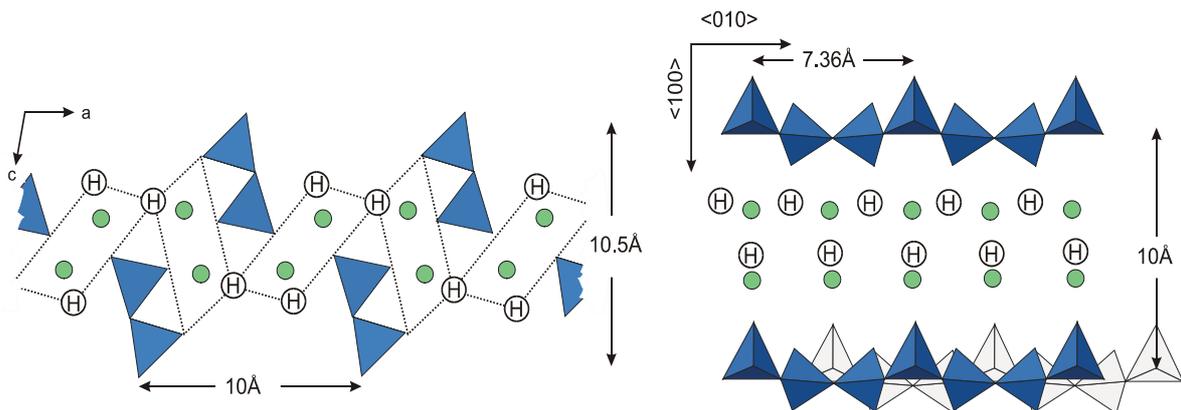


Abbildung 3.18: Strukturmodell von Jennit nach Taylor (1990°). Links: Projektion auf die ac -Ebene. Als gepunktete Linien sind die deformierten Ca-Schichten dargestellt. Rechts: Entlang $[001]$. H: OH-Gruppen; kleine Kugeln: Ca. Die hellen Tetraeder entsprechen einer möglichen Versetzung um $b/2$ in b -Richtung und führen zu Polytypen mit $a = n \cdot 10\text{\AA}$ ($n=1, 2, 3, 4$) (Viehland *et al.*, 1997).

Im Unterschied zu 14\AA -Tobermorit sind die Ca-Schichten in Jennit wesentlich deformiert. Die Gitterkonstanten der Subzelle (monoklin, A-zentriert) betragen $a=10\text{\AA}$, $b=3.6\text{\AA}$, $c=21.4\text{\AA}$, $\beta=101.9^\circ$. Die trikline Elementarzelle besitzt folgende Basis: $a=10.593\text{\AA}$, $b=7.284\text{\AA}$, $c=10.839\text{\AA}$, $\alpha=99.67^\circ$, $\beta=97.65^\circ$, $\gamma=110.11^\circ$. SAED TEM-Untersuchungen von Jennit zeigen eine deutliche strukturelle Unordnung, deren Ursache sowohl in der Variation des C/S-Verhältnisses als auch in einer Stapelfehlordnung entlang der a -Achse liegt. Die unterschiedliche Stapelung der Dreiereinfachketten und Versetzungen um $b/2$ führen zu Überstrukturreflexen im SAED-Muster. Es entstehen Polytypen mit $a=n \cdot 10\text{\AA}$ ($n=1,2,3,4$) (Viehland *et al.*, 1997).

3.3.1.3.3 Xonotlit, $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$

Xonotlit wurde zum ersten Mal von Rammelsberg (1866) beschrieben. Der in der Zementchemie auch als $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ bekannte Xonotlit ist ein wichtiger Bestandteil von Porenbeton. Er wird oft als Bindemittel in Thermoisoliationsprodukten verwendet (Kalousek *et al.*, 1977). Xonotlit ist in der Lage, Cäsium aus wässrigen Lösungen zu adsorbieren und wird daher in Immobilisationsverfahren zur Entsorgung nuklearer Abfälle eingesetzt. Das Adsorptionsvermögen von Xonotlit für *Co* und *Ni* wurde von Komarneni *et al.* (1986) untersucht. Shrivastava *et al.* (1991) berichten über eine Aufnahme von bis zu 3.71% *Mg* aus wässrigen Lösungen durch Adsorption und Ionenaustausch von Ca^{2+} gegen Mg^{2+} .

Die chemische Zusammensetzung natürlicher Xonolite unterscheidet sich von der idealen chemischen Formel nur durch den Einbau von geringen Mengen *Fe*, *Mn* und *Na*. Guangren *et al.* (1997) berichten über den Einbau von *Mg* in synthetischen Xonotlit. Sie stellten fest, dass *Mg* bis zu einem CaO/MgO -Verhältnis von 0.6 in die Xonotlitstruktur aufgenommen werden kann. Dabei soll keine große Änderung der Gitterkonstanten auftreten.

Die Struktur von Xonotlit ist aus den Arbeiten von Mamedov und Belov (1955) und Kudoh und Takeuchi (1979) bekannt. Die Xonotlit-Struktur besteht aus folgenden charakteristischen Baueinheiten:

1. einer *Ca*-Polyederschicht, die aus zwei Typen von *Ca*-Atomen besteht (1/3 sechsfach, 2/3 siebenfach koordiniert). Beide Typen von Polyedern bilden kantenverknüpfte Ketten entlang der *b*-Achse. Die Ketten sind untereinander ebenfalls kantenverknüpft und bilden eine unendliche Schicht parallel (001) (Abb. 3.19).

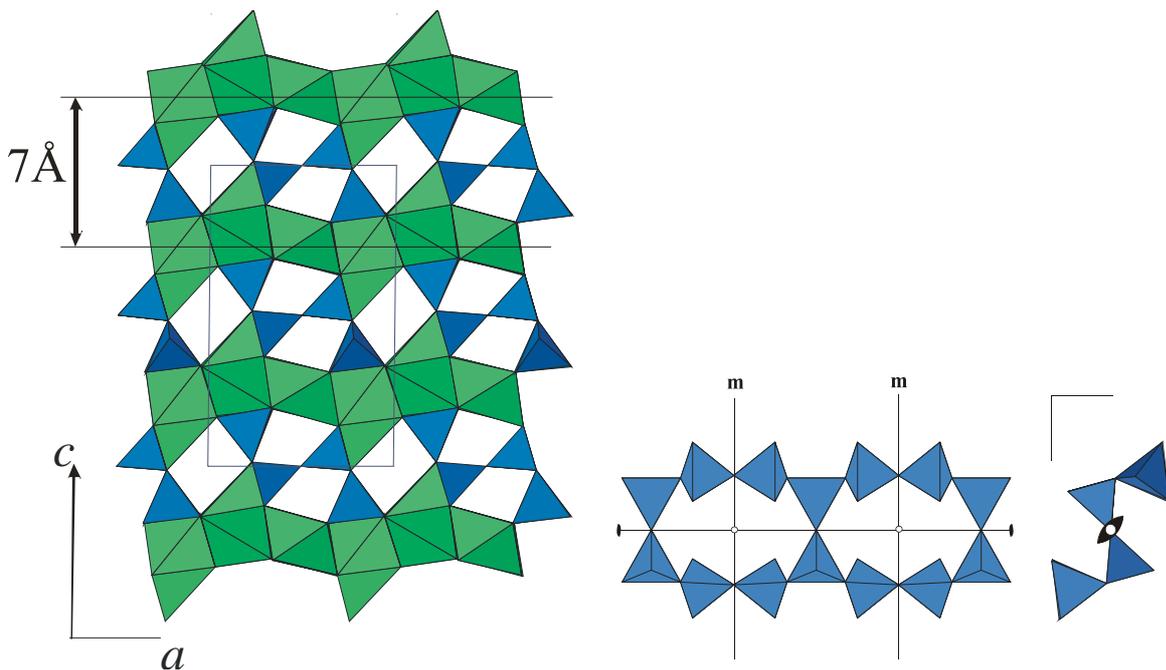


Abbildung 3.19: Rechts: 3-er Doppelkette in Xonotlit. Zwei 3-er Einfachketten sind über gemeinsame apikale Sauerstoffe verknüpft und durch eine zweizählige Achse und ein Inversionszentrum ineinander überführbar. Senkrecht zur Drehachse befinden sich Spiegelebenen. Somit ergibt sich die Symmetrie $2/m$. Links: Xonotlitstruktur (Kudoh und Takeuchi, 1979) entlang [010]. Sieben- und sechsfach koordinierte *Ca*-Polyeder bilden unendliche wellige Schichten entlang (001), die durch 3-er Doppelketten miteinander verknüpft sind. Auf diese Weise ergibt sich der charakteristische Zwischenschichtabstand von 7 Å.

2. Dreierdoppelketten $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ der Symmetrie $2/m$ (Abb. 3.19). Diese entstehen durch die Kondensation von zwei Dreiereinfachketten $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, wobei die Verknüpfung über die apikalen Sauerstoffe erfolgt.

Die *Ca*-Polyederschichten sind untereinander durch Dreierdoppelketten verbunden, so dass ein Zwischenschichtabstand von ungefähr 7Å entsteht (Abb. 3.19).

3.3.1.3.4 Foshagit, $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_2$

Foshagit wurde zum ersten Mal von Eakle (1925) in Crestmore, California, als faserförmiges Mineral beschrieben. Ein auf 3-er Doppelketten basierendes Strukturmodell wurde von Mamedov und Belov (1958^c) vorgeschlagen. Ein anderes Modell wurde von Gard und Taylor (1960) präsentiert. Die Autoren bezweifelten das Modell von Mamedov und Belov wegen der unrealistischen interatomaren Abstände sowie des zu hohen Wassergehalts. Nach Gard und Taylor besteht die Foshagitstruktur (RG $P\bar{1}$) aus unterbrochenen *Ca*-Schichten, die durch 3-er Einfachketten verknüpft sind. (Abb. 3.20). Allerdings beruht dieses Modell auf sehr wenigen Messdaten, da den Autoren nur h0l Reflexe zur Verfügung standen.

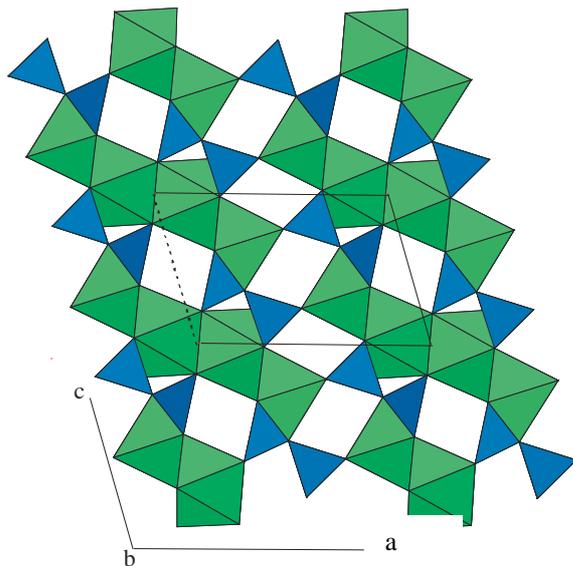


Abbildung 3.20: Struktur von Foshagit in Richtung [010] (Gard und Taylor, 1960). Die unterbrochenen *Ca*-Schichten entlang (101) sind durch in Richtung [010] verlaufende 3-er Einfachketten miteinander verknüpft.

Die Gitterkonstanten betragen $a=3.6389$, $b=16.311$, $c=11.829\text{Å}$.

Die Hillebranditstruktur kann als dreidimensionales Netzwerk aus *Ca*-Polyedern dargestellt werden (Abb. 3.21).

In der Struktur sind drei *Ca*-Positionen vorhanden: Ca1 und Ca3 sind sechsfach koordiniert. Ca2 ist siebenfach koordiniert. Die *Ca*-Polyeder sind so miteinander verknüpft, dass Kanäle entlang der *a*-Achse entstehen. Entlang der Kanäle verlaufen 3-er Einfachketten, die zusätzlich die stark gewellten *Ca*-Schichten zusammenhalten.

Eine Besonderheit der Hillebranditstruktur ist die Anwesenheit von zwei bezüglich der Spiegelebene senkrecht zur *a*-Achse symmetrisch äquivalenten Dreierketten (Abb. 3.21). Die Position Si1 ist gesplittet und halbbesetzt. Der Abstand zur Spiegelebene beträgt 0.5Å. Die Positionen Si2, O7 und O8 sind ebenfalls halbbesetzt. In einem Kanal kann nur jeweils eine 3-er Einfachkette vorhanden sein. Einen geordneten Polytyp konnten Dai und Post (1995) bei dem von ihnen untersuchten Kristall aus Velardena, Mexiko, nicht identifizieren, obwohl sie diffuse „streaks“ auf $\frac{1}{2} a$ beobachteten. Bezogen auf die 3-er Einfachketten wird daher vermutet, dass Hillebrandit nur „short-range order“ besitzt. Trotzdem ist die Existenz von mehreren Polytypen des Hillebrandits denkbar. Diese können, in Anlehnung an das Beispiel des Foshagits (Gard und Taylor, 1960), der auch Dreiereinfachketten besitzt, abgeleitet werden. Durch den Wegfall der Spiegelebene senkrecht zur *a*-Achse und durch deren Verdoppelung auf 7.28Å entsteht eine monokline Zelle mit einem monoklinen Winkel von

3.3.1.3.5 Hillebrandit, $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$

Hillebrandit wurde als natürliches Mineral zum ersten Mal von Wright (1908) beschrieben. Heller (1953) vermutete aufgrund des ähnlichen Pulverdiffraktogramms eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen Hillebrandit und synthetischem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Struktur des Hillebrandits wurde von Dai und Post (1995) erfolgreich in der RG $Cmc2_1$ gelöst.

90°. TEM-Untersuchungen von Xu und Buseck (1996) zeigten, dass Hillebrandit eine Domänenstruktur parallel zu (010) mit einer Periode von ca. 100Å besitzt. Die einzelnen Domänen sind über Stapelfehler mit einem Vektor $\pm\frac{1}{2}a$ verbunden.

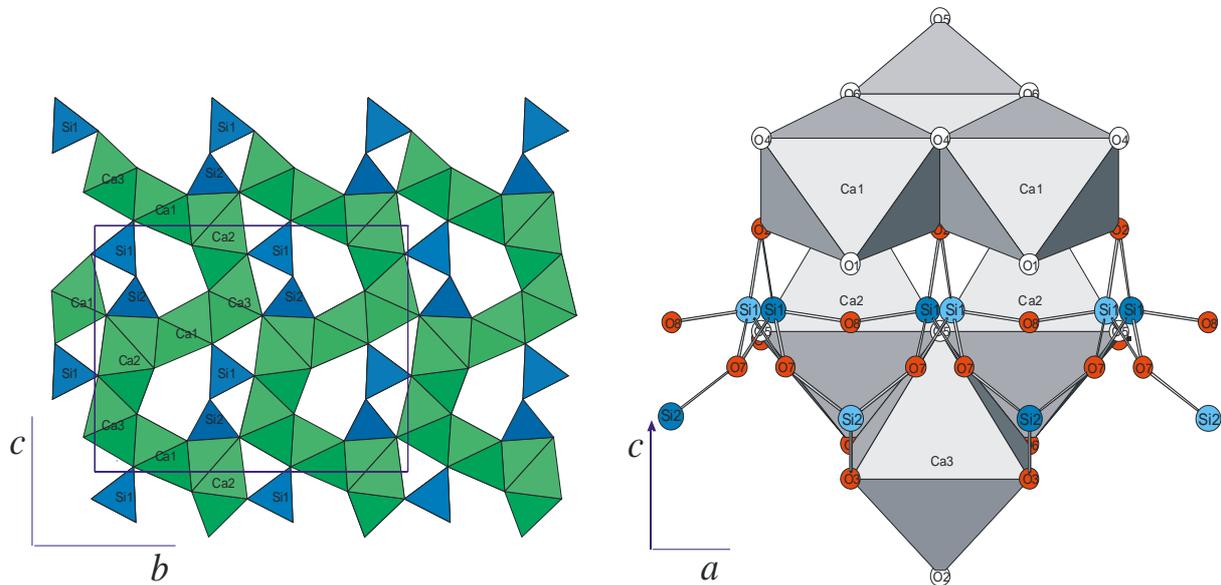


Abbildung 3.21: Struktur von Hillebrandit (Dai und Post, 1995). Links: Entlang [100] sind stark gewellte Ca-Polyederschichten parallel zur c-Achse und Kanäle entlang der a-Achse vorhanden. In den Kanälen befinden sich 3-er-Einfachketten, die die Ca-Schichten zusätzlich zusammenhalten. Rechts: Entlang [010]. Die Si1-Position ist gesplittet und halbbesetzt. Die Positionen Si2, O7 und O8 sind ebenfalls halbbesetzt. Grundsätzlich entstehen zwei symmetrisch äquivalente 3-er-Einfachketten (dunkelblau und hellblau). Durch geordnete häftige Besetzung ist in einem Kanal jeweils nur eine Kette vorhanden.

3.3.1.4 Gemischte Ketten- und Schichtsilikate (Übergangsstrukturen zu Phyllosilikaten)²

3.3.1.4.1 Okenit, $\text{Ca}_{10}\text{Si}_{18}\text{O}_{46} \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$

In der Natur kommt Okenit selten, meist in Paragenese mit Gyrolith und Zeolithen in Hohlräumen von Basalten vor. Typische Vorkommen sind Disko Island (Grönland, erste Beschreibung von Okenit), Bombay (Indien), Crestmore (USA) und Scawt Hill (Nordirland). Die erste ausführliche Beschreibung der kristallographischen Eigenschaften von Okenit wurde von Gard und Taylor (1956) durchgeführt. Die erste hypothetische Struktur wurde von Mamedov und Belov (1958^a) vorgeschlagen. Die Strukturlösung gelang erst Merlino (1983) in Raumgruppe $P\bar{1}$.

² Nach Strunz (1982). Damals wurden Okenit und Nekoit mangels Strukturdaten als Inosilikate (Kettensilikate) beschrieben. Eigentlich gehört Okenit nach der Strunzklassifikation zu den „Übergangsstrukturen zu Phyllosilikaten“, und Nekoit zu den Phyllosilikaten

Die Struktur von Okenit (Abb. 3.22) besteht aus in c -Richtung gestapelten komplexen Schichten (SOCOS), die durch die sogenannte Wasser-Calcium-Schicht (CW) (Merlino, 1983) verbunden sind. Die komplexe Schicht besteht aus Bändern von kantenverknüpften Ca -Oktaedern (O), Schichten aus Si -Tetraedern (S) und Dreierdoppelketten aus Si -Tetraedern (C).

Sie sind in der Reihenfolge S-O-C-O-S gestapelt. Die Anwesenheit von zwei unterschiedlichen Baumotiven der Silikatanionstruktur (Schichten und Ketten) bestimmen die besondere Klassifizierung des Okenits als intermediär (zwischen Schicht- und Kettensilikat stehend). Die Dreierdoppelketten (Schicht C) in der Struktur von Okenit unterscheiden sich von denen in Xonotlit oder 11\AA -Tobermorit. In Okenit kondensieren zwei

Dreiereinfachketten zu Dreierdoppelketten, wobei $2/3$ aller Tetraeder über Brückensauerstoffe mit der Nachbarkette verknüpft sind. Dadurch entstehen entlang der Doppelkette alternierend Sechser- und Viererringe (Abb. 3.23). In Xonotlit und 11\AA -Tobermorit ist dagegen nur jedes dritte Tetraeder mit der Nachbarkette verknüpft, wodurch Achterringe entstehen. Die Schicht S der Struktur von Okenit ist ununterbrochen und besteht aus Achter- und Fünferingen (Abb. 3.23). Sie ist ebenfalls aus kondensierten Dreiereinfachketten aufgebaut.

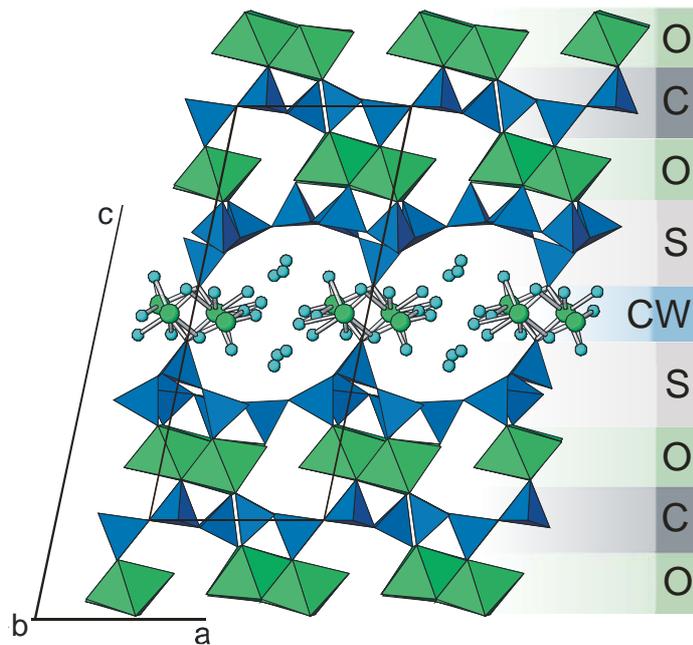


Abbildung 3.22: Struktur von Okenit nach Merlino, 1983. Blick entlang $[010]$. O- Oktaederschicht bestehend aus Bändern von kantenverknüpften Ca -Oktaedern. C – Dreierdoppelketten. S- Tetraederschicht bestehend aus Achter- und Fünferingen. CW- Wasser-Calcium Schicht.

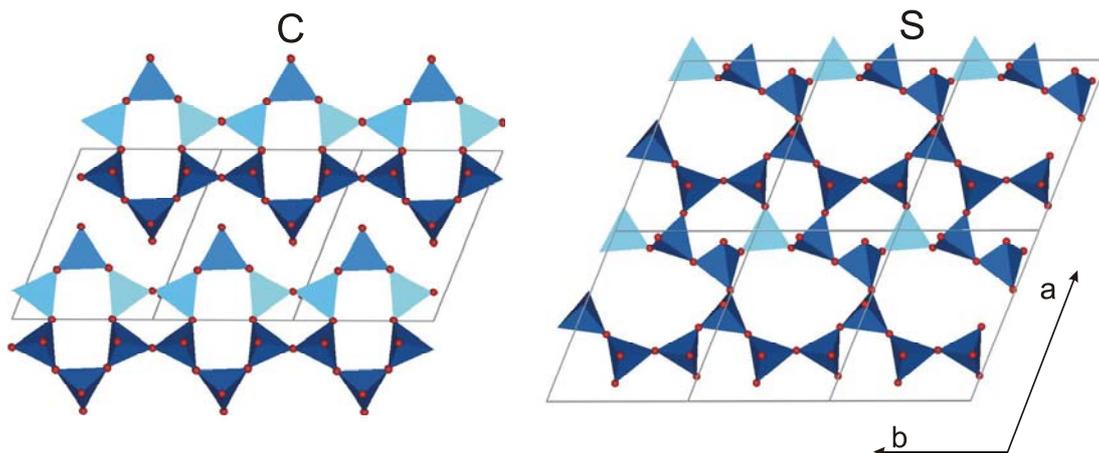


Abbildung 3.23: Blick entlang $[001]$ auf die Schicht C (links) und S (rechts) der Okenitstruktur. C ist unterbrochen und besteht aus Dreierdoppelketten mit alternierenden Sechser- und Viererringen. Schicht S ist ununterbrochen und besteht aus Achter- und Fünferingen.

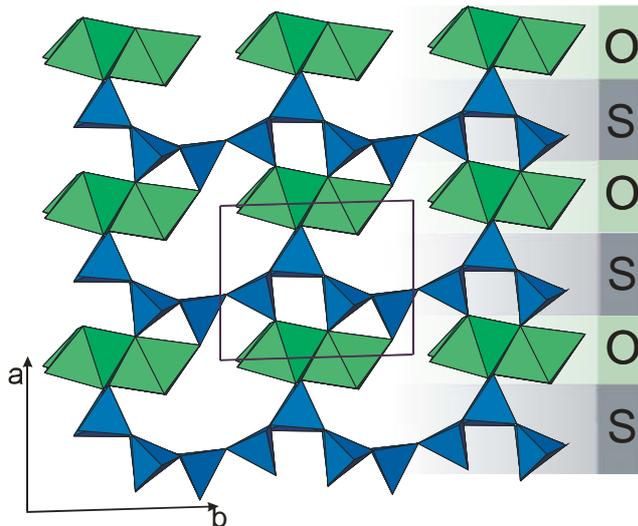


Abbildung 2.24: Struktur von Nekoit nach Alberti und Gali (1980) Blick entlang [001]. Stapelung von SOSO... Schichten in *a*-Richtung. O- „Ketten“ aus *Ca*-Oktaedern. S- Tetraederschicht aus Achter- und Fünfferringen.

3.3.1.4.2 Nekoit, $\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$

Zum ersten Mal wurde Nekoit in kontaktmetamorphisiertem Kalkstein von Crestmore (Riverside County, Californien) von Eakle (1917) in Paragenese mit Heulandit und Apophyllit entdeckt. Allerdings wurde er damals für Okenit gehalten. Gard und Taylor (1956) haben Nekoit zuerst als neues Mineral erkannt. Chalmers *et al.* (1962) ermittelten die genaue Zusammensetzung. Mamedov und Belov (1958^a) schlugen ein Strukturmodell für Nekoit vor. Nicol (1971) untersuchte die Zusammensetzung und das thermische Verhalten von Nekoit. Die Strukturbestimmung in Raumgruppe *P1* erfolgte durch die Arbeit von Alberti und Gali (1980). Die in Abb. 3.24 dargestellte Struktur von Nekoit

zeigt eine sehr nahe Verwandtschaft zur Struktur von Okenit. In Richtung der *a*-Achse erfolgt eine Stapelung von O- und S-Schichten (Bezeichnung nach Merlino (1983) wie bei Okenit in Abb. 3.23). Die Oktederschicht (O) besteht wie bei Okenit aus Bändern (Ketten) kantenverknüpfter *Ca*-Polyeder, die in *c*-Richtung verlaufen. Die Tetraederschicht (S) besteht aus zu Schichten kondensierten Dreiereinfachketten mit Achter- und Fünfferringen aus *Si*-Tetraedern. Bei Nekoit fehlen die C-Schichten (Dreierdoppelketten) und die Wasser-Calcium-Schicht. Deswegen gehört Nekoit eigentlich zur Gruppe der Schichtsilikate. Um die strukturelle Verwandtschaft mit Okenit zu betonen, werden beide Minerale in dieser Arbeit zusammen präsentiert.

Okenit und Nekoit wurden bisher nicht erfolgreich synthetisiert. Vom strukturellen Standpunkt sind sie wichtige Beispiele für die Vielfalt der C-S-H-Phasen.

3.3.1.5 Phyllosilikate (Gyrolith-Gruppe)

Die Gyrolith-Gruppe besteht aus Gyrolith, Z-Phase, Reyerit, Truscottit, K-Phase und Fedorit. Alle Minerale der Gruppe sind Schichtsilikate ohne weitere Silikatanionen und bilden hexagonale oder pseudo-hexagonale Kristalle mit (001)-Spaltbarkeit. Die Minerale weisen strukturelle Ähnlichkeiten auf, da sie prinzipiell aus gleichen Bauelementen bestehen (Abb. 3.25):

1. kantenverknüpfte, sechsfach koordinierte *Ca(Na)*-Polyeder (grün), die ununterbrochene „Portlandit“-Schichten bilden.
2. Einzel- oder Doppelschichten aus Silikattetraedern (blau), die Sechseringe bilden. Es können zwei Typen von Sechseringen unterschieden werden: (*i*) mit trigonaler Symmetrie und (*ii*) verzerrte Sechseringe.

Die strukturellen Einheiten sind über Polyederecken miteinander verknüpft.

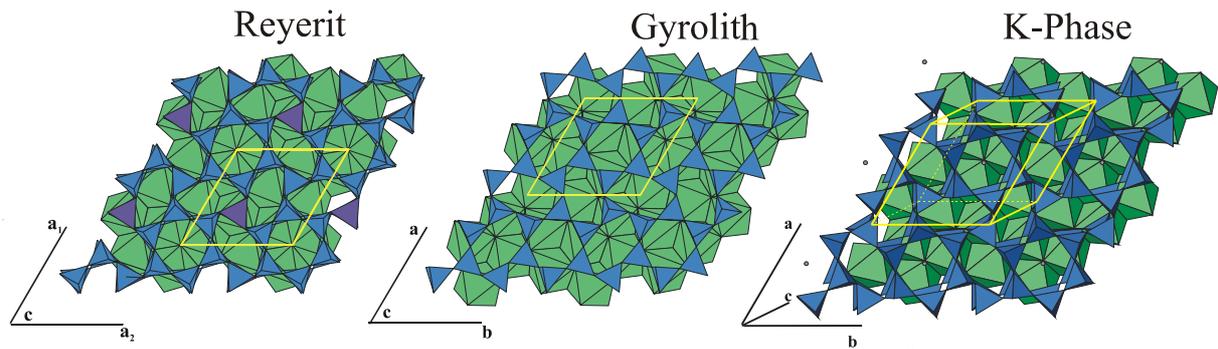


Abbildung 3.25: Strukturelle Ähnlichkeiten in der Gyrolith-Gruppe. Ähnliche Anordnung von Portlanditschichten (grün) und Tetraederschichten in Reyerit, Gyrolith und K-Phase. Blick in Richtung [001].

3.3.1.5.1 Reyerit, $(\text{Na,K})_2\text{Ca}_{14}\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Reyerit wurde bereits 1811 in Niakornak (Grönland) gefunden und 1906 beschrieben (Cornu und Himmelbauer, 1906). Das Mineral wurde sehr oft mit Gyrolith bzw. Truscottit verwechselt. Die Struktur wurde von Merlino (1988^a) in RG $P\bar{3}$ bestimmt. Typisch ist die Anwesenheit von zwei verschiedenen Schichten aus Silikattetraedern: S_1 und S_2 (Abb. 3.26).

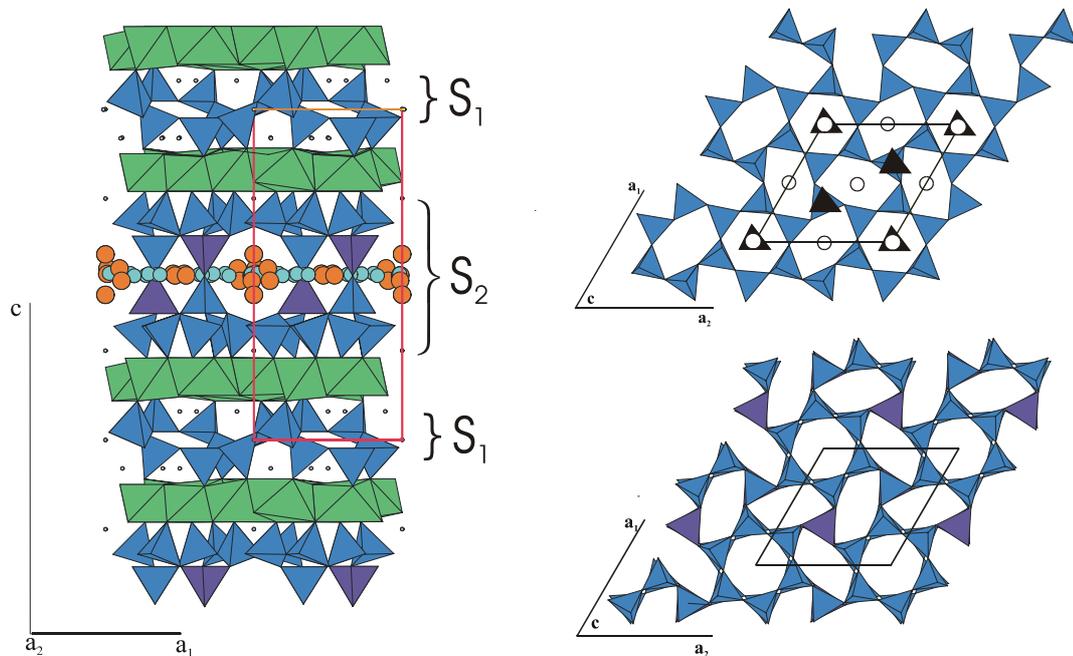


Abbildung 3.26: Die Struktur von Reyerit nach Merlino (1988^a). Oben rechts: Die einfache Tetraeder-Schicht (S_1). Unten rechts: Die doppelte Tetraeder-Schicht (S_2). Beide Schichten sind mit der Symmetrie $P\bar{3}$ kompatibel. Violett: Al-Tetraeder. In zeolithartigen Räumen der S_2 -Schicht sind Alkali-Kationen eingebaut. Diese sind durch H_2O -Moleküle koordiniert.

Die einfache Schicht S_1 hat die Zusammensetzung $(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$ und besteht aus zwei Typen von Sechseringen:

- (i) Sechseringe mit trigonaler Symmetrie ($\bar{3}$) aus Silikattetraedern, die abwechselnd nach oben (up) und nach unten (down) zeigen (**ududud**).
- (ii) Verzerrte Sechseringe mit ovaler Form (Symmetrie $\bar{1}$), in denen sich drei nach unten ausgerichtete Silikattetraeder mit drei nach oben ausgerichteten Tetraedern abwechseln (**ddduuu**).

S_2 ist eine Doppeltetraederschicht der Zusammensetzung $(Si_{14}Al_2O_{38})^{14-}$. In der Schicht sind zwei weitere Typen von Sechseringen vorhanden:

- (i) Sechseringe mit hexagonaler Symmetrie, deren Silikattetraeder immer in die gleiche Richtung (nach oben) ausgerichtet sind.
- (ii) Sechseringe mit ovaler Form, Inversionszentrum und zwei unterschiedlichen, paarweise nach oben ausgerichteten Silikattetraedern, die miteinander durch je einen nach unten ausgerichteten Aluminat- und Silikattetraeder verknüpft sind. Die auf diese Weise entstandene Schicht wird durch Inversion „verdoppelt“ (Abb. 3.26), wobei die Verknüpfung beider inversionssymmetrischer Struktureinheiten durch gemeinsame Sauerstoffe der entgegengesetzten Silikat- und Aluminattetraeder erfolgt.

Die Tetraederschichten S_1 und S_2 sind über zwei Oktaederschichten verbunden, die zueinander zentrosymmetrisch sind. Die Doppelschicht S_2 hat einen ausgeprägten zeolithartigen Charakter, wobei Alkali-Kationen (Na , K) sowie H_2O -Moleküle eingebaut werden können. Das Verhältnis Na/K sowie die Summe ($Na+K$) können stark variieren. Eine begrenzte Substitution von Ca durch Na sowie ein $(Si+Al)$ -Defizit von 1.5 Atomen pro Formeleinheit wurde in natürlichen Reyeriten beobachtet (Merlino, 1988^a).

3.3.1.5.2 Truscottit, $Ca_{14}Si_{24}O_{58}(OH)_8 \cdot 2H_2O$

In der Natur wurde Truscottit zum ersten Mal in der Lebong Donok *Au-Ag* Mine, Sumatra, gefunden (Hövig, 1914). Später wurde Truscottit auch in der Toi Mine, Shizuoka (Japan) entdeckt (Minato und Kato, 1967). Synthetisch wurde Truscottit zusammen mit Reyerit von Buckner *et al.* (1960) und Funk (1961) hydrothermal bei 250-400°C hergestellt. Die Struktur des Truscottit lässt sich aus der Reyeritstruktur ableiten. In Truscottit fehlt der gekoppelte Ersatz von Silizium durch Alkalien und Aluminium. Der H_2O -Gehalt ist, wegen der fehlenden Koordinationssphäre der Alkalien, entsprechend geringer. Aus der Abwesenheit von Aluminium resultiert außerdem eine kleinere c -Gitterkonstante. Lachowski *et al.* (1979) vermuteten, dass eine geringe Menge Kalium (bis 0.5 Atome pro Formeleinheit) und H_2O (für eine vollständige Koordination des Alkali-Kations) auch in die Truscottit-Struktur eingebaut werden kann. Trotz der strukturellen Ähnlichkeit unterscheiden sich Truscottit und Reyerit vor allem in ihren IR-Spektren.

3.3.1.5.3 Gyrolith, $Ca_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_8 \cdot (14+x)H_2O$ mit $(0 \leq x \leq 3)$

Gyrolith wurde zum ersten Mal von Anderson (1851) in Paragenese mit Zeolithen in Basaltgesteinen gefunden. Die Struktur wurde von Mackay und Taylor (1954) sowie Chalmers *et al.* (1964) untersucht. In beiden Arbeiten wurden Ähnlichkeiten zwischen Gyrolith, Reyerit und Truscottit vermutet. Die Gyrolithstruktur wurde schließlich von Merlino (1988^b) in RG $P\bar{1}$ vollständig aufgeklärt. Wie Reyerit und Truscottit besteht auch Gyrolith aus verschiedenen Schichten (Abb. 3.27):

1. Zentrosymmetrische Schicht S_1 (wie für Reyerit schon beschrieben).
2. Oktaederschicht (O) der Zusammensetzung $[Ca_7O_{10}(OH)_4]^{4-}$ aus kantenverknüpften Calciumoktaedern.
3. Tetraederschicht S_2 . Die Schicht besitzt kein Symmetriezentrum.

Diese drei Strukturelemente des Gyroliths sind auch in Reyerit vorhanden. Durch Eckenverknüpfung bilden sie eine komplexe Schicht $\overline{S_2OS_1OS_2}$, in der die Schichten $\overline{S_2} - S_2$ und $\overline{O} - O$ jeweils durch ein Symmetriezentrum ineinander überführt werden können.

4. Die komplexen Schichten sind durch eine X-Schicht verbunden (Abb. 3.27: B, C), die aus durch H_2O und O^{2-} koordinierten Ca - und Na -Oktaedern besteht. Während jedes Ca -Oktaeder zwei gemeinsame Sauerstoffe mit je einem Silikattetraeder aus $\overline{S_2}$ und S_2 teilt, sind die dazwischen liegenden Na -Atome nur von H_2O umgeben, die ihrerseits durch H-Bindungen mit den Liganden der Ca -Polyeder verbunden sind (Abb. 3.27: C).

Durch Einführung der X-Schicht, die die S_2 -Doppelschichten der Reyeritstruktur „trennt“, kann die Gyrolith-Struktur aus dieser direkt abgeleitet werden.

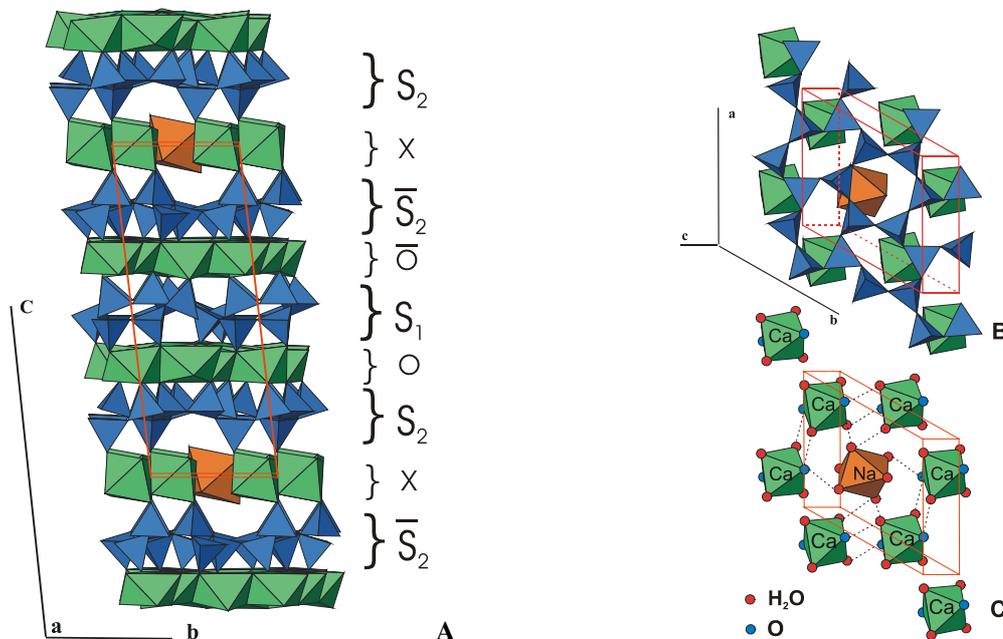


Abbildung 3.27: Struktur von Gyrolith (nach Merlino, 1988^b). A: Projektion auf (011) zur Verdeutlichung der Schichtstruktur. B: Projektion auf (110). Verknüpfung von X- und S_2 -Schichten durch gemeinsame Sauerstoffatome. C: Wasserstoffbrückenbindungen in der X-Schicht.

3.3.1.5.4 K-Phase, $Ca_7Si_{16}O_{40}H_2$ (Ca-Fedorit)

K-Phase kann als Ca -Endglied der Fedoritreihe betrachtet werden. Fedorit besitzt die Strukturformel $(K_{0.68}Na_{1.59})(Ca_{4.35}Na_{2.34}Al_{.31})(Si_{15.35}Al_{.65})O_{38}(OH,F)_2(H_2O)$. Reine K-Phase wurde von Gard *et al.* (1981) zum ersten Mal bei $375^\circ C$ hydrothermal synthetisiert. Natürlich ist das Mineral nicht bekannt.

Die Schichtstruktur der K-Phase besteht aus schon bekannten Elementen der Reyeritstruktur:

1. Doppelschicht S_2 (besteht, wie in Truscottit, nur aus Silikattetraedern).
2. O-Schicht aus Ca -Oktaedern.

Die Stapelung dieser Schichten in c -Richtung ergibt einen (001)-Abstand von 11.59 \AA . Aus der Truscottit-Struktur kann die Struktur der K-Phase leicht durch Entfernen der S_1 -O-Pakete abgeleitet werden. In der Natur vorkommende Fedorite unterscheiden sich von K-Phase durch den Einbau von Alkalien und H_2O -Molekülen in die zeolithartigen Hohlräumen der S_2 -Schicht (Abb. 3.28). Außerdem ist Silizium teilweise durch Aluminium bzw. in den O-Schichten Calcium zum Teil durch Natrium ersetzt. Dadurch ist der Zwischenschichtabstand (001) des Fedorits ($11.9\text{-}11.96 \text{ \AA}$) größer als derjenige der K-Phase (11.59 \AA).

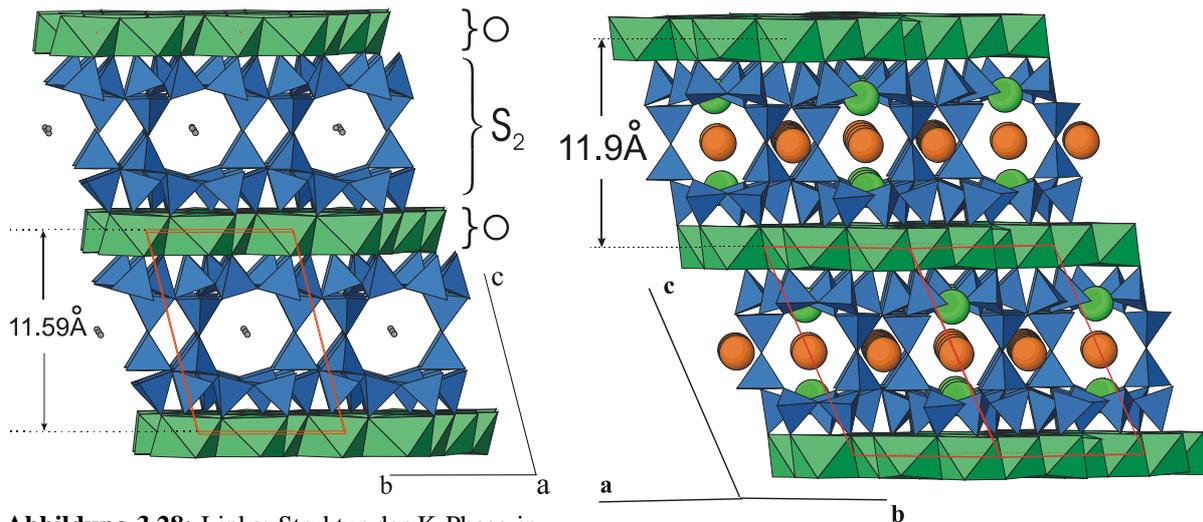


Abbildung 3.28: Links: Struktur der K-Phase in der Projektion senkrecht (100) (Gard *et al.*, 1981, RG $P\bar{1}$). Rechts: Struktur des Fedorit projiziert auf [110] (Sokolova *et al.*, 1983, RG $C\bar{1}$). Beide Strukturen sind aus gestapelten Schichten O und S_2 (in der Form $..OS_2OS_2OS_2..$) aufgebaut. In der O-Schicht des Fedorits ist ein Teil der Ca-Atome durch Na ersetzt. Auch ein begrenzter Ersatz von Si durch Al in S_2 ist möglich. Die zeolithartigen Positionen innerhalb der S_2 -Schichten sind im Fedorit durch K^+ (orange Kugeln) und Na^+ (grüne Kugeln) besetzt. In K-Phase sind diese Positionen unbesetzt. Daraus resultiert die verkürzte c-Gitterkonstante der K-Phase.

3.3.1.5.5 Z-Phase, $Ca_9Si_{16}O_{40}(OH)_2 \cdot 14H_2O$

Z-Phase wurde bisher nur synthetisch unter hydrothermalen Bedingungen bei 180°C aus C-S-H-Gel (Funk und Thilo, 1955, Funk, 1961) erhalten. Assarsson (1956, 1957, 1958, 1961) beschrieb ein ähnliches Produkt nach Autoklavieren von CaO und amorphem SiO_2 bei Temperaturen von 140-240°C. Gard *et al.* (1975) gelang es, Z-Phase aus aluminiumhaltigem Tobermorit durch hydrothermale Reaktion mit Gläsern bei 120°C zu synthetisieren. Die Struktur der Z-Phase konnte bisher nicht bestimmt werden, da wegen der geringen Kristallitgröße (<3-4µm) nur Pulverdaten zur Verfügung standen. Außerdem sind bisherige Synthesen nie einphasig (verunreinigt mit C-S-H(I), Gyrolith, Calcit) gelungen. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (ICDD Nr. 15-0130) liegt der Hauptreflex d_{001} bei 15.2Å.

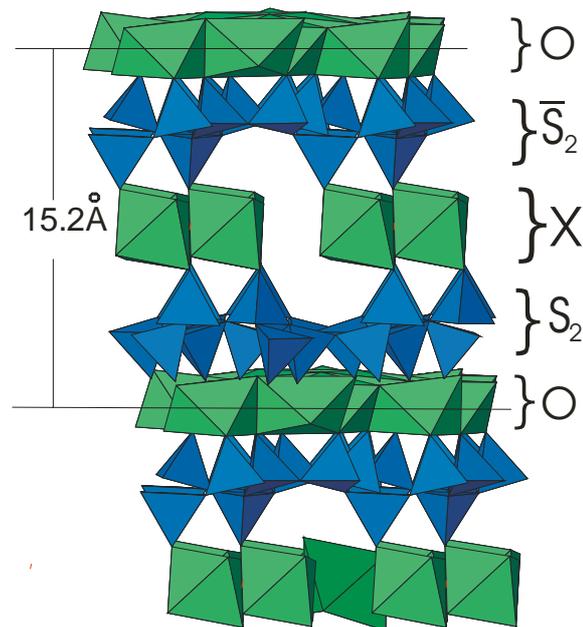


Abbildung 3.29: Aus der Gyrolithstruktur durch Entfernen der S_1 -Schicht und der Na-Position aus der X-Schicht abgeleitete Struktur der Z-Phase (nach Merlino, 1988^b)

Das durchschnittliche C/S-Verhältnis beträgt 0.5 und variiert zwischen 0.45 und 0.56. Auch der H_2O -Gehalt schwankt deutlich. Gard *et al.* (1975) und Merlino (1988^b) vermuteten eine strukturelle Ähnlichkeit mit Gyrolith. Laut Merlino (1988^b) kann die Struktur der Z-Phase aus der Gyrolithstruktur durch Entfernen der S_1 -Schicht und der Na-Position in der X-Schicht abgeleitet werden (Abb. 3.29). Dadurch verkürzt sich der basale Abstand d_{001} von 22Å auf ca. 15Å. Allerdings gibt es bisher keine direkte Bestätigung dieses Modells. Wenn Z-Phase aus den gleichen Strukturelementen wie Gyrolith

besteht, muss auch das thermische Verhalten dem des Gyroliths ähneln. Entsprechend wird vermutet, dass eine reversible Verkürzung des d_{001} -Abstandes beim Erhitzen auf 300°C stattfindet. Der Übergang zu Wollastonit soll bei 700°C erfolgen. In der Natur wurde bisher kein ähnliches Mineral gefunden.

3.3.1.6 Gerüstsilikate

Der mineralogische Begriff C-S-H-Phase umfasst eigentlich keine Gerüstsilikate. Wird er allerdings rein chemisch aufgefasst, wobei ein technisch vorhandener Aluminiumgehalt toleriert wird, deckt er den Bereich calciumbetonter Zeolithe ab.

Tatsächlich ist die Bildung von Gerüstsilikaten von Zeolithtyp unter bestimmten Bedingungen in Zementsystemen in der Literatur beschrieben. Vor allem bei der Hydratation von Zementen mit höherem Anteil von Flugasche entsteht bei Temperaturen über 40°C Zeolith-P (synthetisches Analogon von Gismondin, Atkins *et al.*, 1995, Brough *et al.*, 2001). La Rosa *et al.* (1992) berichteten über die Synthese von Zeolith Y (synthetisches Analogon von Faujasit) aus hydratisierten Mischungen von Flugasche und Portlandzement bei 60-90°C.

3.3.1.6.1 Gismondin, $[\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$

Die Struktur von Gismondin (tetragonal, $I4_1/amd$, $a=9.8\text{\AA}$, $c=10.2\text{\AA}$) besteht aus einem 3-dimensionalen Netzwerk von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern. Die Hauptbauelemente dieses Netzwerks basieren auf der sogenannten "double-crankshaft" Kette. Die kleinste strukturelle Einheit ist der Viererring $(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8$. Die "crankshaft"-Ketten verlaufen parallel zur a - und b -Achse und bilden ein Gerüst aus Achterrängen. In den entstehenden Kanälen ($4.5 \times 3.1\text{\AA}$) sind zusätzliche Kationen (Ca^{2+} , Na^+) sowie molekulares Wasser positioniert (Baerlocher *et al.*, 2001).

Isotyp zur Gismondin-Struktur ist die Struktur von **Chabasit** $[\text{Ca}_6(\text{H}_2\text{O})_{40}][\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]$ (rhomboedrisch, $R\bar{3}m$). In Zementsystemen wurden Mischkristallreihen von Ca -Gismondin und Chabasit bei steigendem SiO_2 -Anteil (aus Flugasche) beobachtet (Atkins *et al.*, 1995).

3.3.1.6.2 Faujasit, $[(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2)_{29}(\text{H}_2\text{O})_{240}][\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$

Das grundlegende Bauelement der Struktur von Faujasit (kubisch, $Fd\bar{3}m$, $a=24.27\text{\AA}$) ist der sogenannte „Sodalith-Käfig“, der aus 24 miteinander verknüpften Tetraedern besteht. Die einzelnen „Sodalith-Käfige“ sind durch doppelte Sechseringe zu hexagonalen Schichten verknüpft. Die hexagonalen Schichten sind um $1/3(-a+b)$ versetzt in c -Richtung gestapelt und miteinander durch Sechseringe verknüpft. Auf diese Weise entstehen zusätzliche Kanäle (7.4\AA) die entlang $[111]$ in der Faujasitstruktur verlaufen (Baerlocher *et al.*, 2001). In den Kanälen sind weitere Kationen und Wassermoleküle positioniert.

4. Strukturelle und quantitative Analyse natürlicher C-S-H-Phasen

Im Gegensatz zu den C-S-H-Gelen der Zementhydratation sind natürliche Calciumsilikathydrate meist kristallin und lassen sich daher mit Beugungsmethoden untersuchen. Viele Strukturen natürlicher C-S-H-Phasen sind durch die Arbeiten von Merlino (1983, 1988), Alberti und Gali (1980), Hamid (1980), Kudoh und Takeuchi (1979), Gard und Taylor (1960, 1977), Malik und Jeffery (1976) bzw. Dai und Post (1995) gut bekannt. Rietveldanalysen wurden allerdings bisher selten durchgeführt. Um analytische Methoden und speziell die Rietveldmethode für C-S-H-Phasen zu etablieren, wurden daher zunächst natürliche Minerale bekannter Struktur beschafft und untersucht. Diese natürlichen C-S-H-Phasen wurden in späteren Untersuchungen als Standards verwendet. Einige der Proben sind nur in geringen Mengen vorhanden, andere weisen wesentliche Verunreinigungen auf. In Tabelle 4.1 sind die untersuchten Minerale zusammengestellt. Natürliche Proben weiterer interessanter Minerale wie Afwillit, Truscottit, Nekoit, Okenit, Killalait, Jaffeit oder Kilchoanit waren nicht erhältlich.

Tabelle 4.1: Übersicht der untersuchten natürlichen C-S-H-Phasen.

Probe Lieferant	Fundort	Phasenbestand	XRD/Rietveld		DTA/TG	IR	MS
„Hillebrandit“ Mikon Mineralien	Durango, Mexico	Hillebrandit, Foshagit, Gismondin	+	+	+	+	-
„Jennit“ Mikon Mineralien	Crestmore, California	Jennit, Thaumasil, Hydroxylapatit, Tilleyit	+	-	+	+	+
„Foshagit“ GEOFA 98 München	Fuka, Japan	Foshagit, Calcit, Scawtit	+	+	+	+	+
„Xonotlit“ Mikon Mineralien	Chukotka, Russland	Xonotlit	+	+	+	+	+
„Tobermorit“ GEOFA 98 München	Bazhenovskoe, Ural	11Å-Tobermorit, Clinotobermorit, Plombierit, Diopsid	+	+	+	+	+
„Plombierit“ Mikon Mineralien	Crestmore, California	Plombierit, Jennit, Hydroxylapatit, Tilleyit	+	-	+	+	+
„Reyerit“ Mikon Mineralien	Niakornak, Grönland	Reyerit, Gyrolith	+	+	+	+	+
„Gyrolith“ GEOFA 98 München	Kolhapur, Indien	Gyrolith	+	-	+	+	+

Die natürlichen Proben wurden zunächst auf ihren qualitativen Phasenbestand hin mit XRD, IR-Spektroskopie und DTA/TG untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden, methodisch gegliedert zusammengefasst. Anschließend wurde jede natürliche Probe getrennt auf ihren quantitativen Phasenbestand hin untersucht. Dabei wurden zwei Methoden angewendet: Zum einen die klassische Methode, die auf der kombinierten Auswertung thermoanalytischer Daten, qualitativer XRD-Messungen bzw. von IR-Daten beruht und zum anderen die quantitative Rietveldanalyse. Zusätzlich wurden die Ergebnisse von Mikrosondenanalysen berücksichtigt.

4.1 Qualitative Phasenanalyse mit XRD

Die Pulverröntgenaufnahmen der acht natürlichen Proben sind in Abb. 4.1 gezeigt. Einphasig sind nur „Xonotlit“ aus Chukotka und „Gyrolith“ aus Kolhapur. Die Probe aus Niakornak (Grönland) ist eine Mischung aus *Gyrolith* und *Reyerit*. Die Probe aus Bazhenowskoe (Ural) besteht aus *11Å-Tobermorit*, *Clinotobermorit* und *Plombierit* und *Diopsid*, neben einer geringen Menge *Calcit*. Die Probe aus Fuka (Japan) besteht als Hauptbestandteil aus *Foshagit*

und *Calcit*. Als Nebenbestandteil ist *Scawtit* ($Ca_7Si_6(CO_3)O_{18} \cdot 2H_2O$) enthalten. Die Probe aus Durango (Mexiko) erweist sich als Mischung aus *Hillebrandit* und *Foshagit*. In Spuren ist *Gismondin* (Zeolith) vorhanden. Die Proben aus Crestmore (USA) zeigen einen komplizierten Phasenbestand. Die Probe „Plombierit“ besteht hauptsächlich aus *Plombierit*. In untergeordneten Mengen sind *Jennit*, *Hydroxylapatit* und *Tilleyit* ($Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2$) vorhanden. In der Probe „Jennit“ aus Crestmore treten neben *Jennit* als Hauptbestandteil *Thaumasit* ($Ca_6Si_2(CO_3)_2(SO_4)_2(OH)_{12} \cdot 24H_2O$), *Hydroxylapatit* und *Tilleyit* als Nebenbestandteile auf.

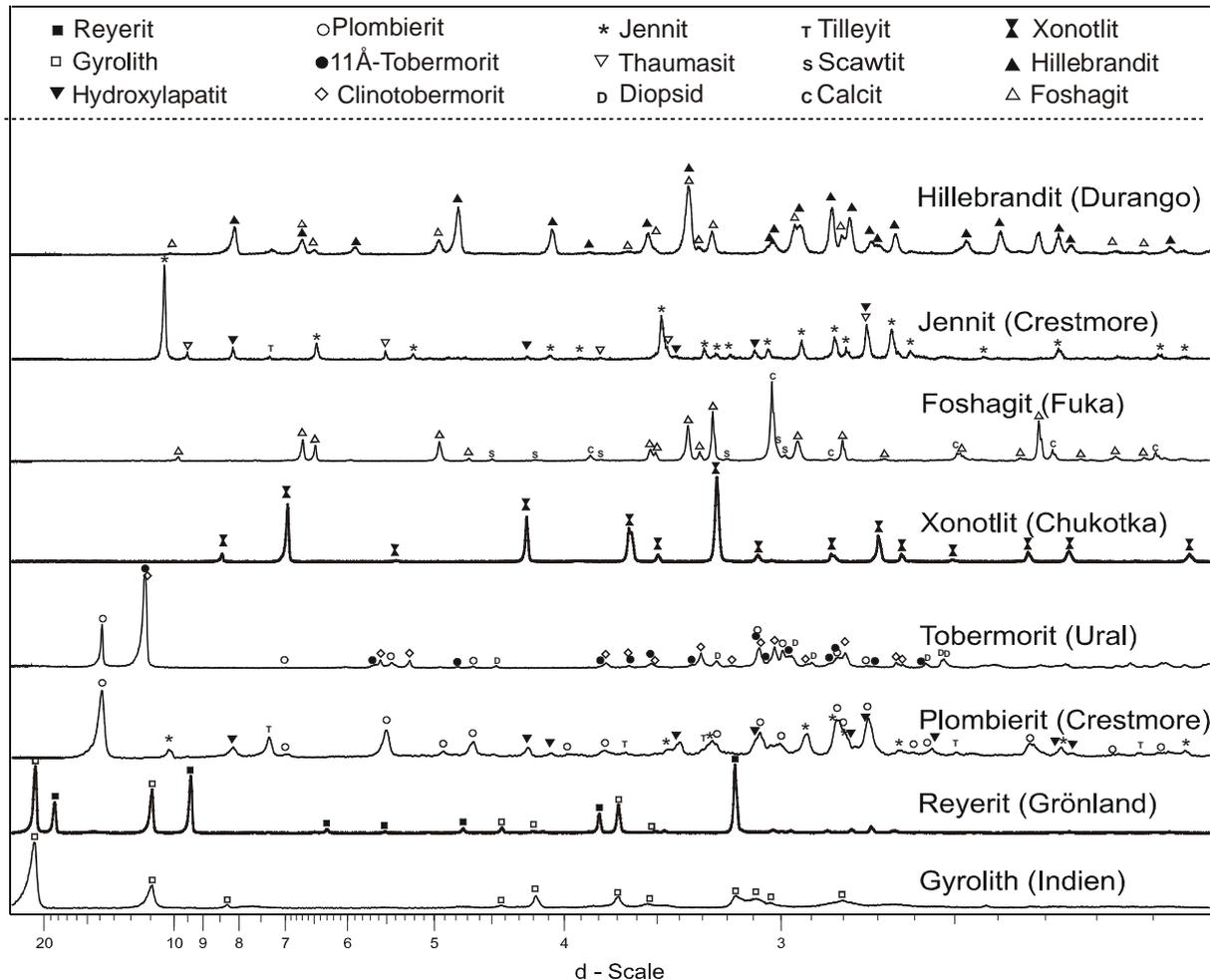


Abbildung 4.1: XRD-Aufnahmen von natürlichen Calciumsilikathydraten. Als einphasige Proben liegen Gyrolith und Xonotlit vor.

4.2 Vibrationspektroskopie

IR-Spektren enthalten insbesondere Informationen über lokale Strukturelemente (*nearest neighbour*, (NN), *next nearest neighbour* (NNN)), wobei eine Periodizität (*Long range order*, LRO) nicht unbedingt nötig ist. Die an den natürlichen Proben gemessenen IR-Spektren sind in Abb. 4.2 gezeigt. Die Peaklagen wurden mit dem Programm „Peak-fit“ V4.0 (<http://www.spsscience.com/>) ermittelt. Eine Zuordnung der beobachteten Banden ist in den Tabellen 4.3 und 4.4 durchgeführt. Für die Zuordnung wurden Angaben aus der Literatur (Ryskin *et al.*, 1969; Henning und Gerstner, 1972; Kirkpatrick *et al.*, 1997; Yu *et al.*, 1999) und eigene Überlegungen herangezogen. Alle Proben weisen komplexe Gruppen von Banden im Bereich der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der *Si-O*-Bindungen ($800-1200\text{cm}^{-1}$), Banden bei ca. $660-670\text{cm}^{-1}$ (*Si-O-Si*-, „bending“), sowie Banden im Bereich der internen Deformationen der *Si*-Tetraeder ($\sim 450\text{cm}^{-1}$) auf. Fast alle Proben zeigen außerdem Schwingungen von CO_3 : ν_2 ($C-O_3^{2-}$) (875cm^{-1}) und ν_3 ($C-O_3^{2-}$) ($1400-1500\text{cm}^{-1}$)

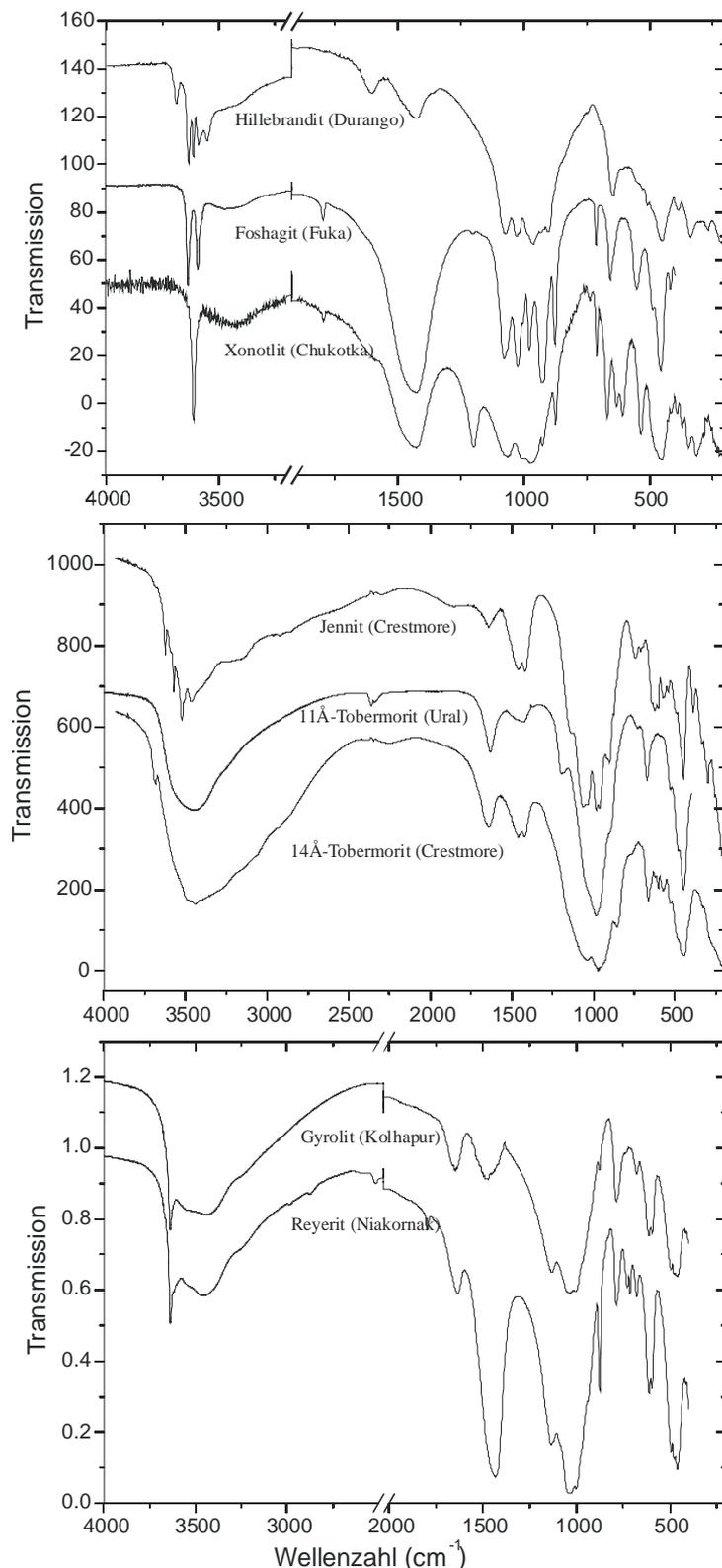


Abbildung 4.2: IR-Spektren verschiedener Proben natürlicher C-S-H-Phasen. Oben und Mitte: Proben, die C-S-H-Phasen mit Kettenstruktur enthalten: Xonotlit, Foshagit, Hillebrandit Tobermorit Gruppe. Unten: Proben, die C-S-H-Phasen mit Schichtstruktur enthalten (Reyerit, Gyrolith).

Anhand der IR-Spektren ist eine Unterteilung der C-S-H-Phasen nach ihrem Wassergehalt möglich.

Die wasserhaltigen C-S-H-Phasen (Plombierit und 11Å-Tobermorit, Jennit, Gyrolith, Reyerit) haben Absorptionsbanden bei ca. 1640 cm^{-1} („bending“ $H-O-H$ im H_2O -Molekül), sowie breitere Banden im „stretching“- OH -Bereich ($2800-3700\text{ cm}^{-1}$). Die Schwingungen im Niederfrequenzbereich der OH -„stretching“-Schwingungen ($2800-3300\text{ cm}^{-1}$) stammen von molekularem Wasser, dessen Protonen in stärkere H -Bindungen involviert sind. Die Breite der Banden im OH -Bereich zeigt, dass das Konstitutionswasser sehr schwach gebunden ist. Entsprechend ergeben DTA-Analysen von Gyrolith, Reyerit, Plombierit und 11Å-Tobermorit einen fast kontinuierlichen Gewichtsverlust. C-S-H-Phasen, die nur OH -Gruppen in ihrer Struktur aufweisen (Xonotlit, Foshagit, Hillebrandit) zeigen dagegen gut definierte Absorptionsbanden im Hochfrequenzbereich der OH -Schwingungen ($3400-3700\text{ cm}^{-1}$).

4.2.1 Schichtsilikate

Die IR-Spektren von *Gyrolith* und *Reyerit* weisen große Ähnlichkeiten auf. Zum einen ist die strukturelle Ähnlichkeit der beiden Mineralen dafür verantwortlich. Zum anderen enthält die Reyeritprobe aus Niakornak 22.5% *Gyrolith*,

Tabelle 4.2: Vergleich der Schwingungsfrequenzen der IR-Spektren von „Reyerit“ und „Gyrolith“ (Schichtsilikate). **ss** sehr stark, **s** stark, **m** mittelstark, **sch** schwach.

Schwingung	Schwingungsfrequenz	
	Reyerit +22.5% Gyrolith Niakornak	Gyrolith Indien
δ (O-Si-O)	416 sch 453 Schulter 461 s	416 sch 455 Schulter 463 s 468 Schulter 477 Schulter
δ (Si-O-Si) ν_L (OH-)?	477 Schulter 494 s 596 s 612 s	495 s 595 s 612 s
ν_s (Si-O-Si)	678 m 712 m 729 m 786 m	671 Schulter 679 m 739 sch 782 Schulter 786 m
ν_2 (C-O ₃ ²⁻)	875 s	863 Schulter
ν (O-Si-O)	939 Schulter 976 Schulter	931 Schulter 968 Schulter
ν_{as} (Si-O-Si) von Q ³	1000 s 1029 s 1043 Schulter 1090 Schulter 1125 Schulter 1136 s	1002 s 1034 s 1048 Schulter 1131 s
von Q ⁴	1157 Schulter	
ν_3 (C-O ₃ ²⁻)	1431	1471
ν_2 H ₂ O “bending”	1633 1639	1634 1644 1651 1659 1666 1678 1691
ν (OH ⁻)	3256 Schulter 3455 breit 3527 Schulter 3619 Schulter 3637 s	3275 Schulter 3441 breit 3558 Schulter 3623 Schulter 3638 s

während die Gyrolithprobe einphasig ist. Diese Tatsache erschwert die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen, die typisch für Reyemit sind.

Ein Vergleich beider Proben ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Die natürliche Breite von IR-Banden erschwert die experimentelle Auflösung gleicher Schwingungen in IR-Spektren von gemischten Proben bestehend aus strukturell ähnlichen Phasen. Das Spektrum von Gyrolith zeigt ähnliche Banden, wie von Henning und Gerstner (1972) beschrieben. Die von Büchler (1959) und Hunt (1959) beschriebene Bande bei ca. 1150cm⁻¹ ist nicht vorhanden.

Im Bereich der asymmetrischen Streckerschwingungen der Silikattetraeder weisen Gyrolith und Reyemit ähnliche Banden auf (Reyerit (Gyrolith) in cm⁻¹: 1000 (1002), 1029 (1034), 1136 (1131)). Aus strukturellen Überlegungen ist anzunehmen, dass diese Frequenzen den Schwingungen von Q³-Tetraedern zuzuordnen sind. Die zusätzliche Schulter bei ca. 1157cm⁻¹ im IR-Spektrum von Reyemit wird als Schwingung von Q⁴-Tetraedern interpretiert, da in der Reyemitstruktur auch Querverbindungen (Vernetzungen) einzelner Schichten vorhanden sind (Abb. 3.26, S. 57). Da die Vernetzung durch Tetraederpositionen erfolgt, in denen Si zum Teil durch Al ersetzt ist, ist im Reyemitspektrum eine Verschiebung der Hauptfrequenzen im Bereich 900-1100cm⁻¹ zu kleineren Werten vorhanden. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Zeolithen beobachtet (Farmer, 1974). Die Frequenzen im Bereich 400-500cm⁻¹ werden den internen Deformationen der Si-Tetraeder zugeordnet. Die Hauptschwingungen in diesem Bereich liegen bei 461 (463) und 494 (495)cm⁻¹. Im Bereich der Bending-Schwingungen von Si-O-Si (δ (Si-O-Si)) Zeigen beide Spektren eine intensive Dublette bei 596 bzw. 612cm⁻¹. Etwas

unterschiedlicher sind die Frequenzen von Reyemit und Gyrolith im Bereich der Q³-Streck--Schwingungen (670-790 cm⁻¹). Hier zeigt Reyemit gut aufgelöste Banden bei 678, 712, 729 und 786cm⁻¹. Für Gyrolith sind lediglich zwei Maxima bei 679 und 786cm⁻¹, sowie „Schultern“ bei 671 und 782cm⁻¹ vorhanden. Dieser Unterschied beruht wahrscheinlich auf dem unterschiedlichen Vernetzungsgrad der Si(Al)-Tetraeder in beiden Strukturen. Im Bereich der symmetrischen Streckerschwingungen der OH-Gruppen zeigen beide Strukturen ähnliche Merkmale: Eine scharfe Bande bei 3637cm⁻¹ und eine breite Bande mit dem Schwerpunkt bei 3455 (3441)cm⁻¹. Die schmale Halbwertsbreite der Bande bei 3637cm⁻¹ ist ein Hinweis dafür, dass in beiden Strukturen gut definierte OH-Positionen existieren, die nur mit Ca-Atomen verknüpft (Chalmers *et al.* 1964) und von Wasserstoffbrückenbindungen nicht beeinflusst sind. Die breiten Banden um 3450cm⁻¹ deuten dagegen an, dass in den Zwischenschichten molekulares Wasser Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Die Banden bei 1633 (1644)cm⁻¹ gehören zu den ν_2 (H₂O)-Banden und bekräftigen diese Annahme. Diese Bande ist im

Gyrolithspektrum etwas breiter, was dem größeren Gehalt an molekularem H_2O in Gyrolith entspricht.

4.2.2 Kettensilikate

In Tabelle 4.3 sind die Schwingungsfrequenzen der IR-Spektren der Proben Xonotlit, Foshagit, Hillebrandit, Plombierit, 11Å-Tobermorit und Jennit angegeben.

Tabelle 4.3: Zuordnung der Schwingungsfrequenzen in IR-Spektren von natürlichen C-S-H-Phasen mit Kettenstruktur.

Schwingung	Schwingungsfrequenz					
	Xonotlit Chukotka	Foshagit (7% Scawtit) Japan, Fuka	Hillebrandit (12% Foshagit) Mexiko	Plombierit (mehrphasig) Crestmore	11Å-Tobermorit (25% Diopsid) Ural	Jennit (mehrphasig) Crestmore
δ (O-Si-O-) δ (Si-O-Si)	413 m 454 ss 474 Schulter 536 s	417 m 455 ss 462 Schulter 487 m 551 m	430 Schulter 451 ss 488 Schulter 508 m 526 Schulter 547 Schulter 609 sch	411 Schulter 447 ss 484 Schulter 532 m 567 Schulter 574 m 603 [*] m (ν_4 (PO_4)) 623 sch	448 ss 480 Schulter 528 Schulter	449 ss 460 Schulter 492 Schulter 541 m 564 m 578 m 603 [*] m (ν_4 (PO_4)) 624 m
ν_L (OH-) δ (Si-O-Si)?	606 m 631 m					
ν_s (Si-O-Si)	669 m 710 sch 738 sch	644 Schulter 655 m 712 m [§]	645 m 691 Schulter 708 Schulter 747 sch	645 Schulter 663 m 709 sch 764 Schulter	635 ^{§§} Schulter 642 Schulter 670 ^{§§} m 725 sch	641 670 Schulter 697 Schulter 712 sch 741 m
ν_2 (C-O ₃ ²⁻)	874 m	849 Schulter 875 s		874		875 m
ν (O-Si-O-)	921 s 969 ss	925 ss 977 s	844 Schulter 903 s 918 Schulter 931 s 963 ss 983 Schulter	856 s 928 Schulter 969 ss	897 Schulter 984 ss	902 s 916 Schulter 962 ss 983 ss
ν_{as} (Si-O-Si) von Q ²	1005 Schulter 1066 s	1003 Schulter 1023 s 1066 Schulter 1077 s	1017 Schulter 1028 s 1072 s	1041 s 1167 ^{**} Schulter	1038 Schulter	1040 ss 1064 [*] ss (ν_3 (PO_4)) 1135 ^{**} m
ν_{as} (Si-O-Si) von Q ³	1198 s				1180 Schulter 1194 m	
ν_{as} (C-O ₃ ²⁻)	1446 s	1426 s 1461 Schulter	1428 s	1422 m 1460 m	1431 s	1419 m 1461 m
ν_2 (H ₂ O) "bending"				1641 m	1633m	1641m
ν (OH ⁻), ν_1, ν_3 (H ₂ O)	3612 s	3275 Schulter [§] 3420 Schulter [§] 3435 breit [§] 3450 Schulter [§] 3475 Schulter [§] 3496 Schulter [§] 3592 s 3636 s	3501 s 3577 Schulter 3589 s 3612 s 3634 ss 3687 m	3263 Schulter 3441 breit 3488 Schulter	3260 Schulter 3454 breit	3140 breit 3400 breit 3462 s 3508 Schulter 3522 ss 3573 s [*] 3589 Schulter 3623 m

ss sehr stark, s stark, m mittelstark, sch schwach

* Schwingungen von Hydroxilapatit (Baddiel und Berry, 1966)

** Schwingungen von Verunreinigungen: ν_{as} (Si-O-Si) von Q¹ im Tilleyit oder ν_{as} (SO_4) im Thaumazit.

§ Schwingungen von Scawtit.

§§ Schwingungen von Diopsid (Lazarev, 1972).

Auffällig ist die Ähnlichkeit der Spektren aller Kettensilikate im Bereich der O-Si-O Schwingungen (interne Deformationen des Si-Tetraeder, 450cm⁻¹).

Im Bereich der Streckschwingungen von OH-Gruppen (ca. 3600cm⁻¹) erlauben die IR-Spektren von C-S-H-Phasen eine deutliche Unterscheidung von Phasen mit einheitlicher Ca-

Umgebung der *OH*-Gruppen (scharfe Banden), bzw. von Phasen mit statistischer Verteilung der *OH*-Gruppen (breite Banden).

Xonotlit besitzt eine Bande bei 3612cm^{-1} . Die kleine Halbwertsbreite dieser Bande lässt sich gut mit einer definierten *OH*-Position in der Struktur sowie mit dem Fehlen von *H*-Bindungen erklären. Die Existenz von nur einer Bande in diesem Bereich des *Xonotlit*-Spektrums zeigt, dass die nächste Umgebung aller *OH*-Gruppen relativ uniform ist. Diese Beobachtung ist mit den Strukturdaten von *Xonotlit* konsistent. Alle *OH*-Gruppen haben jeweils drei *Ca*-Atome als nächste Nachbarn. Die polarisierende Wirkung dieser *Ca*-Atome bestimmt die (verglichen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$) etwas niedrigere Frequenz (3612cm^{-1}) der *OH*-Schwingung.

Foshagit besitzt zwei scharfe Banden bei 3592 und 3636cm^{-1} . Dies entspricht dem Strukturmodell, das zwei unterschiedliche *OH*-Positionen aufweist. Die Position OH1 besitzt drei *Ca*-Atome als nächste Nachbarn, die in einem relativ konstanten Abstand um Sauerstoff liegen (2.40Å , 2.43Å , 2.43Å). Der Abstand zur Sauerstoffposition O11 (2.79Å) begünstigt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Vermutlich verschiebt sich aus diesem Grund die Schwingungsfrequenz von OH1 in den Niederfrequenzbereich. Die Hydroxidgruppe auf Position OH2 wird dagegen durch zwei benachbarte *Ca*-Atome in einem Abstand von 2.55Å und ein *Ca*-Atom in einem Abstand von 2.34Å koordiniert. Vermutlich ist OH2 in keine *H*-Bindung einbezogen. Dadurch bleibt die Schwingungsfrequenz relativ hoch.

Das Spektrum von *Hillebrandit* ist im *OH*-„stretching“-Bereich komplex. Hier sind 5 scharfe Banden vorhanden. Aus Strukturüberlegungen lassen sich vier Banden ableiten. Die Positionen O1 und O6 entsprechen unterschiedlichen *OH*-Gruppen in der Struktur (Dai und Post, 1995). Der Position O1 sind drei *Ca*-Atome benachbart (Abstände 2.28Å , 2.37Å , 2.37Å). Relativ schwache *H*-Bindungen sind mit O5 möglich (2.96Å). Die Position O6 besitzt vier *Ca*-Atome als nächste Nachbarn (Abstände 2.41Å , 2.62Å , 2.38Å , 2.38Å) und ist dadurch gut abgeschirmt. Alle übrigen Banden werden den Positionen O3 und O4 zugeordnet. Die Positionen der restlichen *OH*-Gruppen hängen von der Besetzung der Si2-Position ab. Bei voller Besetzung der Position Si2 sind O3 und O4 mit Sauerstoffen besetzt. Ist Si2 vakant, sind die Positionen O3 und O4 mit *OH* besetzt. In diesem Fall hat O3 drei *Ca*-Atome (2.44Å , 2.37Å , 2.37Å) und zwei Sauerstoffe ($2\cdot\text{O7}$, 2.77Å) als nächste Nachbarn. Die kurzen Abstände zu O7 sind für *H*-Bindungen günstig. Die Position O4 hat drei *Ca*-Atome (2.35Å , 2.35Å , 2.64Å) und zwei Sauerstoffe ($2\cdot\text{O7}$, 2.66Å) als Nachbarn. Die weiter verkürzten Abstände zu O7 sorgen für stärkere *H*-Bindungen von O4 zu O7 und dadurch für eine niedrigere Frequenz der *OH*-Schwingung. Die fünfte Bande ist wahrscheinlich dem in der Probe vorhandenen *Foshagit* zuzuordnen.

Auch *Jennit*, der eigentlich zu den wasserhaltigen C-S-H-Phasen gehört, zeigt im Einklang mit bisherigen Untersuchungen (Yu *et al.*, 1999) relativ scharfe Banden im *OH*-Bereich. Diese Beobachtung ist mit schematischen Strukturvorschlägen der Literatur (Taylor, 1990^c) kompatibel. Gemäss dieser Arbeiten ist die *Jennit*struktur der 11Å -Tobermoritstruktur ähnlich, wobei jede zweite Dreierdoppelkette der Struktur durch *Ca-OH*-Gruppen ersetzt ist. Diese Strukturvorstellung setzt gut definierte *OH*-Positionen voraus, die durch das IR-Spektrum von *Jennit* bestätigt werden.

Im Bereich der $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ -Schwingungen können die Banden von 11Å -Tobermorit und Diopsid in der Probe aus dem Ural unterschieden werden (Tab. 4.3). Im höheren Frequenzbereich der $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ -Schwingungen überlappen jedoch die Banden beider Minerale.

Mit Hilfe von IR-Spektren ist eine Unterscheidung verschiedener Arten von Silikatketten in C-S-H-Phasen möglich. Die C-S-H-Phasen mit Dreierdoppelketten (*Xonotlit*, 11Å -Tobermorit) weisen eine Bande bei ca. 1200cm^{-1} („asymmetrical stretching“ von Q^3) (Ryskin

et al, 1969, Henning, 1974) in ihren IR-Spektren auf. Die Spektren von C-S-H-Phasen mit Dreiereinfach- und ~doppelketten besitzen zudem Q²-Schwingungen.

Das Spektrum von Jennit ist besser aufgelöst als das von Plombierit. Dies deutet auf einen höheren Ordnungsgrad in Bezug auf Polymerisation, Bindungswinkel und Orientierung der Si-Tetraeder hin. Ähnlichkeiten sind auch im OH-Bereich (~3500cm⁻¹) vorhanden. In diesem Bereich weisen beide Minerale breite, nicht voneinander trennbare Peaks auf. Die Probe „Plombierit“ ähnelt im Bereich der O-Si-O-Schwingungen 11Å-Tobermorit und Jennit. Im Bereich der SS (*symmetrical stretching*) der Q¹-Tetraeder sowie im Bereich der SB (*symmetrical bending*) der Q²-Tetraeder unterscheidet sich Plombierit dagegen deutlich von Tobermorit und Jennit. Im OH-Bereich sind die Peaks breiter - was auf einen gewissen Unordnungsgrad hindeutet.

Allgemein sind die IR-Spektren von C-S-H-Phasen für kleine Mengen CO₃²⁻ (Bande bei ca. 1450cm⁻¹) sehr empfindlich, auch wenn diese in XRD-Aufnahmen nicht als Calcit (oder eine andere CaCO₃-Modifikation) nachweisbar sind. Außerdem sind IR-Spektren beim Nachweis von molekularem Wasser in der Probe (Bande um 1600cm⁻¹) sehr hilfreich.

4.3 DTA/TG (Differenzialthermoanalyse/Thermogravimetrie)

Die Messungen wurden an einer TA-Disk-Station mit dem TG/DTA 320-Modul der Firma SEIKO durchgeführt. Die TG-Kurven wurden von 25° bis 1000°C mit einer Heizrate von 10°C/min unter Stickstoff aufgenommen. In Tabelle 4.4 sind die beobachteten thermischen Effekte zusammengestellt. In Tabelle 4.5 sind die wichtigste thermogravimetrischen Daten aufgelistet

Tabelle 4.4: Bei der Differentialthermoanalyse natürlicher C-S-H-Phasen beobachtete thermische Effekte (+ endotherm, - exotherm).

Probenname	Thermische Effekte (C°)	
	100	1000
Hillebrandit577+.....677+.....828-.....	
Jennit	90+...200+.....780-....820 -.....	
Foshagit	100+.....750+.....840-.....	
Xonotlit675+.....785 +....840-.....	
Tobermorit	..120..200+.....741+.....867-.....	
Plombierit135+.....680+870-.....	
Reyerit	.110+.....710+...770+.....860-.....	
Gyrolith	...130+.....550 +.....760+.....860-.....	

Tabelle 4.5: Thermogravimetrie von natürlichen C-S-H-Proben.

Probe	Einwaage (mg)	Adsorb. H ₂ O	Gewichtsverlust					Gesamtverlust
			100-400°C	400-600°C	600-750°C	750-830°C	830-1000°C	
Hillebrandit (Mexiko)	34.972	34.840 0.38%	0.21mg/0.6%	2.00mg/5.74%	0.74mg/2.12%	0.22mg/0.63%		3.17mg 9.1%
Jennite (Crestmore)	18.460	*	70-130°C 1.15mg/6.23%	130-240°C 0.60mg/3.25%	240-530°C 0.80mg/4.33%	530-680°C 0.32mg/1.73%	680-800°C 0.18mg/0.98%	3.05mg 16.52%
Foshagit (Fuka)	25.346	25.190 0.6%	650-800°C/max 750°C 5.2mg/20.6% 59%F-41%C	800-830°C 0.11mg/0.4% Scawtit 7.5 Gew.%				5.33mg 21.0%
Xonotlit (Chukotka)	15.300	0.016mg 0.1%	200-500°C 0.02mg/0.13%	500-710°C 0.275mg/1.8%	710-850°C 0.364mg/2.38%			0.659mg 4.31%
Tobermorit (Ural)	11.001	*	RT-120°C 0.302mg/2.75%	120-300°C 0.785mg/7.14%	300-600°C 0.159mg/1.45%	600-800°C 0.17mg/1.55%		1.416mg 12.89%
Plombierit (Crestmore)	22.123	*	RT-200° 1.7mg/7.7%	200-300° 0.33mg/1.5%	300-500° 1.00mg/4.5%	500-600° 0.33mg/1.5%	600-800° 0.43mg/1.94%	3.79mg 17.14%
Reyerit (Niakornak)	14.064	*	Bis-220°C 0.665mg/4.73%	220-540°C 0.229mg/1.63%	540-640°C 0.196mg/1.4%	640-755°C 1.014mg/7.2%	755-860°C 0.13mg/0.92%	2.234mg 15.88%
Gyrolith (Kolhapur)	20.035	*	60-220°C 1.26mg/6.3%	220-450°C 0.24mg/1.2%	450-600°C 0.24mg/1.25%	600-730°C 0.26mg/1.3%	730-820°C 0.20mg/1.0%	2.20mg 11%

* Anteil adsorbiertes Wassers konnte wegen des gleichzeitigen Verlusts von molekularem Wasser nicht bestimmt werden.

4.4. Quantitative Phasenanalyse natürlicher C-S-H-Phasen

4.4.1. Hillebrandit (Durango, Mexico)

4.4.1.1 DTA/TG

Die Probe besteht röntgenographisch aus Hillebrandit $Ca_2(SiO_3)(OH)_2$, Foshagit $Ca_4(Si_3O_9)(OH)_2$ und Gismondin $[Ca_4(H_2O)_{16}][Al_8Si_8O_{32}]$. Im Bereich zwischen 25° und 100°C verliert sie ca. 0.37% adsorbiertes Wasser (Abb. 4.3). Alle Effekte zwischen 100-500°C (Gewichtsverlust von 0.6%) sind auf die Nebenphase Gismondin zurückzuführen. Daraus ergibt sich ein Gismondingehalt von ca. 6%. Dieser Wert ist eine obere Grenze, da vermutlich bei niederen Temperaturen weiteres molekulares Wasser im Zeolithkäfig vorhanden ist. Zwischen 500° und 600°C (Maximum 577°C) erfolgt die größte Gewichtsänderung (2.0mg/5.74%). Diese Gewichtsabnahme entspricht dem Verlust von OH-Gruppen des Hillebrandits $Ca_2(SiO_3)(OH)_2$. Übrig bleibt eine stark fehlgeordnete β - C_2S -artige Phase.

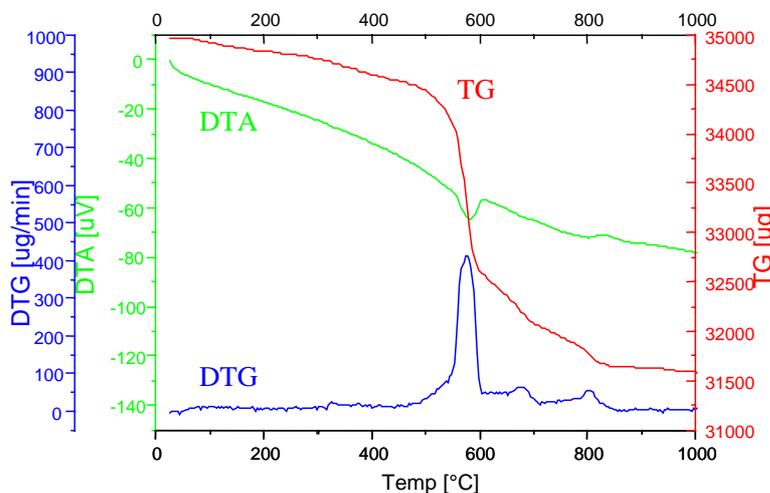


Abbildung 4.3: DTA/TG-Aufnahme der Probe „Hillebrandit“ aus Durango (Mexiko).

Bei 677°C tritt ein weiterer endothermer Effekt auf. Dieser Effekt entspricht der Entwässerung von Foshagit. Zusätzlich könnte in diesem Effekt die langsame Entwässerung von unter Umständen noch H-enthaltendem (protoniertem) fehlgeordnetem β - C_2S enthalten sein (Shaw, 1999). Generell erfolgt die Entwässerung über 600°C nicht stufenartig, sondern gleichmäßig. Für diesen

Effekt sind die hohen inneren Oberflächen des entwässerten Gismondins und des fehlgeordneten β - C_2S verantwortlich. Über 750°C kollabiert die Gismondin-Struktur. Der Gewichtsverlust (zwischen 600-750°C) beträgt 0.74mg/2.12%. Der stufenartige Gewichtsverlust zwischen 750-830°C von 0.22mg/0.63% zeigt vermutlich ihre vollständige Entwässerung. Das exotherme Maximum bei 828°C markiert die Umwandlung von dehydriertem Foshagit in β - $CaSiO_3$ (Wollastonit). Andererseits kann dieser Effekt auch der Phasenumwandlung β - $Ca_2SiO_4 \rightarrow \alpha'_L$ - Ca_2SiO_4 entsprechen. In situ-WAXS Messungen belegen, dass die Transformation bei ca. 780°C einsetzt (Shaw *et al.*, 2000^b).

Auf Grund der verzögerten Entwässerung über 600°C ist eine quantitative Abschätzung des Phasenbestands auf Basis von DTA/TG-Methode nicht möglich.

4.4.1.2 Rietveldverfeinerung

Die Messbedingungen und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe aus Durango (Mexiko) sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt. Der Rietveldplot ist in Abb. 4.4 gezeigt. Als Strukturmodell für Hillebrandit wurden die Daten von Dai und Post (1995) eingesetzt. Wie bereits erwähnt, wurden Foshagit und Gismondin als Nebenphasen röntgenographisch nachgewiesen. Als Strukturmodelle wurden die Daten von Gard und Taylor (1960) und Rinnaldi und Vezzalini (1985) verwendet. Die Rietveldanalyse wurde ohne Verfeinerung der Atompositionen aller vorhandenen Phasen durchgeführt. Die quantitative Analyse ergab 84% Hillebrandit, 12% Foshagit und 3% Gismondin. Die für Hillebrandit berechneten Gitterkonstanten liegen nahe an den Literaturdaten von Dai und Post (1995), da die Autoren Material aus dem gleichen Vorkommen untersucht haben.

Tabelle 4.6: Messbedingungen und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe „Hillebrandit“ (Mexiko)

Instrumentelle Parameter		Phase	Gitterkonstanten	Gew.%
Gerät	D5000 Bruker-AXS	RG		
Wellenlänge	CuK $\alpha_{1,2}$	ICSD Nr.		
Leistung	1.2 KW	Referenz		
$\Delta 2\theta$	5 – 70° 2 θ	Foshagit	<i>a</i> 10.379 (1)	12(1)
Schrittweite	0.02° 2 θ	$P\bar{1}$	<i>b</i> 7.282(2)	
Messzeit (sec/step)	10	25818	<i>c</i> 7.034(2)	
Goniometer Radius	200.5mm	Gard und Taylor (1960)	α 89.30(4)	
RS (rec. slit)(mm)	0.1		β 106.85(1)	
FDS (Blenden)(deg.)	0.5		γ 90.14(2)	
Primär Soller Spalt	2.3°	Hillebrandit	<i>a</i> 3.640(7)	84.5(5)
Sekundär Soller Spalt	2.3°	<i>Cmc21</i>	<i>b</i> 16.305(8)	
Sek.Monochromator	Graphit	80127	<i>c</i> 11.822(6)	
Fitprozedur		Dai und Post (1995)		
Profil: “Fundamental parameters approach”				
Software: Topas R V.2				
R-Werte		Gismondin	<i>a</i> 9.913(3)	3(1)
R _{Exp}	13.895	$P12_1/c1$	<i>b</i> 10.751(2)	
RW _p	20.053	91439	<i>c</i> 9.894(2)	
RP	13.976	Rinnaldi und Vezzalini (1985)	β 90.44(5)	
DWS	1.001			
GOF	1.443			

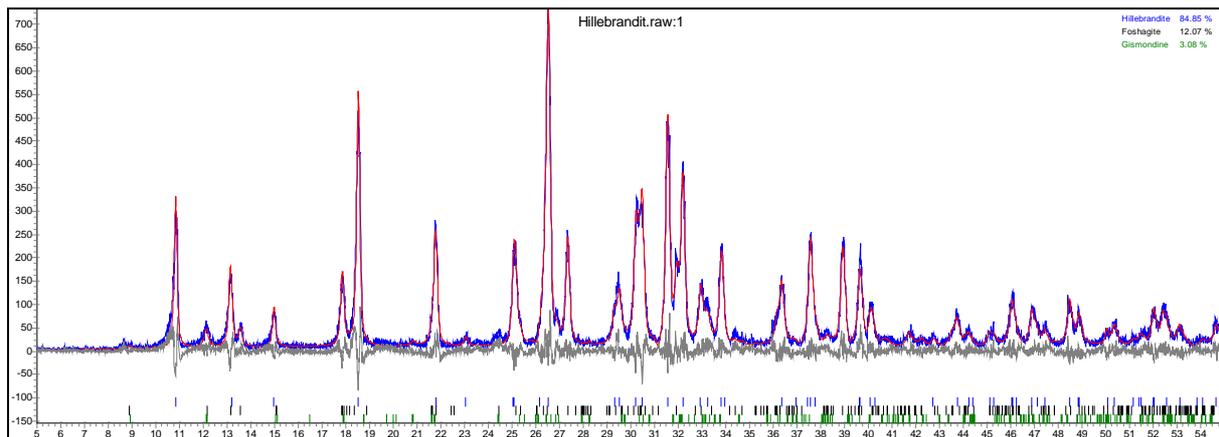
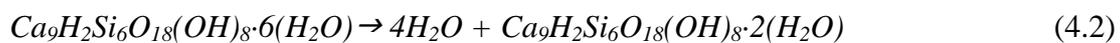


Abbildung. 4.4: Rietveldplot (2Theta, Cu K $\alpha_{1,2}$) der Probe „Hillebrandit“ aus Durango (Mexiko).

4.4.2 Jennit (Crestmore, USA)

4.4.2.1 DTA/TG

Die Probe besteht röntgenographisch aus der Hauptphase Jennit und den Nebenphasen Thaumazit, Hydroxylapatit und Tylleyit. Der gesamte beobachtete Gewichtsverlust von 16.52% stimmt gut mit dem theoretischen Wert für Jennit $Ca_9H_2Si_6O_{18}(OH)_8 \cdot 6(H_2O)$, 18.6% überein. Der Anteil der Nebenphasen ist gering. Die DTA-Analyse (Abb. 4.5) zeigt einen endothermen Effekt zwischen 70°-140°C mit einem Maximum bei ca. 90°C. Möglicherweise entspricht dieses Ereignis der Entwässerung von Jennit zu meta-Jennit (Carpenter *et al.*, 1966):



Mit diesem endothermen Effekt ist ein Gewichtsverlust von ca. 6.23% verbunden. Ein weiterer breiter endothermer Effekt tritt bei ca. 200°C auf. Gleichzeitig zeigt die TG-Kurve zwischen 130-240°C einen Gewichtsverlust von 3.25%. Dieser Verlust entspricht wahrscheinlich der weiteren Entwässerung von meta-Jennit:



Der Gewichtsverlust zwischen 240-800° (ca. 7.0%) wird der Dehydroxylierung (Verlust von acht OH-Gruppen) von Jennit zugeschrieben. Diese erfolgt in einem mehrstufigen Prozess.

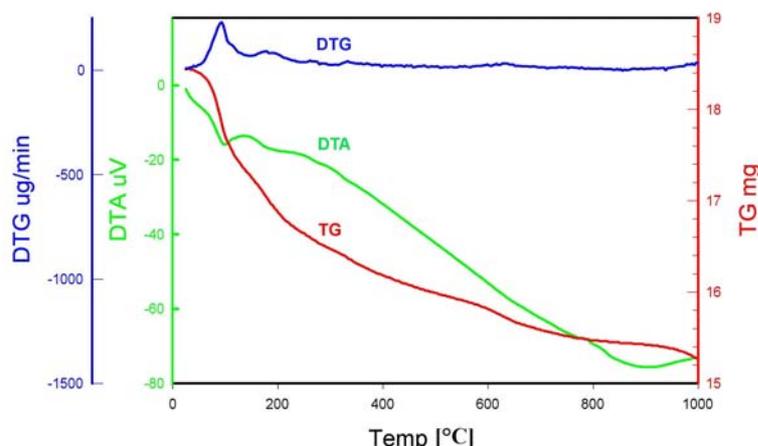


Abbildung 4.5: DTA/TG-Aufnahme der Probe „Jennit“ aus Crestmore (USA).

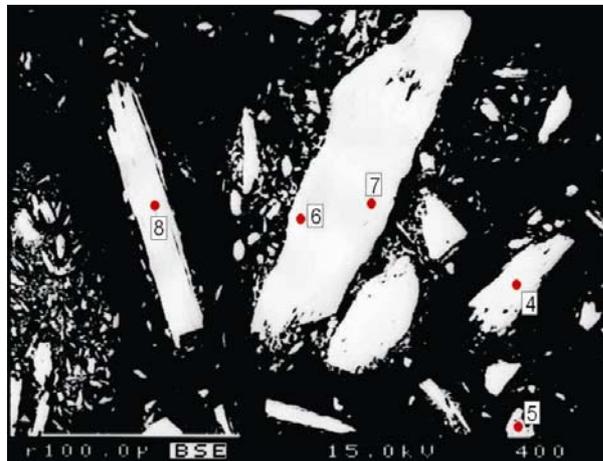
von Ca_2SiO_4 bzw. $\beta-CaSiO_3$ (Cong und Kirkpatrick, 1995^b):



Eine Quantifizierung der Nebenphasen war mit DTA/TG nicht möglich.

4.4.2.2 Mikrosonde

Die Probe besteht aus feinkörnigen, weißen Aggregaten. Ein BSE-Bild der Probe „Jennit“ aus Crestmore ist in Abb. 4.6 dargestellt.

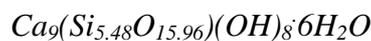


Nr.	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total
4	.02	.00	30.41	.00	47.16	77.60
5	.00	.00	30.21	.00	49.52	79.73
6	.03	.00	32.42	.00	46.45	78.91
7	.00	.01	31.76	.00	47.84	79.62
8	.02	.02	31.26	.01	49.21	80.51
mean	.01	.01	31.21	.00	48.04	79.27

Abbildung 4.6: BSE-Bild von Jennit aus Crestmore. Die Zahlen entsprechen den Punktanalysen mit der Mikrosonde in Tabelle 4.7. Schwarz: Einbettungsmittel.

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse von Jennit aus Crestmore (USA). Angaben in Gew%.

Die auf Basis von 20 Sauerstoffatomen pro Formeleinheit aus dem durchschnittlichen Ergebnis der Mikrosondenanalyse berechnete kristallchemische Formel (Tabelle 4.7) für Jennit lautet:



Jennit weist eine Unterbesetzung von ca. 0.5 Si-Atomen pro Formeleinheit auf, die durch das Fehlen von 2 (OH)⁻ kompensiert wird. Dieses Phänomen lässt sich mit fehlenden Brückentetraedern in den Dreiereinfachketten (Cong und Kirkpatrick, 1996^a) erklären. Die aus der Mikrosondenanalyse berechnete Wassermenge ist mit durchschnittlich 20.7Gew.% etwas höher als der theoretischen Wert (18.6%). Dieser Unterschied wird auf adsorbiertes H₂O zurückgeführt.

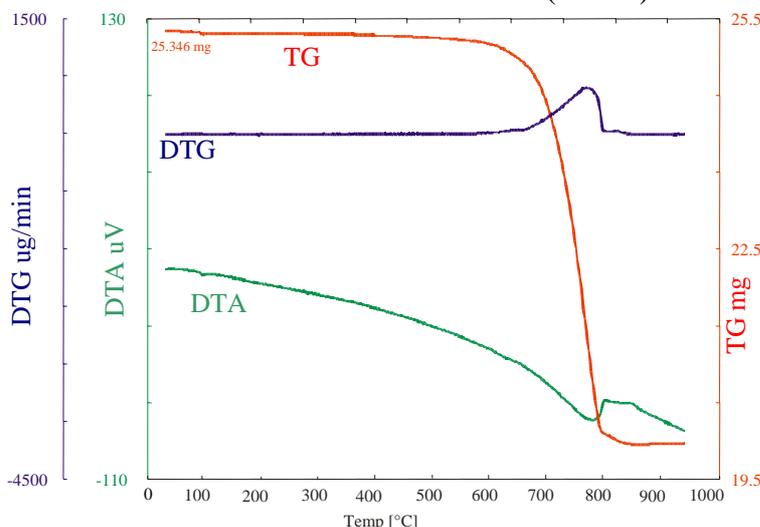


Abbildung 4.7: DTA/TG-Aufnahme der Probe „Foshagit“ aus Fuka (Japan).

Da für Jennit keine Strukturdaten vorliegen, wurde keine Rietveldanalyse durchgeführt.

4.4.3 Foshagit (Fuka, Japan)

4.4.3.1 DTA/TG

Die Probe besteht röntgenographisch aus den Hauptphasen Foshagit und Calcit und der Nebenphase Scawtit. Bis ca. 650°C zeigt die DTA/TG-Aufnahme (Abb. 4.7) nur einen

endothermen Effekt bei ca. 100°C, der mit dem Verlust von adsorbiertem Wasser (Gewichtverlust ca. 0.6%) verbunden ist. Zwischen 650° und 800°C erfolgt der Hauptgewichtsverlust (5.2mg/20.6%). Das Maximum liegt bei ca. 750°C. Es ist nicht möglich, den durch Calcit verursachten Gewichtsverlust (Verlust von CO₂) und den Verlust aller OH-Gruppen des Foshagit zu unterscheiden. Zwischen 800-830°C tritt ein weiterer kleiner Gewichtsverlust von ca. 0.11mg/0.4% auf. Möglicherweise handelt es sich dabei um den Verlust von CO₂ aus dem in der Probe vorhandenen Scawtit. Unter dieser Annahme ergeben sich ca. 7.5 Gew.% Scawtit in der gesamten Probe. Ein exothermes Maximum bei 840°C kennzeichnet die Umwandlung des dehydroxylierten Foshagits in β-Wollastonit und β-Ca₂SiO₄ (Gard und Taylor, 1960):



4.4.3.2 Mikrosonde

Die Probe besteht aus feinkörnigen, weißen Aggregaten.

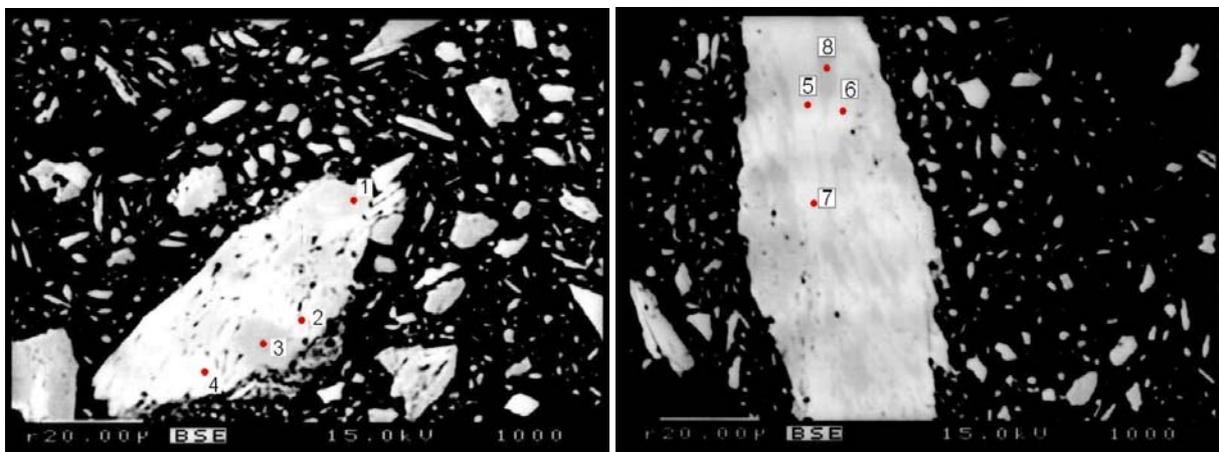


Abbildung 4.8: BSE-Bilder von Foshagit aus Fuka (Japan, Streupräparat). Zahlen entsprechen Punktanalysen (Tab. 4.8). Dunklere Stellen sind an Calcit, hellere an Foshagit angereichert. Schwarz: Einbettungsmittel.

Tabelle 4.8: Mikrosondenanalysen von Foshagit und Calcit aus Fuka (Japan). Angaben in Gew.%.

Nr.	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	SO ₂	Total
1	.00	.01	.33	.00	59.03	.00	59.38
2	.00	.03	40.78	.00	51.42	.01	92.23
3	.00	.00	.86	.00	63.63	.01	64.50
4	.00	.00	43.70	.00	51.73	.01	95.44
5	.00	.01	42.16	.01	52.64	.00	94.81
6	.01	.00	42.27	.01	52.99	.02	95.29
7	.00	.01	41.85	.00	52.61	.00	94.47
8	.03	.00	1.20	.00	63.28	.00	64.50
Mean			42.15		52.28		94.43

Im elektronmikroskopischen Bild ist die feine Verwachsung von Foshagit und Calcit erkennbar (Abb. 4.8). Dunkelgraue Bereiche entsprechen Calcitanreicherungen, hellgraue Bereiche enthalten vorwiegend Foshagit. Ergebnisse von Punktanalysen mit der Mikrosonde sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt. Das durchschnittliche C/S-Verhältnis in hellen Bereichen (Punkte 2, 4, 5, 6, 7) entspricht dem idealen C/S-Verhältnis von Foshagit. Die auf 100% fehlenden 5.57 Gew.% entsprechen relativ genau der Wassermenge der Foshagitformel (idealer Wert: 4.26 Gew.%). Die Diskrepanz von ca. 1.3 Gew. % ist wahrscheinlich durch adsorbiertes H₂O bedingt.

4.4.3.3 Rietveldverfeinerung

Die Messbedingungen und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe aus Fuka sind in Tabelle 4.9 zusammengestellt. Der Rietveldplot ist in Abb. 4.9 gezeigt.

Tabelle 4.9: Messbedingungen und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe „Foshagit“ aus Fuka (Japan).

Instrumentelle Parameter		Phase	Gitterkonstanten	Gew. %
Gerät	D5000 Bruker-AXS	RG		
Wellenlänge	$CuK\alpha_{1,2}$	ICSD Nr.		
Leistung	1.2 KW	Referenz		
$\Delta 2\theta$	4 – 80° 2θ	Foshagit	<i>a</i> 10.399 (1)	54(2)
Schrittweite	0.02° 2θ	$P\bar{1}$	<i>b</i> 7.330(3)	
Messzeit (sec/step)	23	25818	<i>c</i> 7.0393(2)	
Goniometer Radius	200.5mm	Gard und Taylor (1960)	α 90.08(9)	
RS (rec. slit)(mm)	0.1		β 106.87(1)	
FDS (Blenden)(deg.)	0.5		γ 90.02(2)	
Primär Soller Spalt	-	Scawtit	<i>a</i> 10.124(8)	7.7(6)
Sekundär Soller Spalt	2.3°	<i>I12/ml</i>	<i>b</i> 15.19(1)	
Sek.Monochromator	Graphit	2502	<i>c</i> 6.638(2)	
		Pluth und Smith (1973)	β 100.61(1)	
Fitprozedur		Calcit	<i>a</i> 4.9919(3)	38(1)
Profil: “Fundamental parameters approach”		$R\bar{3}c(H)$	<i>c</i> 17.072(3)	
Software: Topas R V.2		18165		
R-Werte				
R_{Exp}	9.477			
RWp	14.05			
RP	11.443			
DWS	1.166			
GOF	1.482			

Für Scawtit stimmen die Daten der Thermoanalyse mit der quantitativen Rietveldanalyse sehr gut überein. Eine quantitative Analyse von Calcit und Foshagit konnte anhand der Thermogravimetrie nicht durchgeführt werden.

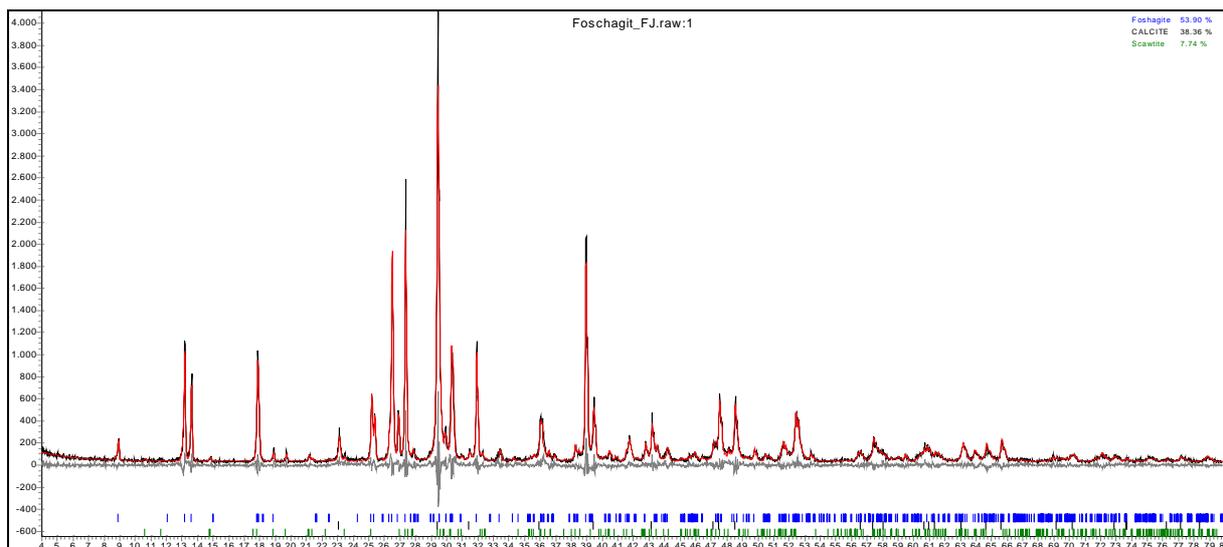


Abbildung 4.9: Rietveldplot der Probe „Foshagit“ (Fuka Japan). 2θ -Plot, $\lambda=CuK\alpha_{1,2}$

Zur quantitativen Rietveldanalyse wurden simultan die Atompositionen und isotropen Temperaturfaktoren von Foshagit verfeinert, da das Strukturmodell von Gard und Taylor

(1960) generell von schlechter Qualität ist. Zur Verfeinerung wurde die Variation der Bindungslängen beschränkt. Zu diesem Zweck wurden Lennard-Jones-Potentiale verwendet. Die verfeinerten Atomkoordinaten sowie wichtige Bindungslängen sind in Tabelle 4.10 aufgelistet. Die berechneten Bindungslängen im Koordinationpolyeder von Si1 sind ungewöhnlich. Die Qualität der Strukturdaten reicht aber für eine quantitative Analyse aus.

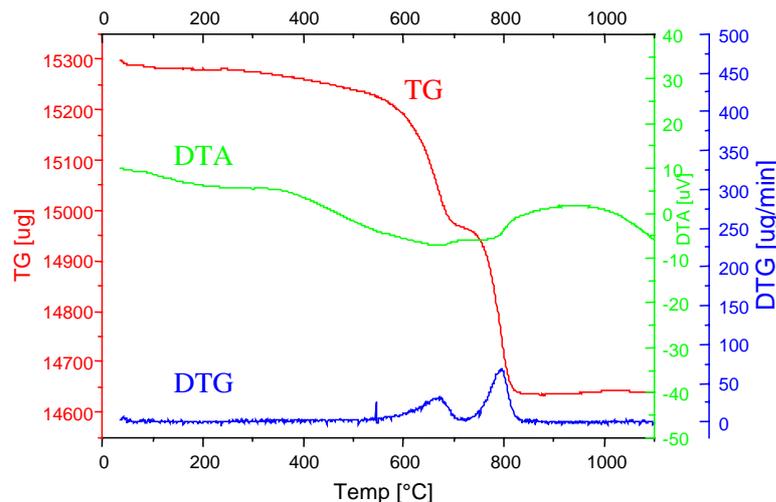
Tabelle 4.10: Mit der Rietveldmethode verfeinerte Strukturdaten und Bindungslängen von Foshagit aus Fuka.

Site	X	Y	Z	Occ.	B_{iso}	Ca1		Ca3		Si1	
Ca1	0.4121(9)	0.625	0.638(1)	1	1.9(2)	O4	2.291	O7	2.294	O3	1.608
Ca2	0.4121(9)	0.125	0.638(1)	1	1.9(2)	O2	2.359	O8	2.298	O1	1.609
Ca3	0.1334(5)	0.875	0.7565(4)	1	3.65(2)	O1	2.379	O3	2.440	O10	1.730
Ca4	0.1334(5)	0.375	0.7565(4)	1	3.65(2)	O2	2.380	O4	2.441	O9	1.741
Si1	0.323(2)	0.125	0.103(6)	1	3.08(9)	O5	2.426	O5	2.467		
Si2	0.157(2)	0.844(3)	0.284(2)	1	1.1(1)	O6	2.430	O9	2.500	Si2	
Si3	0.157(2)	0.403(7)	0.284(2)	1	1.1(1)			O7	3.108	O7	1.627
O1	0.436(5)	0.125	0.315(4)	1	0.36(4)					O5	1.642
O2	0.436(5)	0.625	0.315(4)	1	0.36(4)					O9	1.647
O3	0.293(5)	0.125	0.865(5)	1	3.91(6)	O3	2.291	O8	2.293	O11	1.672
O4	0.293(5)	0.625	0.865(5)	1	3.91(6)	O1	2.359	O7	2.298		
O5	0.259(1)	0.875	0.508(2)	1	1.0(2)	O2	2.379	O4	2.440	Si3	
O6	0.259(1)	0.375	0.508(2)	1	1.0(3)	O1	2.380	O3	2.441	O8	1.628
O7	0.005(2)	0.875	0.299(2)	1	2.8(2)	O6	2.426	O6	2.467	O6	1.639
O8	0.005(2)	0.375	0.299(2)	1	2.8(1)	O5	2.430	O10	2.503	O10	1.641
O9	0.211(2)	0.954(1)	0.117(7)	1	2.8(3)			O11	2.973	O11	1.689
O10	0.211(2)	0.295(6)	0.117(7)	1	2.8(2)						
O11	0.147(4)	0.625	0.217(3)	1	0.35(8)						

4.4.4 Xonotlit aus Tamwatnei (Chukotka, Rußland)

4.4.4.1 DTA/TG

Die Probe besteht röntgenographisch nur aus Xonotlit $Ca_6(Si_6O_{17})(OH)_2$. Die thermische Analyse ist in Abb. 4.10 dargestellt. Der gesamte beobachtete Gewichtsverlust von 4.31% ist



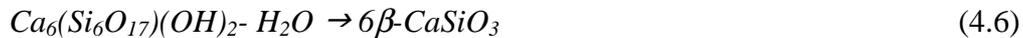
größer, als es für reinen Xonotlit zu erwarten wäre (2.5%). Das Messprotokoll zeigt zwei endotherme Effekte. Der erste (zwischen 650°-700°C mit einem Maximum bei 675°C) ist mit einem Gewichtsverlust von 0.275mg (1.8%) verbunden. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die Zersetzung von $CaCO_3$ zurückzuführen. Das IR-Spektrum der Probe bestätigt eindeutig die Anwesenheit von

Abbildung 4.10: DTA/TG-Aufnahme der Probe „Xonotlit“ aus Chukotka (Russland).

CO_3^{2-} -Gruppen (charakteristische „stretching“ Schwingung bei ca. 1450 cm^{-1} ,

Abb. 4.2). In der XRD-Aufnahme ist dagegen kein Calcit nachweisbar. Calciumcarbonat könnte amorph vorliegen. Aus dem Gewichtsverlust ergibt sich ein Gehalt von ca. 4.0% $CaCO_3$ in der Probe. Das zweite Maximum bei 785°C ist mit einem größeren Gewichtsverlust

verbunden (0.364mg/2.38%). Der Effekt entspricht der Dehydratation und Umwandlung des Xonotlits in β -Wollastonit (exothermer Effekt bei ca. 830°C; Dent und Taylor, 1956). Eine quantitative Berechnung anhand der thermogravimetrischen Analyse ergibt ca. 96% Xonotlit in der Probe. Die Umwandlung von Xonotlit in β -Wollastonit durch Entwässerung erfolgt topotaktisch und ist ein klassisches Beispiel für die Dekondensation von Dreierdoppelketten (Xonotlit) zu Dreiereinfachketten (β -Wollastonit).



Eine strukturelle Beschreibung der Reaktion ist in den Arbeiten von Dent und Taylor (1956) und Shaw *et al.* (2000^b) zu finden.

4.4.4.2 Mikrosondenanalyse

Im elektronenmikroskopischen Bild sind massive parallelorientierte nadelförmige Aggregate erkennbar. Calcit-Kristalle sind nicht vorhanden (Abb. 4. 11, rechts)

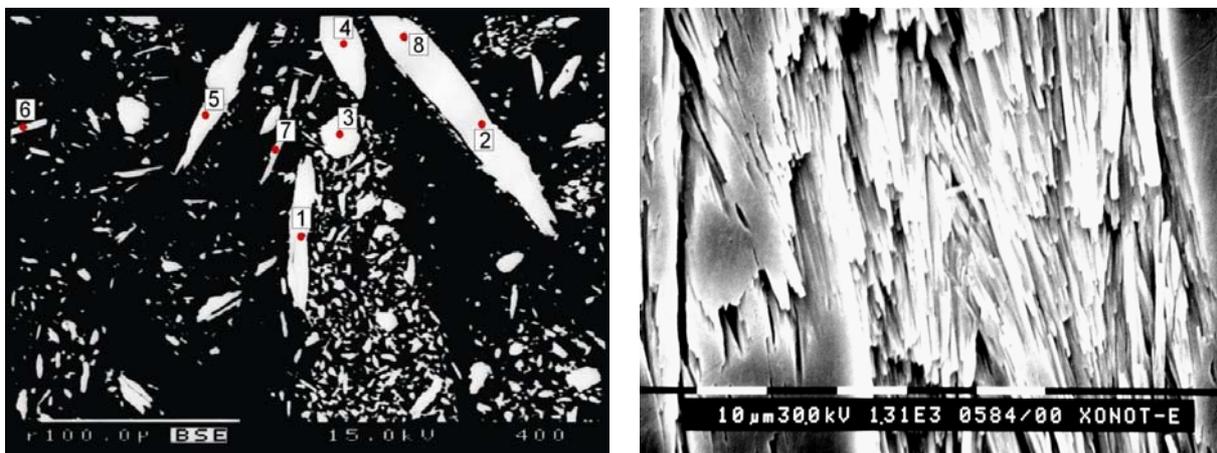


Abbildung 4.11: Links: BSE-Bild von Xonotlit aus Chukotka. Die Zahlen entsprechen quantitativen Punktanalysen mit der Mikrosonde in Tabelle 4.11. Schwarz: Einbettungsmittel. Rechts: SE-Bild.

Tabelle 4.11: Quantitative Punktanalysen von Xonotlit mit der Mikrosonde. Angaben in Gew.%.

Nr.	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	SO ₂	Total
1	.04	.40	48.93	.00	46.05	.06	95.48
2	.01	.15	49.91	.01	46.50	.02	96.60
3	.02	.15	50.00	.01	46.20	.02	96.39
4	.02	.65	48.68	.00	46.61	.01	95.98
5	.00	.23	48.92	.00	46.13	.00	95.28
6	.02	.22	50.71	.00	46.13	.00	97.09
7	.08	.14	41.81	.04	40.68	.11	82.85
8	.00	.23	49.49	.03	46.18	.02	95.95
Mean	.01	.29	49.52	.01	46.26	.02	96.11

Im Mittel ergibt sich aus der Mikrosondenanalysen (Tab 4.11) die folgende kristallchemische Formel für Xonotlit:



Bis auf die geringfügige Al-Si Substitution entspricht diese Formel der idealen Zusammensetzung.

4.4.4.3 Strukturverfeinerung der Xonotlit-Polytypen an Xonotlit aus Chukotka

Ein charakteristisches Merkmal des Xonotlits ist die stark ausgeprägte Polytypie.

Da die untersuchte Probe röntgenographisch einphasig ist, bietet sie sich zur Strukturverfeinerung der Xonotlit-Polytypen an. Die Polytypen von Xonotlit treten in einer Probe meist nebeneinander auf. Dies führt zu diffusen Überstrukturreflexen in Einkristallaufnahmen (Hejny und Armbruster, 2000) und einer deutlichen Komplizierung des Pulverdiffraktogramms. Sie ist durch eine unterschiedliche Anordnung der Dreierdoppelketten bedingt. Zwei Mechanismen sind bekannt:

1. In *a*-Richtung können benachbarte $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ -Doppelketten gegeneinander um $-b/4$ oder $+b/4$ versetzt sein.
2. In *c*-Richtung können die Dreierdoppelketten entweder direkt übereinander liegen, oder um $b/2$ verschoben sein.

Durch Kombination beider Mechanismen ergeben sich 4 einfache Polytypen (Hejny, Armbruster, 2000) (Abb. 4.12).

1. Polytyp $M2a2bc$: – Verschiebung der Dreierdoppelkette um $1/4 b$ in der *ab*-Ebene. Die Elementarzelle wird triklin in RG $P\bar{1}$ beschrieben.
2. Polytyp $Ma2bc$: – Verschiebung von jeder zweiten Dreierdoppelkette um $1/4 b$ in der *ab*-Ebene. Dies entspricht der von Mamedov und Belov (1955) beschriebenen Struktur mit monokliner Symmetrie $P12/a 1$.
3. Polytyp $M2a2b2c$: – Verschiebung der Dreierdoppelkette wie bei $M2a2bc$ mit zusätzlicher Versetzung in der *bc*-Ebene um $1/2 b$. Dies führt zur Verdoppelung der *c*-Achse. Dieser Polytyp wurde von Kudoh und Takeuchi (1979) triklin, in RG $A\bar{1}$ beschrieben.
4. Polytyp $Ma2b2c$: - In *a*-Richtung sind die Dreierdoppelketten alternierend um $+b/4$ und $-b/4$ versetzt. In *c*-Richtung sind sie um $b/2$ versetzt. Die Elementarzelle wird monoklin, RG: $C12/c1$ oder $A12/a1$, beschrieben.

Die Atomkoordinaten der Polytypen $M2a2bc$ und $Ma2b2c$ wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal berechnet, wobei die Strukturen der schon bekannten $Ma2bc$ und $M2a2b2c$ Polytypen als Ausgangspunkt dienten.

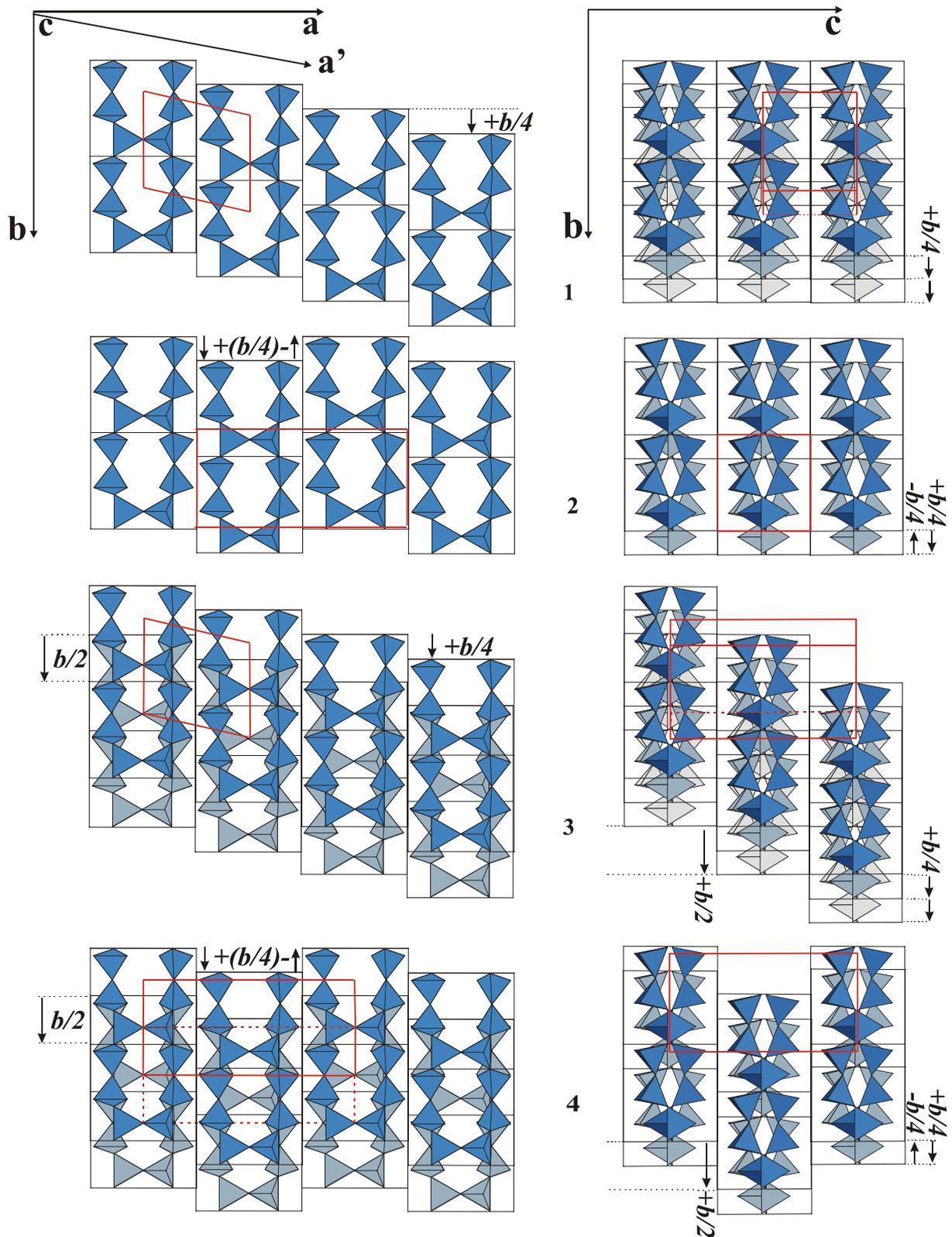


Abbildung 4.12: Polytypie des Xonotlits. Die Entstehung der Polytypen wird durch Versetzung der Dreierdoppelketten in zwei Richtungen erklärt: 1. Polytyp $M2a2bc$ – Verschiebung der Dreierdoppelkette um $1/4 b$ in der ab -Ebene. 2. Polytyp $Ma2bc$ (Mamedov, Belov) – Verschiebung jeder zweiten Dreierdoppelkette um $1/4 b$ in der ab -Ebene. 3. Polytyp $M2a2b2c$ (Kudoh, Takeuchi) – Verschiebung der Dreierdoppelkette wie bei 1. mit zusätzlicher Versetzung in der bc -Ebene um $1/2 b$. 4. Polytyp $Ma2b2c$ – In a -Richtung sind die Dreierdoppelketten alternierend um $+b/4$ und $-b/4$ versetzt. In c -Richtung sind sie um $b/2$ versetzt.

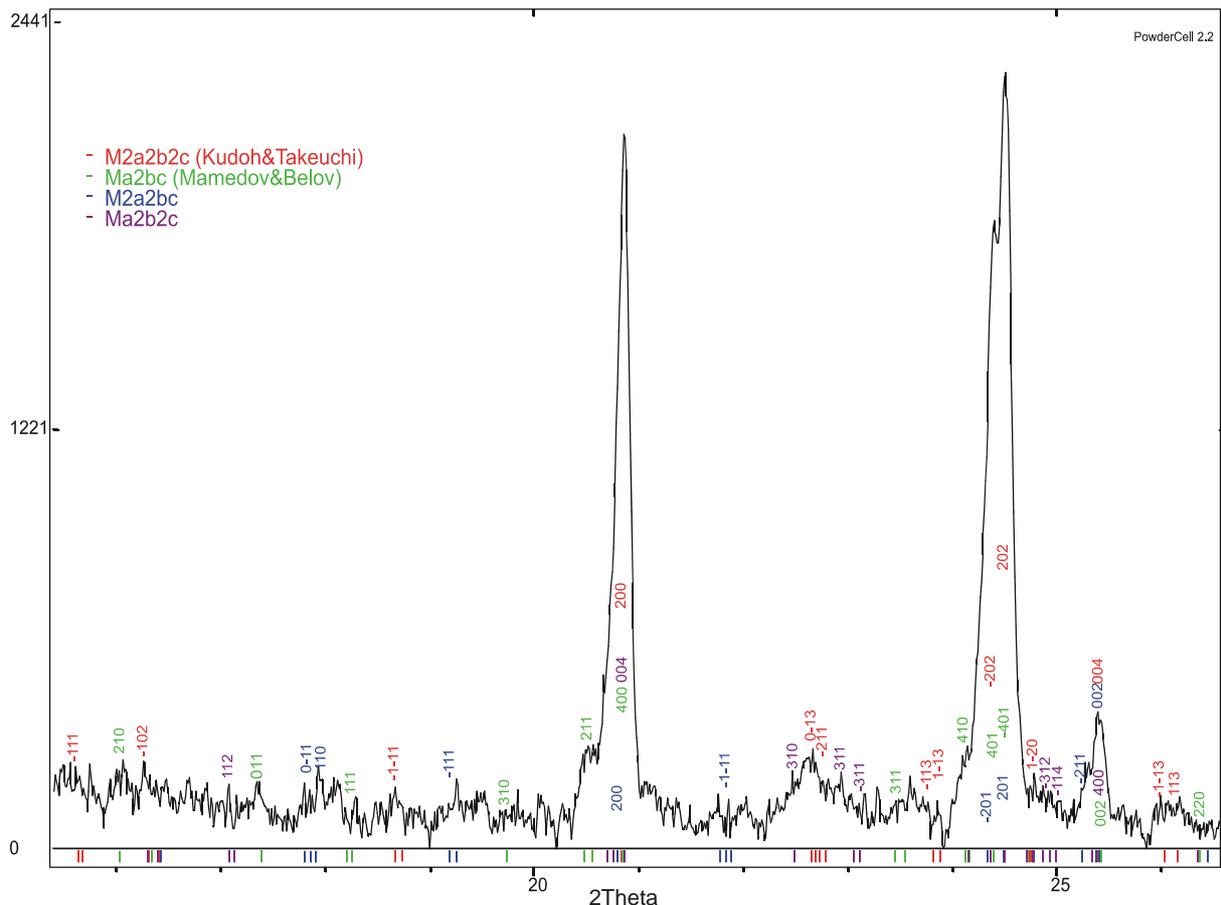


Abbildung 4.13: Pulver XRD-Aufnahme von Xonotlit aus Chukotka in Kapillartechnik (HUBER G670, $\text{CuK}\alpha_1$). Indiziert wurde mit Hilfe erstmals berechneter Strukturdaten für *M2a2bc* und *Ma2bc* und der bekannten Strukturen für *Ma2bc* (Mamedov und Belov, 1955) und *M2a2b2c* (Kudoh und Takeuchi, 1979.)

In Abb. 4.13 ist die Pulveraufnahme des natürlichen Xonotlits aus Chukotka in Kapillartechnik dargestellt. In Kapillartechnik sind die Effekte einer Vorzugsorientierung minimal. Eine Zuordnung der Reflexe einzelner Polytypen ist möglich. In der Probe sind alle vier theoretisch abgeleiteten Polytypen vorhanden.

Für eine optimale Auflösung wurde die Xonotlitprobe mit Synchrotronstrahlung der Diffraktion-Beamline der ANKA (ÄNGström-KARlsruhe) untersucht (Pulveraufnahme). Die Messung wurde in Reflexion mit einer Wellenlänge von 0.9889\AA an einem $4(+2)$ -Kreis-Diffraktometer mit Kappa-Geometrie durchgeführt. Sechs Ranges im Bereich $6\text{--}56^\circ 2\theta$ wurden mit einer Schrittweite von 0.005° und 1sec/Schritt gemessen. Die mit Synchrotronstrahlung erzielbare bessere Auflösung von benachbarten Reflexen ist bei der Rietveldverfeinerung von großem Vorteil. Die Profilanpassung wurde wegen fehlender Asymmetrie im kleinerem Winkelbereich ebenfalls erleichtert. Zunächst wurden die Strukturdaten der beschriebenen Polytypen einzeln verfeinert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4.12 bis 4.14 dargestellt. Die Rietveldverfeinerung wurde mit der Software Topas R Version 2 durchgeführt. Zur Profilanpassung wurde eine Pseudo-Voigt Funktion verwendet. Die Verfeinerung der Atompositionen erfolgte unter Anwendung von Bindungslängen *constraints* (*Lennard-Jones Potential* sowie *Anti_Bump*; Bruker AXS, 2000). Tabelle 4.12 enthält verfeinerte Gitterkonstanten und R-Werte. Die verfeinerten Atompositionen der Polytypen sind in Tabelle 4.13 dargestellt. Ausgewählte interatomaren Abstände sind in Tabelle 4.14 aufgeführt. Der Rietveldplot von der Verfeinerung des Polytyps *M2a2b2c* ist in Abb. 4.14 dargestellt.

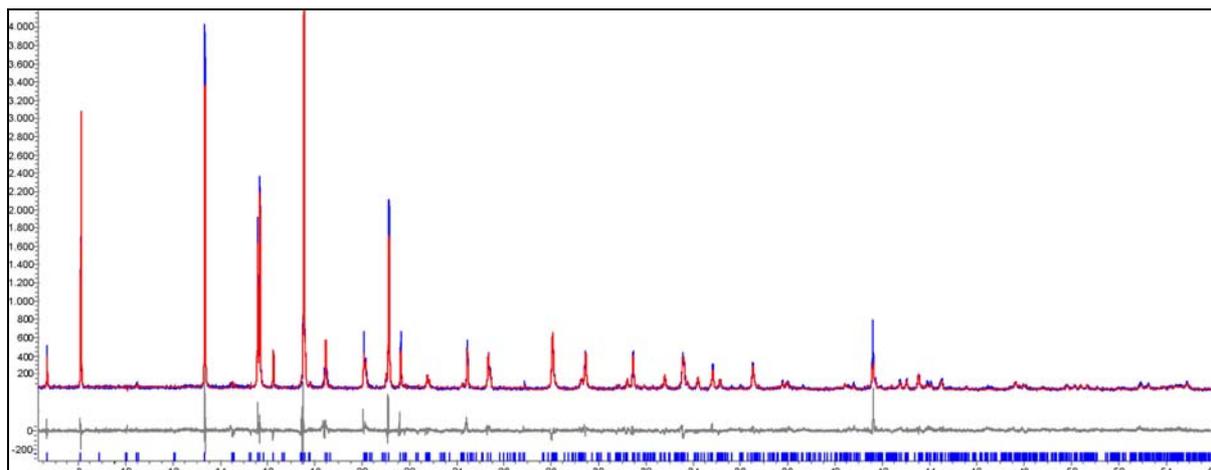


Abbildung 4.14: Rietveldplot der Verfeinerung des Polytyps M2a2b2c. 2 Θ -Plot, $\lambda=0.9889\text{\AA}$.

Tabelle 4.12: Fit-Parameter und Gitterkonstanten der Polytypen des Xonotlits aus Chukotka. Der Polytyp **Ma2b2c** kann auch in $A12/a1$ beschrieben werden, wobei die Gitterkonstanten a und c vertauscht werden müssen.

	Gitterkonstanten und Gütekriterien (R-Werte)			
	<i>M2a2bc</i>	<i>Ma2bc</i>	<i>Ma2b2c</i>	<i>M2a2b2c</i>
SG	$P\bar{1}$	$P 12/a 1$	$C 1 2/c 1$	$A\bar{1}$
a(Å)	8.7064(4)	17.0449(5)	14.0252(6)	8.7094(8)
b(Å)	7.3543(9)	7.3630(6)	7.3592(2)	7.3519(7)
c(Å)	7.0065(8)	7.0143(4)	17.0406(7)	14.010(1)
α	90.052(3)			89.953(3)
β	90.341(1)	89.638(1)	89.638(1)	90.36(1)
γ	102.096(2)			102.269(2)
Rexp	11.380	11.396	11.400	11.378
Rwp	18.458	20.944	20.347	17.921
Rp	14.067	15.639	15.265	13.690
DWS	0.835	0.636	0.698	0.880
GOF	1.622	1.838	1.785	1.575
R_{Bragg}	3.975	4.391	4.152	3.958

Tabelle 4.13: Atomkoordinaten der Xonotlit-Polytypen (Rietveldverfeinerung von Xonotlit aus Chukotka).

1. Polytyp: *Ma2bc*

Site	x	y	z	U _{iso}	Occ.
Ca1	0.25	0.375	0.0	0.077	1.0
Ca2	0.25	0.875	0.0	0.038	1.0
Ca3	0.0688(2)	0.125	0.1664(5)	0.039	1.0
Ca4	0.0688(2)	0.625	0.1664(5)	0.044	1.0
Si1	0.3934(3)	0.151(5)	0.275(2)	0.043	1.0
Si2	0.3934(3)	0.599(5)	0.275(2)	0.057	1.0
Si3	0.1604(6)	0.875	0.439(1)	0.070	1.0
O1	0.25	0.875	0.5	0.063	1.0
O2	0.392(2)	0.375	0.312(4)	0.082	1.0
O3	0.3235(4)	0.625	0.120(1)	0.082	1.0
O4	0.3235(4)	0.125	0.120(1)	0.042	1.0
O5	0.3847(5)	0.062(9)	0.484(1)	0.034	1.0
O6	0.3847(5)	0.693(7)	0.484(1)	0.034	1.0
O7	0.4807(4)	0.625	0.180(1)	0.034	1.0
O8	0.4807(4)	0.125	0.180(1)	0.034	1.0
O9	0.1508(4)	0.875	0.214(1)	0.013	1.0
O10	0.1508(4)	0.375	0.214(1)	0.082	1.0

2. Polytyp: *Ma2b2c*

Site	x	y	z	U _{iso}	Occ.
Ca1	0.25	0.375	0.25	0.035	1.0
Ca2	0.3322(2)	0.125	0.0691(2)	0.023	1.0
Ca3	0.3322(2)	0.625	0.0691(2)	0.061	1.0
Si1	0.3862(4)	0.165(9)	0.3949(3)	0.013	1.0
Si2	0.3862(4)	0.599(8)	0.3949(3)	0.048	1.0
Si3	0.4687(6)	0.875	0.1597(5)	0.051	1.0
O1	0.0	0.375	0.25	0.024	1.0
O2	0.4111(7)	0.382(1)	0.3917(8)	0.065	1.0
O3	0.3077(5)	0.625	0.3260(4)	0.047	1.0
O4	0.3077(5)	0.125	0.3260(4)	0.047	1.0
O5	0.4890(6)	0.062(5)	0.3833(5)	0.038	1.0
O6	0.4890(6)	0.698(1)	0.3833(5)	0.025	1.0
O7	0.3401(5)	0.625	0.4804(4)	0.076	1.0
O8	0.3401(5)	0.125	0.4804(4)	0.038	1.0
O9	0.3562(6)	0.875	0.1521(5)	0.041	1.0
O10	0.3562(6)	0.375	0.1521(5)	0.089	1.0

3. Polytyp: *M2a2bc*

Site	x	y	z	U _{iso}	Occ.
Ca1a	0.5	0.5	0.0	0.065	1.0
Ca1b	0.5	0.0	0.0	0.039	1.0
Ca2	0.1444(7)	0.162(2)	0.8388(8)	0.043	1.0
Ca3	0.1327(7)	0.645(2)	0.8286(9)	0.049	1.0
Si1	0.216(1)	0.198(3)	0.269(2)	0.028	1.0
Si2	0.222(1)	0.653(4)	0.264(2)	0.045	1.0
Si3	0.319(1)	0.943(4)	0.569(1)	0.068	1.0
O1	0.5	0.0	0.5	0.022	1.0
O2	0.208(1)	0.423(5)	0.289(5)	0.115	1.0
O3	0.366(2)	0.734(6)	0.126(2)	0.001	1.0
O4	0.342(2)	0.225(6)	0.100(2)	0.125	1.0
O5	0.223(2)	0.095(4)	0.471(6)	0.052	1.0
O6	0.231(2)	0.735(5)	0.488(2)	0.053	1.0
O7	0.048(2)	0.653(4)	0.175(2)	0.076	1.0
O8	0.043(2)	0.119(5)	0.167(2)	0.100	1.0
O9	0.299(2)	0.942(5)	0.797(2)	0.027	1.0
O10	0.314(2)	0.448(5)	0.753(2)	0.017	1.0

4. Polytyp: *M2a2b2c*

Site	x	y	z	U _{iso}	Occ.
Ca1	0.5042(9)	0.999(2)	0.2504(5)	0.029	1.0
Ca2	0.1381(7)	0.161(1)	0.1687(4)	0.034	1.0
Ca3	0.1377(7)	0.652(1)	0.1656(3)	0.032	1.0
Si1	0.215(1)	0.199(3)	0.8854(9)	0.015	1.0
Si2	0.217(1)	0.649(3)	0.8877(9)	0.051	1.0
Si3	0.323(1)	0.937(3)	0.0337(6)	0.063	1.0
O1	0.5	0.0	0.0	0.013	1.0
O2	0.220(1)	0.424(4)	0.910(1)	0.076	1.0
O3	0.364(1)	0.723(3)	0.818(1)	0.051	1.0
O4	0.342(2)	0.207(4)	0.800(1)	0.047	1.0
O5	0.229(2)	0.084(4)	0.981(1)	0.029	1.0
O6	0.229(2)	0.726(4)	0.999(1)	0.025	1.0
O7	0.047(2)	0.646(4)	0.837(1)	0.076	1.0
O8	0.041(2)	0.127(4)	0.8353(9)	0.077	1.0
O9	0.300(2)	0.949(4)	0.146(1)	0.028	1.0
O10	0.303(2)	0.445(4)	0.125(1)	0.067	1.0

Tabelle 4.14: Bindungslängen in den Polytypen von Xonotlit

M2a2b2c (Kudoh, Takeuchi)													
Ca1		Ca2		Ca3				Si1		Si2		Si3	
O3	2.444	O3	2.832	O4	2.555			O2	1.681	O2	1.689	O1	1.587
O3	2.331	O5	2.843	O6	2.493			O4	1.627	O3	1.615	O5	1.658
O4	2.410	O7	2.487	O7	2.427			O5	1.601	O6	1.654	O6	1.664
O4	2.337	O7	2.364	O8	2.521			O8	1.648	O7	1.634	O9	1.592
O9	2.264	O8	2.348	O8	2.477								
O10	2.389	O9	2.336	O9	2.352								
		O10	2.352	O10	2.378								
Ma2b2c													
Ca1		Ca2		Ca3				Si1		Si2		Si3	
O3	2.393	O3	2.644	O4	2.644			O2	1.635	O2	1.635	O1	1.601
O3	2.393	O5	2.681	O6	2.694			O4	1.640	O3	1.625	O5	1.666
O4	2.393	O7	2.564	O7	2.382			O5	1.640	O6	1.626	O6	1.601
O4	2.393	O7	2.382	O8	2.564			O8	1.615	O7	1.600	O9	1.584
O9	2.228	O8	2.382	O8	2.382								
O10	2.228	O9	2.345	O9	2.345								
		O10	2.345	O10	2.345								
M2a2bc													
Ca1a		Ca1b		Ca2		Ca3		Si1		Si2		Si3	
O3	2.440	O3	2.242	O4	2.480	O3	2.780	O2	1.676	O2	1.679	O1	1.620
O3	2.440	O3	2.242	O5	2.741	O6	2.580	O4	1.603	O3	1.601	O5	1.675
O4	2.307	O4	2.467	O7	2.371	O7	2.545	O5	1.613	O6	1.676	O6	1.658
O4	2.307	O4	2.467	O8	2.350	O7	2.415	O8	1.654	O7	1.635	O9	1.608
O10	2.339	O9	2.219	O8	2.465	O8	2.542						
O10	2.339	O9	2.219	O9	2.331	O9	2.365						
				O10	2.383	O10	2.416						
Ma2bc (Mamedov, Belov)													
Ca1		Ca2		Ca3		Ca4		Si1		Si2		Si3	
O3	2.383	O3	2.383	O4	2.713	O3	2.713	O2	1.669	O2	1.669	O1	1.589
O3	2.383	O3	2.383	O5	2.623	O6	2.631	O4	1.629	O3	1.629	O5	1.665
O4	2.383	O4	2.383	O7	2.377	O7	2.577	O5	1.612	O6	1.627	O6	1.635
O4	2.383	O4	2.383	O8	2.377	O7	2.377	O8	1.638	O7	1.638	O9	1.588
O10	2.254	O9	2.254	O8	2.577	O8	2.378						
O10	2.254	O9	2.254	O9	2.336	O9	2.336						
				O10	2.336	O10	2.336						

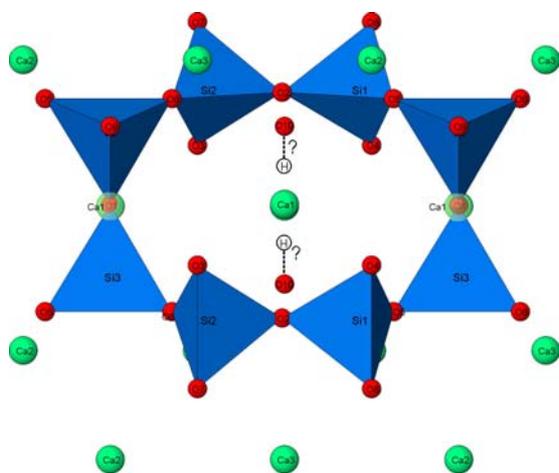


Abbildung 4.15: Fragment (Dreierdoppelkette) der Xonotlitstruktur entlang [001].

In Abb. 4.15 ist ein Fragment der Struktur des Polytyps **Ma2b2c** abgebildet. Aus Tab. 4.14 geht hervor, dass die Bindungslänge Si3-O1 (Verbindung der Dreiereinfachketten zu Dreierdoppelketten) in allen Polytypen kürzer ist, als die übrige Si-O-Bindungslängen. Dagegen ist die Si1-O2 und die Si2-O2-Bindung relativ lang.

Die aus der Rietveldverfeinerung gewonnenen Strukturdaten der Xonotlit-Polytypen können für Identifikationszwecke in Pulverdiffraktogramme eingesetzt werden (nach entsprechender Simulation der Pulverdiffraktogramme). Zur quantitativen Analyse mit der Rietveldmethode wurde auf Basis der Strukturdaten ein

Strukturmodell abgeleitet, das alle vier Polytypen berücksichtigt. Dazu wurden folgende Randbedingungen angenommen:

1. Die b -Gitterkonstante, d.h. die Identitätsperiode in Richtung der Dreierdoppelketten ist für alle Polytypen konstant:

$$b_{M2a2b2c} = b_{Ma2bc} = b_{M2a2bc} = b_{Ma2b2c}$$

Für die anderen Gitterkonstanten wurde angenommen, dass je nach Aufstellung gilt:

2. $c_{M2a2b2c} = 2c_{Ma2bc} = 2c_{M2a2bc} = a_{Ma2b2c}$
3. $a_{M2a2b2c} = a_{M2a2bc}$
4. $a_{Ma2bc} = c_{Ma2b2c} = 2a_{M2a2b2c} \sin \gamma_{M2a2b2c}$
5. $\alpha_{M2a2b2c} = \alpha_{M2a2bc}$, $\beta_{M2a2b2c} = \beta_{M2a2bc}$, $\gamma_{M2a2b2c} = \gamma_{M2a2bc}$
6. $\beta_{Ma2bc} = \beta_{Ma2b2c}$

Bei Anwendung dieses Modells ist keine weitere Verfeinerung der Atomkoordinaten nötig. Sehr wichtig ist, dass die Vorzugsorientierung mit möglichst wenigen Parametern verfeinert wird, da sonst für einzelnen Polytypen eine Verfälschung der quantitativen Ergebnissen möglich ist. Vorsicht ist auch bei der Verfeinerung der Kristallitgröße geboten. Dies kann z.B. durch die Einschränkung der Mindestkristallitgröße erfolgen. So wird eine rechnerische Verbreiterung der Reflexe, die mit einer mit Verminderung der Intensität gekoppelt ist, vermieden.

Das beschriebene Modell wurde teilweise zur Rietveldanalysen in Kapitel 6 (C/S=1.00) eingesetzt. Auf eine quantitative Analyse der Xonotlitpolytypen in der natürlichen Probe wurde verzichtet.

4.4.5 Tobermorit aus Bazhenovskoe (Ural)

4.4.5.1 DTA/TG

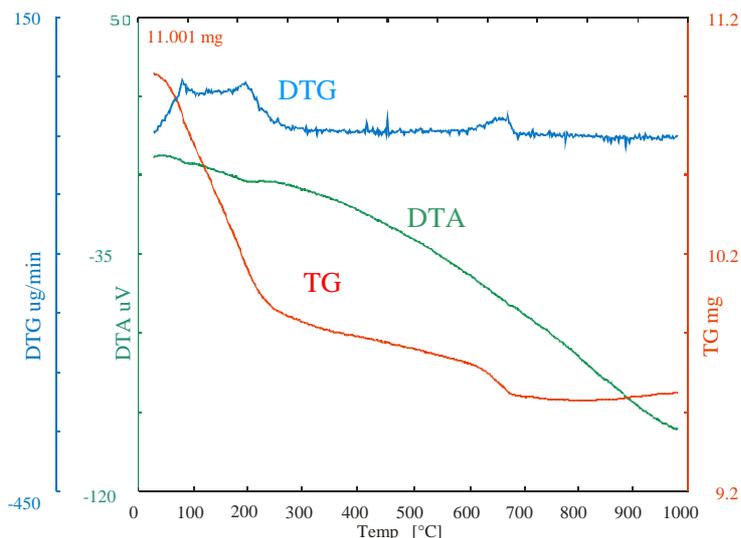
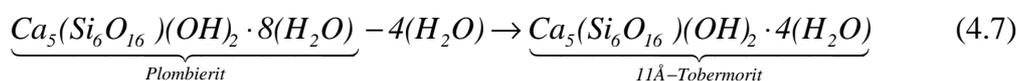
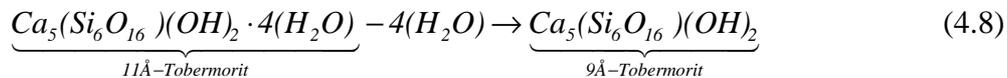


Abbildung 4.16: DTA/TG-Aufnahme der Probe „Tobermorit“ aus Ural (Russland).

Die Probe „Tobermorit“ aus Ural besteht aus den Hauptphasen Plombierit, 11Å-Tobermorit, Clinotobermorit, Diopsid sowie der Nebenphase Calcit. Die thermische Analyse der Probe ist in Abb. 4.16 dargestellt. Zwischen Raumtemperatur und 300°C erfolgt der größte Gewichtsverlust (9.89%). In diesem Bereich sind deutlich zwei endotherme Effekte (bei ca. 110° und ca. 200°C) unterscheidbar, die zwei Maximas der DTG entsprechen. Der Gewichtsverlust bis 120°C (2.75%) wird dem Übergang Plombierit-11Å-Tobermorit (McConnell, 1954) zugeordnet:



Der zweite endotherme Effekt (200°C) sowie der Gewichtsverlust zwischen 120-300°C (7.14%) entsprechen dem Verlust von schwach gebundenem molekularem Wasser des 11Å- bzw. Clinotobermorits. Zwischen 300 und 600°C tritt ein weiterer gleichmäßiger Gewichtsverlust von 1.45% auf, dem die endgültige Abgabe des molekularen Wassers und der Übergang zu 9Å-Tobermorit entspricht:



Zwischen 600-800°C verliert 9Å-Tobermorit alle OH-Gruppen (1.55%)(McConnell, 1954). In diesem Gewichtsverlust ist auch die Dekarbonatisierung des in der Probe in geringen Mengen vorhandenen CaCO_3 enthalten (charakteristische Schwingung bei ca. 1450cm^{-1} im IR-Spektrum). Der exotherme Effekt bei 867°C entspricht der Wollastonitbildung:



In der thermogravimetrischen Analyse überlappen sich die verschiedenen Entwässerungsreaktionen. Eine quantitative Analyse einzelner Phasen ist nicht möglich. Wird angenommen, dass bei 120°C die gesamte Menge Plombierit in 11Å-Tobermorit umgewandelt ist, lässt sich die Menge 11Å-Tobermorit + Clinotobermorit in etwa aus dem durch molekulares Wasser bewirkten Gewichtsverlust (120-600°C, $7.14\% + 1.45\% = 8.59\%$) abschätzen. Es ergeben sich ca. 70% Tobermorit bzw. 30% Diopsid + Calcit.

4.4.5.2 Mikrosonde

Die Probe besteht aus massiven Aggregaten aus feinkörnigen 11Å-Tobermorit, Plombierit und Clinotobermorit, die mit Pyroxen-(Diopsid)-Kristallen durchsetzt sind (Abb. 4.17).

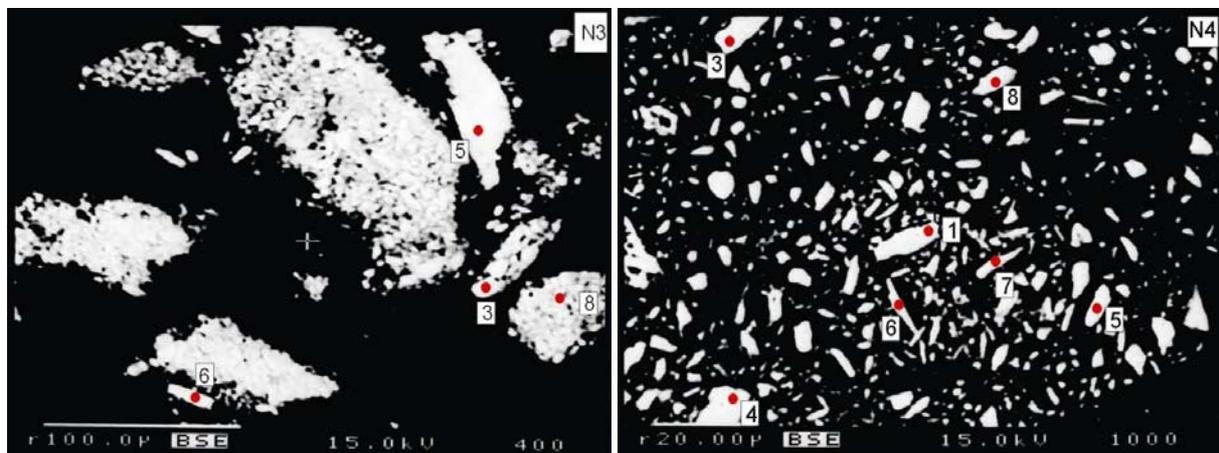


Abbildung 4.17: BSE-Aufnahmen der Probe „Tobermorit“ aus Bazhenovskoe (Ural). Die Zahlen entsprechen quantitativen Punktanalysen mit der Mikrosonde (Tabelle 3.15). Schwarz: Einbettungsmittel.

Die Ergebnisse der Mikrosondenanalysen (Tab. 4.15) erlauben die Unterscheidung verschiedener Tobermorite innerhalb der Probe. Am erhöhten H_2O -Gehalts (100%-Total in Tab. 4.15) lässt sich Plombierit leicht erkennen (N3, Punkte 3, 5, 6, 8). 11Å-Tobermorit und Clinotobermorit wurden anhand des C/S-Verhältnisses unterschieden. 11Å-Tobermorit besitzt normalerweise ein kleineres C/S-Verhältnis (0.75) als Clinotobermorit (0.83). 11Å-Tobermorit kommt in Al-reicher und Al-ärmer Form vor.

Plombierit Bei der Berechnung der kristallchemischen Formel aus der Mikrosondenanalyse ergab sich eine geringe Unterbesetzung von Ca, sowie eine geringfügige Al-Si Substitution.

Der Ladungsausgleich erfolgt durch die Substitution von O^{2-} gegen OH . Die berechnete Formel lautet:

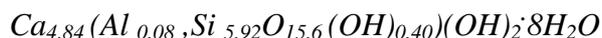


Tabelle 4.15: Quantitative Mikrosondenanalysen der Probe „Tobermorit“ aus Ural. Angaben in Gew.-%.

Nr.	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	SO ₂	Total
N4-8	.01	4.88	49.28	.04	35.93	.01	90.14
N4-1	.00	1.70	50.75	.05	36.79	.00	89.29
N4-3	.01	2.04	49.24	.04	35.82	.00	87.15
N4-4	.00	4.27	49.02	.08	34.29	.00	87.64
mean	.00	3.22	49.57	.05	35.71	.00	88.56
11Å-Tobermorit: $Ca_{4.5}(Al_{0.20}, Si_{5.80}O_{15.80}, OH_{0.20})(OH)_2 \cdot 5H_2O$ (Al-reich)							
Nr.	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	SO ₂	Total
N4-5	.02	.06	48.72	.02	35.20	.00	84.03
N4-6	.00	.10	50.52	.00	35.55	.00	86.17
mean	.01	.08	49.62	.01	35.38	.00	85.10
11Å-Tobermorit: $Ca_{4.56}(Si_{5.97}O_{16})(OH)_2 \cdot 5H_2O$ (Al-arm)							
Nr.	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	SO ₂	Total
N3-3	.02	1.49	43.13	.05	32.49	.05	77.25
N3-5	.03	.21	44.08	.07	33.87	.11	78.37
N3-6	.01	.49	35.15	.05	26.25	.02	61.96
N3-8	.01	1.45	36.88	.04	28.72	.02	67.11
mean		.91	39.81	.05	30.33	.05	71.17
Plombierit: $Ca_{4.84}(Al_{0.08}, Si_{5.92}O_{15.6}(OH)_{0.4})(OH)_2 \cdot 8H_2O$							
Nr.	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	SO ₂	Total
N4-7	.00	2.86	47.76	.01	37.32	.00	87.95
Clinotobermorit: $Ca_{4.85}(Al_{0.20}, Si_{5.80}O_{16})(OH_{0.5}, OH_{0.5}) \cdot 5H_2O$							

11A-Tobermorit (Hamid, 1982, Merlino *et al.*, 2001).

Clinotobermorit Die aus den Mikrosondenanalysen berechnete kristallchemische Formel lautet:



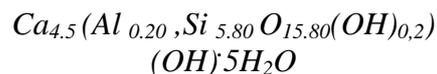
Calcium ist geringfügig unterbesetzt. Wie für Plombierit und 11Å-Tobermorit beschrieben, ist die Substitution $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ mit der Substitution $O^{2-} \rightarrow OH$ gekoppelt.

4.4.5.3 Entwässerung

Die Minerale der Tobermoritgruppe zeigen ein diagnostisch wichtiges, unterscheidbares Entwässerungsverhalten. Zur Charakterisierung wurde die Probe aus dem Ural bei 150°C bzw. 300°C für je 10 Stunden an Luft erhitzt und danach röntgenographisch untersucht (Abb. 4.18). Nach Behandlung bei 150°C war Plombierit in 11Å-Tobermorit umgewandelt. Dieses Ergebnis stimmt mit den bisherigen Untersuchungen überein (McConnell, 1954). 11Å-Tobermorit und Clinotobermorit sind nicht verändert. Nach der Behandlung bei 300°C besteht die Probe aus 11Å-Tobermorit, 9Å-Tobermorit und Diopsid. Clinotobermorit dagegen ist nicht mehr vorhanden. Die Entwässerung von Clinotobermorit zu 9Å-Tobermorit bei unter 300°C stimmt mit den Ergebnissen von Merlino *et al.* (1999, 2000) überein. Da bei 300°C noch 11Å-Tobermorit vorhanden ist, verhält sich zumindest ein Teil des 11Å-Tobermorits

11Å-Tobermorit (Al-reich) Die

kristallchemische Formel von Al-reichem 11Å-Tobermorit ergibt sich aus den Mikrosondenanalysen zu:



Die geringe Substitution von *Si* gegen *Al* ist mit einem Ersatz von *O* gegen *OH* gekoppelt. Im Vergleich zur von Merlino *et al.* (2001) angegebenen chemischen Zusammensetzung ($Ca_{4.42}K_{0.04}Si_{5.68}Al_{0.32}O_{15.56}(OH)_{1.44} \cdot 5H_2O$), ist der *Al*-Gehalt des 11Å-Tobermorit geringfügig erniedrigt.

11Å-Tobermorit (Al-arm) Die aus den Mikrosondenanalysen berechnete kristallchemische Formel:



entspricht der idealen Formel für

anomal (Kap. 3.3.1.3.1). Auf Basis der Messungen kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass bei 150°C zusätzlich normaler 11Å-Tobermorit in der Probe enthalten war.

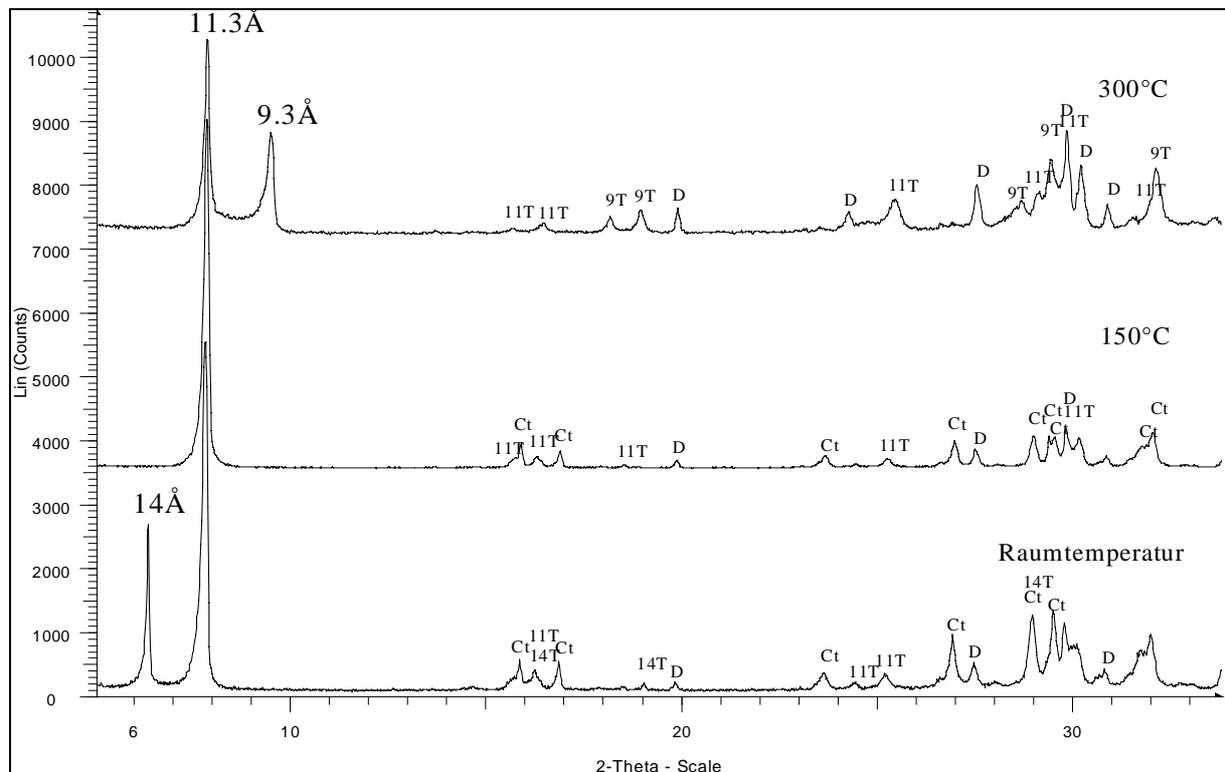


Abbildung 4.18: XRD-Aufnahmen der Entwässerung von Tobermorit aus dem Ural (Cu K $\alpha_{1,2}$, RT, 10h 150°C, 10h 300°C). Ct: Clinotobermorit, 11T: 11Å-Tobermorit, 14T: Plombierit, 9T: 9Å-Tobermorit, D: Diopsid.

Die Anwesenheit von anomalem 11Å-Tobermorit widerspricht den Ergebnissen von Merlino *et al.* (2001). Die Autoren haben Untersuchungen an 11Å-Tobermorit aus demselben Vorkommen durchgeführt und berichten, dass dieser Tobermorit normales Verhalten zeigt. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz wäre, dass der in der Probe ursprünglich ebenfalls vorhandene Plombierit aus Dreiereinfachketten besteht. Bei 150°C wird dieser zu 11Å-Tobermorit umgewandelt, der ebenfalls aus Dreiereinfachketten aufgebaut ist (Kap. 3.3.1.3.1.1, Abb. 3.12, Hamid, 1981) und normal entwässert. Zumindest ein Teil des primär vorhandenen 11Å-Tobermorit entwässert aber anomal.

4.4.5.4 Rietveldverfeinerung

Eine direkte Rietveldverfeinerung der Ausgangsprobe war nicht möglich, da keine Strukturdaten von Plombierit vorliegen. Die Probe wurde daher zunächst bei 150° bzw. 300°C entwässert und anschließend quantitativ analysiert. Die Mess- und Verfeinerungsbedingungen sowie die Ergebnisse (Gitterkonstanten, Gütekriterien und quantitative Analyse) sind in Tabelle 4.16 zusammengestellt. Die Rietveldplots sind in Abb. 4.19 dargestellt. Aus dem quantitativen Ergebnis der Rietveldverfeinerung der bei 150°C entwässerten Probe ergibt sich eine Gesamtmenge Tobermorit (11Å-Tobermorit+Clinotobermorit) von ca. 70Gew.%. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Daten aus der thermogravimetrischen Analyse überein. Die bei 300°C behandelte Probe weist einen erhöhten Gehalt von Diopsid auf. Dieses Ergebnis kann als Folge des Gewichtsverlustes von ca. 7% der gesamten Probe bei 300°C (davon ist nur Tobermorit und nicht Diopsid betroffen) und der daraus resultierten Änderung der Gewichtsverhältnisse der Phasen erklärt werden. Etwa ein Viertel des bei 150°C vorhandenen 11Å-Tobermorits verhält sich anomal.

Tabelle 4.16: Messparameter und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe „Tobermorit“ (Ural) nach Entwässerung bei 150° bzw. 300°C an Luft.

Instrumentelle Parameter		Phase		150°C		300°C	
Gerät	D5000 Bruker-AXS	RG		GK	Gew.%	GK	Gew.%
Wellenlänge	CuK $\alpha_{1,2}$	ICSD Nr.					
Leistung	1.2 KW	Referenz					
$\Delta 2\theta$	4 – 80° 2 θ	11Å-Tobermorit	<i>a</i> 6.715(1)	60(1)	<i>a</i> 6.691(5)	15(2)	
Schrittweite	0.02° 2 θ	<i>B 1 1 m</i>	<i>b</i> 7.356(1)		<i>b</i> 7.365(9)		
Messzeit (sec/step)	20	Merlino <i>et al.</i>	<i>c</i> 22.561(4)		<i>c</i> 22.669(7)		
Goniometer Radius	200.5mm	(2001)	β 123.24(1)		β 123.82(6)		
RS (rec. slit)(mm)	0.1	Clinotobermorit	<i>a</i> 11.236(1)	10.3(3)			
FDS (Blenden)(deg.)	0.5	<i>C1c1</i>	<i>b</i> 7.373(1)				
Primär Soller Spalt	-	Merlino <i>et al.</i>	<i>c</i> 22.712(2)				
Sekundär Soller Spalt	2.3°	(1999)	β 96.64(1)				
Sek.Monochromator	Graphit	9Å-Tobermorit			<i>a</i> 11.141(3)	54(2)	
Fitprozedur		<i>C-1</i>			<i>b</i> 7.312(3)		
Profil: “Fundamental parameters approach”		Merlino <i>et al.</i>			<i>c</i> 9.592(3)		
Software: Topas R V.2 [2]		(1999)			α 101.74(4)		
R-Werte					β 92.74(1)		
					γ 89.89(3)		
	150°C	300°C					
R _{Exp}	8.714	8.926	Diopsid	<i>a</i> 9.755(1)	25.7(9)	<i>a</i> 9.7608(9)	28(1)
RW _p	16.251	16.782	<i>C12/c1</i>	<i>b</i> 8.9362(9)		<i>b</i> 8.9397(9)	
RP	12.282	12.521	100738	<i>c</i> 5.2494(8)		<i>c</i> 5.252(1)	
DWS	0.683	0.650	Levien und Prewit	β 105.68(1)		β 105.66(1)	
GOF	1.865	1.880	(1981)				
			Calcit	<i>a</i> 4.970(1)	3.8(5)	<i>a</i> 4.977(6)	1.7(7)
			<i>R -3 c (H)</i>	<i>c</i> 17.111(6)		<i>c</i> 17.098(3)	
			18165				

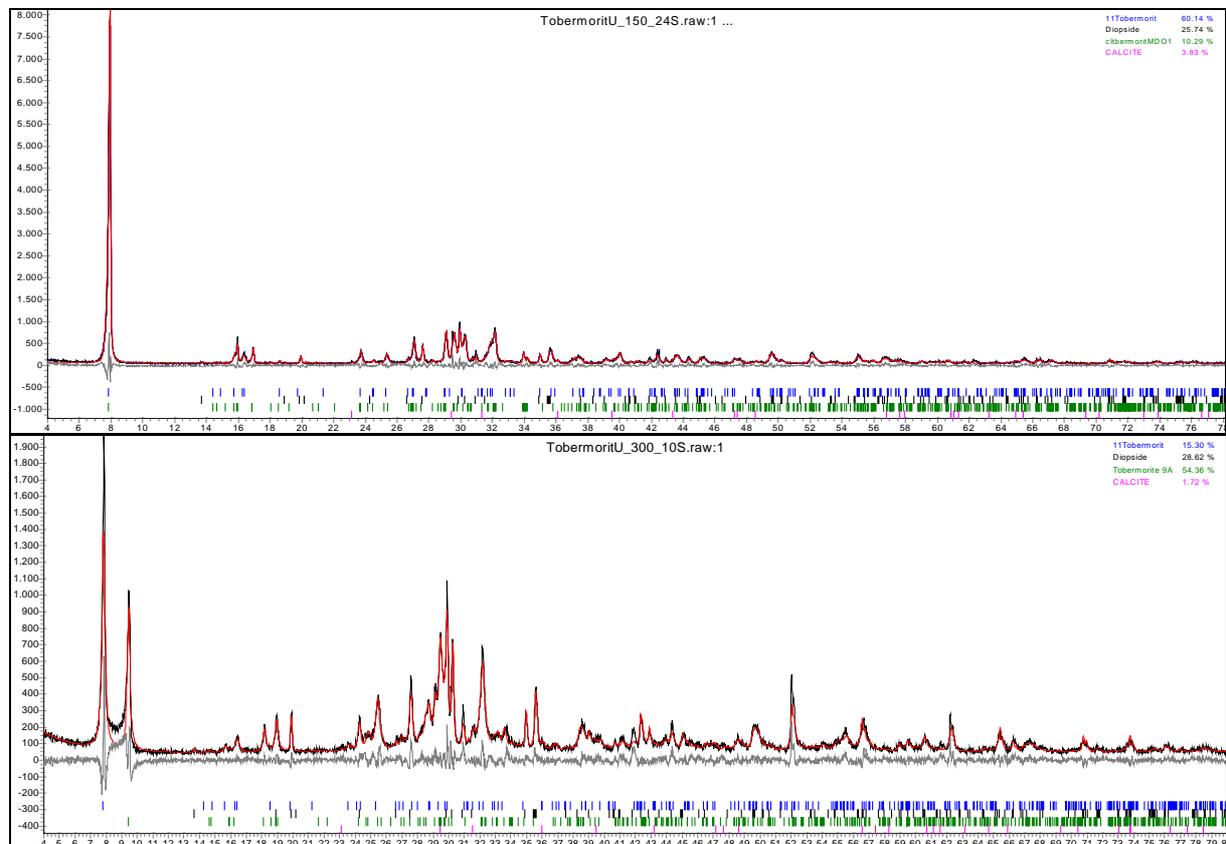


Abbildung 4.19: Rietveldplots der Probe „Tobermorit“ (Ural): bei 150°C entwässert (oben), bei 300°C entwässert (unten).

4.4.6 Plombierit (Crestmore, USA)

4.4.6.1 DTA/TG

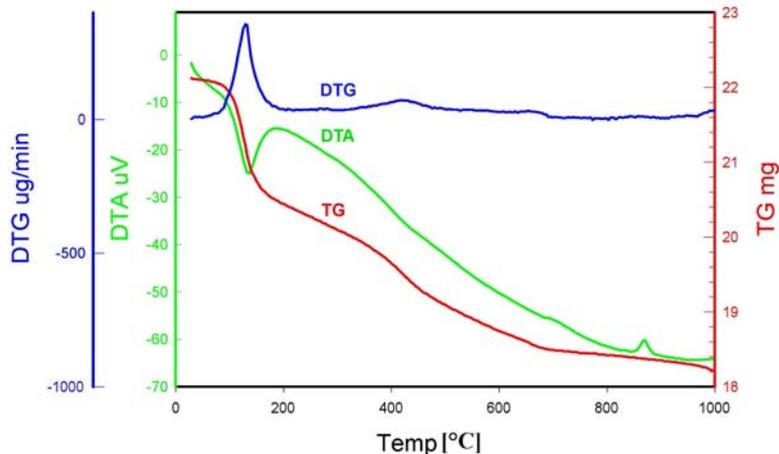


Abbildung 4.20: DTA/TG-Aufnahme der Probe „Plombierit“ aus Crestmore (USA).

Die Probe besteht röntgenographisch aus der Hauptphase Plombierit und den Nebenphasen Jennit, Hydroxylapatit und Tilleyit. Der gesamte bei der Entwässerung bis 1000°C gemessene Gewichtsverlust dieser Probe liegt bei ca. 3.79mg oder 17.14 Gew.% (Abb. 4.20). Für einphasigen Plombierit wäre aus der Formel $Ca_5(Si_6O_{16})(OH)_2 \cdot 8(H_2O)$ ein Gewichtsverlust von 20.1% zu erwarten. Für diese Differenz sind zum einen die Nebenphasen verantwortlich. Zum anderen ist der Wassergehalt

des Plombierits von den Startbedingungen abhängig. Zwischen 90 und 200°C beträgt der Gewichtsverlust ca. 7.7%. Der zugehörige endotherme Effekt hat sein Maximum bei ca. 135°C und entspricht der bereits erwähnten Umwandlung von Plombierit in 11Å-Tobermorit (Gleichung 4.7). Zwischen 200-300°C verliert die Probe allmählich weitere 1.5% an Gewicht. Zwischen 300-500°C wird die TG-Kurve steiler (Gewichtsverlust ca. 4.5%). Zwischen 500° und 600°C verlangsamt sich der Gewichtsverlust (ca. 1.5%). Insgesamt entspricht die Gewichtsabnahme zwischen 200-600° (mit Maximum bei ca. 350°C) der Entwässerung von 11Å-Tobermorit zu 9Å-Tobermorit (Gleichung 4.8). Diese Umwandlung scheint ein mehrstufiger Prozess zu sein. Der Verlust der Hydroxylgruppen des 9Å-Tobermorits ist durch die Gewichtsabnahme zwischen 600-800°C mit einem Maximum bei ca. 680°C erkennbar. Die Kristallisation von Wollastonit verursacht den exothermen Effekt bei ca. 870°C (Gleichung 4.9). Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind mit Literaturdaten (McConnell, 1954; Cong und Kirkpatrick, 1995^b) kompatibel.

Da für Plombierit keine Strukturdaten zur Verfügung stehen, wurde keine Rietveldanalyse durchgeführt.

4.4.7 Reyerit (Grönland)

4.4.7.1 DTA/TG

Röntgenographisch besteht die Probe aus Reyerit und Gyrolith. Das Messprotokoll der thermischen Analyse der Probe aus Grönland ist in Abb. 4.21 dargestellt. Bis ca. 220°C wird, zunächst beschleunigt, endotherm schwach gebundenes molekulares Wasser abgegeben (4.73%). Zwischen 220-540°C erfolgt eine gleichmäßige langsame Gewichtsabnahme um 1.63%. Der gesamte Gewichtsverlust bis 540° (6.33%) wird molekularem Wasser des Reyerits (Wassergehalt 4.3%) und des Gyroliths (Wassergehalt 9.46%) zugeordnet (Chalmers *et al.* 1964):



¹ Ideale Formel

Der Hauptgewichtverlust (8.6%) erfolgt zwischen 540-755°C (endothermer Peak bei ca. 720°C). Zwischen 755-860°C erfolgt ein weiterer Gewichtsverlust von 0.92%. Die

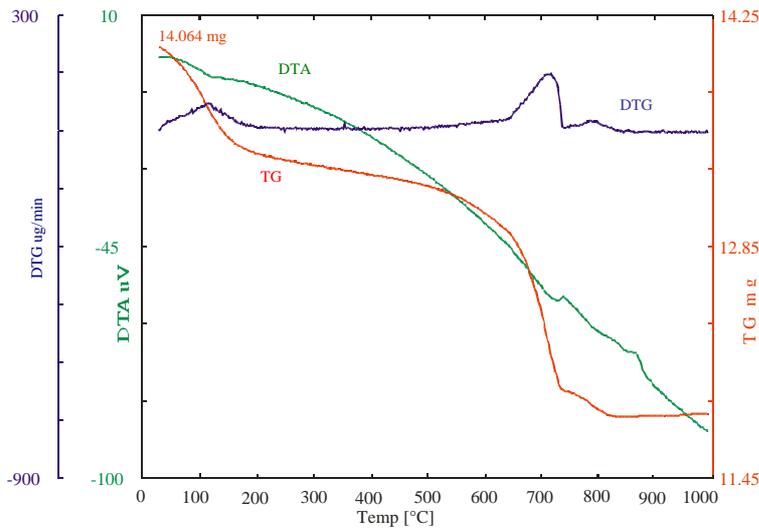


Abbildung 4.21: DTA/TG-Aufnahme der Probe „Reyerit“ aus Niakornak (Grönland).

Gewichtsabnahme über 540°C (9.52%) wird durch zwei Effekte verursacht. Zum einen geben die Strukturen von Reyerit und Gyrolith OH-Gruppen ab (Chalmers *et al.*, 1964). Dieser Vorgang würde eine Gewichtsabnahme von ca. 3% erklären (OH-Gehalt Reyerit 2.86%, Gyrolith 2.7%). Die fehlenden 6.5% Gewichtsverlust sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf in der Probe vorhandenes Calciumcarbonat zurückzuführen, dass im IR-Spektrum an der Bande bei ca. 1450 cm⁻¹ zu erkennen ist (Abb. 4.2). Röntgenographisch konnte kein CaCO₃ nachgewiesen

werden. Trotzdem wird deutlich, dass der Verlust der OH-Gruppen aus der Reyeritstruktur in einem zweistufigen Prozess erfolgt, wobei der größte Teil der OH-Gruppen (5) zwischen 540-755°C (wahrscheinlich sogar 540-640°C) gleichmäßig abgegeben wird. Die restlichen 3 OH-Gruppen werden zwischen 755-860°C ausgetrieben. Bei ca. 860°C kristallisiert α-CaSiO₃ (Pseudowollastonit, Chalmers *et al.*, 1964):



4.4.7.2 Elektronenmikroskopie und EDX

Die Probe besteht aus plattenförmigen, weißen bis hellrosa gefärbten Kristallen, die in Hohlräumen in Basalt gewachsen sind (Abb. 4.22).

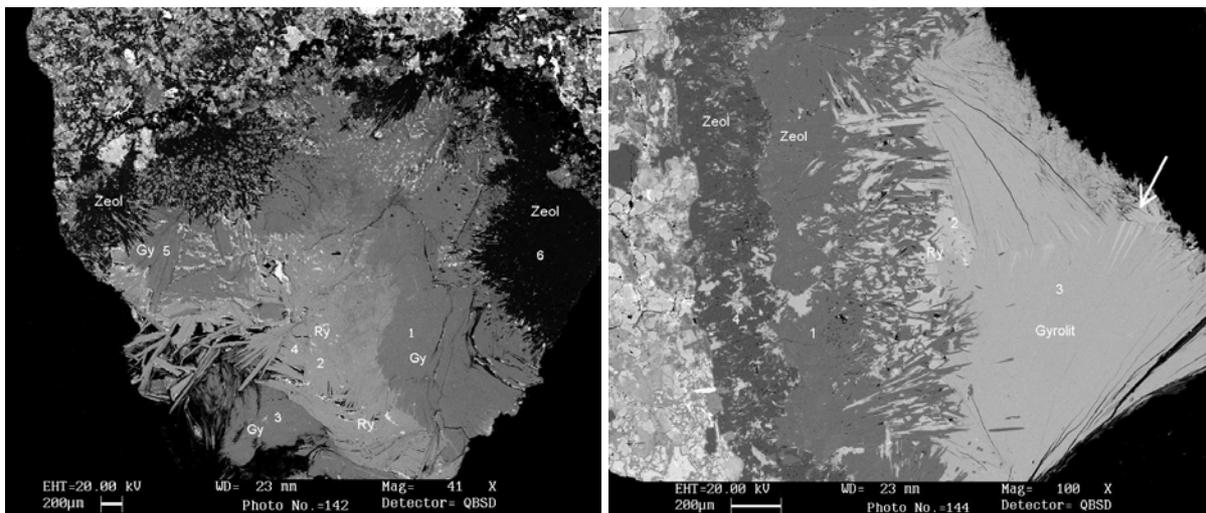
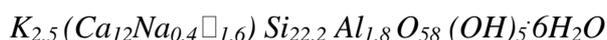


Abbildung 4.22: Rückstreuelektronen-Bilder von Reyerit aus Grönland. Dunklere Stellen entsprechen H₂O-reichen Phasen. Deutlich zu unterscheiden sind Reyerit (Ry, hell), Gyrolith (Gy, dunkler) und Zeolithe (Zeol., dunkelgrau bis Schwarz). Auf dem rechten Bild sind Verwachsungen von Reyerit und Gyrolith mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die Zahlen entsprechen EDX-Analysen (Tab. 4.17).

Tabelle 4.17: Semiquantitative Analysen der Probe „Reyerit“ aus Grönland mit EDX. Angaben in At%.

Nr.	Label	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	C/S	Phase
1	1-1	0.31	0.03	2.11	61.68	0.08	0.1	0.01	35.69	0.578	Gyrolith
2	1-2	1.01	0	4.5	57.1	0.06	0.01	6.41	30.92	0.541	Reyerit
3	1-3	0.58	0	1.19	62.16	0.1	0.17	0.66	35.18	0.566	Gyrolith
4	1-4	1.03	0.03	4.56	56.77	0.06	0.11	6.75	30.69	0.541	Reyerit
5	1-5	0.2	0.42	2.06	61.72	0.1	0.12	0.12	35.26	0.571	Gyrolith
6	1-6	5.44	0	33.28	47.73	0.09	0.03	0	13.7		Mesolith
7	2-1	5.39	0.6	32.68	48.64	0	0	0.07	12.74		Mesolith
8	2-2	0.97	0.27	4.67	57.3	0.06	0	6.29	31.05	0.542	Reyerit
9	2-3	0.14	0	1.98	61.62	0	0	0	36.44	0.591	Gyrolith
10	2-4	15.44	0	24.27	60.42	0	0.05	0	0.1		Stilbit

In BSE-Bildern (Abb. 4.22) sind Bereiche mit unterschiedlichem Kontrast auffällig. Semiquantitative Analysen (Tabelle 4.17) zeigen, dass diese Bereiche verschiedenen Phasen zugeordnet werden können: 1) Dunkle Nadeln (am Rand des Hohlraums) entsprechen den Zeolithen Mesolith und Stilbit. 2) Dunkelgraue Platten entsprechen Gyrolith. 3) Hellgraue Bereiche bestehen aus Reyemit. Der gute BSE-Kontrast entsteht durch die unterschiedlichen Wassergehalte dieser Phasen (Zeolith>Gyrolith>Reyerit). Reyemit unterscheidet sich von Gyrolith durch seinen höheren Kaliumgehalt. Auch erhöhte Aluminiumwerte sind für Reyemit typisch. Obwohl eine ausgeprägte Zonierung der gesamten Probe vorliegt (vom Rand zum Zentrum: Zeolith-Gyrolith-Reyerit) sind auch Verwachsungen von Reyemit und Gyrolith vorhanden (Abb. 4.22, rechts). Die gemittelte chemische Analyse ergibt für Reyemit folgende Zusammensetzung:



Die Formel basiert auf 24 tetraedrisch koordinierten Kationen (Merlino, 1988^a). Während das Si/Al-Verhältnis dem von Cornu und Himmelbauer (1906) bzw. Chalmers *et al.* (1964) angegebenen sehr ähnlich ist, unterscheidet sich das K/Na-Verhältnis (6.25) von bisherigen Untersuchungen (0.42, Chalmers *et al.*, 1964). Die Ca-Positionen sind um 1.6 Atome per Formeleinheit unterbesetzt. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die Zusammensetzung des Reyemits in weiten Grenzen schwanken kann.

4.4.7.3 Rietveldverfeinerung

Röntgenpulverdiffraktogramme einer Probe aus dem inneren Bereich eines Kristallaggregates zeigen Gyrolith und Reyemit. Eine Rietveldverfeinerung (Abb. 4.23) mit quantitativer Analyse ergab 22,1(9) Gew.% Gyrolith und 77,9(9) Gew.% Reyemit. Als Strukturmodell wurden die Daten von Merlino (1988^a) bzw. Merlino (1988^b) für Reyemit bzw. Gyrolith eingesetzt. Die Mess- und Verfeinerungsbedingungen sowie die Ergebnisse (Gitterkonstanten, Gütekriterien und quantitative Analyse) sind in Tabelle 4.18 zusammengestellt. Wie erwartet, unterscheiden sich die verfeinerten Gitterkonstanten des Reyemits von denjenigen des eingesetzten Strukturmodells nicht (innerhalb der Standardabweichung), da die Strukturbestimmung von Merlino an Material aus demselben Vorkommen durchgeführt wurde.

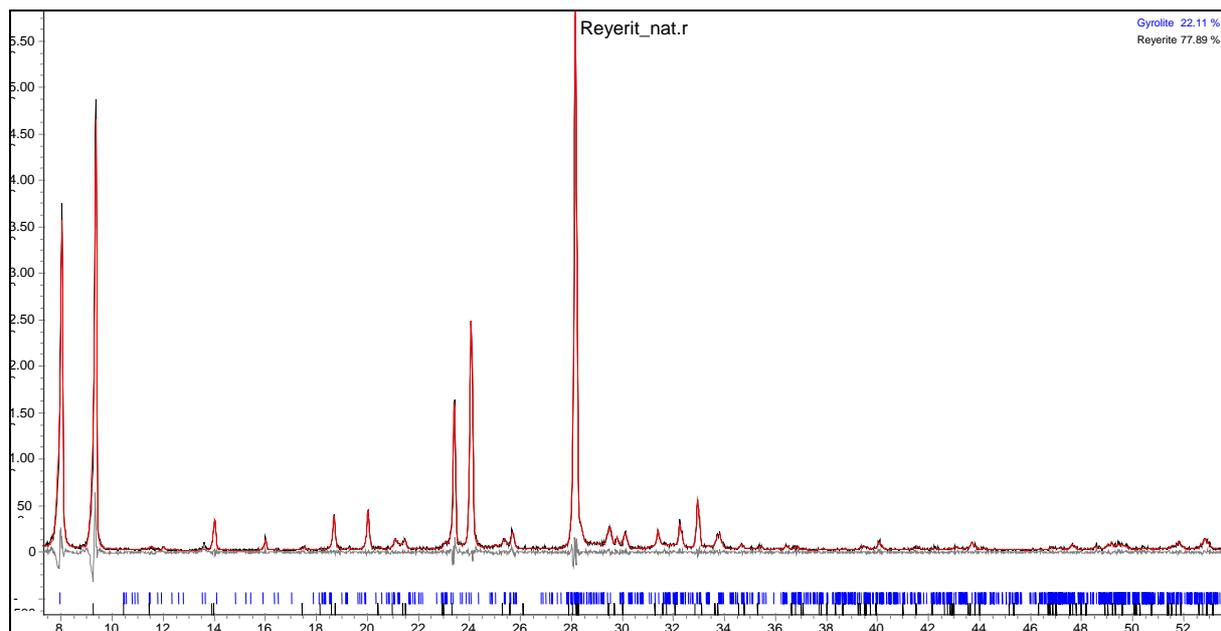


Abbildung 4.23: Rietveldplot (2Theta, $\text{CuK}\alpha_{1,2}$) der Probe „Reyerit“ aus Grönland.

Tabelle 4.18: Messparameter und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe „Reyerit“ (Niakornak).

Instrumentelle Parameter		Phase RG ICSD Nr. Referenz	Gitterkonstanten (Å) R_{Bragg}	Gew. %
Gerät	D5000 Bruker-AXS			
Wellenlänge	$\text{CuK}\alpha_{1,2}$			
Leistung	1.2 KW			
$\Delta 2\theta$	4 – 80° 2θ			
Schrittweite	0.02° 2θ			
Messzeit (sec/Schritt)	20			
Goniometer Radius	200.5mm			
RS (rec. slit)(mm)	0.1			
FDS (Blenden)(deg.)	0.3			
Primär Soller Spalt	-			
Sekundär Soller Spalt	2.3°	Gyrolith $P\bar{1}$ <i>a</i> 9.74(1) <i>b</i> 9.74(1) <i>c</i> 22.40(2) α 95.7(1) β 91.5(1) γ 120.0(1)	<i>a</i> 9.729(2) <i>b</i> 9.729(2) <i>c</i> 22.468(2) α 96.51(2) β 90.60(2) γ 120.0	22.1(9)
Sek.Monochromator	Graphit			
Fitprozedur				
Profil: “Fundamental parameters approach”				
Software: Topas R V.2				
R-Werte				
R_{Exp}	9.664			
RWp	13.433			
RP	9.426			
DWS	1.329			
GOF	1.390			
		68199 Merlino (1988 ^b)	4.654	

4.4.8 Gyrolith (Indien)

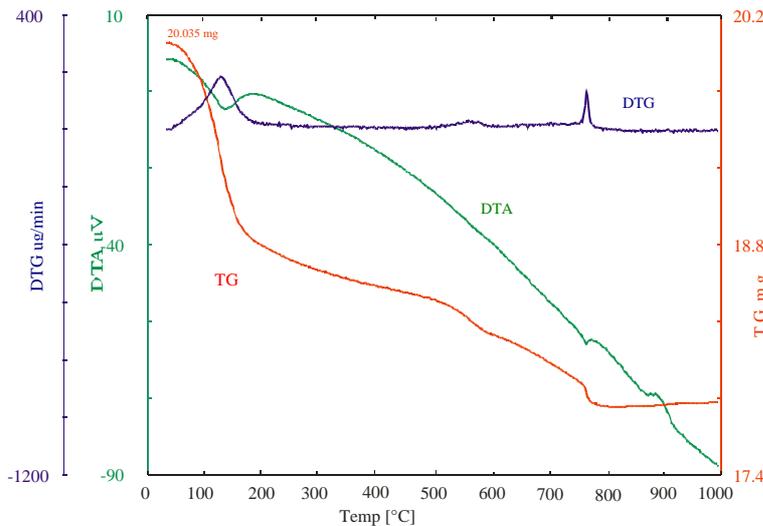
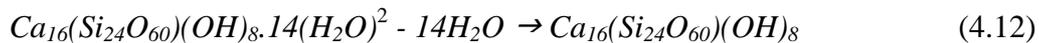


Abbildung 4.24: DTA/TG-Aufnahme der Probe „Gyrolith“ aus Kolhapur (Indien).

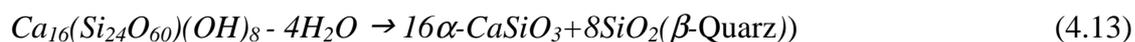
4.4.8.1 DTA/TG

Die Probe besteht röntgenographisch nur aus Gyrolith, $NaCa_{16}(AlSi_{23}O_{60})(OH)_8 \cdot 14H_2O$. Die thermische Analyse ist in Abb. 4.24 dargestellt. Der Gewichtsverlust bis 220°C (6.3%) entspricht dem Verlust von schwach gebundenem molekularem Wasser aus der Gyrolithstruktur (10 H_2O). Zwischen 220-450°C erfolgt eine gleichmäßige Gewichtsabnahme (1.2%). Im Bereich zwischen 450° und 600°C nimmt das Gewicht stufenartig ab (1.25%, Maximum bei ca. 550°C). Bei 600°C ist das gesamte molekulare Wasser

aus der Gyrolithstruktur entfernt (8.75%, idealer Wert-9.45%).



Zwischen 600-730° verliert die Probe gleichmäßig weitere 1.4%, was ca. 5 OH-Gruppen entspricht. Im Bereich zwischen 730° und 800°C (Maximum bei ca. 770°C) erfolgt eine weitere abrupte Gewichtsabgabe (1.0%, entspricht 3 OH-Gruppen). Damit ist die vollständige Entwässerung des Gyroliths abgeschlossen. Der exotherme Peak bei 860°C entspricht der Kristallisation von α - $CaSiO_3$ (Pseudowollastonit, Mackay und Taylor, 1953; Shaw, 1999):



Eine ausführliche Beschreibung des thermischen Verhaltens von Gyrolith unter der Annahme, dass die Entwässerung über eine Truscottit-ähnliche Phase erfolgt, ist in Kapitel 5.2 zu finden.

4.4.8.2 Mikrosonde

Mikroskopisch besteht die Probe aus kugelförmigen Aggregaten verwachsener plattenförmiger gelb-grüner Gyrolithkristalle (Abb. 4.25, rechts).

Aus dem durchschnittlichen Ergebnis der quantitativen Mikrosondenanalyse (Tabelle 4.19) wurde die kristallchemische Formel von Gyrolith aus Kolhapur (Indien) auf der Basis von 64 Sauerstoffen (128 negative Ladungen in der idealen Formel) berechnet:



Aus dieser Formel ist ein Si-Überschuss von 0.25 Atomen pro Formeleinheit zu erkennen. Es kann angenommen werden, dass dieser Überschuss durch Unterbesetzung der oktaedrischen (Ca und Na) Positionen und eine entsprechende Protonierung der Sauerstoffe hervorgerufen wird. Da eine volle Besetzung der tetraedrischen Positionen zu erwarten ist (Merlino, 1998^b) und die Bedingung $\Sigma(Al+Si)=24$ Positionen gelten muss, wurde die Formel auf dieser Basis

² Ideale Formel

umgerechnet und die Anzahl negativer Ladungen zu 126.68 ermittelt. Dadurch ergibt sich die endgültige Formel:

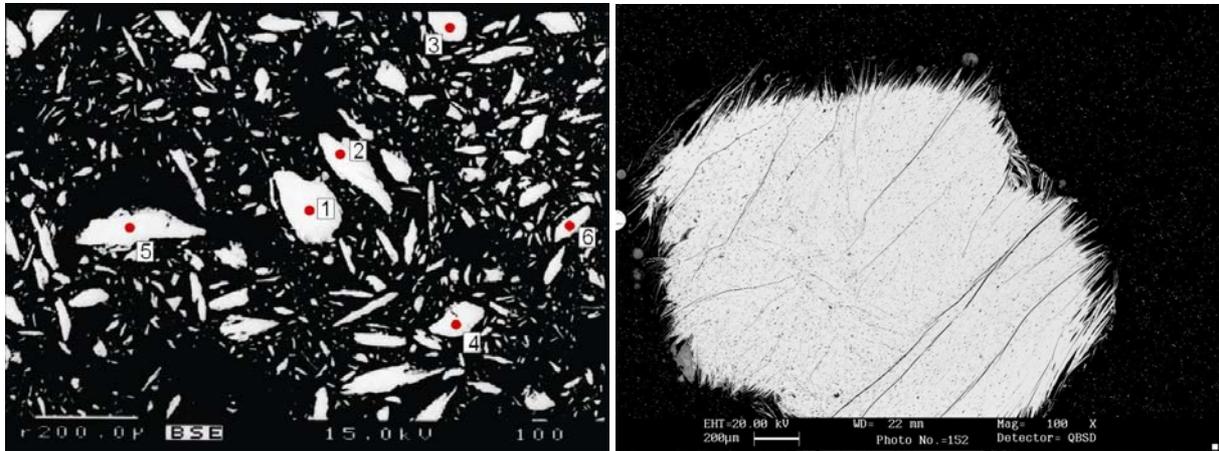
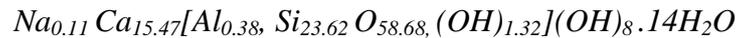


Abbildung 4.25: Links: BSE-Bild von Gyrolith aus Kolhapur (Indien). Die Zahlen bezeichnen die Punktanalysen mit der Mikrosonde (Tab. 4.19). Rechts: BSE-Bild eines kugelförmigen Aggregats aus Gyrolithkristallen. Schwarz: Einbettungsmittel.

Tabelle 4.19: Mikrosondenanalyse von Gyrolith aus Indien. Angaben in Gew. %.

Nr.	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	SO ₂	Total
1	.46	1.00	51.93	.02	30.59	.00	84.00
2	.29	1.55	45.89	.01	31.60	.04	79.38
3	.23	1.62	54.71	.00	33.28	.03	89.87
4	.13	1.34	54.77	.06	33.48	.07	89.85
5	.07	1.61	54.02	.02	30.62	.02	86.36
6	.34	1.38	51.84	.01	31.88	.00	85.45
mean	.25	1.42	52.19	.02	31.91	.03	85.82
1. Na _{0.23} Ca ₁₅ [(Al _{0.23} Si _{23.77})O ₅₈ (OH) ₂](OH) ₈ ·14H ₂ O							
2. Na _{0.15} Ca _{17.04} [Al _{0.46} Si _{23.10} ((OH) ₄) _{0.44} (O _{58.24})(O _{1.76} OH _{6.24})·14H ₂ O							
3. Na _{0.10} Ca _{15.37} [(Al _{0.41} Si _{23.59})O _{58.44} (OH) _{1.56}](OH) ₈ ·14H ₂ O							
4. Na _{0.05} Ca _{15.50} [(Al _{0.34} Si _{23.66})O _{58.7} (OH) _{1.31}](OH) ₈ ·14H ₂ O							
5. Na _{0.03} Ca _{14.32} [(Al _{0.42} Si _{23.58})O _{56.24} (OH) _{3.76}](OH) ₈ ·14H ₂ O							
6. Na _{0.15} Ca _{15.57} [(Al _{0.37} Si _{23.63})O _{58.92} (OH) _{1.08}](OH) ₈ ·14H ₂ O							

Die berechnete Formel ist im Vergleich mit der idealen:



gering an *Ca* und *Na* verarmt. Die fehlende Ladung wird durch Protonen ausgeglichen. Die Analyse 6 in der Tab. 4.19 zeigt die geringste Besetzung der oktaedrischen Positionen (*Na*, *Ca*) und einen entsprechend hohen Protonierungsgrad. Das Ladungsdefizit verringert sich, falls die mit der Mikrosonde gemessenen Werte für *Na* kleiner sind als der tatsächliche Gehalt, was wegen der geringen Atommasse von Natrium

möglich ist. Die Analyse 2 zeigt eine Unterbesetzung in den tetraedrischen Positionen (Si, Al) und eine volle Besetzung der oktaedrischen Positionen. Der Ausgleich in den tetraedrischen Positionen erfolgt wahrscheinlich durch eine Substitution von $[SiO_4]^{4-}$ gegen $(OH)_4^{4-}$.

Der erhöhte Wassergehalt stimmt mit früheren Analysen überein (Cornu und Himmelbauer, 1906; Mackay und Taylor, 1953; Merlino, 1988^b). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Punktanalysen sind wahrscheinlich auf Orientierungseffekte zurückzuführen.

Rietveldanalysen von natürlichem Gyrolith wurden nicht durchgeführt.

4.4.9 Zusammenfassung

Natürliche C-S-H-Phasen bekannter Struktur wurden mit Hilfe der Rietveldmethode erfolgreich verfeinert. Zusätzlich wurden Strukturdaten bisher nicht vollständig bekannter Strukturen (Foshagit, Xonotlitpolytypen) bestimmt. Die quantitative Phasenanalyse von natürlichen kristallinen C-S-H-Phasen mit der Rietveldmethode ist der herkömmlichen Methode (Kombination aus qualitativer XRD, IR-Spektroskopie und Thermoanalyse) überlegen, soweit hinreichende Strukturdaten vorliegen. Alle an natürlichen Proben durchgeführten Messungen sind mit den vorhandenen Strukturmodellen kompatibel.

5. Strukturuntersuchungen synthetischer C-S-H-Phasen

Nach der erfolgreichen Anwendung der Rietveldmethode auf natürliche kristalline C-S-H-Phasen (Kapitel 4) wurden Synthesen kristalliner C-S-H-Phasen aus unterschiedlichen Ausgangsstoffen im System $CaO-SiO_2-H_2O$ systematisch als Funktion der Zusammensetzung durchgeführt (Kapitel 6). Im Mittelpunkt dieser Arbeiten standen die Kristallisationskinetik und die Phasenbeziehungen der synthetisierten Phasen. Als Voraussetzung wurde die Struktur bzw. das thermische Verhalten mehrerer synthetisch hergestellter Phasen (Z-Phase, 10 Å Tobermorit, Entwässerung von Gyrolith) eingehender untersucht. Die ermittelten Strukturdaten wurden z.T. bei der quantitativen Phasenanalyse synthetischer Paragenesen mit der Rietveldmethode verwendet. Um den an der chemischen Zusammensetzung orientierten Aufbau der Kapitel 6 nicht zu stören, wurden die Strukturuntersuchungen an synthetischen C-S-H-Phasen in einem eigenen Kapitel den Synthesen im System $CaO-SiO_2-H_2O$ vorangestellt.

5.1 Z-Phase: Struktur, Morphologie, thermisches Verhalten und Spektroskopie

5.1.1 Synthese

Z-Phase wurde in verschiedenen systematisch angelegten Versuchen aus mechanochemisch vorbehandeltem C-S-H-Gel mit $C/S=0.5$ durch hydrothermale Behandlung zwischen 180°C und 220°C synthetisiert. Die Synthesen sind in Kap. 6 beschrieben. Für Strukturuntersuchungen war das hergestellte Material aber nicht geeignet. Um möglichst gut kristalline, einphasige Z-Phase herzustellen, wurden aus dem gleichen Ausgangsmaterial weitere Versuche mit unterschiedlichen hydrothermalen Behandlungszeiten bei 175 und 200°C durchgeführt. In allen Versuchen bildete sich Z-Phase als Hauptbestandteil. Leider war zum Zeitpunkt der Synthese die genaue Zusammensetzung von Z-Phase noch unbekannt. Da das eingesetzte C/S-Verhältnis ($C/S=0.5$) etwas geringer ist, als das letztlich bestimmte C/S-Verhältnis der Z-Phase (0.56) entstand bei Langzeitversuchen stets etwas Gyrolith und eine amorphe faujasitähnliche Phase.

Eine für röntgenographische Untersuchungen geeignete Probe sollte neben Z-Phase keine weitere kristalline Phase, d.h. insbesondere keinen Gyrolith enthalten. Zur Vermeidung der Gyrolithbildung erwies sich ein zweistufiges Syntheseverfahren als optimal, das die geringe Keimbildungsgeschwindigkeit des Gyroliths am besten ausnutzt. Dazu wurde die Probe zunächst 48 Stunden bei 175°C vorbehandelt. Anschließend erfolgte eine weitere Behandlung über 15 Stunden bei 190°C. So behandelte Proben bestanden röntgenographisch ausschließlich aus Z-Phase.

5.1.2 Morphologie

Z-Phase bildet sich graduell mit steigender Temperatur und steigender Behandlungsdauer aus mechanochemisch hergestelltem C-S-H-Gel mit $C/S=0.5$. Die vorhandenen Partikel nehmen mit steigender Synthese-Temperatur langsam an Größe zu, bis bei 180°C deutlich als Z-Phase identifizierbare Kristalle auftreten. In den Versuchen wuchs Z-Phase in tafeligen, pseudo-hexagonalen Kristallen bis zu einer Größe von 20 x 20 x 0.1 µm (Abb. 5.1). Ob die Kristallisation als Folge einer langsamen Ordnung der Gel-Phase oder über eine echte Keimbildung erfolgt, war auch im Elektronenmikroskop nicht feststellbar (Abb. 5.2). Die einzelnen Individuen sind meist miteinander verwachsen und bilden rosettenförmige Aggregate. Die Morphologien von Z-Phase und Gyrolith sind sehr ähnlich. Gyrolith bildet kugelförmige, dicht gepackte Aggregate, die wie Z-Phase aus tafeligen Individuen bestehen (Abb. 5.1). Wegen der strukturellen Ähnlichkeit zu Gyrolith ist anzunehmen, dass die Basalflächen der Z-Phase der *ab*-Ebene entsprechen und in *c*-Richtung gestapelt sind.

Dementsprechend muss ein stark ausgeprägter Textureffekt in [001]-Richtung vorliegen. Um die Morphologie der Z-Phase mit höherer Auflösung untersuchen zu können, wurden einzelne

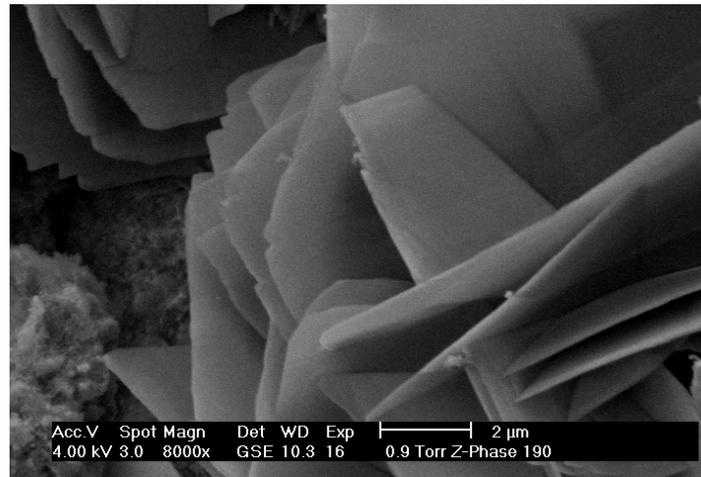


Abbildung 5.1: Sekundärelektronenbild von Z-Phase im ESEM nach zweistufiger Behandlung (48 Stunden bei 170°C und 20 Stunden bei 190°C).

Kristalle auf Filterpapier abgelagert und mit dem AFM im Kontaktmodus untersucht. In Abb. 5.3 ist die Stapelung einzelner Kristallindividuen in *c*-Richtung deutlich erkennbar. Die Höhe der Wachstumsstufen ist ein geradzahliges Vielfaches der *c*-Gitterkonstante ($2n \times 15\text{\AA}$). Damit könnte sich eine Verzwillingung nach (001) andeuten.

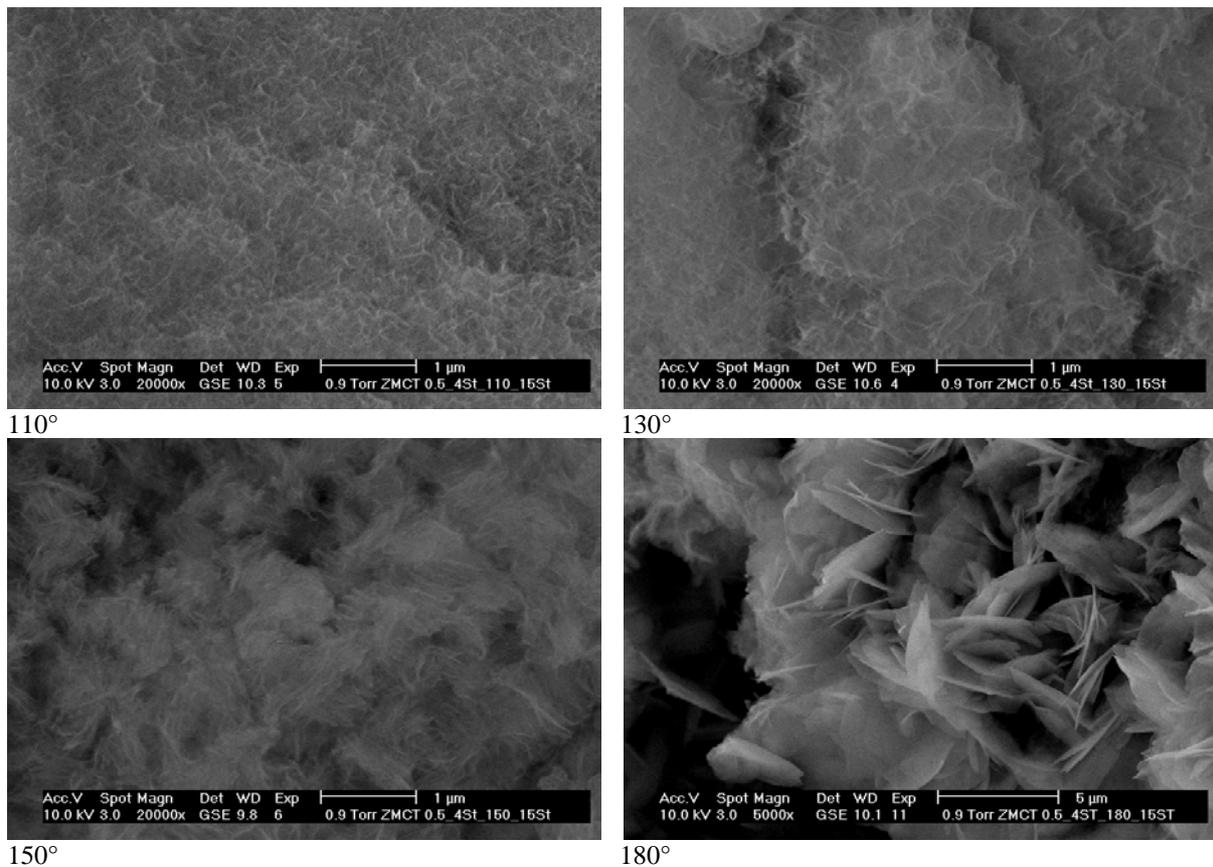


Abbildung 5.2: Sekundärelektronenbild von 4 Stunden mechanochemisch behandeltem C-S-H-Gel mit C/S=0.50 nach 15 Stunden im Autoklaven bei der jeweils angegebenen Temperatur.

Einige Stufen besitzen eine Höhe von 20\AA . Möglicherweise entsprechen diese Stufen einer Verwachsung von Z-Phase und Gyrolith ($c \sim 20\text{\AA}$) parallel (001), obwohl diese Probe

röntgenographisch keinen Gyrolith enthält.

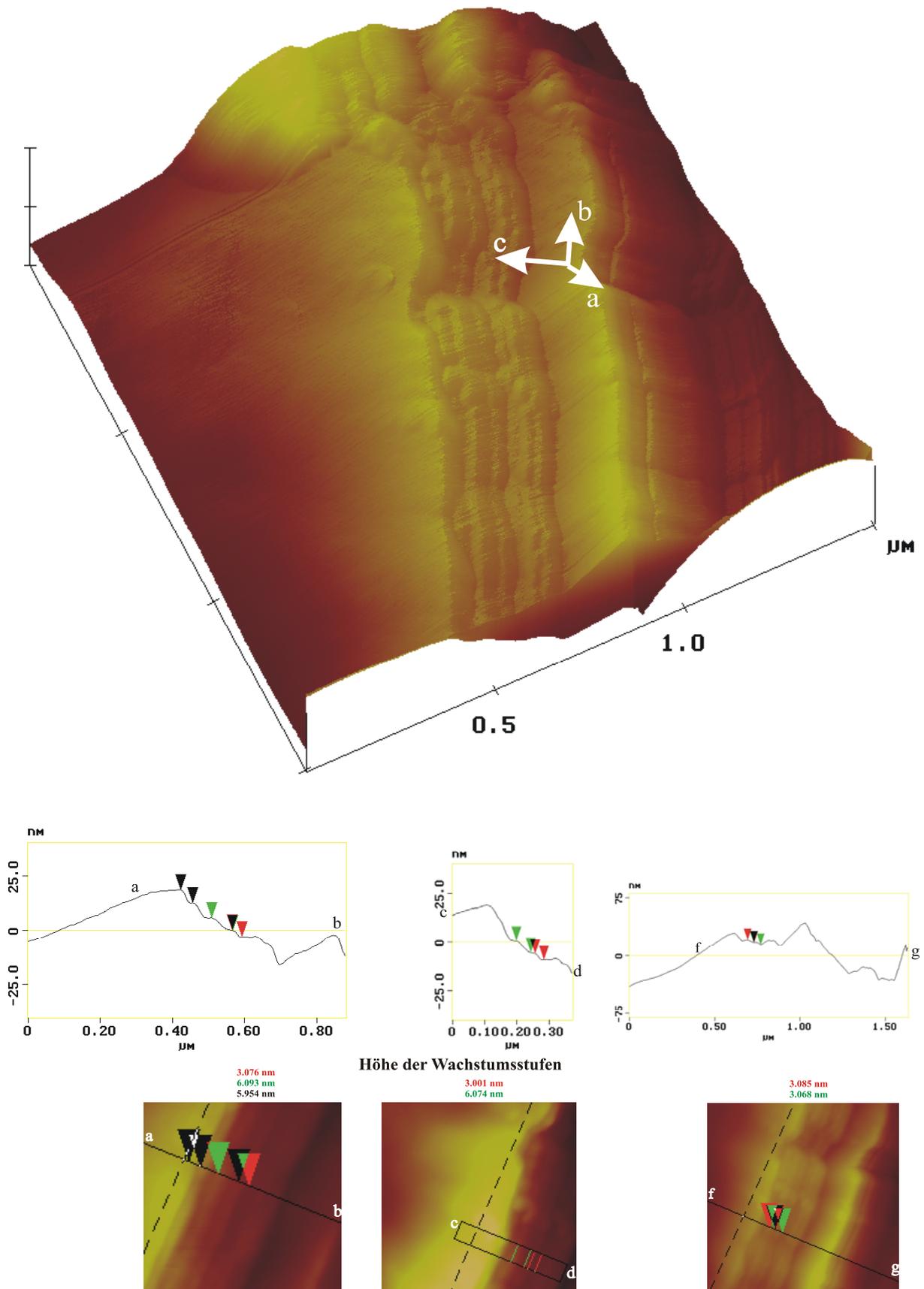


Abbildung 5.3: AFM-Aufnahmen von Z-Phase. Oben: 3D-Bild eines Kristalls der Z-Phase. Weiße Pfeile zeigen die kristallographische Orientierung. Unten: Vermessung der Stufenhöhen von Z-Phase.

5.1.3 Struktur

Wie schon im Kapitel 3 beschrieben, vermutet Merlino (1988^b), dass die Struktur von Z-Phase schematisch aus der Gyrolithstruktur durch Entfernen der S₁-Schichten und der Na-Position der X-Schichten abgeleitet werden kann. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu überprüfen, wurden Atomkoordinaten für Z-Phase in der vorgeschlagenen Art und Weise aus der Gyrolithstruktur berechnet. Der abgeleitete Datensatz ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die isotropen Temperaturfaktoren sind aus der Gyrolithstruktur (Merlino, 1988^b) übernommen. Die Besetzungsfaktoren wurden gleich 1 gesetzt (volle Besetzung). Die Struktur wurde in der Raumgruppe $P\bar{1}$: $a = b = 9.7400\text{\AA}$, $c = 15.5000\text{\AA}$, $\alpha = 92.80^\circ$, $\beta = 95.80^\circ$, $\gamma = 120.00^\circ$ aufgestellt.

Tabelle 5.1: Schematisch nach Merlino (1988^b) aus der Gyrolithstruktur abgeleitete Strukturdaten für Z-Phase.

Site	x	y	z	Occ.	Uiso	Site	x	y	z	Occ.	Uiso
Ca ₁	0.6394	0.4273	0.9992	1	0.008	O ₂₁	0.2666	0.4126	0.2054	1	0.01
Ca ₂	0.2179	0.1478	0.9999	1	0.008	O ₂₂	0.7357	0.0631	0.2070	1	0.01
Ca ₃	0.9252	0.2874	0.9835	1	0.008	O ₂₃	0.0854	0.8787	0.2010	1	0.01
Ca ₆	0.5	0	0	1	0.008	O ₂₄	0.3056	0.1726	0.2067	1	0.01
Ca ₈	0.3299	0.6720	0.4975	1	0.038	O ₂₅	-0.0170	0.3476	0.2075	1	0.01
Si ₅	0.3895	0.3544	0.1826	1	0.008	O ₂₆	0.8198	0.8508	0.2054	1	0.01
Si ₆	0.7866	0.2439	0.1829	1	0.008	O ₂₇	0.4236	0.8272	0.3890	1	0.01
Si ₇	0.8993	0.7527	0.1810	1	0.008	O ₂₈	0.7561	0.4893	0.3930	1	0.01
Si ₈	0.1499	0.4828	0.1813	1	0.008	O ₂₉	0.2140	0.6417	0.2444	1	0.01
Si ₉	0.6620	0.8771	0.1795	1	0.008	O ₃₀	0.5318	0.7851	0.2425	1	0.01
Si ₁₀	0.2679	0.9927	0.1784	1	0.008	O ₃₁	0.3906	0.957	0.2389	1	0.01
Si ₁₁	0.7214	0.4677	0.2890	1	0.008	O ₃₂	0.5511	0.4556	0.2520	1	0.01
Si ₁₂	0.3915	0.8043	0.2830	1	0.008	O ₃₃	0.7106	0.3049	0.2472	1	0.01
O ₁	0.1622	0.3285	0.9183	1	0.01	O ₃₄	0.8603	0.6152	0.2436	1	0.01
O ₂	0.2897	0.9669	0.0801	1	0.01	OH ₃₅	0.2999	0.8692	0.5678	1	0.038
O ₃	0.0056	0.8798	0.9360	1	0.01	OH ₃₆	0.0680	0.5538	0.4110	1	0.038
O ₄	0.4308	0.1757	0.9180	1	0.01	OH ₃₇	0.3842	0.4946	0.4237	1	0.038
O ₅	0.8634	0.4796	0.9160	1	0.01	OH ₃₈	0.5977	0.8243	0.5851	1	0.038
O ₆	0.5752	0.6080	0.9150	1	0.01	OH ₃₉	0.7585	0.7808	0.4155	1	0.038
O ₁₁	0.7156	0.2509	0.0810	1	0.01	OH ₄₀	0.9618	0.8166	0.6263	1	0.038
						OH ₄₁	0.8771	0.1123	0.5715	1	0.038

Mit Hilfe der Daten aus Tabelle 5.1 wurde eine Rietveldverfeinerung mit FPA der 48 Stunden bei 170°C und 15 Stunden bei 190°C synthetisierten Z-Phase (gering mit Calcit verunreinigt) durchgeführt. Das Diffraktogramm (2 Θ -Bereich: 2-35°) wurde 10 Stunden mit einem D5000 Diffraktometer (Drehanodengenerator) mit *Mo* K $\alpha_{1,2}$ Strahlung aufgenommen (Schrittweite: 0.01°2 Θ).

Nach der Ermittlung der Gitterkonstanten (Pawley-Methode) wurde das Strukturmodell zur Verfeinerung freigegeben. Als Randbedingung wurde analog zu Gyrolith eine pseudo-hexagonale Symmetrie mit $a = b$ und $\gamma = 120.00^\circ$ vorgegeben. Für die Bindungslängen der Bindungen *Ca-O*, *Si-O* wurden mittlere Werte vorbestimmt (2.4Å bzw. 1.6Å), deren Variation im Laufe der Verfeinerung mit Hilfe eines 12/6 Lennard-Jones-Potentials in vernünftigen Grenzen gehalten werden sollte. Die Besetzung einzelner Atompositionen und die isotropen Temperaturfaktoren (B_{iso}) wurden, wegen ihrer starken Korrelation, nicht gleichzeitig freigegeben. Die verfeinerten Strukturdaten der Z-Phase und die Gütekriterien der Verfeinerung sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

Tabelle 5.2: Verfeinerte Strukturdaten der Z-Phase. GOF = 1.519, Rexp = 5.123, Rwp = 7.784, Rp = 5.989, DWS = 0.92, RBragg = 1.796.

Site	x	y	z	Occ.	Beq.	Site	x	y	z	Occ.	Beq.
Ca ₁	0.6358(2)	0.4235(4)	0.0181(1)	1	1.62(4)	O ₂₂	0.761(1)	0.089(1)	0.221(1)	1	2.80(5)
Ca ₂	0.2110(2)	0.1520(7)	0.9900(2)	1	2.45(6)	O ₂₃	0.081(2)	0.847(1)	0.164(4)	1	0.51(3)
Ca ₃	0.9126(6)	0.2790(1)	0.9751(7)	1	1.70(3)	O ₂₄	0.308(1)	0.153(1)	0.218(3)	1	0.51(4)
Ca ₆	0.5	0	0	1	3.0(1)	O ₂₅	0.056(1)	0.342(2)	0.217(1)	1	0.53(2)
Ca ₈	0.3453(4)	0.6853(3)	0.5108(2)	1	3.0(1)	O ₂₆	0.861(1)	0.954(1)	0.201(1)	1	1.83(8)
Si ₅	0.3952(9)	0.3614(6)	0.1851(2)	1	3.0(1)	O ₂₇	0.414(2)	0.871(1)	0.403(1)	1	1.58(5)
Si ₆	0.8065(1)	0.2514(5)	0.1830(2)	1	2.50(6)	O ₂₈	0.765(2)	0.490(1)	0.396(1)	1	2.37(8)
Si ₇	0.8977(2)	0.7344(2)	0.2006(2)	1	3.1(2)	O ₂₉	0.208(1)	0.574(2)	0.244(1)	1	1.22(6)
Si ₈	0.1494(2)	0.4919(3)	0.2032(2)	1	1.67(1)	O ₃₀	0.510(1)	0.744(2)	0.213(1)	1	0.52(2)
Si ₉	0.6560(1)	0.8684(1)	0.1493(1)	1	3.1(3)						
Si ₁₀	0.2611(2)	0.0280(1)	0.1821(1)	1	1.58(3)	O ₃₁	0.400(2)	0.962(2)	0.239(1)	1	0.51(2)
Si ₁₁	0.7046(3)	0.4548(2)	0.2796(1)	1	1.52(4)	O ₃₂	0.549(2)	0.458(1)	0.257(1)	1	1.25(1)
Si ₁₂	0.4101(4)	0.8091(1)	0.2761(3)	1	2.28(7)	O ₃₃	0.758(3)	0.303(1)	0.261(3)	1	0.51(3)
O ₁	0.178(1)	0.317(2)	0.960(1)	1	0.50(5)	O ₃₄	0.846(4)	0.614(3)	0.258(2)	1	0.50(8)
O ₂	0.3210(1)	0.971(2)	0.093(1)	1	3.0(1)	OH ₃₅	0.289(3)	0.884(4)	0.556(3)	1	3.2(2)
O ₃	0.957(1)	0.852(1)	0.948(1)	1	0.52(2)	OH ₃₆	0.038(4)	0.615(5)	0.420(2)	1	0.66(7)
O ₄	0.425(1)	0.133(1)	0.875(1)	1	2.43(8)	OH ₃₇	0.387(3)	0.534(4)	0.453(3)	1	0.52(3)
O ₅	0.861(1)	0.442(1)	0.916(1)	1	0.51(5)	OH ₃₈	0.561(4)	0.837(4)	0.594(2)	1	0.53(2)
O ₆	0.598(1)	0.610(1)	0.912(2)	1	1.23(5)	OH ₃₉	0.788(4)	0.739(3)	0.418(3)	1	0.50(4)
O ₁₁	0.708(1)	0.265(1)	0.073(1)	1	0.55(4)	OH ₄₀	0.941(6)	0.843(4)	0.609(4)	1	3.00(5)
O ₂₁	0.243(1)	0.438(1)	0.201(1)	1	0.5	OH ₄₁	0.898(5)	0.146(5)	0.636(4)	1	1.35(8)

Mit Hilfe des vorgegeben Strukturmodells konvergierte die Verfeinerung zu guten R-Werten. Generell wird damit der Ansatz von Merlino bestätigt. Die quantitative Analyse ergab ca. 5% Calcit (Abb. 5.4). Trotzdem sind die resultierenden interatomaren Abstände zum Teil ungewöhnlich (Abb. 5.5). Für eine genaue Strukturbestimmung sind weitere Untersuchungen an Einkristallen notwendig. Eine Indizierung des Pulverdiffraktogramms der Z-Phase auf Basis dieser Strukturuntersuchung ist in Anhang 7 zusammengestellt.

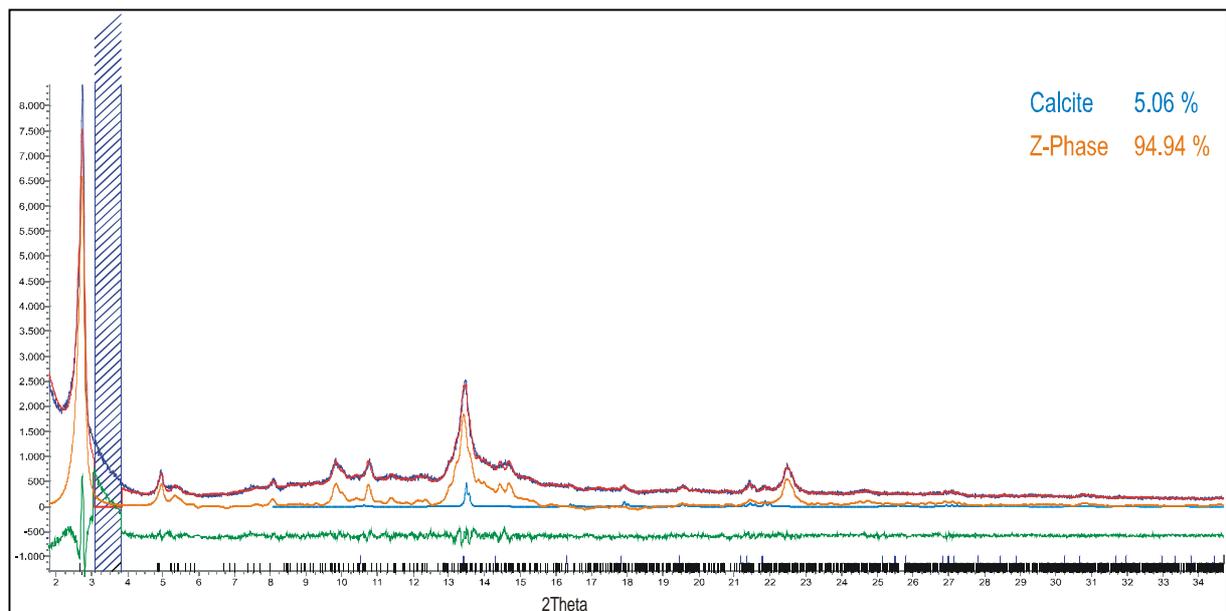


Abbildung 5.4: Rietveldplot und quantitative Analyse der bei 175-190°C (C/S=0.5) synthetisierten Probe. Der gestrichelte Bereich wurde wegen Schwierigkeiten bei der Anpassung des Untergrundes aus der Verfeinerung ausgeschlossen. Strahlung: MoK $\alpha_{1,2}$.

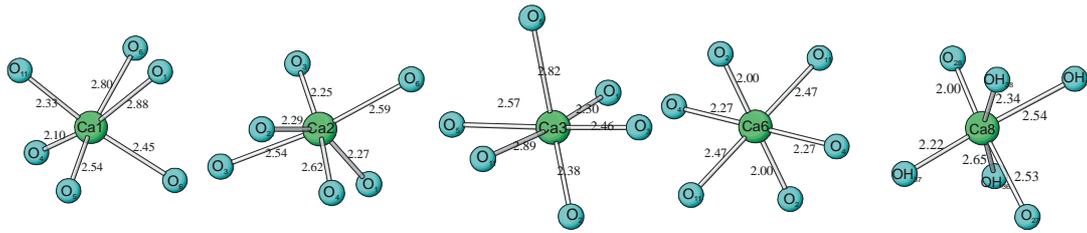


Abbildung 5.5: Berechnete Bindungslängen der Ca-Oktäeder in Z-Phase.

5.1.4 Thermisches Verhalten

Die vermutete strukturelle Ähnlichkeit zwischen Gyrolith und Z-Phase sollte sich auch im thermischen Verhalten äußern. Gyrolith zeigt beim Aufheizen bis 350°C eine reversible Schrumpfung der *c*-Gitterkonstante um ca. 3Å (Rodenhorst, 1993). Es wird vermutet, dass die Schrumpfung der Struktur in *c*-Richtung durch den Verlust des H₂O der X-Schicht verursacht wird. Da Z-Phase nach dem vorliegenden Strukturvorschlag die gleiche Baueinheit aufweist, sollte auch die reversible Veränderung der *c*-Gitterkonstante ähnlich verlaufen. Aus diesem Grund wurde die Änderung der Gitterkonstanten von Z-Phase beim Aufheizen untersucht.

Tatsächlich schrumpft der basale Abstand der Z-Phase bei 350°C von ca. 15 auf ca. 12,3Å. Nachdem die Probe abgekühlt und an Luft gelagert wurde, verschiebt sich (001) wieder auf den ursprünglichen Wert (Abb. 5.6). Bei 350°C ist der (001)-Reflex der Z-Phase ziemlich breit und besitzt eine deutlich geringere Intensität als bei Raumtemperatur (Abb. 5.6). Die strukturelle Ordnung von Z-Phase in *c*-Richtung geht also durch die Entwässerung bei 350°C zurück.

Tabelle 5.3: Gitterkonstanten für Z-Phase bei Raumtemperatur und für K-Phase nach thermischer Behandlung bei 600 bzw. 700°C.

	Z-Phase (RT)	K-Phase (600°C)	K-Phase (700°C)
<i>a</i>	9.6882(4)	9.4585(7)	9.403(2)
<i>b</i>	9.6882(4)	9.4585(7)	9.403(2)
<i>c</i>	15.4632(6)	12.1429(5)	12.052(1)
α	91.10(1)	106.84(1)	107.75(2)
β	97.48(2)	79.22(3)	76.80(3)
γ	120.00	120.00	120.00

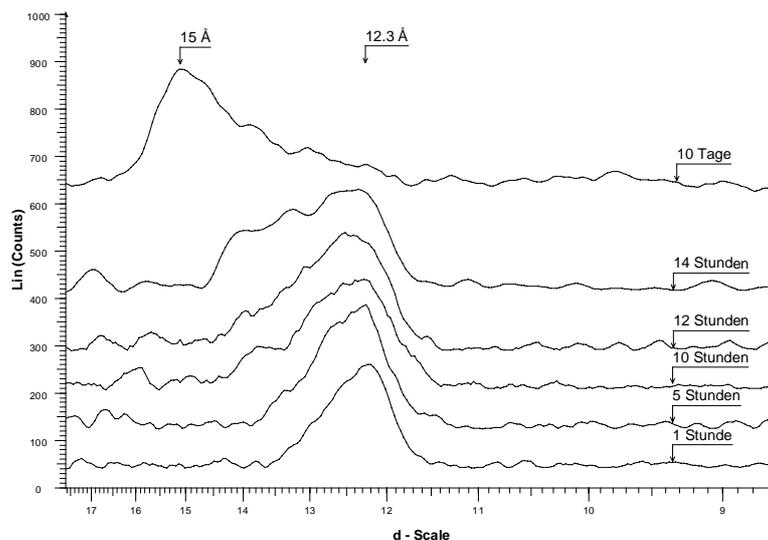


Abbildung 5.6: XRD-Aufnahmen von Z-Phase nach Behandlung bei 350°C. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Zeit nach der Behandlung. Die Verkürzung des d_{001} -Abstandes ist reversibel.

Anschließend wurde Z-Phase bei 600, 700 und 800°C für jeweils 6 Stunden entwässert. Bei 600 und 700°C entsteht die zum ersten Mal von Gard *et al.* (1981) beschriebene K-Phase (Abb. 5.7). Mittels der *whole powder pattern decomposition*-Methode (Le Bail, Abb. 5.8)

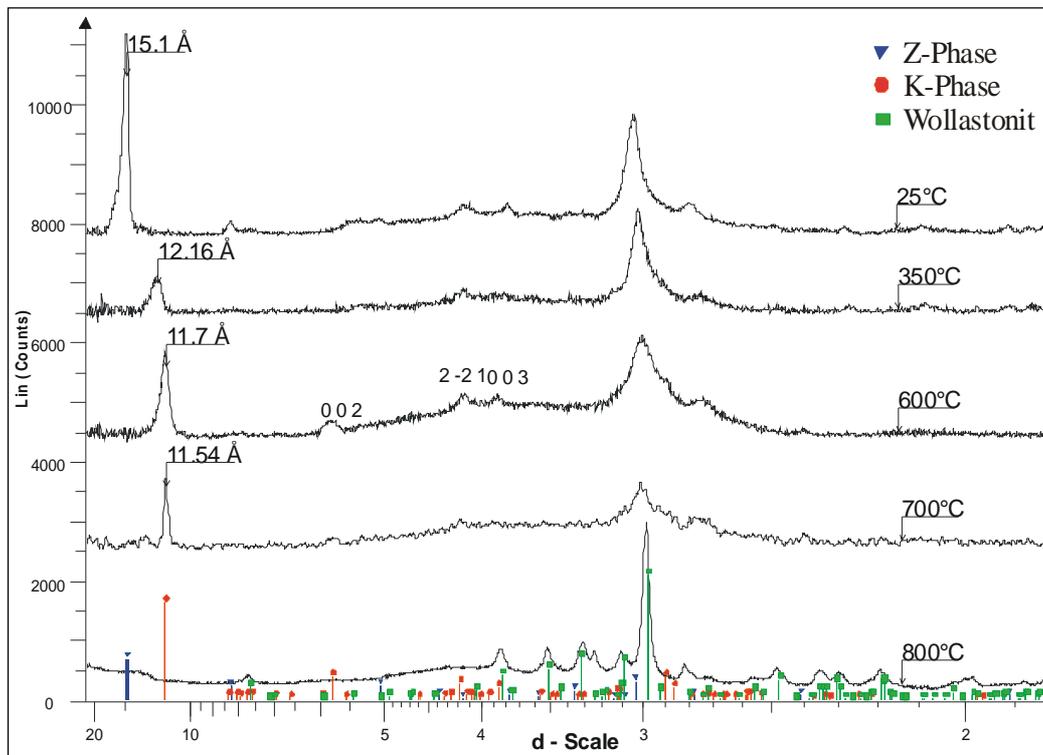


Abbildung 5.7: Änderung des d_{001} -Abstandes der Z-Phase nach thermischer Behandlung. Nach Behandlung bei 600 und 700°C entsteht K-Phase. Nach Behandlung bei 800°C entsteht Parawollastonit.

konnten die Gitterkonstanten der K-Phase berechnet werden (Tabelle 5.3).

Aus den berechneten Gitterkonstanten und den Strukturdaten für K-Phase (Gard *et al.*, 1981) wurden mit dem Programm *Powder cell* (Kraus und Nolze, 1996) d-Werte und relative Intensitäten berechnet. In Tabelle 5.4 sind diese Ergebnisse mit den von Gard *et al.* (1975) veröffentlichten Daten für bei 500°C behandelte Z-Phase verglichen. Die Datensätze sind weitgehend identisch. Offensichtlich stellten Gard *et al.* also bereits 1975 K-Phase aus Z-Phase her, 7 Jahre bevor die gleichen Autoren K-Phase zum ersten Mal aus hydrothermalen Synthesen beschrieben. Die Umwandlung von Z-Phase in K-Phase erfolgt damit wohl bei ca. 500°C. ESEM-Aufnahmen (Abb. 5.9) zeigen die Morphologie der bei 600 und 700°C hergestellten K-Phase. Die Ähnlichkeit mit der Morphologie der Z-Phase ist auffällig. Die Umwandlung hat vermutlich einen topotaktischen Charakter. Im Röntgendiffraktogramm der bei 800°C behandelten Z-Phase sind nur noch Reflexe von Parawollastonit zu erkennen. Im REM-Bild zeigt der unter diesen Bedingungen gebildete Wollastonit eine ähnliche Morphologie wie Z- und K-Phase. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Pseudomorphose von Wollastonit nach K-Phase. Eine notwendigerweise vorhandene SiO_2 -reiche Phase (vgl. Abb. 5.10) ist bis auf dem breiten Reflex bei ca. 14Å fast röntgenamorph. Diese Streuung ist charakteristisch für Al-abgereicherten Y-Zeolith (Typ Faujasit, ICDD Nr. 45-0112).

Tabelle 5.4: Vergleich der berechneten d-Werte und relativen Intensitäten von bei 600 und 700°C hergestellter K-Phase mit Daten von Gard *et al.* (1975) für bei 500°C behandelte Z-Phase.

Z-Phase 500°C				K-Phase 600°C				K-Phase 700°C									
Gard <i>et al.</i> , 1975				This study				This study									
H	K	L	2Theta/deg	d/Å	I/rel.	H	K	L	2Theta/deg	d/Å	I/rel.	H	K	L	2Theta/deg	d/Å	I/rel.
0 0 1			11.8	vs		0 0 1	3.473	11.70390	100.00	0 0 1	3.521	11.54450	100.00				
10 -1 0			8.24	wv		1 0 0	4.871	8.34671	2.95	1 0 0	4.865	8.35645	3.04				
						0 1 0	5.037	8.07098	2.68	0 1 0	5.030	8.08271	2.77				
						1 -1 1	5.196	7.82491	2.39	1 -1 1	5.229	7.77485	2.43				
						0 -1 1	5.315	7.64857	3.45	0 -1 1	5.338	7.61575	3.51				
						1 0 1	5.797	7.01399	2.85	1 0 1	5.841	6.96078	2.89				
0 0 2			5.90	s		0 0 2	6.949	5.85193	16.26	0 0 2	6.850	5.93613	2.00				
						1 -2 2	9.322	4.36445	2.53	0 0 2	7.045	5.77225	16.20				
						1 1 1	9.544	4.26307	2.69	1 -2 2	9.389	4.33357	2.56				
						2 -2 1	9.731	4.18129	6.96	1 1 1	9.572	4.25058	2.75				
20 -2 0			4.16	ms		2 0 0	9.750	4.17335	5.57	2 -2 1	9.729	4.18232	7.17				
						0 -2 1	9.765	4.16703	6.31	2 0 0	9.739	4.17823	5.75				
						2 -1 2	9.797	4.15348	3.15	0 -2 1	9.765	4.16690	6.49				
						-2 1 1	10.026	4.05876	2.31	2 -1 2	9.889	4.11495	3.16				
						-1 -1 2	10.314	3.94565	3.48	-2 1 1	9.998	4.07021	2.39				
0 0 3			3.91	s		0 0 3	10.432	3.90129	11.80	-1 -1 2	10.352	3.93120	3.55				
						-1 2 1	10.607	3.83690	2.58	0 0 3	10.576	3.84817	11.71				
						1 -2 3	11.263	3.61418	2.06	-1 2 1	10.590	3.84316	2.67				
						0 2 1	11.501	3.53948	3.54	1 -2 3	11.401	3.57046	2.05				
						-2 2 1	11.852	3.43525	2.05	0 2 1	11.505	3.53846	3.64				
						2 -2 3	12.082	3.36986	2.10	-2 2 1	11.813	3.44656	2.13				
						3 -1 0	13.082	3.11329	4.16	2 -2 3	12.228	3.32998	2.09				
						1 2 0	13.093	3.11082	3.72	3 -1 0	13.052	3.12060	4.30				
						2 -3 2	13.096	3.10996	5.98	1 2 0	13.085	3.11263	3.84				
0 0 4			2.95	s		0 0 4	13.924	2.92596	7.61	2 -3 2	13.129	3.10234	6.12				
						-3 1 1	14.115	2.88661	15.28	-3 1 1	14.074	2.89502	15.85				
						1 2 1	14.139	2.88166	12.66	0 0 4	14.117	2.88613	7.56				
						2 -3 3	14.147	2.87997	13.40	1 2 1	14.154	2.87871	12.98				
						-2 1 3	15.005	2.71632	2.52	2 -3 3	14.252	2.85899	13.51				
						3 -1 3	15.265	2.67019	2.06	-2 1 3	15.045	2.70899	2.57				
						-1 -1 4	15.435	2.64095	2.13	3 -1 3	15.407	2.64584	2.08				
						-3 1 2	15.867	2.56957	4.74	-1 -1 4	15.576	2.61731	2.14				
						1 2 2	15.902	2.56398	4.05	-3 1 2	15.840	2.57386	4.91				
						2 -3 4	15.914	2.56208	3.79	1 2 2	15.955	2.55544	4.12				
						2 -3 5	18.193	2.24329	2.34	2 -3 4	16.094	2.53356	3.76				
						-3 1 4	20.762	1.96823	2.07	2 -3 5	18.446	2.21272	2.27				
						2 -3 6	20.825	1.96233	2.28	-3 1 4	20.806	1.96406	2.11				
						1 -5 2	22.409	1.82524	5.16	2 -3 6	21.147	1.93274	2.23				
						4 1 0	22.409	1.82524	5.56	4 1 0	22.394	1.82644	5.73				
41 -5 0			1.82	b		5 -4 2	22.409	1.82523	5.85	1 -5 2	22.394	1.82641	5.33				
										5 -4 2	22.397	1.82618	6.03				

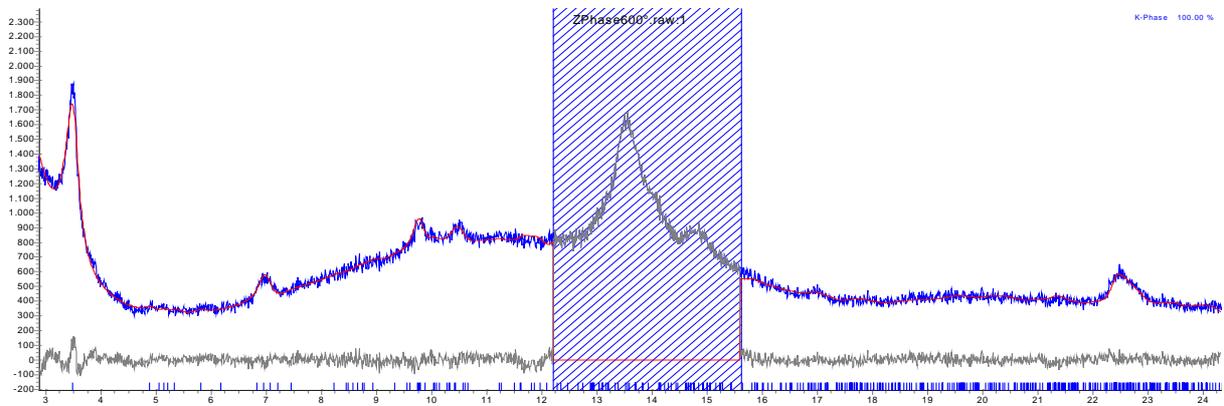


Abbildung 5.8: Whole powder pattern decomposition nach der Le Bail Methode für bei 600°C hergestellte K-Phase.

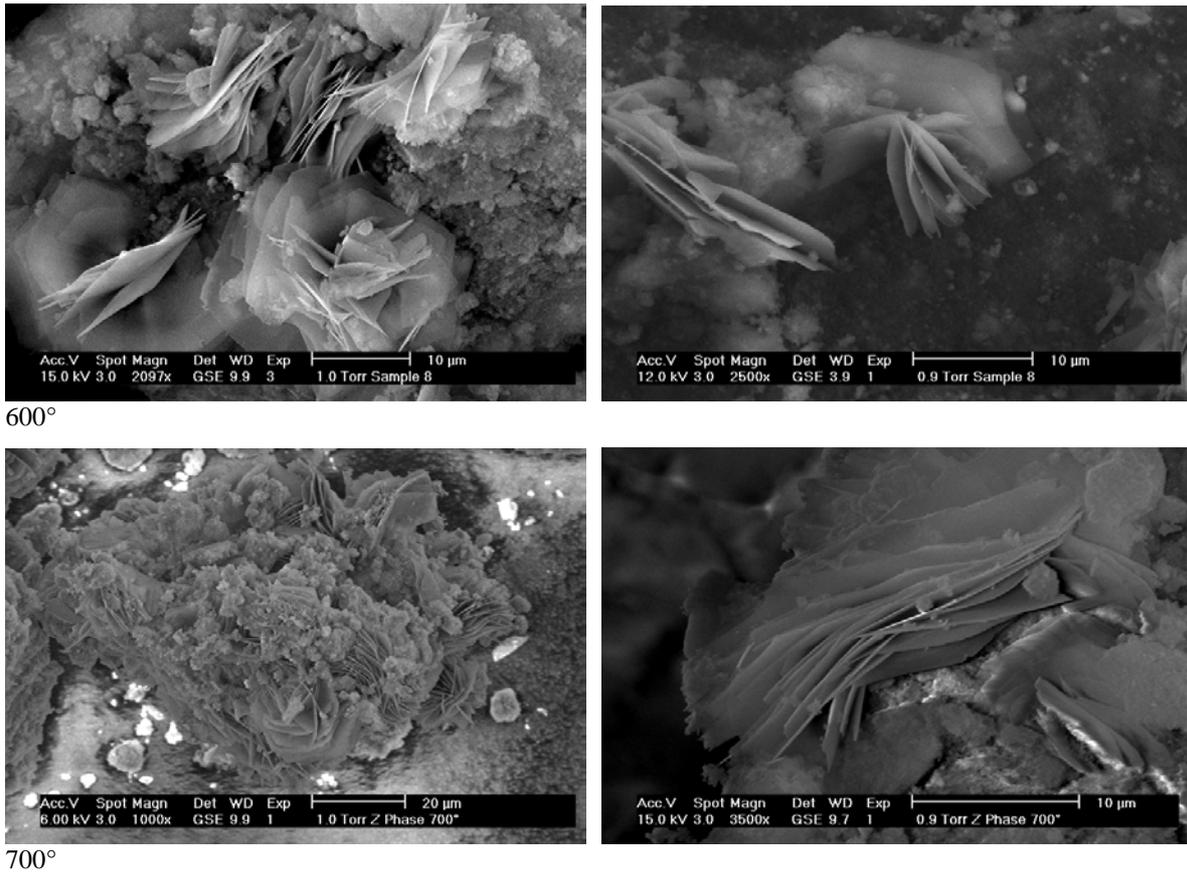


Abbildung 5.9: SE-Bilder von bei 600 und 700°C aus Z-Phase hergestellter K-Phase.

Abbildung 5.10 fasst die beobachteten Umwandlungen zusammen. Das C/S-Verhältnis von Z-Phase (0.56) und K-Phase (0.44) unterscheidet sich um 2 *Ca*-Atome je Formeleinheit. Die Frage, wie der beim Übergang Z-Phase – K-Phase auftretende Calciumüberschuss ausgeglichen wird, bleibt offen. Zum einen könnte *CaO* aus der X-Schicht diffundieren und als eigenständige Phase vorliegen. Denkbar wäre auch ein Einbau in die zeolithartigen Hohlräume der K-Phase.

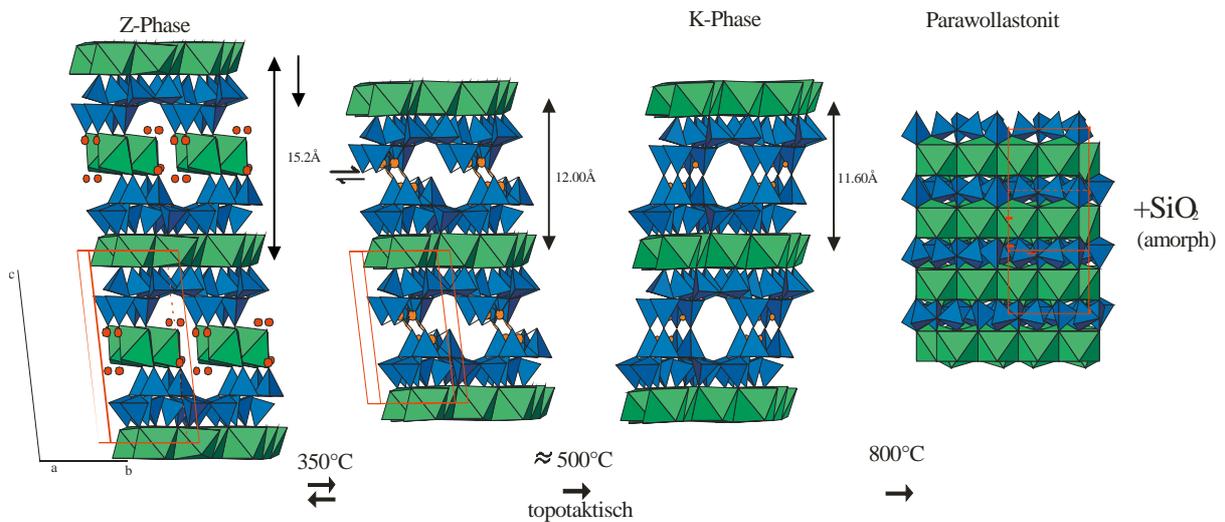
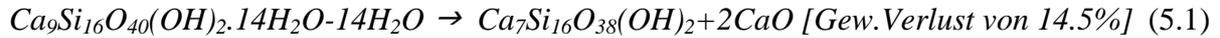


Abbildung 5.10: Umwandlung Z-Phase – K-Phase – Parawollastonit.

5.1.5 DTA/TG

Die DTA/TG von Z-Phase (Abb. 5.11) ähnelt der von Gyrolith. Im Temperaturbereich bis 200°C verliert Z-Phase das adsorbierte und auch einen großen Teil des molekularen Wassers (Gewichtsverlust von ca. 9.2Gew.%, endothermer Peak bei ca. 140°C). Zwischen 200-500°C (mit einem wenig ausgeprägten Maximum bei ca. 285°C) erfolgt ein kontinuierlicher Gewichtsverlust (3.1Gew.%). Bei ca. 500°C ist Z-Phase frei von molekularem Wasser und wandelt sich ohne ein signifikantes Signal in K-Phase um:



Der geringe Gewichtsverlust (1.3%) zwischen 500-600°C wird als Hysterese der Entwässerung von Z-Phase interpretiert.

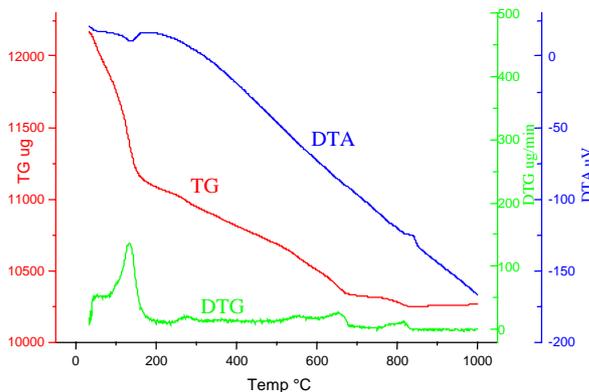


Abbildung 5.11: DTA/TG Aufnahme von Z-Phase

Bei ca. 650°C macht sich der geringe Calcitgehalt der Probe durch die Abgabe von CO_2 bemerkbar (Gewichtsverlust von 1.3%, entspricht ca. 3.5 Gew.% Calcit in der Probe).

Der Gewichtsverlust zwischen 700-820°C von ca. 1% entspricht dem Verlust der zwei Hydroxylgruppen der K-Phase. Dieser Gewichtsverlust stimmt mit dem theoretischen Wert überein. Das exotherme Ereignis bei ca. 830°C entspricht der Kristallisation von Parawollastonit:



5.1.6 Vibrationsspektroskopie (IR, Raman)

Das IR-Spektrum der Z-Phase ähnelt, wie strukturell zu erwarten, dem IR-Spektrum von Gyrolith (Abb. 5.12). Eine Zuordnung der Schwingungsfrequenzen in den IR- und Ramanspektren der Z-Phase ist in Tab. 5.5 zusammengestellt.

Im Bereich der δ (O-SiO)-Schwingungen besitzt Z-Phase eine starke Absorptionsbande bei 459cm^{-1} . Im Bereich der δ (Si-O-Si)-Schwingungen („symmetrical bending“) tritt eine gut definierte, im Vergleich zu Gyrolith deutlich geschwächte Bande bei ca. 595cm^{-1} (bei Gyrolith eine Dublette bei 596 bzw. 612cm^{-1} ; Tab. 4.2, S. 73) auf. Das gleiche trifft für die Banden bei 665 und 788cm^{-1} zu. Im Bereich von 800 - 1200cm^{-1} („stretching“ von Si-Tetraedern“) zeigen beide Spektren eine starke Absorption bei 1037cm^{-1} . Eine weitere Bande bei ca. 970cm^{-1} ist im IR-Spektrum von Z-Phase stärker ausgeprägt als im Gyrolithspektrum („Schulter“). Bei ca. 1131cm^{-1} zeigt Z-Phase dagegen nur eine „Schulter“, während im Spektrum des Gyroliths eine deutliche Linie auftritt.

In beiden Spektren sind Banden von CO_3^{2-} (ν_2 (C-O $_3^{2-}$): „Schulter“ bei ca. 875cm^{-1} ; ν_3 (C-O $_3^{2-}$) Bande bei ca. 1470cm^{-1}) und molekularem H_2O (ν_2 H $_2$ O bei ca. 1640cm^{-1}) vorhanden.

Im Bereich der symmetrischen Schwingungen von OH-Gruppen (ν (OH), 2900 - 3700cm^{-1}) fehlt im Spektrum von Z-Phase die scharfe Bande bei ca. 3640cm^{-1} , die das Gyrolithspektrum auszeichnet. Die anderen Merkmale in diesem Bereich („Schulter“ bei ca. 3270 , 3530 und

3620cm⁻¹, sowie die breite Bande bei 3445cm⁻¹) sind in beiden Spektren ziemlich ähnlich. Daraus folgt, dass die Positionen der OH-Gruppen in der Struktur von Z-Phase weniger gut geordnet sind. Andererseits gehen die Wassermoleküle der Zwischenschicht sowohl in Z-Phase als auch in Gyrolith ähnliche Wasserstoffbindungen ein. Die vergleichbare Intensität der ν_2 H₂O- und ν (OH)-Schwingungen in beiden IR-Spektren deutet auf einen ähnlichen Wassergehalt der Strukturen hin.

Tabelle 5.5: Zuordnung der Schwingungsfrequenzen in den IR- und Ramanspektren der Z-Phase

Schwingung	Schwingungsfrequenz	
	IR [cm ⁻¹]	Raman [cm ⁻¹]
δ (O-Si-O-) ν_L (OH-)? δ (Si-O-Si)	459 s	428 m
	476 Schulter	461 m
	595 sch	599 ss
ν_s (Si-O-Si)	665 sch	650 Sch 702 Sch 780 Sch
	788 m	
ν_2 (C-O ₃ ²⁻)	875 Schulter	
ν (O-Si-O-)	970 s	931 Schulter 968 Schulter
ν_{as} (Si-O-Si)	1037 s	1029 s
	1048 Schulter	1050 s
	1136 s*	1088 s (Calcit?)
	1157 Schulter	
ν_3 (C-O ₃ ²⁻)	1470	
„bending“ ν_2 H ₂ O	1637	
ν (OH ⁻)	3268 Schulter	3441 breit
	3445 breit	3611 sch
	3527 Schulter	3642 breit
	3619 Schulter	3685 s

unterschiedliche Silikatschichten S₁ und S₂ vorhanden (Abb. 2.27, S. 69). Die Z-Phase ist dagegen nur aus S₂-Schichten aufgebaut. Die Schicht S₁ ist höher symmetrisch als S₂, da ein Symmetriezentrum ($P\bar{1}$) vorliegt. Daher wird die S₁ Schicht durch vier Si- und sechs O-Atome auf allgemeinen Lagen beschrieben. Aus den Strukturdaten von Merlino (1988) ergeben sich insgesamt sechs Bindungswinkel vom Typ Si-O-Si in der Schicht S₁, die zwischen 136 –143.2° liegen. Die niedrig symmetrische Schicht S₂ besitzt dagegen die Symmetrie $P1$ und wird durch acht Si- und zwölf O-Atome auf allgemeinen Lagen beschrieben. Dadurch resultierenden 12 Bindungswinkel vom Typ Si-O-Si, die zwischen 137.2-156.6° variieren, wobei die Bindungswinkel in den Sechseringen vom Typ „dddddd“ bzw. „uuuuuu“ (siehe Kap. 3) eine Variation von 145-156.6° aufweisen. Außerdem ist die Symmetrie der Umgebungen der beiden Schichten S₁ und S₂ unterschiedlich. Während die Schicht S₁ „dicht“, d.h. symmetrisch von Portlanditschichten umgeben ist, grenzt die S₂-Schicht an eine Portlanditschicht und an die so genannte Zwischenschicht. In der Konsequenz müssen die Schwingungen von S₁ und S₂ eine Frequenzverschiebung aufweisen, wobei S₁ wegen der höheren Symmetrie der niedrigeren Frequenz zugeordnet wird. Aus diesen Überlegungen folgt, dass die beiden Schwingungen im δ (Si-O-Si)-Bereich des

Das Ramanspektrum von Z-Phase (Abb. 5.13) besitzt im Bereich der δ (O-SiO-)-Schwingungen zwei Peaks bei 428 und 461 cm⁻¹ mit mittelstarker Intensität. Der stärkste Peak befindet sich bei ca. 599 cm⁻¹ (Bereich der δ (Si-O-Si)) und entspricht den „bending“-Schwingungen in Q³. Im Bereich der asymmetrischen Streck-Schwingungen der Si-Tetraeder (ν_{as} (Si-O-Si)) sind Peaks bei 1039, 1050 und 1090 cm⁻¹ vorhanden. Die ersten zwei Banden gehören zu Schwingungen der Q³-Tetraeder. Der Peak bei ca. 1090 cm⁻¹ entspricht vielleicht der symmetrischen Streck-Schwingungen der Carbonatgruppen (ν_s (C-O₃²⁻)).

Wie erwähnt, weist Z-Phase nur eine starke δ (Si-O-Si)-Bande auf, während im Ramanspektrum von Gyrolith zwei Banden vorhanden sind (Abb. 5.13). Diese Beobachtung ist mit den Strukturmodellen beider Phasen kompatibel. Der Zusammenhang wird im Folgenden kurz beschrieben. Die Schwingungsfrequenzen im Bereich der δ (Si-O-Si) („bending“-)Schwingungen hängen meist von den Si-O-Si Bindungswinkeln ab. In der Struktur von Gyrolith sind zwei

Ramanspektren von Gyrolith durch die unterschiedlichen Schichten S_1 (578cm^{-1}) und S_2 (604cm^{-1}) verursacht werden.

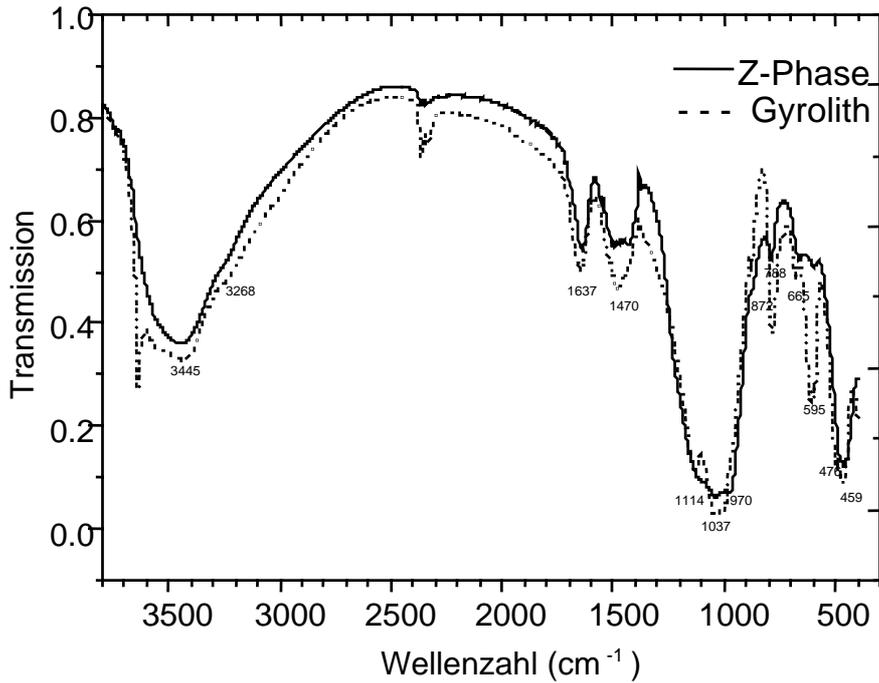


Abbildung 5.12: Vergleich der IR-Spektren von Z-Phase (durchgezogene Linie) und Gyrolith (gepunktete Linie).

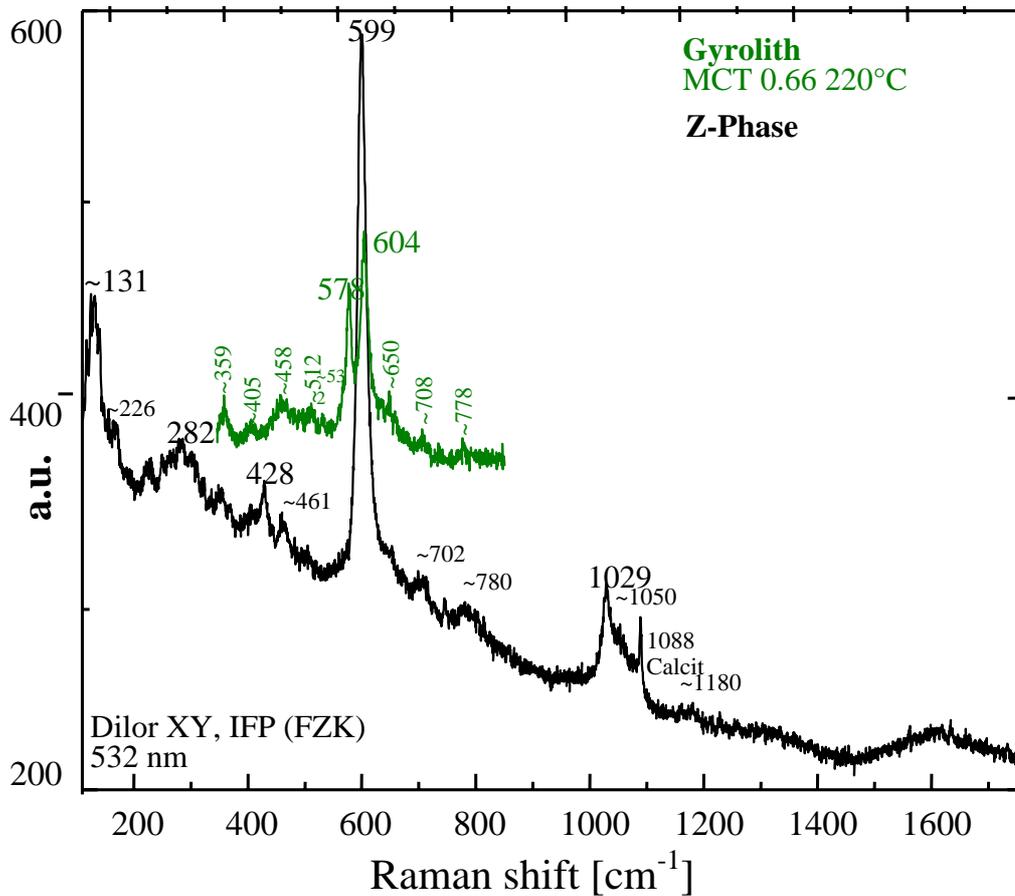


Abbildung 5.13. Ramanspektren von Z-Phase (schwarz) und Gyrolith (grün)

Da die Schicht S_1 in der Z-Phase fehlt, fehlt auch der Peak bei 578cm^{-1} . Der Peak bei 599cm^{-1} (604cm^{-1}) im Ramanspektrum von Z-Phase (Gyrolith) wird den Schwingungen von S_2 zugeordnet.

5.2 Entwässerung von Gyrolith

Die strukturelle Ähnlichkeit von Z-Phase und Gyrolith wurde bereits betont. Nach der Entdeckung der Umwandlung Z-Phase \rightarrow K-Phase bei ca. 500°C , stellte sich daher die Frage, wie sich Gyrolith im Temperaturbereich über 500°C verhält.

Das thermische Verhalten von Gyrolith wurde in der Literatur (Gard *et al.*, 1975; Shaw, 1999) bereits ausführlich beschrieben. Shaw (1999) bestimmte mit WAXS-Messungen an Gyrolith von Bombay (Indien) die Änderung der c -Gitterkonstante beim Aufheizen bis 700°C im offenen System. Abb. 5.14 zeigt seine Ergebnisse. Er unterscheidet vier Bereiche, die durch eine abrupte Änderung der c -Gitterkonstante des Gyroliths gekennzeichnet sind. Im Bereich $150\text{-}400^\circ\text{C}$ wird molekulares Wasser aus der komplexen Schicht abgegeben. Im Bereich $400\text{-}600^\circ\text{C}$ ändert sich die c -Gitterkonstante kaum. Die unbeständige komplexe Schicht ist nicht mehr vorhanden; die übrige Struktur ist thermisch relativ stabil. Die erneute Verkürzung der c -Gitterkonstante über 600°C deutet einen weiteren strukturellen Umbau an.

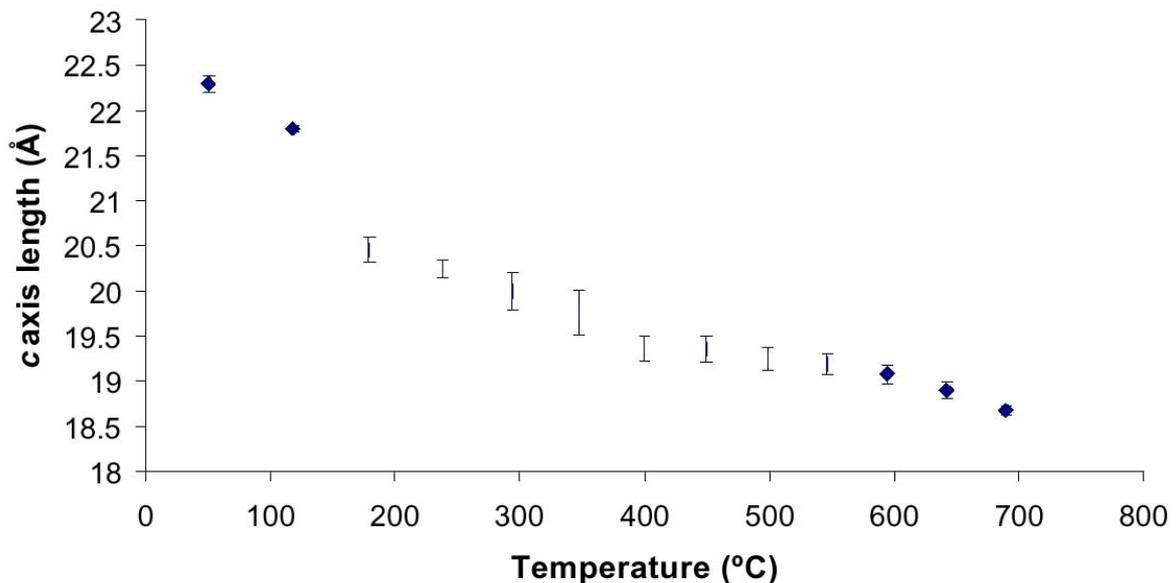


Abbildung 5.14: Variation der c -Gitterkonstante von Gyrolith mit steigender Temperatur. (WAXS-Messung bei $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Abbildung 6.16 aus der Dissertation von Samuel Shaw).

In einer Untersuchung des thermischen Verhaltens von Gyrolith (Rodenhorst, 1993) wurde gezeigt, dass die beim Aufheizen auf 300°C auftretende Verkürzung des d_{001} -Abstandes von Gyrolith reversibel ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch Z-Phase. Bei weiterem Aufheizen über 500°C wandelt sich Z-Phase, wie im vorigen Kapitel zum ersten Mal beschrieben, allerdings in K-Phase um.

Um das thermische Verhalten von Gyrolith in diesem Temperaturbereich zu untersuchen, stand natürlicher (Kolhapur, Indien) und synthetischer Gyrolith zur Verfügung. Synthetischer Gyrolith (hydrothermale Synthese, bei 220°C 32 Tage behandelt) wurde bei 400 , 500 , 600 und 700°C jeweils für 10 Stunden an Luft getempert. Wie die röntgenographische Untersuchung zeigt, wurde Gyrolith durch die Behandlung bei 400 , 500 und 600°C in Truscottit umgewandelt (Abb. 5.15). Die beobachteten Reflexe stimmen sehr gut mit der JCPDS-ICDD Karte Nr. 29-0382 überein.

Tabelle 5.6: Gitterkonstanten von Gyrolith und von nach je 10-stündiger thermischer Behandlung von Gyrolith bei 400, 500 und 600°C entstandenem Truscottit. Messung bei Raumtemperatur.

Gyrolith (220°C, 32T)	Truscottit aus Gyrolith (10h, 400°C)	Truscottit aus Gyrolith (10h, 500°C)	Truscottit aus Gyrolith (10h, 600°C)
a 9.7160(6)	a 9.5038(3)	a 9.522(7)	a 9.415(1)
b 9.7160(6)	b 9.5038(3)	b 9.522(7)	b 9.415(1)
c 22.3868(1)	c 18.6154(8)	c 18.5516(8)	c 18.4135(3)
α 95.52(1)	α 93.23(5)	α 93.40(4)	α 93.57(8)
β 91.32(3)	β 92.42(2)	β 92.09(1)	β 92.24(2)
γ 120.00	γ 120.00	γ 120.00	γ 120.00

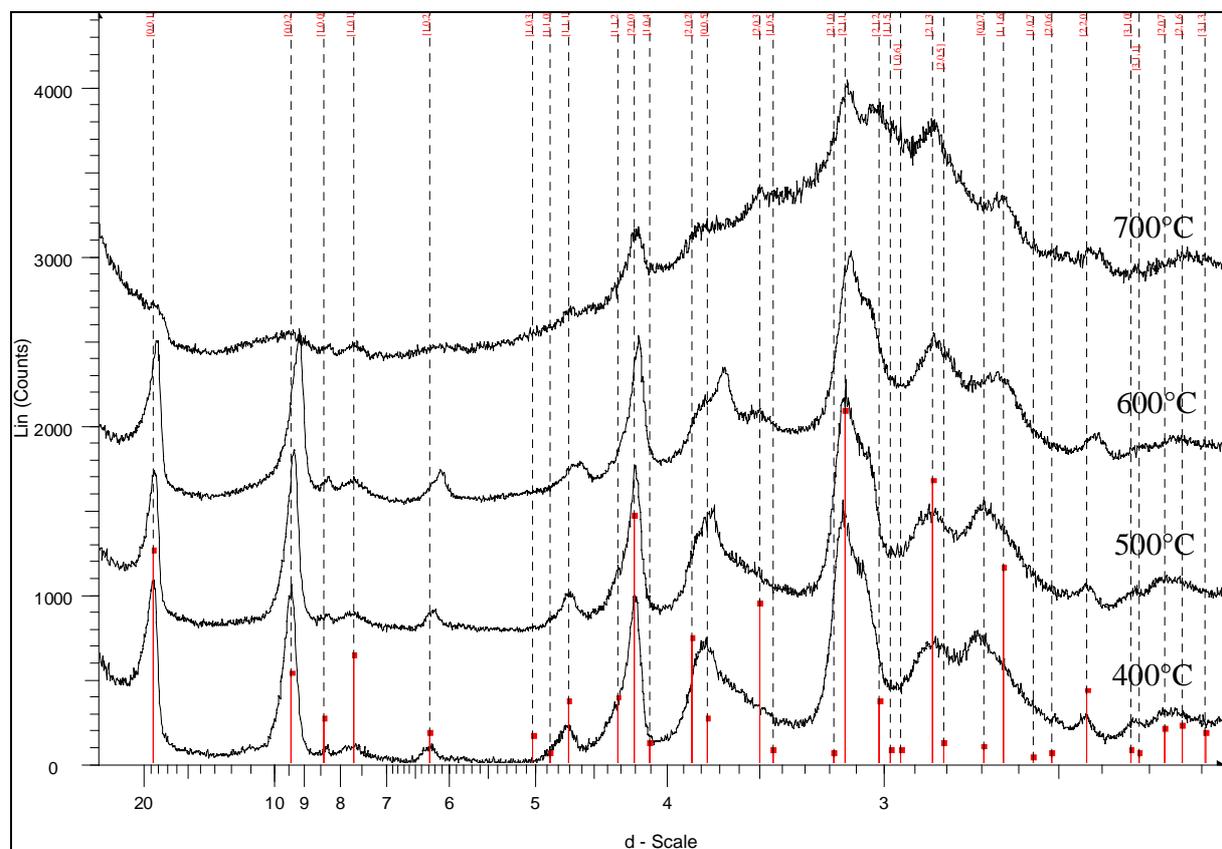
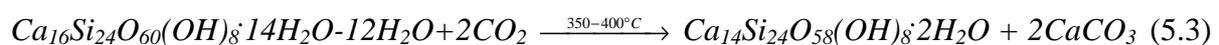


Abbildung 5.15: XRD-Aufnahmen von Truscottit, hergestellt durch 10-stündiges Tempern von Gyrolith bei 400°, 500°, 600° und 700°C an Luft. Die rote Linien bezeichnen Truscottit-Reflexe (ICDD Nr. 29-0382)

Wie aus Kapitel 3 bekannt ist, lässt sich die Truscottitstruktur aus der des Gyroliths durch das Entfernen der X-Schicht (komplexe Schicht aus CaO und Wasser) ableiten. Bei der Umwandlung von Gyrolith in Truscottit bei 350-400°C wird überschüssiges CaO vermutlich als röntgenamorpher Calcit ausgeschieden:



Die c -Gitterkonstante wird um ca. 3.4\AA verkürzt. Bei 700°C setzt eine Amorphisierung der Probe ein; einzelne Reflexe des Truscottits (($h00$), (211) und (213)) sind aber noch deutlich zu erkennen. Der Reflex (001) verliert an Intensität. Mit der Methode der „whole powder pattern decomposition“ (Abb. 5.16) wurden die Gitterkonstanten des bei 400, 500 und 600°C entstandenen Truscottits in Raumgruppe $P\bar{1}$ ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

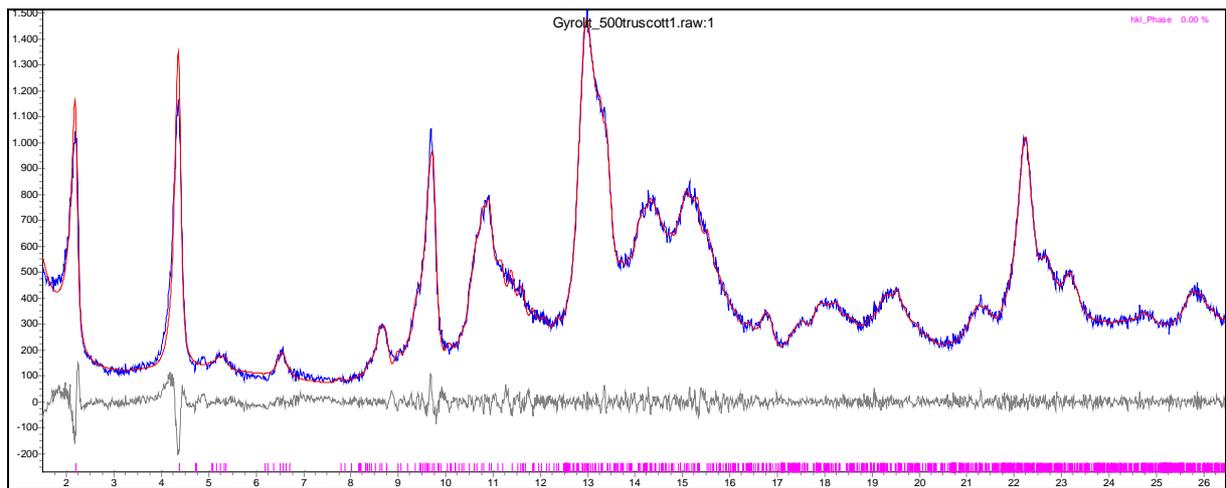


Abbildung 5.16: Le Bail-Fit von Truscottit (hergestellt aus Gyrolith durch 10-stündiges Tempern bei 500°C) in $RG\ P\bar{1}$ mit den Randbedingungen: $a=b$, $\gamma=120^\circ$. (2Theta-Plot, $MoK\alpha_{1,2}$)

Die thermische Analyse des bei 400°C hergestellten Truscottits mit DTA/TG (Abb. 5.17) zeigt einen deutlichen Gewichtsverlust zwischen 600 und 800°C, der dem Verlust der OH-Gruppen, des molekularen Wassers und der Freisetzung von CO_2 aus Calcit entspricht. Die Effekte sind nicht eindeutig trennbar. In der zum Vergleich dargestellten Aufnahme des Gyroliths ist dagegen zusätzlich die Freisetzung des Wassers aus der X-Schicht erkennbar. Als Endprodukt entsteht in beiden Versuchen bei ca. 880°C Pseudowollastonit.

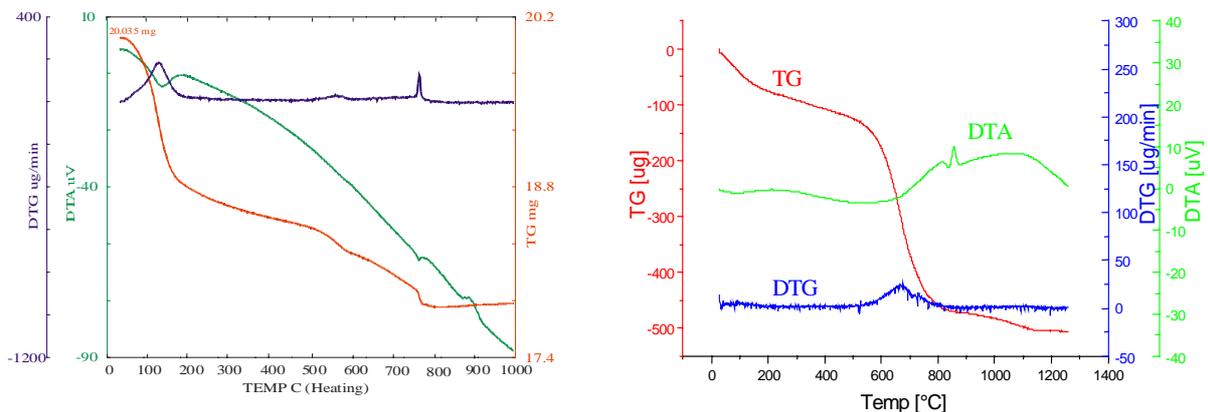


Abbildung 5.17: TG/DTA Aufnahmen von Gyrolith (Links) und Truscottit (Rechts).

ESEM Aufnahmen des Truscottits (Abb. 5.18) zeigen wie erwartet die gleiche Morphologie wie Gyrolith.

Die Entwässerung von Gyrolith verläuft also zusammengefasst, wie folgt:

Gyrolith verliert beim Aufheizen auf 300°C das molekulare Wasser der X-Schicht. Dieser Vorgang ist reversibel. Im Temperaturbereich zwischen 300 und 400°C findet die Umwandlung zu Truscottit statt. Dabei wird auch das Calciumoxid der X-Schicht vollständig entfernt. Im Bereich zwischen ca. 650 bis 880°C verliert Truscottit zum Teil seine Kristallinität. Die Morphologie bleibt aber erhalten. Die Umwandlung von Gyrolith in Truscottit erfolgt topotaktisch. Bei 880°C entsteht Pseudowollastonit. In Abb. 5.19 ist der vorgeschlagenen Mechanismus schematisch dargestellt.

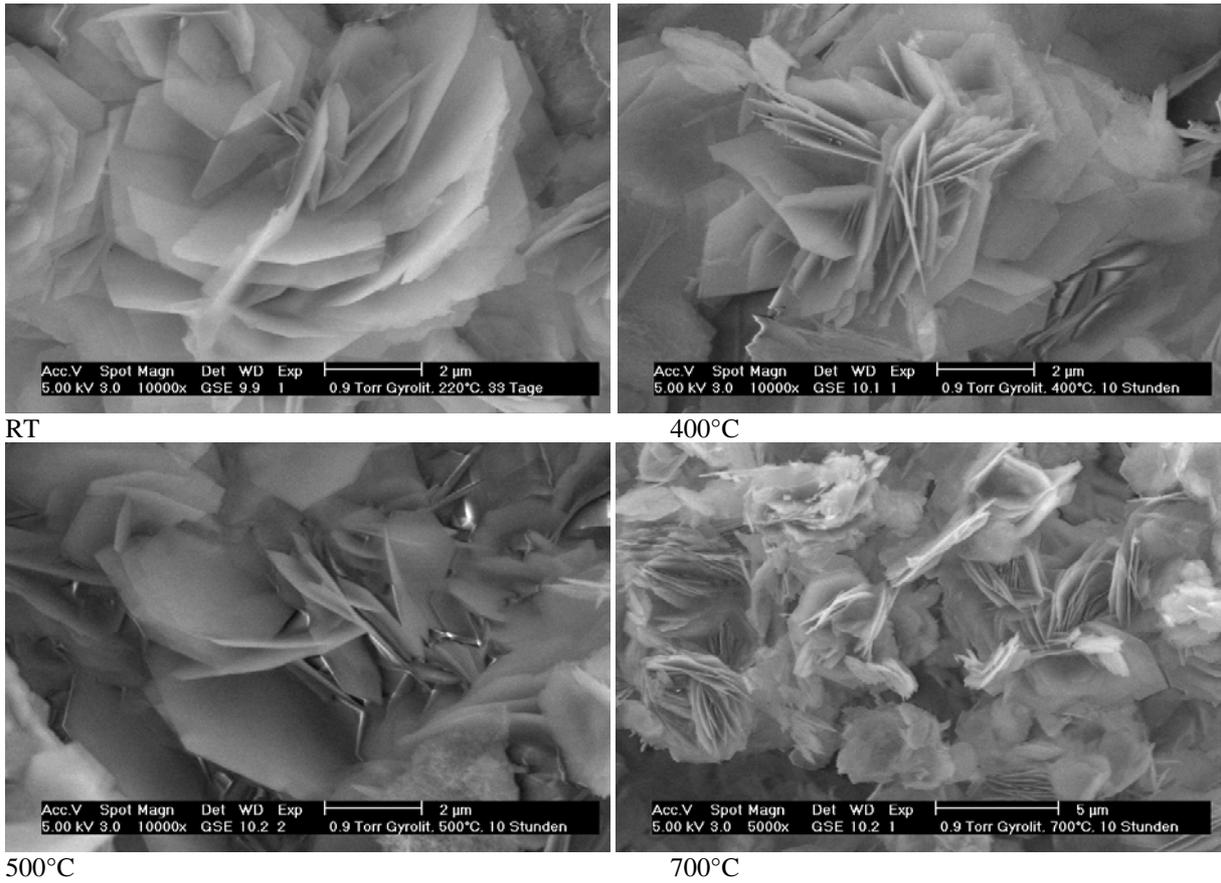


Abbildung 5.18: ESEM-Aufnahmen von Gyrolith (bei Raumtemperatur) bzw. von Truscottit nach 10-stündiger Behandlung von Gyrolith bei 400, 500 und 700°C.

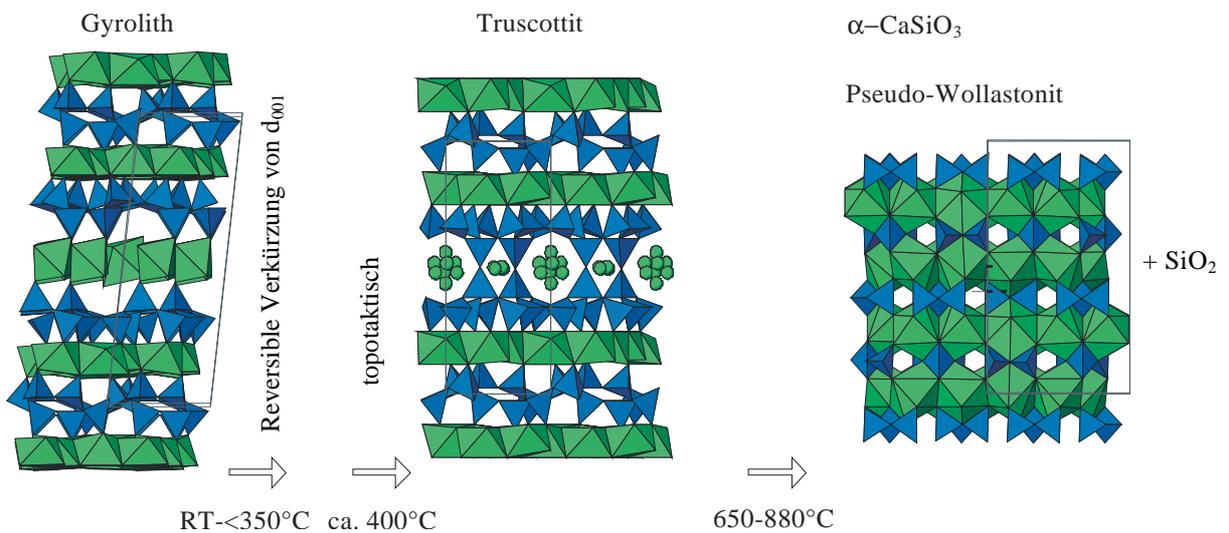


Abbildung 5.19: Modell des thermischen Verhaltens von Gyrolith.

5.3 10Å-Tobermorit

Synthesen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ mit einem C/S-Verhältnis = 0.66 unter hydrothermalen Bedingungen bei 150-210°C ergeben nach längerer Behandlung stets 10Å-Tobermorit neben Gyrolith. Jauberthie *et al.* (1996) gehen von einem Gleichgewicht aus. 10Å-Tobermorit ist an einem ausgeprägten basalen Reflex mit $d=10\text{\AA}$ im Pulverdiffraktogramm erkennbar. Die Struktur und Zusammensetzung von 10Å-Tobermorit ist bisher nicht bekannt.

Die einphasige Synthese von 10Å-Tobermorit gelang nicht. Die Phase tritt als Hauptbestandteil verschiedener, bei 200°C durchgeführter hydrothormaler Synthesen bei einem C/S-Verhältnis von 0.75 bzw. 0.66 gemeinsam mit Gyrolith und geringen Mengen Calcit (3-5 Gew.%) auf. Dabei ist offenbar die im karbonatfreien System (relativ zu Gyrolith) geringe Keimbildungsgeschwindigkeit von 10Å-Tobermorit entscheidend. In Anwesenheit von Calcit wächst die Phase bei einem C/S von 0.75 schneller (1. Auftreten nach 7 Tagen) als bei einem C/S von 0.66 (1. Auftreten nach 10 Tagen). Es ist nicht auszuschließen, dass die Keimbildung von 10Å-Tobermorit in experimentell überprüfbaren Zeiträumen überhaupt nur in Anwesenheit von Calcit erfolgt. Bei einem C/S-Verhältnis von 0.75 nimmt der Anteil des 10Å-Tobermorits an der kristallinen Phase mit zunehmender Reaktionsdauer zu (Abb. 5.20). In Synthesen bei 220°C tritt 10Å-Tobermorit, unabhängig von der Behandlungszeit, nicht auf.

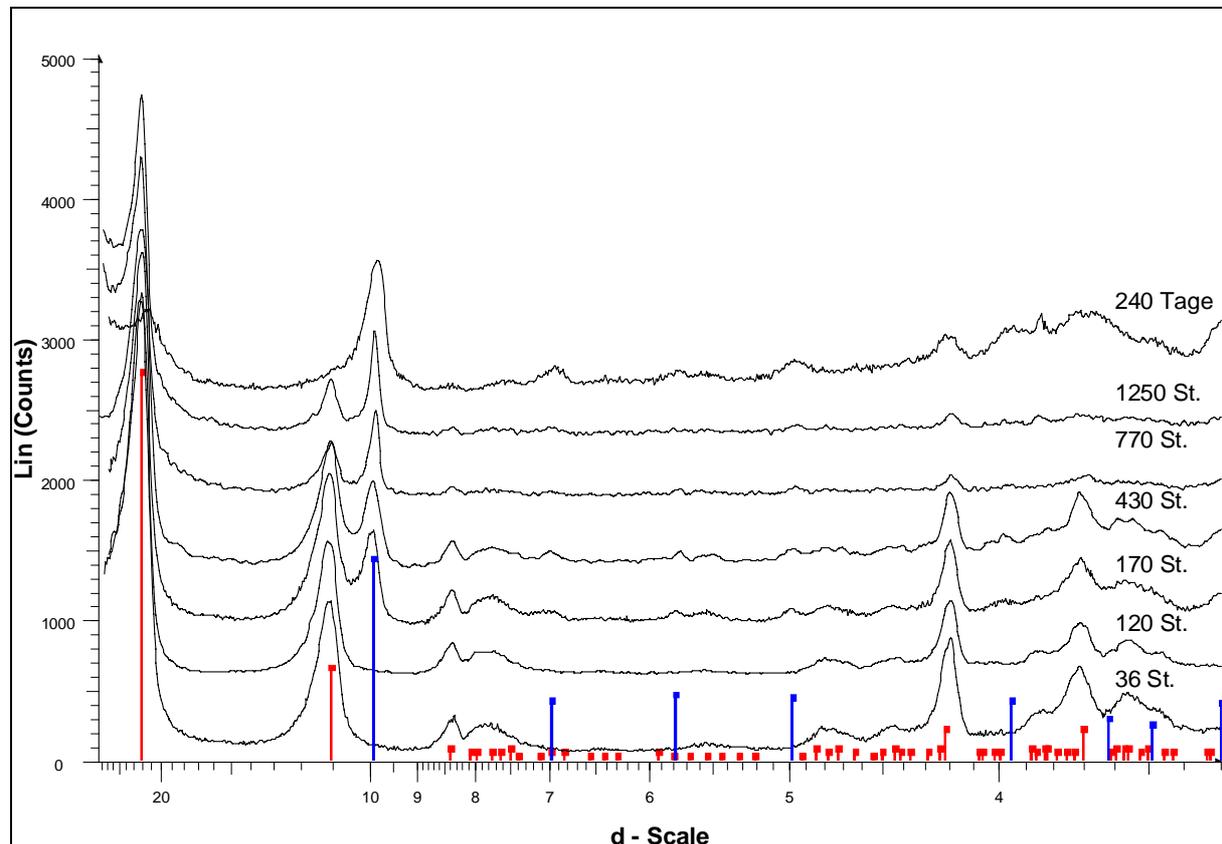


Abbildung 5.20: Pulverröntgendiffraktogramme von hydrothermalen Synthesen bei 200°C mit einem C/S-Verhältnis von 0.75 nach verschiedenen Behandlungszeiten. Rot - Gyrolith, blau – 10Å-Tobermorit.

5.3.1 Mikroskopische Untersuchungen

In allen 10Å-Tobermorit enthaltenden Proben war stets auch Gyrolith vorhanden. Die Morphologie von Gyrolith ist vom C/S-Verhältnis abhängig. Während Gyrolithkristalle aus den Synthesen mit $\text{C/S}=0.66$ relativ große, ballförmige Aggregate bilden, sind Gyrolithkristalle aus Synthesen mit $\text{C/S}=0.75$ ziemlich klein und bilden einen gelartigen "Rasen" (Abb. 5.21).

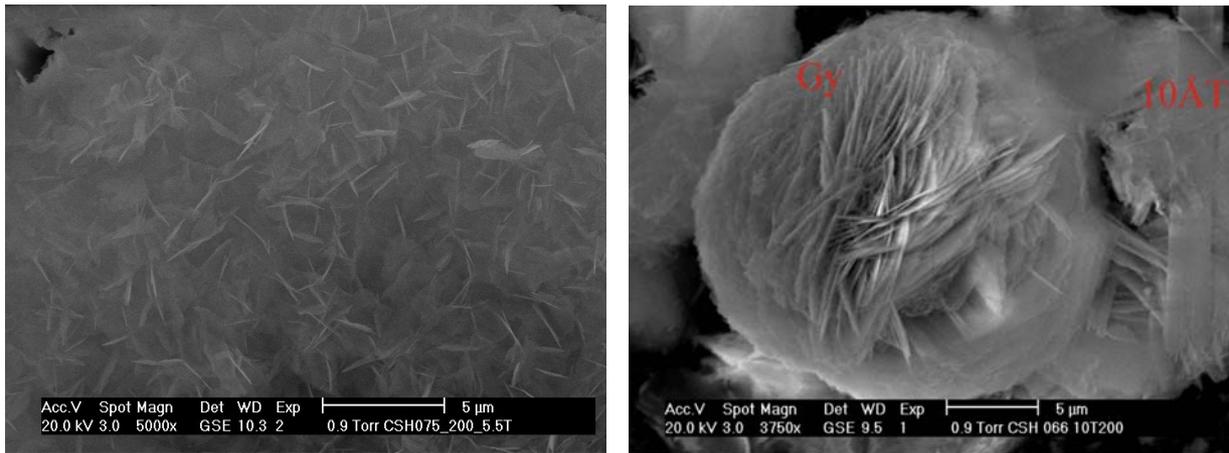


Abbildung 5.21: ESEM-Aufnahmen von synthetischem Gyrolith in Paragenese mit 10Å-Tobermorit. Links: C/S=0.75. Rechts: C/S=0.66

10Å-Tobermorit kristallisiert in langen leistenförmigen Kristallen bis zu einer Größe von $30 \times 1 \times 0.4 \mu\text{m}$. Die Individuen weisen häufig Aufspaltungen auf. Bei höherer Vergrößerung ist deutlich zu sehen, dass die leistenförmigen Kristalle aus einzelnen parallelorientierten Nadeln bestehen (Abb. 5.22). AFM-Untersuchungen der Oberflächentopographie zeigen auf (001)-Flächen Wachstumsstufen parallel der längeren Kristallkante (entlang b) mit einer Höhe von 10Å, die dem d_{001} bzw. einem Vielfachen davon entsprechen (Abb. 5.23). Für 10Å-Tobermorit wurde keine vom C/S-Verhältnis abhängige Änderung der Morphologie beobachtet.

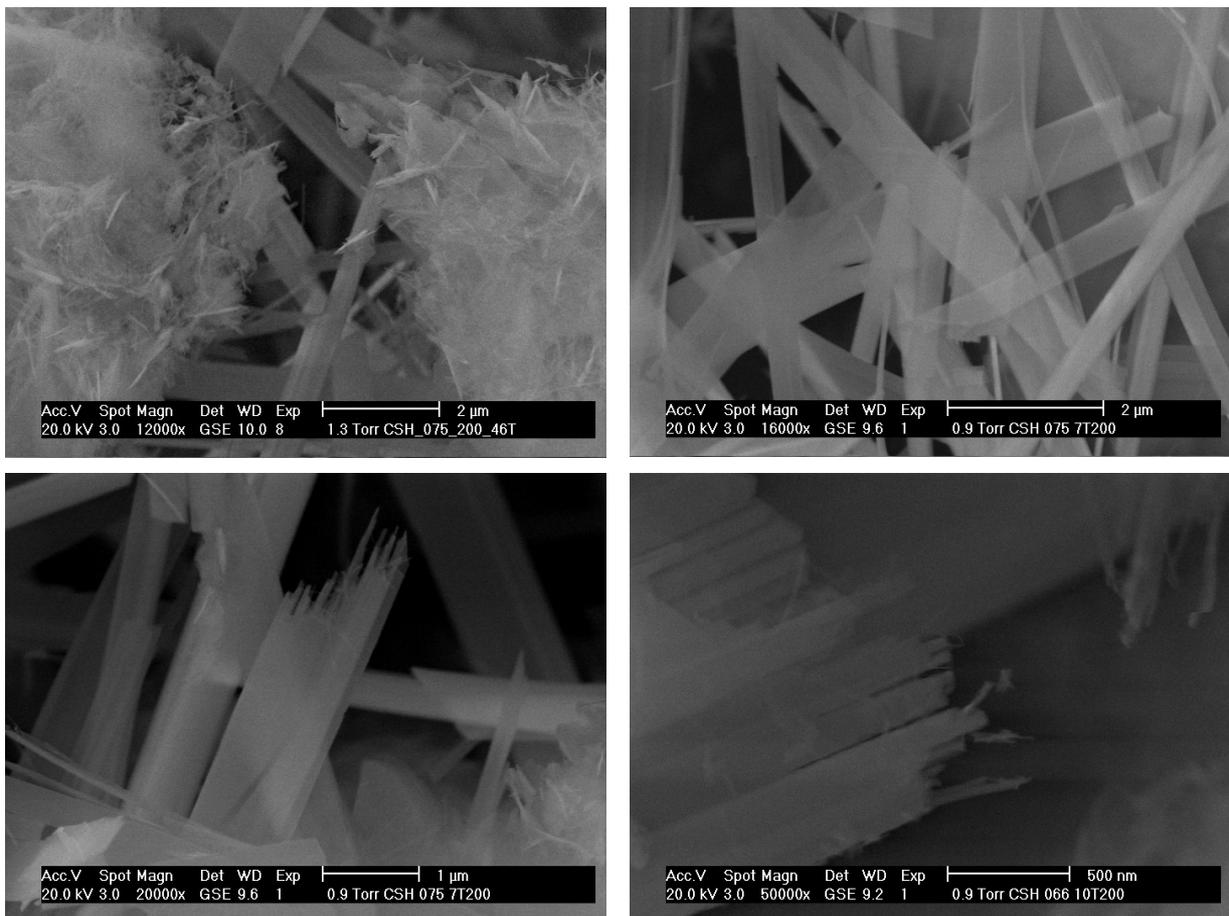


Abbildung 5.22: ESEM-Bilder von 10Å-Tobermorit. (hydrothermale Synthese bei 200°C, C/S oben und unten links: 0.75; unten rechts: 0.66).

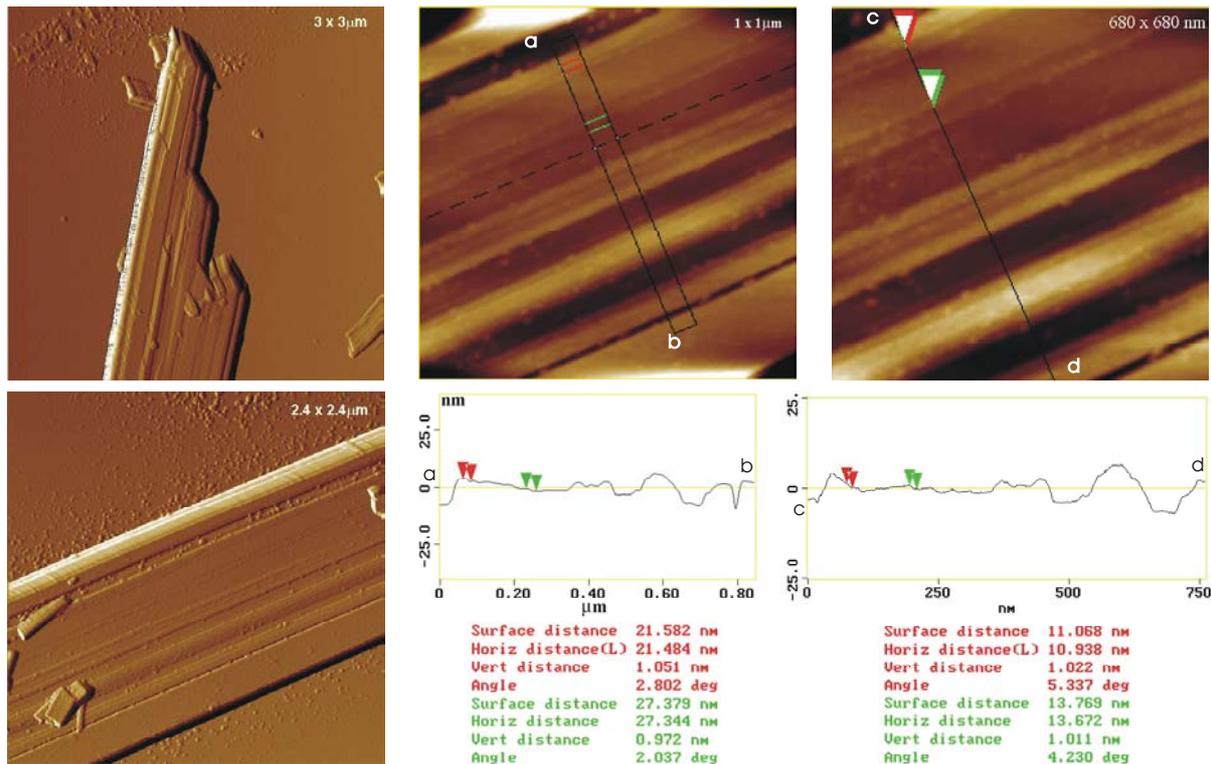


Abbildung 5.23: AFM-Bilder von 10Å-Tobermorit. Rechts: Vermessung der Stufenhöhen von 10Å-Tobermorit.

5.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Wegen der starken Vorzugsorientierung konnten SAED-Muster nur entlang [001] erfolgreich aufgenommen werden.

SAED-Aufnahmen entlang [001] zeigen Reflexe mit $d_{020}=3.68\text{\AA}$ (b -Achse, $1/2$ Dreiereinfachkette) und $d_{100}=11.5\text{\AA}$ (a -Achse) senkrecht dazu. Der Abstand d_{020} ist für Dreierketten charakteristisch, die beispielsweise auch für die Strukturen des 11Å-Tobermorits und des Xonotlits typisch sind. Die abgeleitete Elementarzelle $a=11.5$, $b=3.68$, $c=10\text{\AA}$ stellt vermutlich eine Subzelle dar.

Der Vergleich mehrerer SAED-Beugungsbilder ergibt eine deutliche Variation des d_{100} zwischen 11.45 - 11.84\AA . Der Abstand d_{020} variiert dagegen nur gering (3.687 - 3.720\AA). Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnten Schwankungen des C/S-Verhältnisses von 10Å-Tobermorit sein. In diesem Fall wären einzelne Silikattetraeder oder ganze Dreiereinfachketten durch OH-Gruppen ersetzt. Ein ähnliches Verhalten wurde von Viehland (1997) für Jennit beobachtet.

Die Reflexe $hk0$ mit $h,k = 4n+2$ und $h00$, $0k0$ mit $h,k = 4n$ weisen eine verstärkte Intensität auf, wobei der Abstand $d_{220}=3.13\text{\AA}$ beträgt. Die Reflexe $0k0$ mit $k=4n$ ($d_{040}=1.84\text{\AA}$) sind zusätzlich verstärkt. Parallel zur a -Achse sind diffuse Linien mit einzelnen Reflexen ($k=2n+1$) vorhanden. Diese diffusen Reflexe belegen eine entlang der a -Achse erhöhte Unordnung. Auf dem BF-Bild (Abb. 5.24) sind Lamellen entlang der b -Achse erkennbar, die wahrscheinlich einer Stapelfehlordnung in a -Richtung entsprechen. Ursache ist wohl eine Versetzung der in b -Richtung verlaufenden Dreiereinfachketten um $b/2$ in a -Richtung. Die SAED-Aufnahmen entlang [001] einiger kleinerer Kristalle zeigen keine diffusen Reflexe (Abb. 5.25).

Durch die Versetzung der Dreierketten um $b/2$ ist die Bildung von Polytypen mit einer verdoppelten a -Achse ($a=23.3\text{\AA}$) wahrscheinlich, was in Abb. 5.26 schematisch dargestellt ist. Die Anwesenheit von $\langle 110 \rangle$ Reflexen bestätigt dieses Modell.

In Abb. 5.27 ist eine Zuordnung der in den SAED-Aufnahmen entlang [001] beobachteten Reflexe dargestellt. Unter Berücksichtigung der starken Reflexe (bezeichnet mit einem Kreuz) ergibt sich eine primitive monokline Subzelle mit den Gitterkonstanten $a=11.5\text{\AA}$, $b=3.68\text{\AA}$, $c=10.05\text{\AA}$, $\beta=95.2$. Diese Subzelle wird als Polytyp $a\ b/2\ c$ bezeichnet. Wie schon erwähnt wurde, zeigen einige SAED-Aufnahmen nur diese Reflexe. Der Abstand von 10.05\AA für die c -Gitterkonstante und der β -Winkel wurde aus der Indizierung des Pulverdiffraktogramms ermittelt.

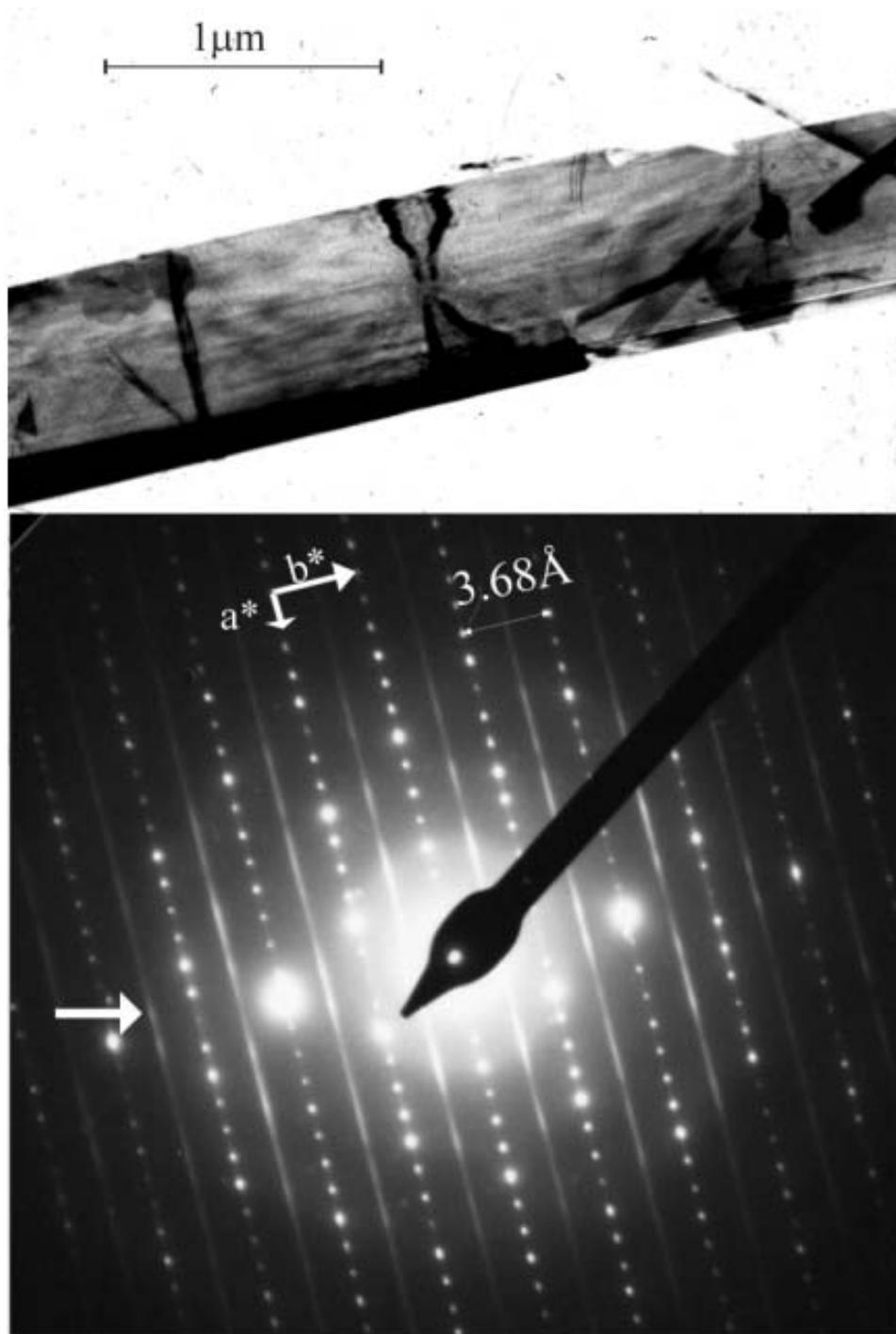


Abbildung 5.24: BF (bright field) und SAED-Aufnahmen von 10\AA -Tobermorit entlang [001]. Die diffusen Überstruktureflexe (Pfeil) entlang $\langle 110 \rangle$ deuten eine Versetzung um $b/2$ entlang der a -Achse.

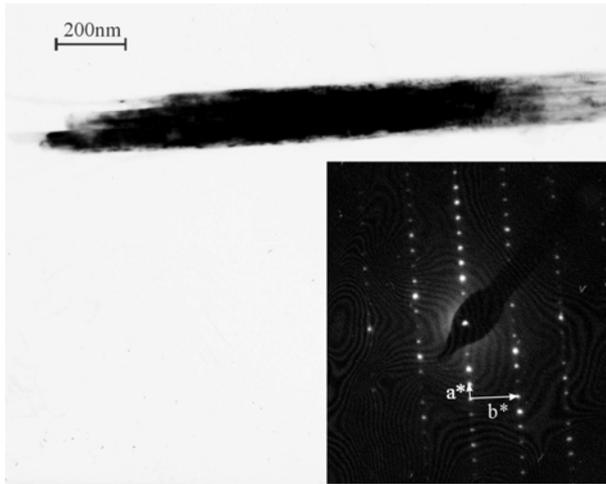


Abbildung 5.25: BF (bright field) und SAED Aufnahmen von 10Å-Tobermorit. Hier fehlen die diffuse Reflexe.

sind außerdem Überstrukturreflexe vorhanden, die den Auslöschungsbedingungen $h+k=2n$, $h=0$: $k+l=4n$, $k=0$: $h+l=4n$ gehorchen (große Kreise in Abb. 5.27). Dieser Polytyp $a b 4c$ hat entsprechend eine orthorhombische Zelle mit $a=23 \text{ \AA}$, $b=7.36 \text{ \AA}$, $c=40 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe ist $Fdd2$.

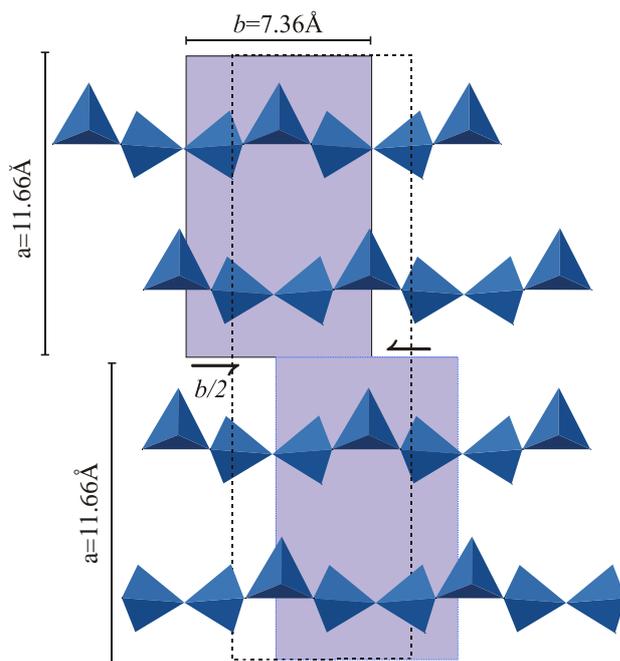


Abbildung 5.26: Modell der strukturellen Unordnung entlang der a -Achse in 10Å-Tobermorit. Durch die gestrichelte Linie ist die verdoppelte Zelle dargestellt. Die Unordnung ist durch eine Versetzung der Dreierketten um $b/2$ verursacht.

Unter Berücksichtigung der diffusen Reflexe ergibt sich eine C-zentrierte Elementarzelle (kleine Kreise in Abb. 5.27). Es gilt die Bedingung $h+k=2n$. Damit sind zwei Polytypen mit verdoppelter a -Gitterkonstante möglich: $2a b c$ und $2a b 2c$. Für den ersten Fall ergibt sich: $a=23 \text{ \AA}$, $b=7.36 \text{ \AA}$, $c=10.05 \text{ \AA}$, ($\beta=95^\circ$?). In Frage kommen die monoklinen Raumgruppen $C2/m$, Cm und $C2$. Im zweiten Fall hat die Zelle eine verdoppelte c -Konstante: $a=23 \text{ \AA}$, $b=7.36 \text{ \AA}$, $c=20.1 \text{ \AA}$, ($\beta=95^\circ$?). Als möglich werden die Raumgruppen Cc oder $C2/c$ betrachtet. Auffällig ist die Ähnlichkeit mit den Polytypen MDO_1 und MDO_2 von Clinotobermorit (Merlino *et al.*, 2000). Auf den SAED-Aufnahmen von 10Å-Tobermorit

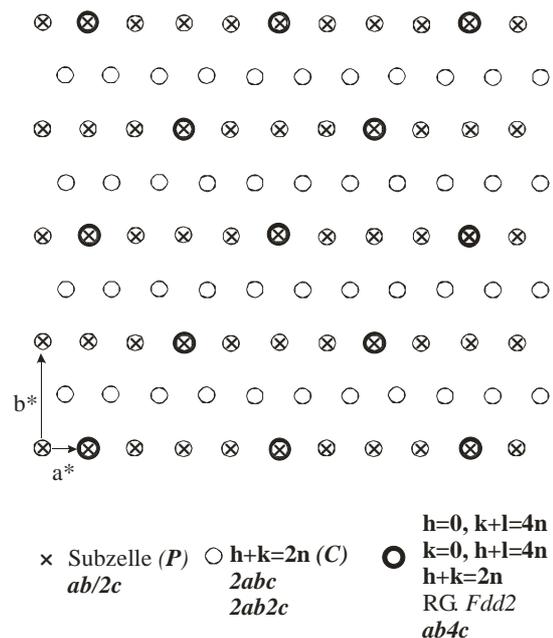


Abbildung 5.27: Schematische Darstellung der Reflexe in SAED-Aufnahmen entlang $[001]$. Die mit Kreuz bezeichneten Reflexe entsprechen der Subzelle. Die Kreise entsprechen den Reflexen der C-zentrierten Zelle. Große Kreise entsprechen den Überstrukturreflexen der F-zentrierten Zelle.

5. 3. 3. Ramanspektroskopie

Abbildung 5.28 zeigt die Ramanspektren von 10- und 11Å-Tobermorit (synthetisch) und Xonotlit (natürlich, Chukotka). In Tab. 5.7 sind die beobachteten Banden einzelnen Schwingungsmodi zugeordnet. Für 11Å-Tobermorit stimmt die Zuordnung der beobachteten Frequenzen mit den Ergebnissen von Kirkpatrick *et al.* (1997) und Yo *et al.* (1999) überein.

Im Bereich der *Si-O*-, „stretching“ Vibrationen von Q^3 ist im Spektrum des 10Å-Tobermorit der Peak bei 1042cm^{-1} gut aufgelöst. Die Q^3 SS von Xonotlit liegt bei der gleichen Frequenz. Der scharfe Peak bei 1094cm^{-1} entspricht dem SS C-O, da die Probe Calcit enthält. Trotzdem ist nicht auszuschließen, dass in diesem Bereich auch Frequenzen von 10Å-Tobermorit vorhanden sind. Für 11Å-Tobermorit ist die Zuordnung der Q^3 SS schwierig. Der breite Peak bei ca. 1080cm^{-1} könnte auch von *Si-O*-Schwingungen des verwendeten Glasprobenträgers stammen (Abb. 5.28).

Deutlich unterschiedlich sind die Ramanspektren von 10- und 11Å-Tobermorit im Bereich der *Si-O*-, „stretching“ Schwingungen von Q^2 . Im Spektrum von 11Å-Tobermorit ist eine starke Bande bei 1015cm^{-1} vorhanden. Im Spektrum von 10Å-Tobermorit ist diese Linie zwar vorhanden, sie ist aber wesentlich schwächer. Deutlich stärker ist dagegen die Linie bei 992cm^{-1} . Im Bereich der *Si-O*-, „bending“ Schwingungen liegt die Hauptfrequenz von Q^2 im Spektrum von 11Å-Tobermorit bei 678cm^{-1} , während dieselbe Schwingung von 10Å-Tobermorit bei ca. 651cm^{-1} liegt.

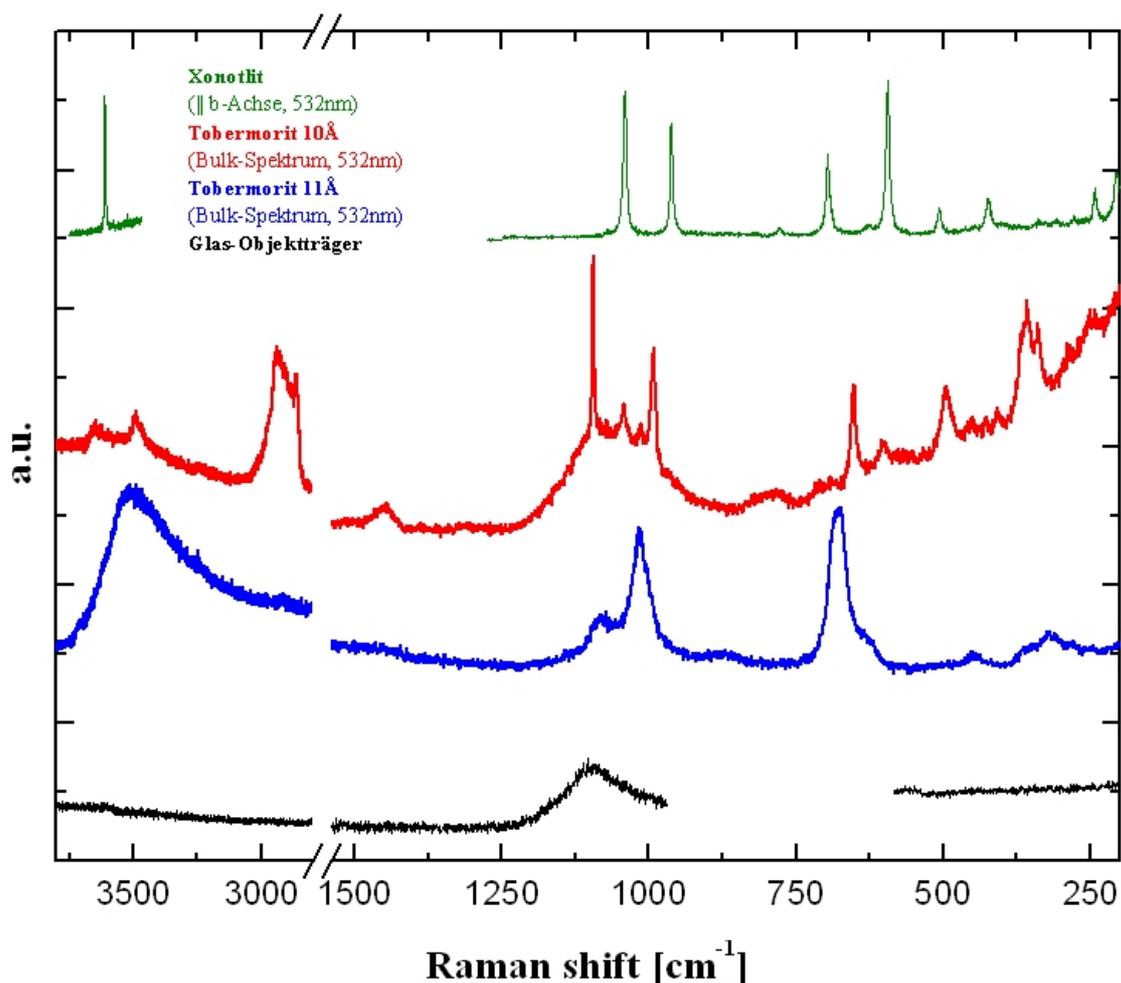


Abbildung 5.28: Ramanspektren von 10-, 11Å-Tobermorit, Xonotlit und Glasträger.

Tabelle 5.7: Zuordnung der Vibrationsfrequenzen in Ramanspektren von 10- und 11Å-Tobermorit und Xonotlit

Zuordnung	Frequenz (cm ⁻¹)		
	10Å-Tobermorit	11Å-Tobermorit	Xonotlit
<i>Symmetrical Stretching (SS)</i>			
v (OH))	3648 3490 2938 2869	3514 (breit)	3612
OH...H			
v _s (Si-O-Si) Q ³	1094 (s) Calcit? 1042 (m)	1080 (breit) Glas, Calcit?	1042
v _s (Si-O-Si) Q ²	1014 (m) 992 (s)	1015(s)	962
<i>Symmetrical Bending (Si-O-Si)(SB)</i>			
δ (Si-O-Si) Q ²	651 (s)	678 (s)	695
δ (Si-O-Si) Q ³	601 (m)	628 (Schulter)	628 594
<i>Deformation in SiO₄ (O-Si-O)</i>			
δ (O-Si-O)	494 (s) 451 (sch) 427 (sch) 407 (sch)	450 (sch)	507 423
<i>Ca(OH)</i>			
A _{1g} Ca(OH)	360 (s) 340 (s)	351 (sch) 318 (m) 278 (sch)	242 206

Die Si-O-„bending“ Schwingung von Q³ im Spektrum von 11Å-Tobermorit ist als „Schulter“ bei 628cm⁻¹ vorhanden. Im Spektrum von 10Å-Tobermorit wird die Bande bei 601cm⁻¹ der Si-O-„bending“ Schwingung von Q³ zugeordnet.

Im Bereich der internen Deformationen von Si-Tetraedern (O-Si-O) zeigt das Spektrum von 11Å-Tobermorit eine schwache Linie bei 450cm⁻¹. Das Spektrum von 10Å-Tobermorit zeigt dagegen eine mittelstarke Linie bei 494cm⁻¹, sowie drei schwächere bei 451, 427 und 407cm⁻¹

Die Schwingungen im Bereich 350-28cm⁻¹ können nur allgemein Ca-O zugeordnet werden (z.B. A_{1g} Ca(OH)₂). 11Å-Tobermorit besitzt in diesem Bereich eine mittelstarke (bei 318cm⁻¹) sowie zwei schwächere (351 und 278cm⁻¹) Linien. Im Spektrum von 10Å-Tobermorit sind zwei relativ starke Linien vorhanden (360 und 340cm⁻¹). Ziemlich große Unterschiede weisen die Ramanspektren von 10- und 11Å-

Tobermorit im Bereich der OH-Schwingungen auf. 10Å-Tobermorit hat Banden bei 3648 (schwach, kann auch vom Glasprobenträger kommen), 3490 (mittelstark), 2938 und 2870cm⁻¹ (beide stark). 11Å-Tobermorit dagegen besitzt lediglich eine breite bei 3514cm⁻¹ zentrierte Bande.

Die Analyse des Ramanspektrums von 10Å-Tobermorit deutet darauf hin, dass die Struktur zum Teil aus polymerisierten Dreierketten (Dreierdoppelketten) besteht. Im IR-Spektrum von 10Å-Tobermorit (Jaubertie, 1985) ist eine „Schulter“ bei ca. 1200cm⁻¹ vorhanden, die die Anwesenheit von Dreierdoppelketten in der Struktur bestätigt. Die Q³-Schwingungen (SS und SB) in 10Å-Tobermorit haben ähnliche Frequenzen wie bei Xonotlit (vergl. Tabellen 5.7 und 4.5). Dies deutet auf ähnliche Bindungslängen und -winkel in den Brückentetraedern beider Phasen hin. Im Spektrum des 11Å-Tobermorits haben die gleichen Schwingungen dagegen höhere Frequenzen. Die Q²-Schwingungen unterscheiden sich bei allen drei Vertretern der C-S-H-Phasen mit Dreierdoppelketten (10Å-Tobermorit, 11Å-Tobermorit und Xonotlit). Im Bereich der OH-Schwingungen besitzt 10Å-Tobermorit niedrigere Frequenzen als 11Å-Tobermorit. Das lässt sich mit stärkeren H-Bindungen erklären. Die intensiven Linien bei ca. 2870-2940cm⁻¹ im Ramanspektrum von 10Å-Tobermorit deuten nach der Korrelation von Libowitzky (1999) auf OH...O Wasserstoffbindungen mit einer Länge von ca. 2.6-2.63 Å. Anhand der Ramanspektren besitzt der 10Å-Tobermorit eine bessere Kristallinität als 11Å-Tobermorit.

6. Hydrothermale Synthese von C-S-H-Phasen aus C-S-H-Gelen

Hauptziel des folgenden Kapitels ist es, die Phasengleichgewichte und die Kristallisationskinetik kristalliner C-S-H-Phasen im System $CaO-SiO_2-H_2O$ zu bestimmen. Um kristalline Produkte zu erhalten, sind in der Regel hydrothermale Experimente bei Temperaturen über $100^\circ C$ notwendig. Werden allerdings z.B. Mischungen aus Quarz und CaO in Wasser hydrothermal behandelt, entstehen stets mehrphasige Paragenesen im Ungleichgewicht. Dieses kinetische Problem wurde umgangen, indem die Einsatzstoffe vor der hydrothermalen Behandlung möglichst weitgehend homogenisiert und amorphisiert wurden. Als Ausgangsstoff wurden, nach umfangreichen Vorversuchen, C-S-H-Gele eingesetzt. Aus der Literatur wurden drei verschiedene Methoden zur Synthese von C-S-H-Gelen identifiziert (siehe Kapitel 2.2).

Synthesen nach der Sol-Gel-Methode lieferten sehr reaktive und feuchtigkeitsempfindliche Xerogele, die präparativ kaum handhabbar waren. Diese Methode wurde daher nicht weiter verfolgt. Synthesen aus wässrigen Lösungen von CaO und SiO_2 erwiesen sich als experimentell sehr aufwendig. Zudem waren Proben mit C/S-Verhältnissen > 1 stets deutlich karbonatisiert. Diese Synthesemethode wurde nur für spezielle Untersuchungen eingesetzt (Synthese von 10\AA -Tobermorit, Kapitel 5.3; hydrothermale Kristallisation *in situ* in Quarzglaskapillaren mit der HT-Kamera HUBER G670, Kapitel 6.8).

Für die Herstellung von C-S-H-Gelen variabler Zusammensetzung war die in Kapitel 2.2.1.1 beschriebene Synthese durch mechanochemische Behandlung am besten geeignet. Dazu werden die oxidischen Einsatzstoffe mit Wasser in einer Mühle unter CO_2 -Ausschluß solange gemahlen, bis ein nahezu röntgenamorphes Gel vorliegt. Alle im Folgenden beschriebenen Versuche zur systematischen Untersuchung des Systems $CaO-SiO_2-H_2O$ basieren auf diesen mechanochemisch behandelten Gelen. Für C/S Verhältnisse unter 0.83 sind die Gele lediglich zweidimensional geordnet. Calciumreichere Gele weisen eine geringe dreidimensionale Ordnung auf. Calciumreiche Gele mit einem C/S von 1.33 oder mehr sind mechanochemisch nicht stabil. Als kristallines Nebenprodukt tritt zunächst Afwillit (C/S = 1.33) und schließlich Portlandit (C/S ≥ 1.5) auf. Für jedes synthetisierte C-S-H-Gel ist im Folgenden jeweils in Klammern das C/S-Verhältnis und die Dimensionalität der Verknüpfung angegeben (Beispiel: C-S-H-Gel(1;3), siehe Kapitel 3.2.1).

6.1 C/S = 0.5

Mechanochemisch hergestelltes C-S-H-Gel(0.5;2) (Probenbezeichnung MCT0.5 RT) wurde bei 110, 130, 150, 180, 190, 200 und $220^\circ C$ für jeweils 16 Stunden und zusätzlich bei 190 und $200^\circ C$ für jeweils 48 Stunden hydrothermal behandelt.

In Abb. 6.1 sind die Röntgendiffraktogramme der hydrothermal behandelten Proben dargestellt. Das Ausgangsgel weist bei Raumtemperatur Braggreflexe bei ca. 5.3\AA ($I_{rel.}=10\%$), 3.1\AA ($I_{rel.}=100\%$), 2.8\AA ($I_{rel.}=20\%$), 1.82\AA ($I_{rel.}=15\%$) und 1.67\AA ($I_{rel.}=10\%$) auf.

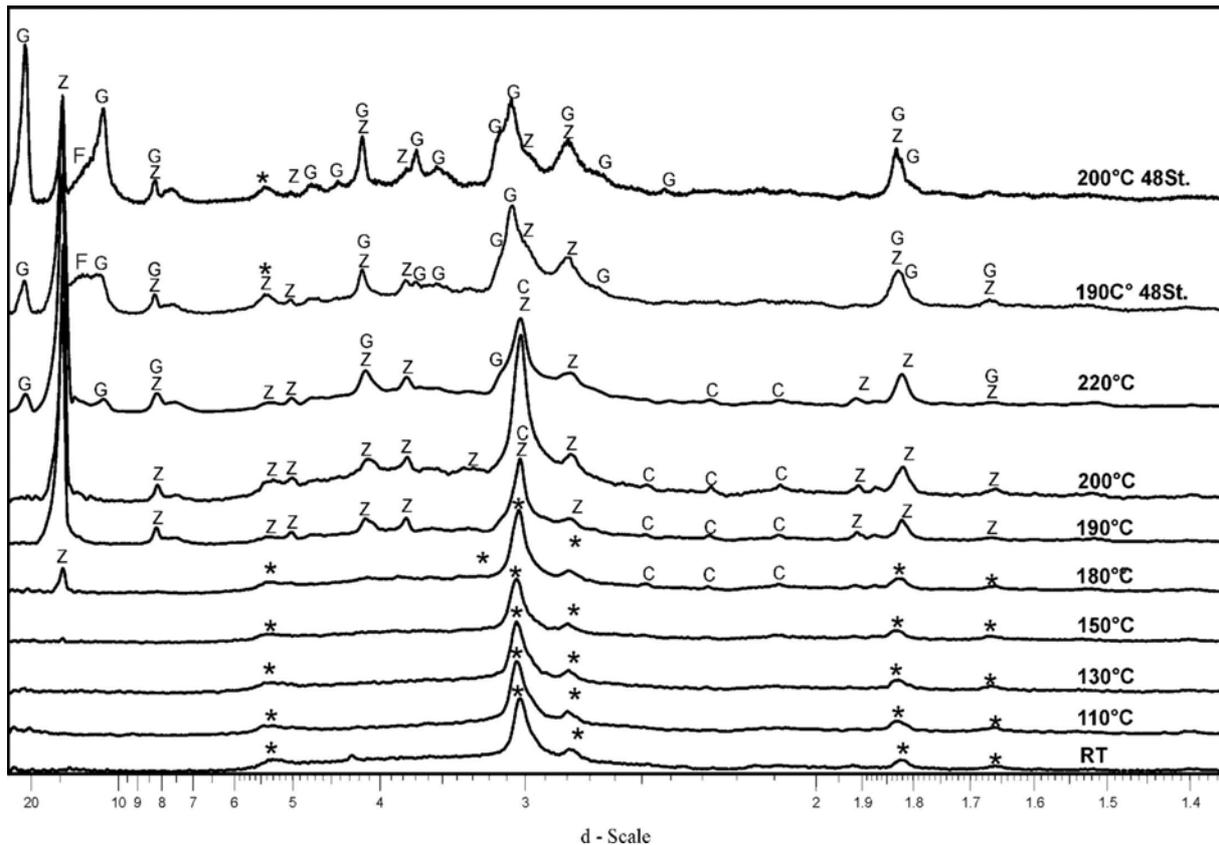


Abbildung 6.1: XRD-Aufnahmen von bei unterschiedlichen Temperaturen hydrothermal behandeltem C-S-H-Gel(0.5;2). Soweit nicht anders angegeben, betrug die Dauer der Experimente jeweils 16 Stunden. Zuordnung einzelner Reflexe: *: C-S-H-Gel(0.5;2), Z: Z-Phase, G: Gyrolith, F: Faujasit-Gel.

Diese Netzebenenabstände entsprechen den *Ca-Ca*-Abständen von Portlanditschichten. Somit ist C-S-H-Gel(0.5;2) strukturell besser geordnet als „C-S-H-Gel“ (ICDD Nr. 33-0306) und schlechter geordnet als C-S-H(I) (ICDD Nr. 34-0002). In *c*-Richtung ist keine strukturelle Ordnung vorhanden, der Reflex bei ca. 12.5Å fehlt. Die bei 110, 130 und 150°C behandelten Proben unterscheiden sich röntgenographisch kaum von dem nicht hydrothermal behandelten Ausgangsmaterial. Lediglich eine Verbreiterung des Reflexes bei ca. 5.3Å wird beobachtet. Ab 180°C erscheint zusätzlich der (001)-Reflex (ca. 15.25Å) der Z-Phase (ICDD Nr. 15-0130). Die Intensität dieses Reflexes ist allerdings geringer als die des Hauptreflexes von C-S-H-Gel(0.5; 2) bei ca. 3.0Å. Dagegen dominiert die Z-Phase in den 16 Stunden bei 190 bzw. 200°C behandelten Proben. Die Indizierung der Reflexe von Z-Phase (siehe Anhang 7) wurde auf Basis der in Kapitel 5 vorgestellten Strukturverfeinerung durchgeführt. Außer den typischen (00l)-Reflexen [(001) (15.25Å), (003) (5.08Å), (004) (3.81Å)] sind auch die Reflexe (1 $\bar{1}$ 0) (8.37Å), (100) (8.28Å) und (200) (4.14Å) vorhanden. Die Überlagerung der Reflexe (3 $\bar{1}$ 2), (005), (1 $\bar{2}$ 4) und (121) liefert einen breiten Reflex mit Schwerpunkt bei ca. 3.03Å. Die Reflexe (120), (1 $\bar{1}$ 4) und (2 $\bar{3}$ 1) verursachen eine Schulter bei ca. 3.12Å. Der breite Reflex mit Schwerpunkt bei ca. 2.77Å beinhaltet die Reflexe (030), (015), (3 $\bar{3}$ 1), (122), (1 $\bar{1}$ 5) und (3 $\bar{1}$ 2), wobei der Reflex (122) die stärkste Intensität besitzen sollte. Weiter weist das Diffraktogramm noch einen für die Z-Phase spezifischen Reflex bei ca. 1.92Å (3 $\bar{1}$ 7) auf. Der breite Reflex bei 1.825Å besteht aus den nicht trennbaren Reflexen (5 $\bar{4}$ 1) (höchste Intensität), (4 $\bar{1}$ 1), (150), (4 $\bar{1}$ 2) und (540). Die 16h bei 190 und 200°C behandelten Proben enthalten außerdem Calcit.

Die bei 220°C behandelte Probe zeigt beginnende Kristallisation von Gyrolith. Im Diffraktogramm dominieren aber die Reflexe von Z-Phase. Außerdem wurden die Reflexe (001) und (002) (22 bzw. 11Å) von Gyrolith identifiziert. Wegen der strukturellen

Ähnlichkeit von Gyrolith und Z-Phase in der *ab*-Ebene überlappen die (hk0)-Reflexe beider Phasen. Entsprechend ist die Intensität der „Schulter“ bei ca. 3.12Å im Diagramm der Z-Phase verstärkt. Dieser Bereich entspricht den Gyrolith Reflexen (311), (007) und (120).

Die bei 190 bzw. 200°C für 48 Stunden behandelten Proben unterscheiden sich von den nur 16h behandelten. Sie zeigen Reflexe von Z-Phase und Gyrolith, wobei sich die Intensitätsverhältnisse mit steigender Temperatur zu Gunsten des Gyroliths verschieben. Beide Proben weisen außerdem zwischen 12 und 14Å einen erhöhten Untergrund auf, dessen Ursache im Folgenden auf Basis quantitativer Rietveldanalysen diskutiert wird.

Als Strukturmodelle für die Rietveldanalyse wurden die Daten von Merlino (1988^b) für Gyrolith und für Z-Phase die Ergebnisse aus Kapitel 5 verwendet. Eine Verfeinerung der Atompositionen und der Temperaturfaktoren wurde nicht durchgeführt. Die verfeinerten Gitterkonstanten von Gyrolith und Z-Phase sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Rietveldplots und Fit-Kriterien sind in Anhang 8 dokumentiert.

Die quantitative Phasenanalyse (Abb. 6.2) bestätigt zunächst die Annahme, dass die Umwandlung der Z-Phase in Gyrolith sowohl zeit- als auch temperaturabhängig ist. Die bei 190 bzw. 200°C für jeweils 16 Stunden behandelte Proben bestehen ausschließlich aus Z-Phase.

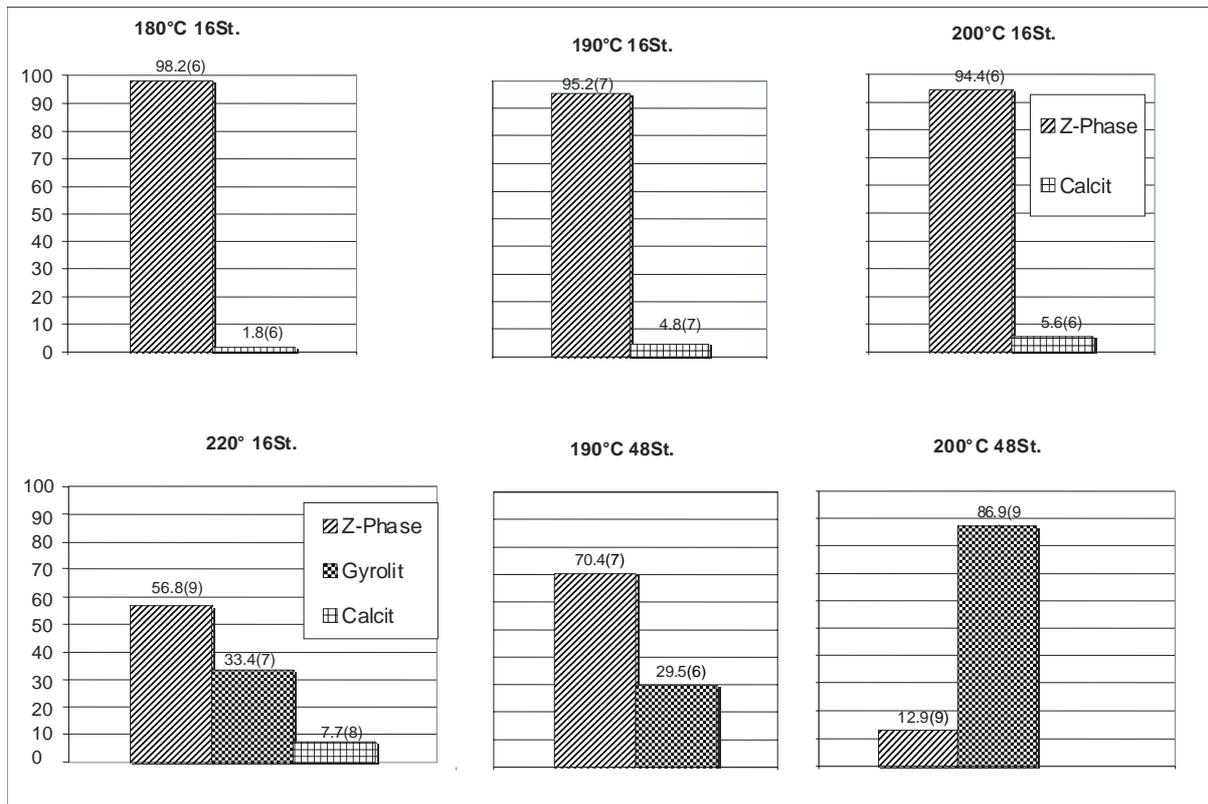


Abbildung 6.2. Quantitative Phasenanalyse der kristallinen Produkte der hydrothermalen Behandlung von C-S-H-Gel(0.5;2). In der bei 180°C behandelten Probe ist zusätzlich als Hauptphase C-S-H-Gel(0.5;2) vorhanden. In den bei 190, 200 und 220°C behandelten Proben ist zusätzlich eine amorphe C-S-H-Phase (Faujasit-Gel) vorhanden, deren Anteil in Tab. 6.1 berechnet ist. Alle Ergebnisse sind in Gew. % angegeben.

Die bei den gleichen Temperaturen (190 bzw. 200°C) für jeweils 48 Stunden behandelten Proben enthalten dagegen auch Gyrolith, wobei dessen Anteil mit der Temperatur zunimmt. Das theoretisch auf Basis der Rietveldmethode berechnete C/S-Verhältnis ist für alle Proben relativ zur Einwaage stark erhöht. Die Abweichung liegt in jedem Fall jenseits des

analytischen Fehlers von ca 2% und nimmt mit der Temperatur zu. Damit müssen alle Proben eine SiO_2 -reiche, amorphe Phase enthalten, deren Anteil bei der Umwandlung von Z-Phase (C/S=0.56) in Gyrolith (C/S=0.66) zunimmt. Die amorphe Phase zeigt bei längerer Behandlungszeit und höherer Temperatur beginnende Ordnung und ist für den bereits erwähnten diffusen Reflex zwischen 12 und 14Å in den Röntgendiagrammen der bei 190°C bzw. 200°C für 48h behandelten Probe verantwortlich. Die Anwesenheit einer amorphen Phase wird auch durch ESEM SE-Aufnahmen bestätigt, die neben den kristallinen Phasen unstrukturierte Nanopartikel belegen (Abb. 6.3).

Tabelle 6.1: Rechnerisches, aus Rietveldanalysen bestimmtes C/S-Verhältnis aller kristallinen Anteile der hydrothermalen Behandlung von C-S-H-Gel(0.5;2) bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Behandlungszeiten. Zusätzlich ist jeweils der rechnerisch in kristallinen (Z=Z-Phase, G=Gyrolith, C=Calcit) bzw. amorphen (F= Faujasit-Gel) Phasen gebundene Sauerstoffanteil angegeben (in Mol% des als CaO bzw. SiO_2 eingesetzten Sauerstoffs). Für Faujasit-Gel wurde ein C/S-Verhältnis von 0.12 angenommen.

T (°C)	T (h)	C/S calc.	Gebundener Anteil des als CaO bzw. SiO_2 eingesetzten Sauerstoffs (Mol%)	T (°C)	T (h)	C/S calc.	Gebundener Anteil des als CaO bzw. SiO_2 eingesetzten Sauerstoffs (Mol%)
220	16	0.69	Z:43.0% C: 2.5% G:25.8% F:28.7%	220	48	-	-
200	16	0.63	Z:76.8% C: 1.9% F:21.3%	200	48	0.65	Z: 9.6% G:65.9% F:24.4%
190	16	0.56	Z:78.3% C: 1.7% F:20.1%	190	48	0.59	Z:58.4% G:25.0% F:16.7%

Sowohl die Rietveldanalyse als auch EDX-Analysen im ESEM belegten die SiO_2 -reiche Zusammensetzung der amorphen Phase. Wird diese Information kombiniert mit dem Hauptreflex (12-14Å) als Suchkriterium in der ICDD verwendet, besitzen alle Treffer Faujasitstruktur (Zeolit-Y). Lediglich das C/S-Verhältnis variiert von 0 (z.B. ICDD Nr. 87-2467, 80-1831) bis 0,122 (ICDD Nr. 76-0618). Die Faujasitstruktur besitzt außer dem starken Reflex bei 12-14Å nur Reflexe mit weit geringerer Intensität.

Tabelle 6.2. Gitterkonstanten von Z-Phase und Gyrolith aus der hydrothermalen Behandlung von C-S-H Gel mit C/S=0.5. Ergebnisse der Rietveldverfeinerung.

Probe Phase	MCT05_180° 16 Stunden	MCT05_190° 16 Stunden	MCT05_200° 16 Stunden	MCT05_220° 16 Stunden	MCT05_190° 48 Stunden	MCT05_200° 48 Stunden
Z-Phase	a 9.689(9) b 9.689(9) c 15.410(2) α 92.56(6) β 95.42(8) γ 120.00 R_{Bragg} 0.612	a 9.74(4) b 9.74(4) c 15.356 (2) α 91.70(1) β 95.57(2) γ 120.00 R_{Bragg} 2.213	a 9.77(1) b 9.77(1) c 15.345(3) α 91.43(3) β 95.49(2) γ 120.00 R_{Bragg} 3.405	a 9.677(5) b 9.677(5) c 15.371(7) α 90.65(3) β 95.84(2) γ 120.00 R_{Bragg} 3.099	a 9.733(3) b 9.733(3) c 15.381(5) a 90.78(2) b 96.68(3) g 120.00 R_{Bragg} 5.659	a 9.671(8) b 9.671(8) c 15.345(5) α 92.17(8) β 96.38(5) γ 120.00 R_{Bragg} 0.538
Gyrolith				a 9.672(4) b 9.672(4) c 23.16(8) α 95.93(2) β 91.20(3) γ 120.00 R_{Bragg} 7.27	a 9.704(7) b 9.704(7) c 22.82(2) α 96.05(5) β 91.26(2) γ 120.00 R_{Bragg} 9.547	a 9.671(7) b 9.671(7) c 22.724(4) α 95.17(3) β 91.50(3) γ 120.00 R_{Bragg} 0.645

Daher wurde die Zusammensetzung des *Ca*-Faujasits $Ca_{0,731}Si_6O_{12,731} \cdot 0,894H_2O$ als Modell für die beobachtete amorphe Phase herangezogen. Sie wird in dieser Arbeit als Faujasit-Gel bezeichnet. Der Wassergehalt von Faujasit-Gel ist nicht bekannt. Damit ist aus den Daten der Rietveldanalyse keine vollständige quantitative Phasenanalyse möglich. In Tab. 6.1 wurde stattdessen für die bei 190, 200 und 220°C synthetisierten Proben die jeweils als *CaO* und *SiO₂* eingesetzte Sauerstoffmenge als Bezugsgröße verwendet. Für jede Probe ist angegeben, welcher Anteil dieser Sauerstoffmenge rechnerisch in Z-Phase, Gyrolith, Calcit bzw. Faujasit-Gel gebunden ist.

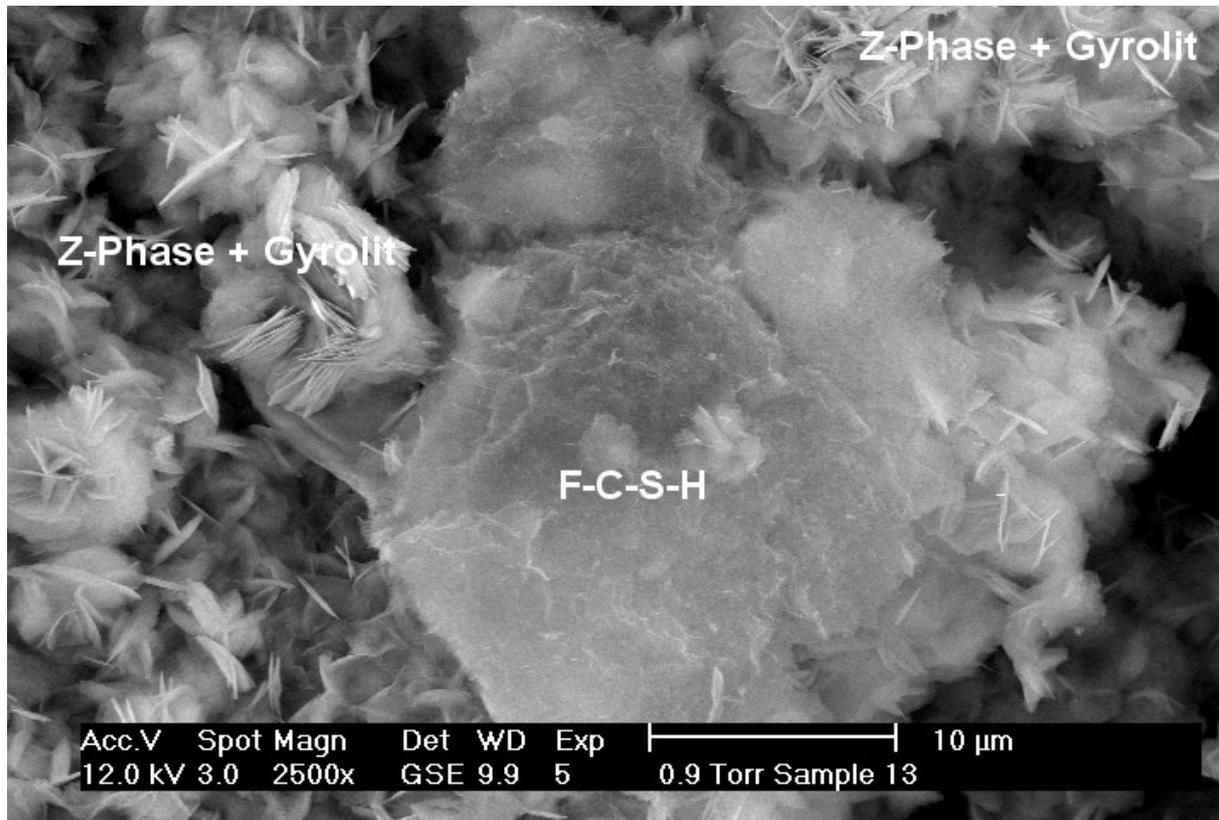


Abbildung 6.3: ESEM (SE) Aufnahme von 48 Stunden bei 200°C hydrothermal behandeltem C-S-H-Gel(0.5;2). C-S-H bezeichnet Faujasit-Gel.

Die hydrothermale Behandlung von C-S-H-Gel(0.5;2) zeigt drei unterschiedliche Stufen der Kristallisation. Als erste Stufe existiert das als Ausgangsprodukt eingesetzte Gel bis ca. 180°C. Dieses wird im Pulverdiffraktogramm anhand der Reflexe identifiziert, die den interatomaren *Ca-Ca*-Abständen in der *ab*-Ebene der Portlandit-ähnlichen Schichten entsprechen. Eine strukturelle Ordnung in *c*-Richtung liegt nicht vor. Die Silikatanionen sind ungeordnet. Strukturell ist die Phase aus Dreierketten (Q^2), Schichtelementen (Q^3) und vermutlich auch vollständig vernetzten Tetraedern (Q^4) aufgebaut (Cong und Kirkpatrick, 1995^a, 1996^b). C-S-H-Gel(0.5-0.7;2) wird in der Literatur auch als „Gyrolith-Gel“ bezeichnet (Jaubertie *et al.*, 1996). Als zweite Stufe bildet sich bei 180-200°C aus dem Gel Z-Phase mit einer Periode von ca. 15.3Å in *c*-Richtung. In der *ab*-Ebene kondensieren die ungeordneten Dreierketten und Schichtelemente zu Sechseringen, welche die *Si-O*-Schichten der Z-Phase bilden (Abb. 6.4).

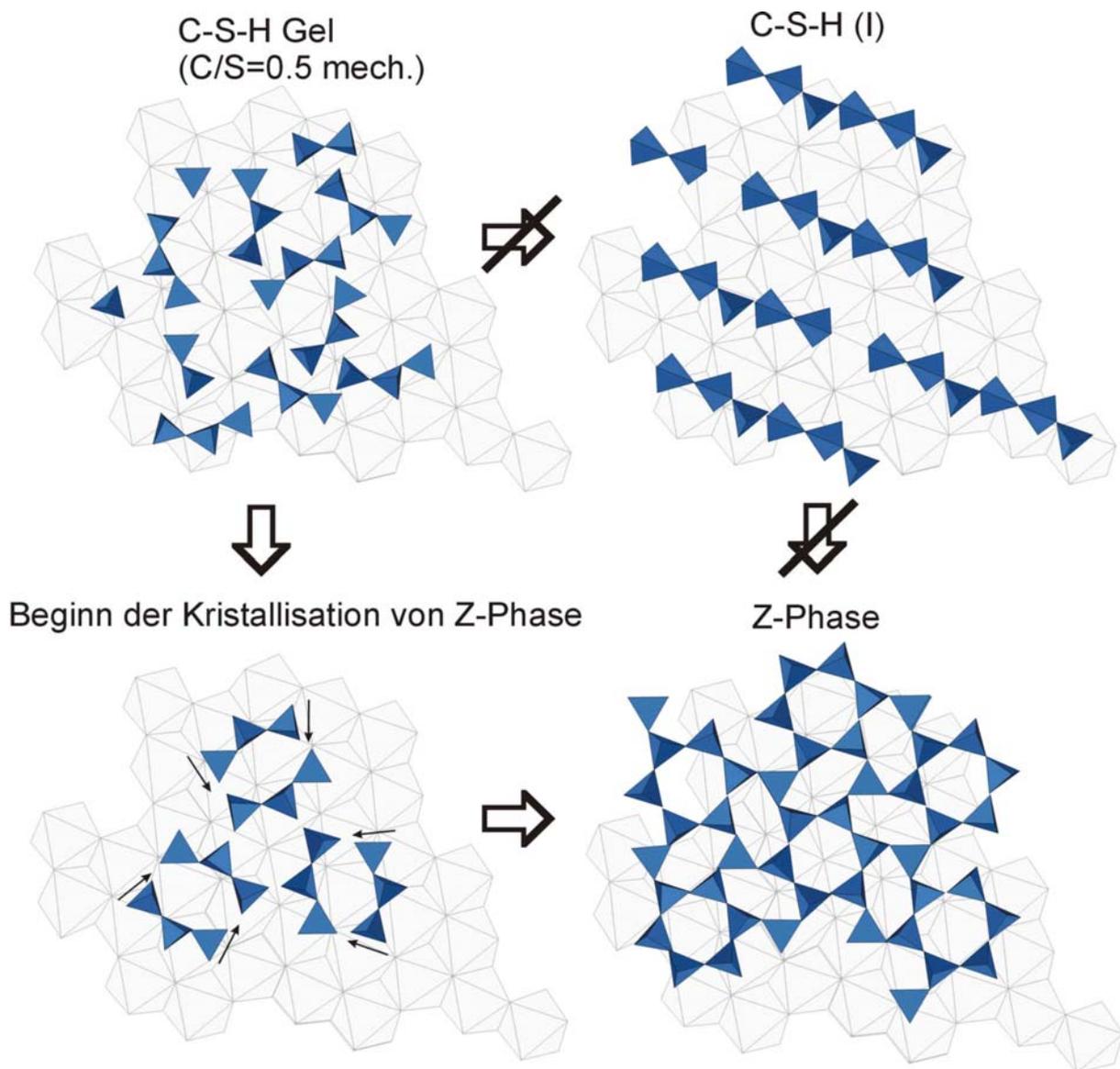


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Kristallisation der Z-Phase aus C-S-H-Gel(0.5;2) in c -Richtung. Aus C-S-H(I) mit defekter Tobermoritstruktur bildet sich Z-Phase nicht.

Die Bildung der Z-Phase erfolgt nicht über geordnetes C-S-H(I). Überschüssiges SiO_2 aus der Gel-Phase bildet eine eigenständige Phase, Faujasit-Gel, die möglicherweise bereits einem schlecht geordneten Zeolith entspricht. In einer dritten Stufe wird Z-Phase in Gyrolith umgewandelt. Die Phasenumwandlung betrifft ausschließlich die c -Richtung (Periode ca. 22\AA statt 15.3\AA). Die Ergebnisse zeigen, dass Z-Phase bei Temperaturen über 180°C relativ zu Gyrolith metastabil ist. Durch die Bildung von Gyrolith steigt der Anteil des Faujasit-Gels an.

6.2 C/S = 0.66

Mechanochemisch hergestelltes C-S-H-Gel(0.66;2) wurde bei 130, 150, 175, 190, 200 und 220°C für jeweils 20 Stunden hydrothermal behandelt. Zusätzlich wurden Experimente bei 200°C 10 und 28 Tagen bzw. bei 220°C 33 Tage durchgeführt. Die bei Raumtemperatur gemessenen Röntgendiffraktogramme der Produkte sind in Abb. 6.5 dargestellt.

Das Diffraktogramm des Ausgangsgels (RT in Abb. 6.5.) unterscheidet sich wenig vom schon beschriebenen C-S-H-Gel(0.5; 2). Die Phase besitzt keinen (001)-Reflex (im Gegensatz zu C-S-H(I), ICDD Nr. 34-0002). Alle bei Temperaturen bis einschließlich 175°C behandelten Proben enthalten diese Phase. Die bei 190°C behandelte Probe enthält bereits Z-Phase

(kleiner Reflex bei ca. 15.25Å). Die bei 200°C für 20h behandelte Probe zeigt sowohl Reflexe von C-S-H(I) als auch von Z-Phase ((001) bei ca. 15.25Å) und Gyrolith ((001) und (002) bei ca. 22 bzw. 11Å). Die bei 220°C für 20h behandelte Probe besteht vor allem aus Gyrolith. Untergeordnet sind Z-Phase und C-S-H(I) vorhanden.

Die 10 Tage hydrothermal bei 200°C behandelte Probe besteht ausschließlich aus Gyrolith. Es ist keine Z-Phase mehr vorhanden. Der breite Reflex bei ca. 5.4Å sowie die breite „Schulter“ bei ca. 12Å deuten an, dass in der Probe C-S-H(I) vorhanden sein könnte. Eine kleine „Stufe“ bei ca. 10Å zeigt die beginnende Kristallisation von 10Å-Tobermorit. Die 28 Tage bei 200°C behandelte Probe enthält außer Gyrolith auch 10Å-Tobermorit (Reflexe bei ca. 10.0, 7.0 und 5.0Å). C-S-H(I) fehlt. Die 33 Tage bei 220°C behandelte Probe besteht aus reinem Gyrolith.

Die hydrothermale Behandlung von C-S-H-Gel(0.66;2) verläuft über mehrere Zwischenstufen, bis nach 33d bei 220°C das stabile Endprodukt Gyrolith vollständig kristallisiert ist. Bis ca. 180°C ist C-S-H-Gel(0.66;2) („Gyrolith Gel“, Jaubertie *et al.*, 1996) die stabilste Phase. Ab 190°C bilden sich Z-Phase (C/S=0.56) und C-S-H(I) mit einem C/S>0.66. Bereits bei 200°C bildet sich Gyrolith, zunächst neben Z-Phase und C-S-H(I). Die Gyrolithbildung schreitet so lange voran, bis Z-Phase vollständig verbraucht ist. Dabei wird der Calciumgehalt des weiterhin vorhandenen C-S-H(I) auf C/S=0.66 vermindert. Das übrige C-S-H(I) reagiert schließlich bei 200°C zu stabilem 10Å-Tobermorit. Obwohl Gyrolith bei 200°C gegenüber 10Å-Tobermorit nicht stabil ist, findet keine Umwandlung statt. Offenbar ist die Dekondensation der in Gyrolith bereits vorhandenen Silikatschichten zu Dreierketten, der silikatischen Baueinheit des 10Å-Tobermorits, nicht möglich. Bei 220°C bildet sich zunächst wie bei 200°C Gyrolith neben Z-Phase und C-S-H(I). Da 10Å-Tobermorit bei dieser Temperatur nicht mehr stabil ist, kristallisiert nach mehr als 20 Stunden schließlich reiner Gyrolith. Dieser Befund bestätigt die Beobachtungen von Jaubertie *et al.* (1996), die 210°C als obere Bildungstemperatur für 10Å-Tobermorit unter hydrothermalen Bedingungen ermittelten.

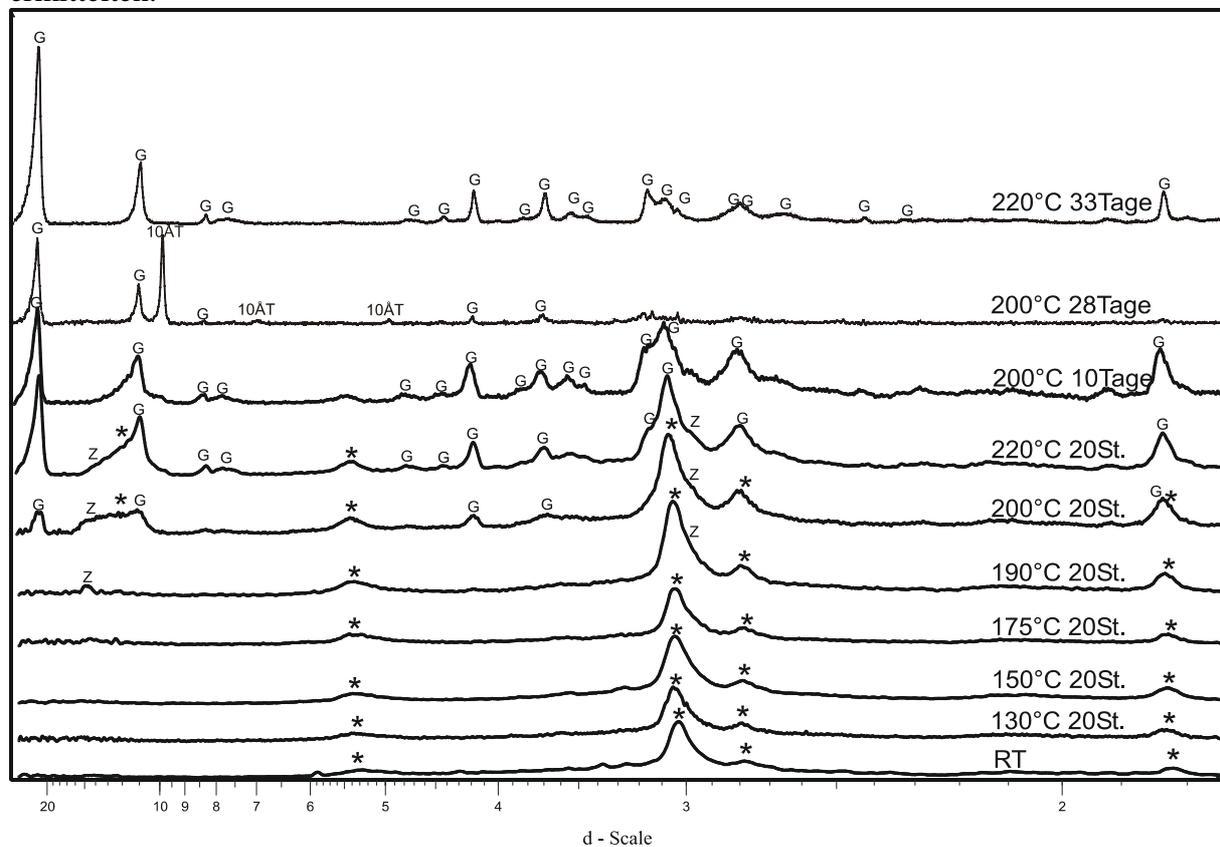


Abbildung 6.5: Röntgendiffraktogramme von C-S-H-Gel(0.66;2) bei Raumtemperatur bzw. nach hydrothermalen Behandlung. *: C-S-H-Gel(0.66;2), Z: Z-Phase, G: Gyrolith, 10ÅT: 10Å-Tobermorit.

6.3 C/S = 0.83

Mechanochemisch hergestelltes C-S-H-Gel(0.83;3) wurde bei 150, 170 und 180°C für jeweils 24 Stunden hydrothermal behandelt. Zusätzlich wurden Versuche bei 170°C (Versuchsdauer 5 Tage) und bei 180°C (Versuchsdauer 4, 7 und 15 Tage) durchgeführt. Eine zunächst bei 170°C für 5 Tage behandelte Probe wurde anschließend bei 180°C weitere 5 Stunden nachbehandelt. Die Pulverdiffraktogramme der Produkte sind in Abb. 6.6 dargestellt.

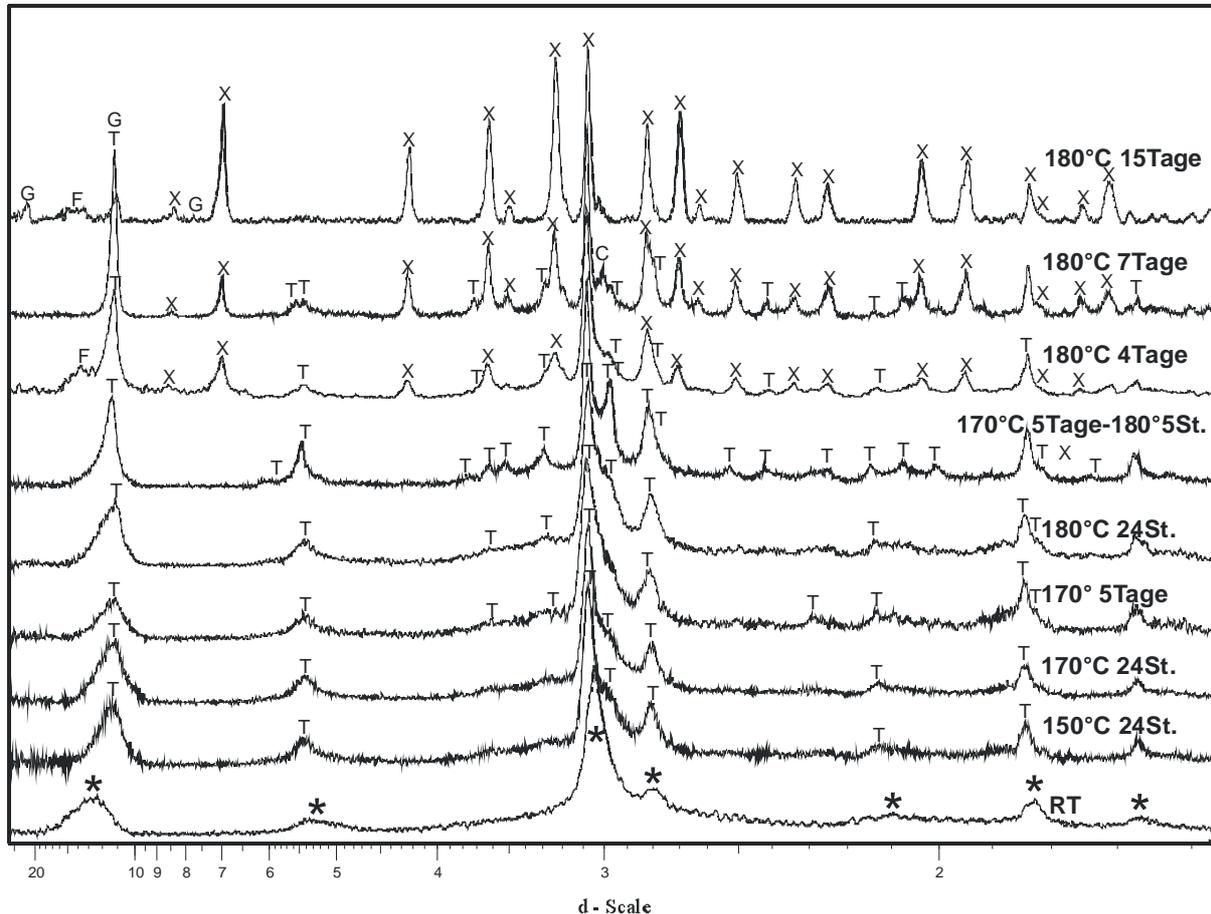


Abbildung 6.6: Röntgendiffraktogramme von C-S-H-Gel(0.83;3) bei Raumtemperatur und nach hydrothermalen Behandlung. T: 11Å-Tobermorit, X: Xonotlit, G: Gyrolith, *: C-S-H(I), C: Calcit, F: Faujasit-Gel.

Das als Ausgangssubstanz eingesetzte Gel (in Abb. 6.6 als RT bezeichnet) entspricht röntgenographisch geordnetem C-S-H(I) (ICDD Nr. 34-0002). Der basale Reflex bei ca. 12.5Å ist vorhanden. Die Reflexe sind ziemlich breit. Die im elektronenmikroskopischen Bild beobachtete Morphologie deutet auf kleine ungeordnete Partikel hin (ESEM, Sekundärelektronenbild, Abb. 6.7, links).

Durch hydrothermale Behandlung bei 150 bzw. 170°C wird C-S-H(I) in allen Versuchen in 11Å-Tobermorit umgewandelt. Die Halbwertsbreiten der Reflexe nehmen mit zunehmender Behandlungsdauer und -zeit ab. Der basale Reflex bei 12.5Å verschwindet auf Kosten des (002) Reflexes von 11Å-Tobermorit mit einem Netzebenenabstand von ca. 11.3Å. Zur Indizierung der Reflexe von 11Å-Tobermorit wurde die monokline Zelle (RG: $B11m$) von Merlino *et al.* (2000) benutzt. Die Berechnung wurde mit dem Programm „Powder Cell V2.3“ (Kraus und Nolze, 1996) durchgeführt (siehe Anhang 6).

Aus dem breiten Reflex des C-S-H(I) zwischen 5 und 5.7Å wächst durch die Behandlung bei 150°C ein Reflex bei 5.45Å, der dem (101) Reflex von 11Å-Tobermorit entspricht (5.46Å). Möglicherweise trägt auch der Reflex (012) (5.42Å) zu diesem Maximum bei. An Stelle des Hauptreflexes von C-S-H(I) bei ca. 3.0Å tritt ein Maximum bei 3.08Å auf. Dieser Reflex entspricht einer Mischung aus (020) und ($2\bar{2}0$) des 11Å-Tobermorits. Die zusätzliche

Schulter bei 2.98\AA entspricht (022) und $(2\bar{2}2)$. Die auch für C-S-H (I) charakteristischen Reflexe bei 2.8\AA (11\AA -Tobermorit: (107)), 1.82\AA (11\AA -Tobermorit: $(2\bar{4}0)$, (127) und $(3\bar{2}7)$) und bei 1.68\AA (11\AA -Tobermorit: (220) , $(4\bar{2}0)$ und (129)) gewinnen durch die Behandlung an Intensität.

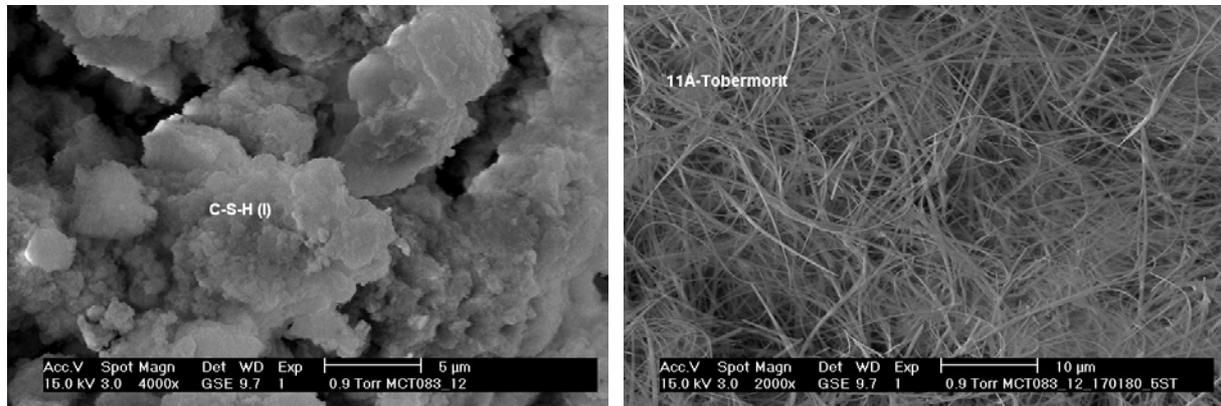


Abbildung 6.7: Sekundärelektronenaufnahme (ESEM) von mechanochemisch synthetisiertem semiamorpher C-S-H-Gel(0.83;3) bei Raumtemperatur (links) und nach hydrothormaler Behandlung (120 Stunden bei 170°C gefolgt von 5 Stunden bei 180°C , rechts). Die Probe links entspricht röntgenographisch C-S-H(I), die Probe rechts besteht aus 11\AA -Tobermorit.

Die langsame Umwandlung des semiamorphen C-S-H(I) in 11\AA -Tobermorit entspricht dem von Cong und Kirkpatrick (1996^b) entwickelten Modell, das C-S-H(I) als „defekte Tobermoritstruktur“ beschreibt.

Nach hydrothormaler Behandlung bei 180°C nimmt die Kristallinität des 11\AA -Tobermorits weiter zu. Vor allem die Intensität der Reflexe (022) und $(2\bar{2}2)$ ist erhöht. Außerdem werden die Reflexe im Bereich $3.2\text{-}3.8\text{\AA}$ immer deutlicher. Ähnliche Merkmale zeigt auch die bei 170°C für 120 Stunden behandelte Probe. Zusätzlich treten die Reflexe (123) und $(3\bar{2}3)$ (nicht voneinander trennbar) bei 2.14\AA auf.

Die bei 170°C für 120 Stunden und danach für 3 Stunden bei 180°C behandelte Probe besteht schließlich aus reinem, gut kristallinem Tobermorit. Die Intensität der Reflexe (022) und $(2\bar{2}2)$ bei 2.97\AA steigt deutlich. Im Bereich $3.2\text{-}3.8\text{\AA}$ ist eine Indizierung einzelner Reflexe möglich: (111) und $(1\bar{2}3)$ bei 3.31\AA , (105) bei 3.53\AA , $(1\bar{1}5)$ und $(1\bar{2}1)$ bei 3.63\AA . Der (101) -Reflex bei 5.46\AA zeigt deutlich mehr Intensität und besitzt eine geringere Halbwertsbreite. Außerdem tritt bei 6.15\AA bzw. 5.95\AA eine breite Auswölbung auf, die dem (010) - bzw. dem $(\bar{1}11)$ -Reflex zugeordnet wird. Deutlich als Tobermoritreflexe sind die Peaks bei 2.52\AA (204), 2.43\AA ($1\bar{2}7$), 2.08\AA ($1\bar{2}9$) und 2.00\AA (125) und $(3\bar{2}5)$ zu erkennen. Das elektronenmikroskopische Bild (ESEM, Sekundärelektronenaufnahme) zeigt faserige Kristalle von 11\AA -Tobermorit mit einer Größe bis $30 \times 1 \times ? \mu\text{m}$ (Abb. 6.7, rechts).

In den über mehrere Tage hydrothermal (180°C) behandelten Proben (4 Tage, 7 Tage und 15 Tage) sind zusätzlich zu Tobermorit röntgenographisch identifizierbare Mengen Xonotlit enthalten in Übereinstimmung mit bisherigen Untersuchungen (Heller und Taylor, 1951; Pepler, 1955; Taylor, 1958). Die Indizierung des Xonotlits wurde auf Basis der Strukturdaten von Kudoh und Takeuchi (1979) durchgeführt (siehe Anhang 4). Zur Identifikation des Xonotlits werden insbesondere die Reflexe (002) bei 7.01\AA , (200) bei 4.25\AA , (202) bei 3.63\AA und $(\bar{1}04)$ bei 3.25\AA herangezogen, da die übrigen Reflexe stark mit denjenigen von 11\AA -Tobermorit überlappen. Die Menge an Xonotlit erhöht sich mit der Behandlungszeit deutlich. Die Reflexe des 11\AA -Tobermorit verlieren dagegen an Intensität. Der Reflex (101) (5.45\AA) nimmt an Breite zu.

Als Umwandlungstemperatur wird in der Literatur 140°C angegeben (El-Hemaly *et al.*, 1977), das thermodynamische Gleichgewicht wird aber bei dieser Temperatur erst nach

mehreren Monaten erreicht. Die Bildung von Tobermorit über 140°C wird von den genannten Autoren als metastabil betrachtet. Die Bildung von Xonotlit im System $CaO-SiO_2-H_2O-Al_2O_3$ mit $C/S=0.83$ wird stark durch den Aluminiumgehalt beeinflusst. Mehrere Arbeiten beweisen, dass die Anwesenheit von Aluminium die Kristallisation von Tobermorit beschleunigt und die Umwandlung von 11Å-Tobermorit in Xonotlit hemmt (Gabrovsek *et al.*, 1993; Shaw *et al.*, 2000^a). Die Stabilisierung der Tobermoritstruktur durch den Ersatz von *Si* durch *Al* ist weitgehend ungeklärt.

Auffällig ist die starke Überlappung der Reflexe von Tobermorit und Xonotlit. Ursächlich für dieses Phänomen ist die strukturelle Verwandtschaft beider Minerale (Abb. 6.8).

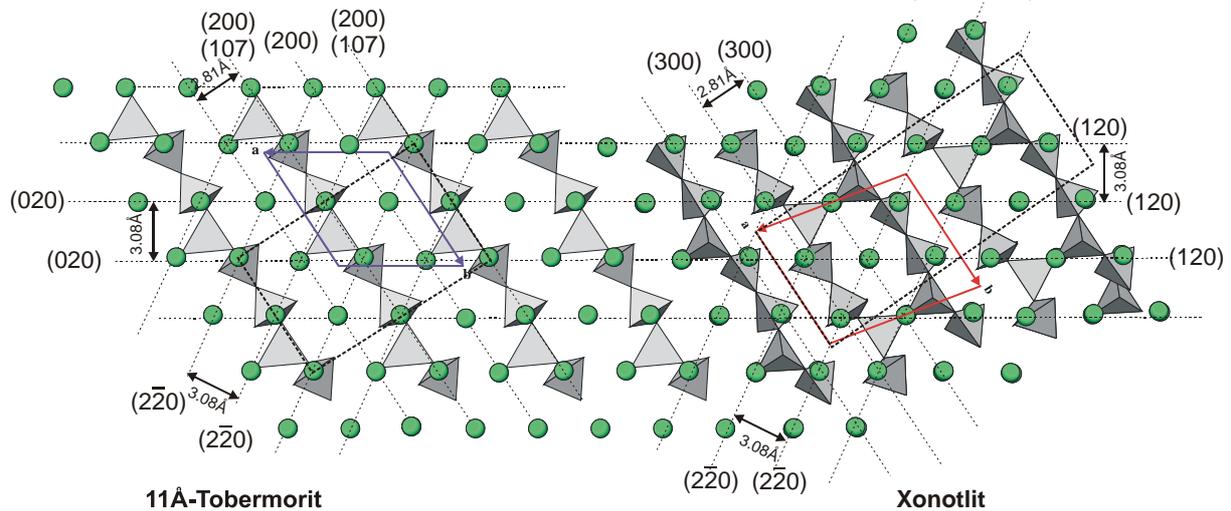


Abbildung 6.8: Vergleich der Strukturen von 11Å-Tobermorit (Merlino *et al.*, 2001) und Xonotlit (Kudoh und Takeuchi, 1979) in der *ab*-Ebene. Die interatomaren *Ca-Ca* Abstände (grüne Kugeln) sind ebenso wie die Ausrichtung der Dreierketten in beiden Strukturen gleich. Die Brückentetraeder der Tobermoritstruktur liegen in *c*-Richtung. Bei Xonotlit sind sie um etwa 90° gedreht und liegen parallel zur *ab*-Ebene. Die Indizierung der Netzebenen der Tobermoritstruktur entspricht der Strukturbeschreibung nach Merlino *et al.* (2001, siehe Anhang 6) für die monokline Zelle (blau). Als gestrichelte Linie ist die orthorhombische Zelle nach Hamid (1982) eingezeichnet. Die Indizierung der Netzebenen von Xonotlit ist auf die Zelle von Kudoh und Takeuchi (1979, siehe Anhang 4) bezogen (rot). Gestrichelt ist die monokline Zelle nach Mamedov und Belov (1955) dargestellt.

Die (*hk0*) Reflexe beider Strukturen besitzen sehr ähnliche Netzebenenabstände. Der stärkste Reflex von 11Å-Tobermorit (Indizierung (020) und ($2\bar{2}0$)) und der stärkste Reflex von Xonotlit (Indizierung (120) und ($2\bar{2}0$)), überlappen daher bei 3.08Å. Der Reflex bei 2.81Å entspricht (200) von Tobermorit bzw. (300) bei Xonotlit. Alle diese Reflexe entstehen durch die in beiden Strukturen gleichen interatomaren *Ca-Ca*-Abstände. Außerdem sind die Dreierdoppelketten in beiden Strukturen parallel zur *b*-Achse ausgerichtet. Unterschiedlich ist dagegen der Winkel *Si-O-Si*_(Br) (*Si*_(Br) = Brückentetraeder) und die Ausrichtung der beiden Brückentetraeder. In der Tobermoritstruktur sind beide Brückentetraeder entlang der *c*-Achse ausgerichtet. In der Xonotlitstruktur sind sie um ca. 90° verdreht. Somit liegen sie parallel zur *ab*-Ebene. Dadurch verringert sich der Abstand zwischen den *Ca-O*-Schichten von 11.3Å in Tobermorit auf ca 7.0Å in Xonotlit.

Schon in der 4 Tage bei 180°C behandelten Probe tritt neben Tobermorit und Xonotlit röntgenographisch eine Aufwölbung bei ca. 13Å auf, die analog zu den Versuchen bei $C/S=0.5$ als silikatreiches Faujasit-Gel interpretiert wird. Gyrolith fehlt.

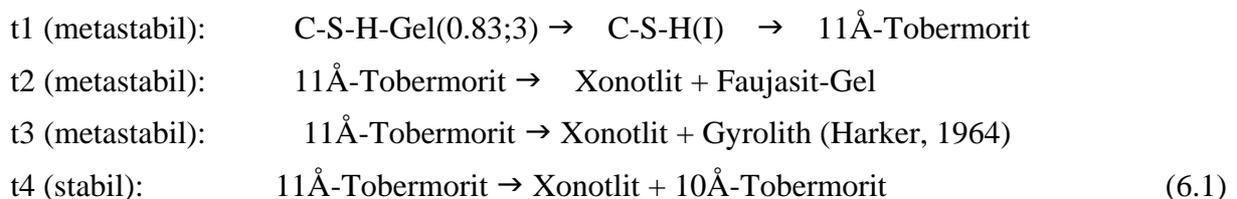
In der 7 Tage bei 180°C behandelten Probe nimmt die Kristallinität von Xonotlit auf Kosten von Tobermorit zu. Der (002)-Reflex von Tobermorit (11.3Å) ist aber immer noch stark ausgeprägt. Die Probe enthält im Unterschied zu den anderen Proben zusätzlich Calcit. Faujasit-Gel fehlt. Dieser Befund wird im folgenden Kapitel untersucht.

Nach 15 Tagen Behandlung bei 180°C dominieren die Reflexe von Xonotlit. Die Intensität des ($\bar{1}04$)-Reflexes (3.25Å) steigt im Einklang mit dem aus Strukturdaten berechneten Diffraktogramm deutlich an. Tobermorit ist kaum noch vorhanden. Stattdessen tritt jetzt aus gelöstem Tobermorit neu gebildeter Gyrolith ((001) bei ca. 22.3Å) auf. Die Menge an Faujasit-Gel entspricht der bereits nach 4 Tagen beobachteten Menge. Eine Umwandlung von Faujasit-Gel in Gyrolith wird nicht beobachtet.

Zur Interpretation der Langzeitversuche bei 180°C werden zunächst nur die karbonatfreien Proben (Behandlungsdauer 24h, 4 Tage bzw. 15 Tage) herangezogen. Die Umwandlung von 11Å-Tobermorit (Primäres C/S-Verhältnis=0.83, Mischkristallbereich C/S=0.83-0.66) in Xonotlit (C/S=1) verursacht zunächst eine Verarmung des Tobermorits an Calcium. Diese wird durch Diffusion des zeolitartigen Calciums aus der Zwischenschicht der Tobermoritstruktur möglich. Dadurch können Tobermorit und Xonotlit, trotz der geringen thermischen Stabilität von Tobermorit, in einem weiten Temperaturbereich nebeneinander existieren (Shaw *et al.*, 2000^a). Bei weiter fortschreitender Kristallisation von Xonotlit (C/S=1) wird die Tobermoritstruktur zerstört.

Wie aus den Versuchen mit C/S=0.66 hervorgeht, sollte anschließend bei 180°C als stabile calciumarme Phase 10Å-Tobermorit kristallisieren. Tatsächlich hängt die weitere Reaktion von der Keimbildungsgeschwindigkeit und Struktur der calciumarmen Neubildung ab. Tatsächlich wächst zunächst metastabil Faujasit-Gel (breiter Reflex bei ca. 13Å) und verzögert ebenfalls metastabil Gyrolith. Der eigentlich stabile 10Å-Tobermorit tritt nicht auf. Die Keimbildungsgeschwindigkeit sinkt offenbar in der Reihenfolge Faujasit-Gel > Gyrolith > 10Å-Tobermorit. Eine Umwandlung von Faujasit-Gel in Gyrolith oder von Gyrolith in 10Å-Tobermorit in Richtung der thermodynamisch stabilen Paragenese wurde nicht beobachtet und ist wegen der nötigen Dekondensationsreaktionen der silikatischen Baueinheiten, Faujasit-Gel (Q⁴) → Gyrolith (Q³) → 10Å-Tobermorit (Q²) wohl nicht möglich.

Allgemein kann die Kristallisation von C-S-H-Gel(0.83;3) bei 180°C unter hydrothermalen Bedingungen folgendermaßen dargestellt werden:



In Anwesenheit von Calcit (Versuch bei 180°C, Versuchsdauer 7 Tage) fehlt Faujasit-Gel. Um diese Beobachtung zu erklären, wurden Versuche an karbonatisierten Proben durchgeführt.

6.3.1 Karbonatisierung von 11Å-Tobermorit

Um den Einfluss von CO₂ auf die Kristallisation von Faujasit-Gel, Gyrolith und 10Å-Tobermorit zu untersuchen, wurde gut kristalliner 11Å-Tobermorit (hergestellt bei 170°C für 120 Stunden) im geöffneten, befüllten Autoklaven 24 Stunden dem CO₂ der Luft ausgesetzt. Anschließend wurde die Probe erneut 3 Stunden hydrothermal bei 180°C behandelt. Die Sekundärelektronenaufnahme (ESEM) zeigt morphologisch unterschiedliche Aggregate aus kugelförmigem Gyrolith und leistenförmige Kristalle von 10Å-Tobermorit (Abb. 6.9).

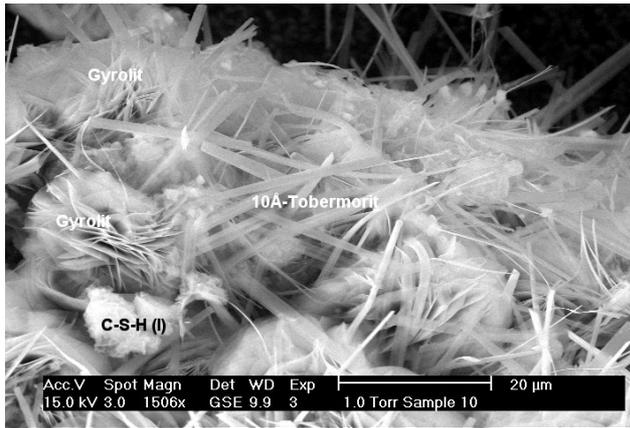


Abbildung 6.9: ESEM-(SE)-Aufnahmen von karbonatisiertem 11Å-Tobermorit nach 3h hydrothormaler Behandlung bei 180°C. Bildung von Gyrolith und 10Å-Tobermorit.

Das Röntgendiagramm (Abb. 6.10) belegt bereits nach dieser kurzen Behandlungsdauer die Bildung von Gyrolith, 10Å-Tobermorit und Calcit. Faujasit-Gel fehlt. Der neu gebildete Calcit verursacht eine Verarmung der übrigen Phasen an Calcium. An Calcitoberflächen steigt außerdem die Keimbildungsgeschwindigkeit von Gyrolith, so dass kein Faujasit-Gel entstehen kann. Die Keimbildung von Gyrolith ist wie im

karbonatfreien System höher als die von 10Å-Tobermorit. Eine sekundäre Umwandlung von metastabilem Gyrolith in stabilen 10Å-Tobermorit ist, wie im

karbonatfreien System bereits diskutiert, wegen der notwendigen Dekondensation der silikatischen Baueinheiten nicht möglich und wird auch nicht beobachtet.

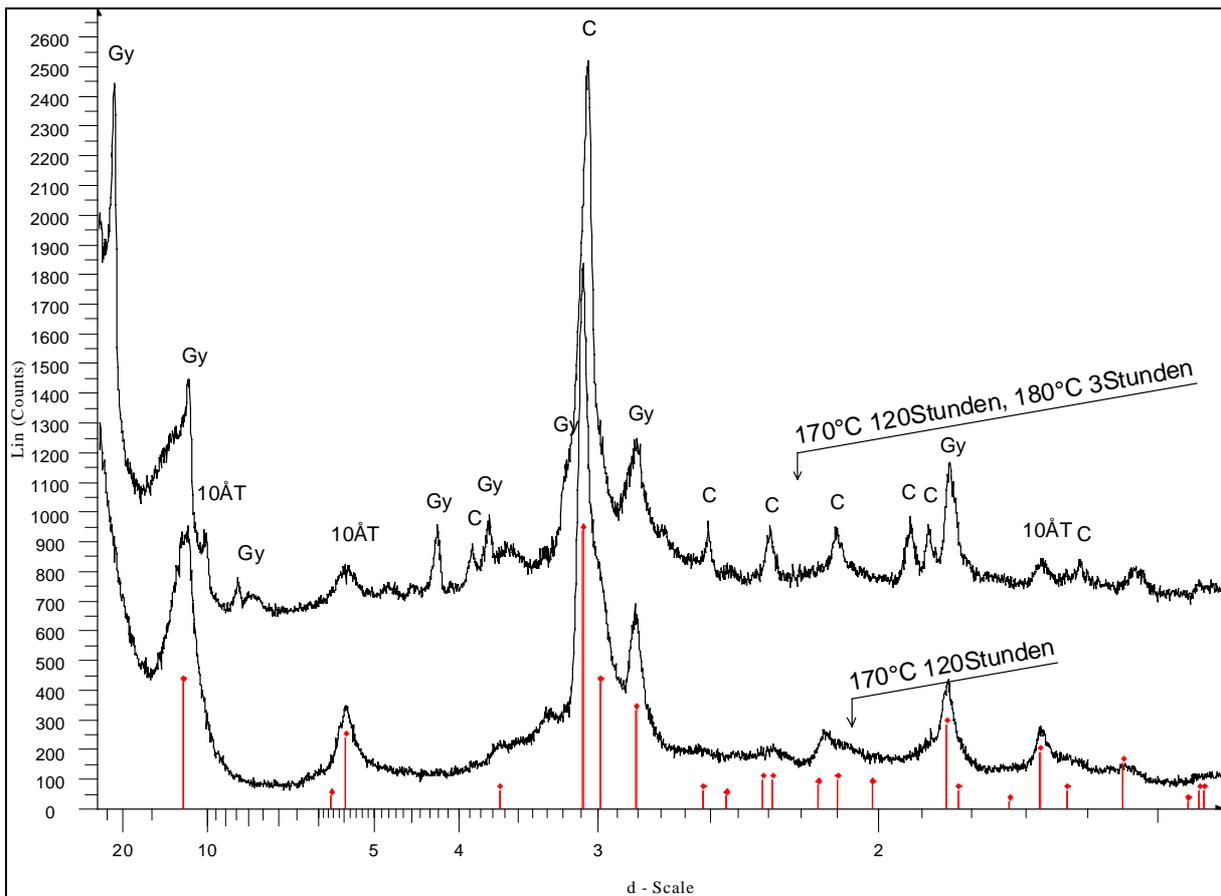


Abbildung 6.10: Karbonatisierung von 11Å Tobermorit. Nach 3h hydrothormaler Behandlung bei 180°C in an Luft equilibrierter Lösung entstehen Gyrolith (Gy), 10Å-Tobermorit (10ÅT) und Calcit(C). Rot: 11Å-Tobermorit

6.4 C/S = 1.00

Mechanochemisch synthetisiertes C-S-H-Gel(1;3) wurde bei 200, 220 und 250°C für jeweils eine Woche hydrothermal behandelt. Zusätzlich wurde eine Probe zwei Wochen bei 220°C behandelt. Auf Experimente bei niedrigeren Temperaturen wurde verzichtet, da sich in diesem Fall metastabil 11Å-Tobermorit bildet (El-Hemaly *et al.*, 1977). Bis zur vollständigen Kristallisation von Xonotlit sind bei tiefen Temperaturen sehr lange Behandlungszeiten notwendig.

In Abb. 6.11 sind die Pulverdiffraktogramme der Ausgangssubstanz (als MCT1.00 RT bezeichnet) sowie der nach hydrothormaler Behandlung entstandenen Produkte gezeigt. Das Ausgangsgel entspricht C-S-H(I) (ICDD Nr. 34-0002).

Wie Abb. 6.11 zeigt, enthält die bei 200°C eine Woche behandelte Probe noch eine kleine Menge 11Å-Tobermorit (MCT200°C 1Woche). Alle anderen Proben bestehen ausschließlich aus Xonotlit, wobei die bei 220°C zwei Wochen behandelte Probe zusätzlich eine kleine Menge Calcit enthält (MCT220°C 2Wochen).

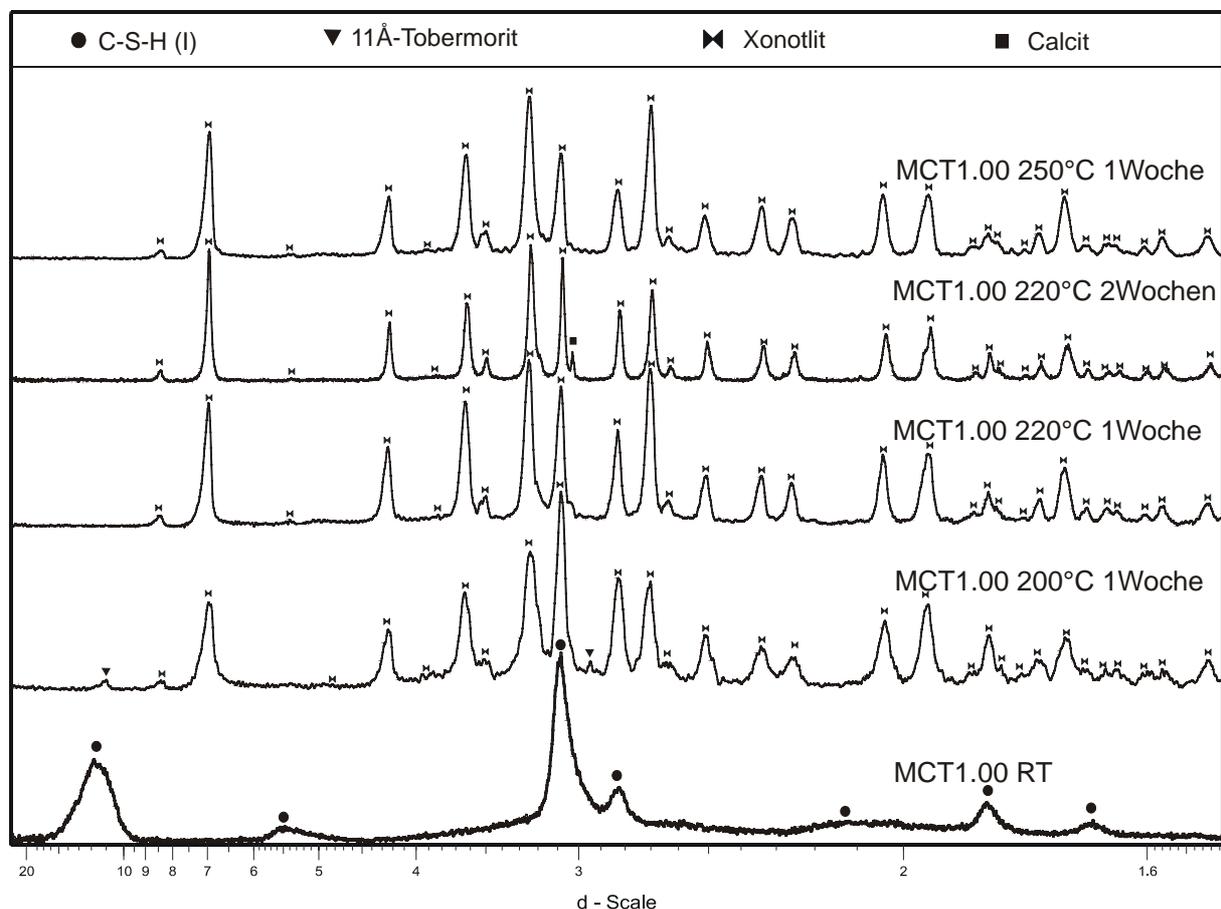


Abbildung 6.11: Röntgendiffraktogramme von hydrothermal behandeltem C-S-H-Gel(1;3).

Wie bereits in Kapitel 4 dargestellt, weist Xonotlit eine ausgeprägte Polytypie auf. Um die in synthetischen Produkten auftretenden Polytypen zu identifizieren, wurden die kristallinen Produkte mit der Rietveldmethode auf ihren quantitativen Phasenbestand analysiert, wobei jeder Polytyp als eigene Phase behandelt wurde. Als Strukturmodell für Xonotlit wurden die im Kapitel 4 abgeleiteten Strukturen der Polytypen verwendet. Um eine Überparametrisierung zu vermeiden, wurden auf Basis struktureller Überlegungen die in Kapitel 4 beschriebenen Einschränkungen zur Verfeinerung der Gitterkonstanten vorgenommen.

Zur Berechnung der Vorzugsorientierung wurden höchstens *spherical harmonics* zweiter Ordnung benutzt, wobei nur positive Koeffizienten zugelassen wurden. Die verfeinerten

Gitterkonstanten sowie die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Rietveldplots und Gütekriterien der Verfeinerungen sind im Anhang 10 zu finden. Auffällig ist, dass die Zellvolumina der Polytypen bei einer Synthesetemperatur von 220°C kleiner sind als bei 200°C. Bei 250°C wachsen die Zellvolumina wieder an, sind jedoch immer noch kleiner als bei 200°C. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Strukturen des bei 200°C synthetisierten Xonotlits einen höheren Unordnungsgrad (höhere Dichte von Stapelfehlern) aufweisen. Ein geringer Einbau von molekularem Wasser in die Xonotlitstruktur bei niedrigeren Synthesetemperaturen (200°C) käme auch in Frage.

Tabelle 6.3: Gitterkonstanten, Zellvolumina und quantitative Phasenanalyse der Produkte aus hydrothormaler Behandlung von C-S-H Gel(1;3) bei 200, 220 und 250°C.

Probe	Phase (Xonotlit Polytyp)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Zellvolumen (Å ³) R_{Bragg}	Gew. %
MCT1.00 200°C 1Woche	<i>M2a2b2c</i> <i>RG A-1</i>	8.7271(3)	7.3609(4)	14.0476(7)	90.22(2)	90.58(2)	102.12(1)	882.2(1) 1.632	19.46
	<i>Ma2bc</i> <i>P 1 2/a 1</i>	17.0649(2)	7.3609(4)	7.0238(5)	90.00	90.17(1)	90.00	882.2(1) 1.235	34.26
	<i>M2a2bc</i> <i>P-1</i>	8.7271(3)	7.3609(4)	7.0238(5)	90.22(2)	90.58(2)	102.12(1)	441.1(1) 1.498	26.83
	<i>Ma2b2c</i> <i>C 1 2/c 1</i>	14.0476(7)	7.3609(4)	17.0649(2)	90.00	90.17(1)	90.00	1764.5(2) 1.135	15.30
	<i>11Å Tobermorit</i> <i>B11m</i>	6.668(6)	7.335(6)	22.601(5)	90.00	90.00	122.95(2)	927.5(2) 4.573	4.15
MCT1.00 220°C 1Woche	<i>M2a2b2c</i> <i>RG A-1</i>	8.7124(3)	7.3532(2)	14.0480(2)	90.03(1)	90.50(2)	102.117(4)	879.8(1) 1.439	20.62
	<i>Ma2bc</i> <i>P 1 2/a 1</i>	17.0363(4)	7.3532(2)	7.0240(2)	90.00	89.82(2)	90.00	879.9(1) 0.915	31.88
	<i>M2a2bc</i> <i>P-1</i>	8.7124(3)	7.3532(2)	7.0240(2)	90.03(1)	90.50(2)	102.117(4)	439.9(1) 1.189	30.96
	<i>Ma2b2c</i> <i>C 1 2/c 1</i>	14.0480(2)	7.3532(2)	17.0363(4)	90.00	89.82(2)	90.00	1759.8(2) 1.093	16.55
MCT1.00 220°C 2Wochen	<i>M2a2b2c</i> <i>RG A-1</i>	8.6981(2)	7.3463(3)	14.0287(3)	89.93(3)	90.41(2)	102.118(4)	876.4(1) 1.823	25.46
	<i>Ma2bc</i> <i>P 1 2/a 1</i>	17.0084(4)	7.3463(3)	7.0144(3)	90.00	89.83(4)	90.00	876.4(1) 1.710	22.38
	<i>M2a2bc</i> <i>P-1</i>	8.6981(2)	7.3463(3)	7.0144(3)	89.93(3)	90.41(2)	102.118(4)	438.2(1) 1.708	33.14
	<i>Ma2b2c</i> <i>C 1 2/c 1</i>	14.0287(3)	7.3463(3)	17.0084(4)	90.00	89.83(4)	90.00	1752.8(2) 1.616	17.60
	<i>Calcit</i> <i>R-3c</i>	4.98484(2)	4.98484(2)	17.0736(1)	90.00	90.00	120.00	367.4(1) 0.897	1.42
MCT1.00 250°C 1Woche	<i>M2a2b2c</i> <i>RG A-1</i>	8.7163(2)	7.3650(1)	14.0424(3)	90.15(1)	90.488(6)	102.118(4)	881.3(1) 1.926	21.03
	<i>Ma2bc</i> <i>P 1 2/a 1</i>	17.0439(5)	7.3650(1)	7.0212(3)	90.00	89.90(1)	90.00	881.3(1) 1.582	32.48
	<i>M2a2bc</i> <i>P-1</i>	8.7163(2)	7.3650(1)	7.0212(3)	90.15(1)	90.488(6)	102.118(4)	440.6(1) 1.747	30.19
	<i>Ma2b2c</i> <i>C 1 2/c 1</i>	14.0424(3)	7.3650(1)	17.0439(5)	90.00	89.90(1)	90.00	1762.7(2) 1.548	16.30

Die beiden häufigsten Polytypen in synthetischem Xonotlit sind *Ma2bc* (Mamedov und Belov) und *M2a2bc* (zusammen bis 62 Gew.%). An dritter Stelle folgt mit ca. 20 Gew.% *M2a2b2c* (Kudoh und Takeuchi). Interessanterweise verringert sich der Anteil von *Ma2bc* in der bei 220°C behandelten Probe von 31.9% nach einer Woche auf 22.4% nach zwei Wochen. Dagegen steigt der Anteil von *M2a2b2c* auf 5.4 % an. Wegen der starken Reflexüberlappung der einzelnen Polytypen ist bei der weiteren Interpretation der quantitativen Daten allerdings Vorsicht geboten.

6.5 C/S = 1.33

Als Ausgangsstoff wurde mechanochemisch behandeltes C-S-H-Gel(4/3;3) verwendet. Das mit MCT1.33 bezeichnete Produkt entspricht röntgenographisch C-S-H(I) (ICDD Nr. 34-0002). Im Diffraktogramm (Abb. 6.12, MCT1.33 RT) sind auch Reflexe von Portlandit und Afwillit vorhanden. Dass bei dieser Synthesemethode auch Afwillit auftreten kann ist von Saito *et al.* (1997) beschrieben. Allerdings weisen die Autoren auf sehr speziellen Bedingungen hin (W/F-Verhältnisse zwischen 0.3-0.43).

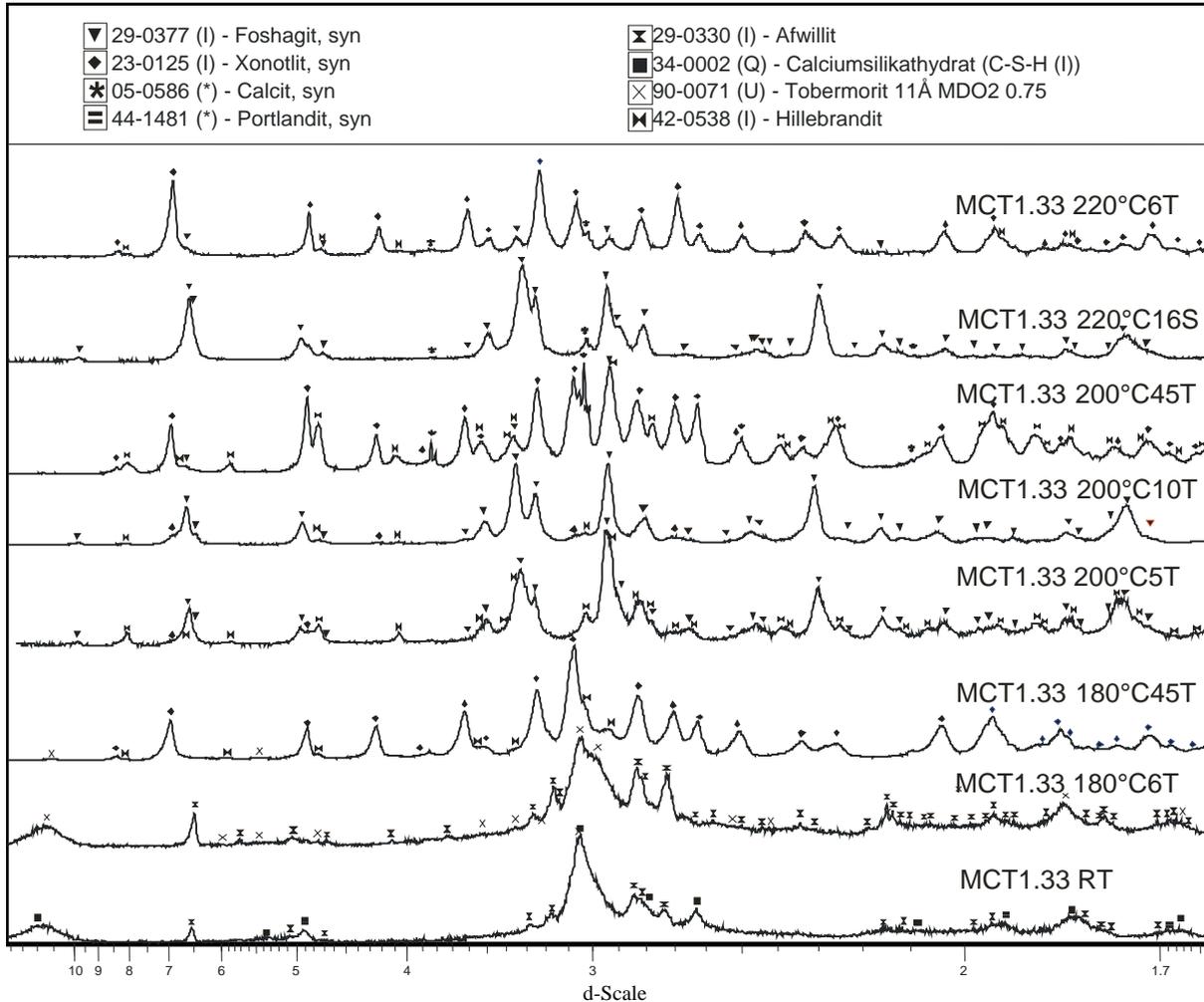


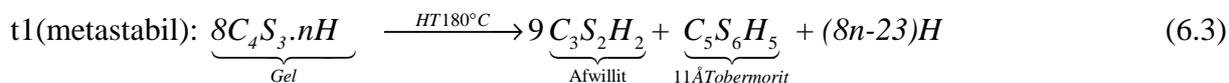
Abbildung 6.12. Röntgendiffraktogramme von hydrothermal behandeltem C-S-H-Gel(4/3;3).

Das Gel wurde hydrothermal bei 180, 200 und 220°C unterschiedlich lang behandelt. Die Diffraktogramme sind in Abb. 6.12 dargestellt.

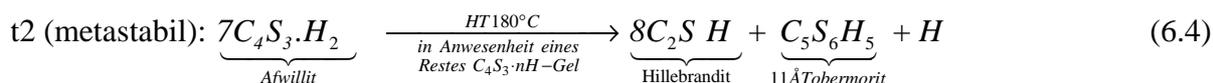
6.5.1 Behandlung bei 180°C

C-S-H-Gel(4/3;3) wurde bei 180°C 6 und 45 Tage hydrothermal behandelt. Als Reaktionsprodukte lagen nach 6 Tagen 11Å-Tobermorit, Afwillit und Hillebrandit im Ungleichgewicht vor. Afwillit bildet relativ große Kristalle und ist, wie Tobermorit nach Taylor (1964^a), bei dieser Temperatur vermutlich metastabil. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen deutlich garbenförmig an einem Keim auf Afwillit wachsenden Hillebrandit, während Afwillit durch Lösung gerundete Kanten und Aufspaltungen aufweist. Damit lässt sich das beobachtete Produkt auf zwei Reaktionen zurückführen: Das zunächst eingesetzte C-S-H-Gel reagiert zur metastabilen Phasengesellschaft Afwillit und Tobermorit,

wobei das C/S-Verhältnis von Afwillit (C/S=3/2) größer, das des 11Å-Tobermorits (C/S=5/6) dagegen kleiner als das des Ausgangsstoffs ist. Tobermorit ist vermutlich das primär kristallisierende Produkt, während große Afwillit-Kristalle (Größe bis ca. 100×20×15µm, Abb. 6.15) aus der mit Calcium angereicherten Lösung wachsen. Die Reaktion entspricht folgender Reaktionsgleichung:



Ein vollständiger Reaktionsumsatz ist vermutlich nur nach sehr langen Behandlungszeiten bei niedriger Temperatur (ca. 150°C) möglich. In den Versuchen beginnt allerdings bereits nach kurzer Zeit Hillebrandit unter Lösung von Afwillit zu wachsen:



Zur Keimbildung von Hillebrandit ist ein Restgel nötig.

Der quantitative Phasenbestand wurde mit der Rietveldmethode bestimmt (Abb. 6.13)

Der Vergleich des aus der quantitativen Analyse rechnerisch ermittelten C/S-Verhältnisses der Probe (C/S=1.28) mit dem tatsächlich eingesetzten Verhältnis (C/S=1.33) ergibt eine sehr gute Übereinstimmung und bestätigt so die Qualität der Rietveldanalyse.

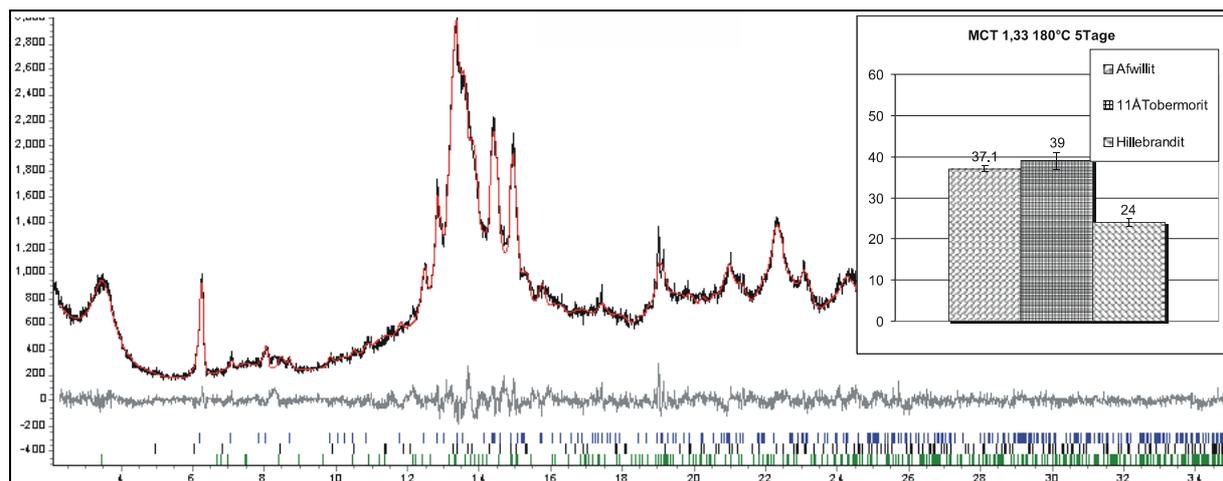
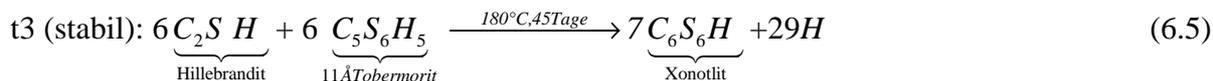
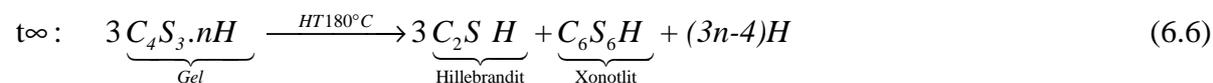


Abbildung 6.13: Rietveldplot und quantitative Analyse von hydrothermal bei 180°C 5 Tage behandeltem C-S-H-Gel(4/3;3).

Nach 45-tägiger Behandlung verschwindet Afwillit (Abb. 6.12). Die Probe besteht aus Xonotlit, Hillebrandit und wenig 11Å-Tobermorit. Da 11Å-Tobermorit bei 180°C nur metastabil auftritt (El-Hemaly *et al.*, 1977), wird er zu Xonotlit und Hillebrandit umgesetzt.



Die Reaktion ist nach 45 Tagen noch nicht vollständig abgelaufen. Ein Rest Tobermorit ist vorhanden. Xonotlit und Hillebrandit stellen bei 180°C die stabile Paragenese dar. Die Gesamtreaktion lautet damit:



Das Mineral Foshagit, das das gleiche C/S-Verhältnis wie das eingesetzte Gel besitzt, tritt nicht auf.

6.5.2 Behandlung bei 200°C

C-S-H-Gel(4/3;3) wurde bei 200°C 5, 10 und 45 Tage hydrothermal behandelt. Röntgenographisch besteht das Reaktionsprodukt aus Foshagit C_4S_3H , Xonotlit und Hillebrandit. Als Nebenbestandteil wurde in den 5 und 45 Tagen behandelten Proben Calcit identifiziert.

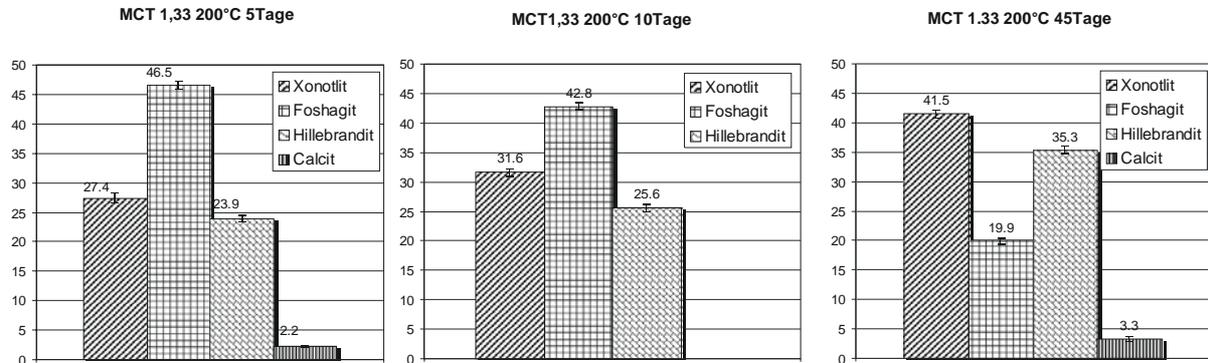


Abbildung 6.14: Quantitative Phasenanalyse von hydrothermal bei 200°C für 5, 10 und 45 Tage behandeltem C-S-H-Gel (4/3;3). Alle Angaben in Gew.%.

Die röntgenographischen Daten wurden mit der Rietveldmethode verfeinert (Abb. 6.16). Die als Ausgangspunkt verwendeten Strukturdaten und die verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tabelle 6.4 dargestellt. Der quantitative Phasenbestand ist in Abb. 6.14 angegeben.

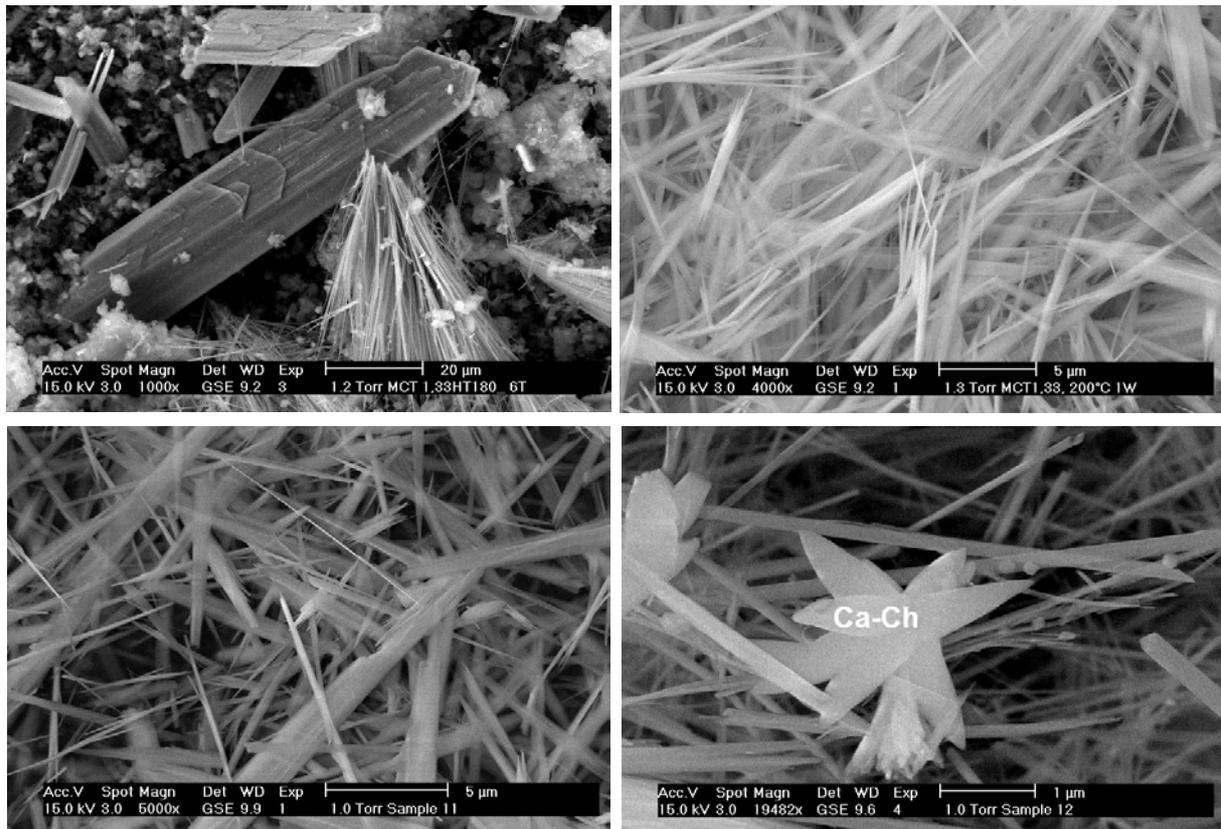
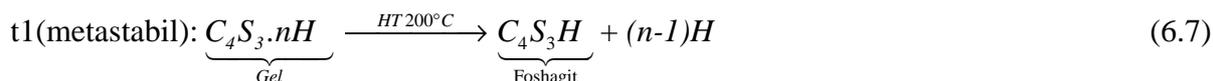
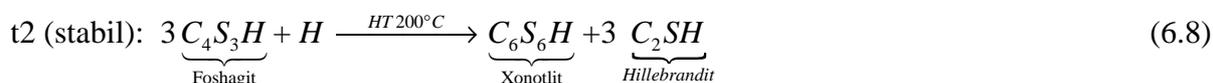


Abbildung 6.15: ESEM-GSE-Bilder von C-S-H-Gel(4/3;3) nach hydrothormaler Behandlung. Oben links: Behandlung bei 180°C (6 Tage). Bildung von großen Afwillitkristallen. Die Kanten des Afwillits sind gerundet. An den Kanten beginnt die Kristallisation von Hillebrandit. Oben rechts: Behandlung bei 200° (7 Tage). Mischung aus nicht von einander unterscheidbaren Hillebrandit-, Xonotlit- und Foshagitnadeln. Unten links: Nadelförmige Foshagitkristalle nach Behandlung bei 220°C (16 Stunden). Unten rechts: Schuppenförmige Kristalle von Reinhardbraunsit (*Ca-Chondroit*) nach Behandlung bei 220°C (6 Tage).

Ein Vergleich der aus der quantitativen Analyse rechnerisch ermittelten C/S-Verhältnisse (C/S=1.38; 1,34; 1,39) mit dem eingesetzten Verhältnis (C/S=1.33) ergibt eine sehr gute Übereinstimmung. Während das Zellvolumen von Hillebrandit sich als Funktion der Behandlungszeit kaum ändert, nehmen die Zellvolumina von Xonotlit und Foshagit mit zunehmender Synthesedauer deutlich ab. Auffällig ist insbesondere die ungewöhnlich große *c*-Gitterkonstante von Xonotlit nach 5-tägiger Behandlung. Es wird angenommen, dass Stapelbaufehler hier (siehe Seite 136) für dieses Phänomen verantwortlich sind. Der quantitative Phasenbestand verändert sich als Funktion der Synthesedauer deutlich. Im Verlauf der Zeit nimmt der Anteil von Hillebrandit und Xonotlit auf Kosten von Foshagit deutlich zu (Abb. 6.15). Dieses Verhalten spricht einerseits für eine schnelle Bildung von Foshagit außerhalb seines Stabilitätsbereichs:



Andererseits sind bei 200°C und einem C/S-Verhältnis von 4/3 offenbar, wie bereits für 180°C gezeigt, Xonotlit und Hillebrandit die stabilen Phasen. Foshagit wird daher anschließend zu Hillebrandit und Xonotlit umgesetzt:



Foshagit und Xonotlit sind strukturell eng miteinander verwandt (siehe Anhang 3), was die schnelle Bildung von Xonotlit erleichtert. Der bereits bei 180°C nur metastabil auftretende Tobermorit wurde bei 200°C nicht beobachtet.

Tabelle 6.4: Vergleich der Gitterkonstanten von Foshagit, Hillebrandit und Xonotlit aus der hydrothermalen Behandlung von C-S-H-Gel (4/3;3) bei 200°C nach unterschiedlicher Synthesedauer (5, 10 und 45 Tage).

Synthese Phase	MCT1.33 200°C 5T			MCT 1.33 200°C 10T			MCT1.33 200°C 45T		
	Gitterkonstanten	R _{Bragg}	Fit	Gitterkonstanten	R _{Bragg}	Fit	Gitterkonstanten	R _{Bragg}	Fit
Foshagit <i>P</i> $\bar{1}$									
a 10.32	a 10.484(2)	1.209	R _{exp} 8.874	a 10.422(2)	0.813	R _{exp} 4.043	a 10.338(2)	3.636	R _{exp} 2.286
b 7.36	b 7.336(1)		R _{wp} 11.37	b 7.322(2)		R _{wp} 7.065	b 7.331(2)		R _{wp} 6.253
c 7.04	c 6.994(1)			c 7.030(1)			c 6.877(1)		
α 90.(0)	α 90.06(1)			α 90.18(2)			α 90.32(2)		
β 106.4	β 107.66(3)			β 107.06(1)			β 107.87(2)		
γ 90.(0)	γ 89.99(1)			γ 90.12(2)			γ 91.08(3)		
V 513.0 Å ³	V 512.6 Å ³			V 512.8 Å ³			V 495.9 Å ³		
(ICSD Nr. 25818)		R _p 8.567		R _p 5.310		R _p 4.660			
Hillebrandit <i>C m c 2₁</i>									
a 3.6389(8)	a 3.6428(7)	0.721	DWS 1.343	a 3.642(1)	0.738	DWS 0.682	a 3.6437(6)	1.138	DWS 0.388
b 16.311(5)	b 16.352(3)		GOF 1.282	b 16.353(3)		GOF 1.748	b 16.453(4)		GOF 2.735
c 11.829(3)	c 11.846(2)			c 11.812(2)			c 11.758(2)		
V 702.1 Å ³	V 705.7 Å ³			V 703.5 Å ³			V 704.9 Å ³		
(ICSD Nr. 80127)									
Xonotlit <i>A</i> $\bar{1}$									
a 8.712(2)	a 8.904(3)	1.711		a 8.814(3)	4.068		a 8.762(1)	2.516	
b 7.363(2)	b 7.293(3)		b 7.268(3)	b 7.268(2)					
c 14.023(4)	c 14.221(2)		c 14.023(2)	c 14.090(2)					
α 89.99(2)	α 88.33(2)		α 87.04(3)	α 87.89(3)					
β 90.36(2)	β 91.68(2)		β 91.18(3)	β 90.66(1)					
γ 102.18(4)	γ 103.45(2)		γ 102.94(3)	γ 103.28(2)					
V 879.3 Å ³	V 897.4 Å ³		V 874.3 Å ³	V 872.7 Å ³					

Die Bildung von Foshagit im Stabilitätsbereich von Hillebrandit nach Reaktionsgleichung 6.7 wurde bisher nur in Versuchen aus C-S-H-Gel als Ausgangsstoff beobachtet. Die Keimbildung von Hillebrandit ist bei 200°C offenbar gehemmt (siehe Kap. 6.5.4 „Karbonatisierung von Foshagit ...“). Ist die Keimbildung vorhanden, wird schnelles Hillebranditwachstum beobachtet.

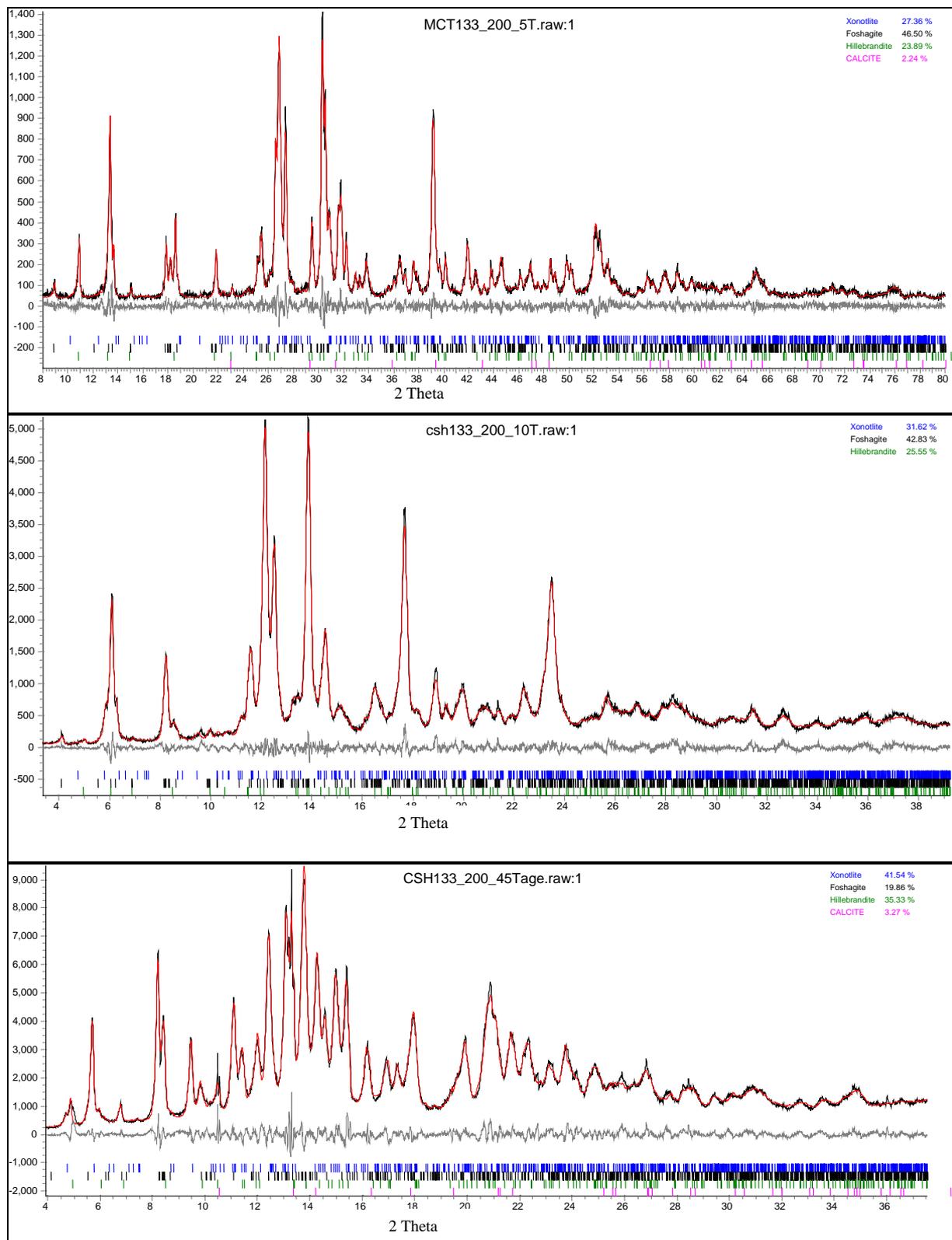


Abbildung 6.16. Rietveldplots der Verfeinerungen von bei 200°C 5 Tage (oben, $MoK\alpha_{1,2}$), 10 Tage (Mitte, $MoK\alpha_{1,2}$) und 45 Tage (unten, $MoK\alpha_{1,2}$) behandeltem C-S-H-Gel(4/3;3).

6.5.3 Behandlung bei 220°C.

Bei 220°C wurde C-S-H-Gel(4/3;3) sehr kurz (16 Stunden) bzw. 5 Tage behandelt. Nach 16 Stunden besteht die Probe vorwiegend aus Foshagit $Ca_4(Si_3O_9)(OH)_2$ und etwas Calcit, was die bereits für 200°C beobachtete schnelle Bildung von Foshagit bestätigt. Die Daten sind für eine Strukturverfeinerung von Foshagit mit der Rietveldmethode geeignet. Als Ausgangsmodell wurden die Strukturdaten von Gard und Taylor (1960) eingesetzt. Die Atomkoordinaten wurden, wie im ursprünglichen Modell vorgegeben, nur eingeschränkt zur Verfeinerung freigegeben.

Jeweils paarweise vorhandene Positionen eines Elements, die sich im Strukturmodell nur in der y-Koordinate unterscheiden, wurden gekoppelt verfeinert ($x_i=x_j$ und $z_i=z_j$). Für die y-Koordinate solcher Atompaare gilt $y_i-y_j=|0.5|$. Zusätzlich wurde die Verfeinerung der Atomkoordinaten durch eine Einschränkung der zulässigen Bindungslängen über Lennard-Jones- Potenziale beschränkt. Die Temperaturfaktoren wurden unabhängig davon, nach der Verfeinerung der Atomkoordinaten, optimiert.

Die verfeinerten Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 6.5 aufgelistet. Die berechneten Bindungslängen sind im Anhang zusammengefasst. Die quantitative Analyse der Probe ist zusammen mit dem Rietveldplot in Abb. 6.17 wiedergegeben. Die Probe besteht aus ca. 97.6(8) Gew.% Foshagit und ca. 2.4(3) Gew.% Calcit.

Nach Gard und Taylor (1960) ist die Foshagitstruktur aus durchbrochenen *Ca-O*-Schichten aufgebaut, die durch Dreiereinfachketten verknüpft sind. Dieser Strukturvorschlag besitzt, wie schon in Kapitel 3.3.1.3.4. angedeutet, einige Mängel. Die „bond-valence“ (Brese und O’Keefe, 1991; siehe Anhang 3) der Silizium- und der Sauerstoffpositionen O7 und O8 ergibt zu hohe Valenzsummen.

In Abb. 6.22 ist der sich aus der Strukturverfeinerung der Probe mit der Rietveldmethode ergebende alternative Strukturvorschlag für Foshagit dargestellt. Der Strukturvorschlag unterscheidet sich grundsätzlich in der Kantenverknüpfung der *Ca*-Polyeder Ca3 und Ca4 (Siehe Anhang 3). Auf diese Weise entstehen ununterbrochene Schichten aus *Ca-O*-Polyedern. Bereits Gard und Taylor (1960) hielten eine solche Verknüpfung für möglich.

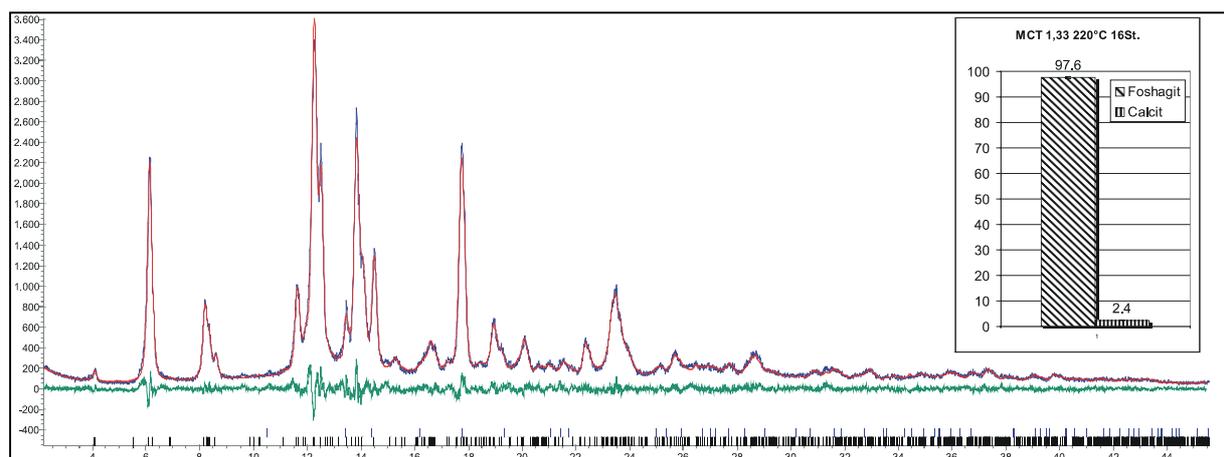


Abbildung 6.17: Rietveldplot und quantitative Analyse von bei 220°C 16 Stunden hydrothermal behandeltem C-S-H-Gel(4/3; 3).

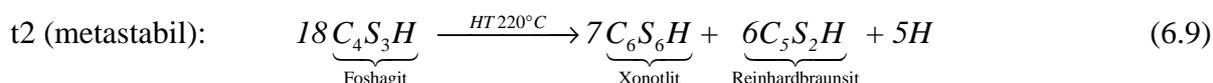
Nach 5 Tagen Behandlung verändert sich die beobachtete Paragenese (Abb. 6.18). Die Vielzahl an Phasen dokumentiert ein Ungleichgewicht. Neben Xonotlit als Hauptbestandteil (54.8(8)Gew.%) sind Foshagit (18.2(3)Gew.%), Hillebrandit (17.2(3)Gew.%), Reinhardbraunsit (3(1)Gew.%, auch als *Ca*-Chondroit bezeichnet) und Calcit (6.8(5)Gew.%) vorhanden. Reinhardbraunsit, $Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$ wurde bisher nach Taylor (1964^a) erst bei

Temperaturen ab 250°C beobachtet. Ein Vergleich des aus der Rietveldanalyse berechneten C/S-Verhältnisses (C/S=1.32) mit dem der Einwaage (C/S=1.33) bestätigt die Güte der Verfeinerung.

Die Paragenese lässt sich als Abfolge mehrerer Reaktionen interpretieren. Bereits nach 16 Stunden Behandlung ist die Probe vollständig wie bereits bei 200°C beobachtet in Foshagit umgewandelt (Gleichung 6.7). Die Verunreinigung mit Calcit ist präparativ bedingt.

Anschließend zersetzt sich Foshagit. Verliefe die Reaktion direkt nach Gleichung 6.8 zu Xonotlit und Hillebrandit, könnte sich keine calciumreichere Phase als Hillebrandit (C/S=2.0) bilden. Tatsächlich enthält die beobachtete Paragenese aber Reinhardbraunsit (C/S=2.5).

Als Erklärung bietet sich wie bereits bei 200°C beobachtet eine gehemmte Keimbildung von Hillebrandit an. Anstelle von Hillebrandit entsteht aus Foshagit die metastabile Paragenese Xonotlit und Reinhardbraunsit:



Nachdem bei 220°C schließlich die Bildung von Hillebranditkeimen erfolgt, reagieren Foshagit und Reinhardbraunsit zur auch bei 220°C stabilen Paragenese Xonotlit und Hillebrandit. Der Reaktionsumsatz ist nach 5 Tagen noch unvollständig.

Tabelle 6.5: Strukturverfeinerung von hydrothermal aus C-S-H-Gel(4/3;3) synthetisiertem Foshagit, $Ca_4(Si_3O_9)(OH)_2$ (220°C, 16 Stunden Behandlungsdauer). Links: Messbedingungen und Fitkriterien. Rechts: Verfeinerte Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Foshagit.

Fit-Parameter Gitterkonstanten	Foshagit (synth. 220° 16 St.)	Site	X	Y	Z	Occ.	Uiso
Wellenlänge	$\lambda = Mo\ K\alpha_{1,2}$	Ca1	0.4104(8)	0.626(1)	0.642(1)	1.00	0.043
2 Θ – Bereich	3 – 40°2 Θ	Ca2	0.4104(8)	0.126(1)	0.642(1)	1.00	0.010
R _{exp}	5.203	Ca3	0.124(1)	0.876(1)	0.745(1)	1.00	0.006
R _{wp}	8.724	Ca4	0.124(1)	0.376(1)	0.745(1)	1.00	0.021
R _p	6.494	Si1	0.317(3)	0.122(5)	0.104(4)	1.00	0.054
DWS	0.740	Si2	0.165(2)	0.844(3)	0.286(1)	1.00	0.045
GOF	1.677	Si3	0.165(2)	0.411(4)	0.286(1)	1.00	0.008
R _{Bragg}	3.509	O1	0.441(2)	0.126(1)	0.312(3)	1.00	0.013
RG.	P-1	OH1	0.441(2)	0.626(1)	0.312(3)	1.00	0.037
a(Å)	10.466(1)	O3	0.275(1)	0.126(1)	0.861(3)	1.00	0.050
b(Å)	7.319(1)	OH2	0.285(1)	0.626(1)	0.861(3)	1.00	0.048
c(Å)	6.9744(8)	O5	0.263(2)	0.876(1)	0.514(3)	1.00	0.020
α	90.13(1)	O6	0.263(2)	0.376(1)	0.514(3)	1.00	0.032
β	107.586(6)	O7	0.018(2)	0.876(1)	0.313(3)	1.00	0.050
γ	89.84(1)	O8	0.018(2)	0.376(1)	0.313(3)	1.00	0.050
		O9	0.218(1)	0.952(1)	0.126(3)	1.00	0.045
		O10	0.218(1)	0.293(1)	0.126(3)	1.00	0.025
		O11	0.145(5)	0.625(1)	0.203(5)	1.00	0.004

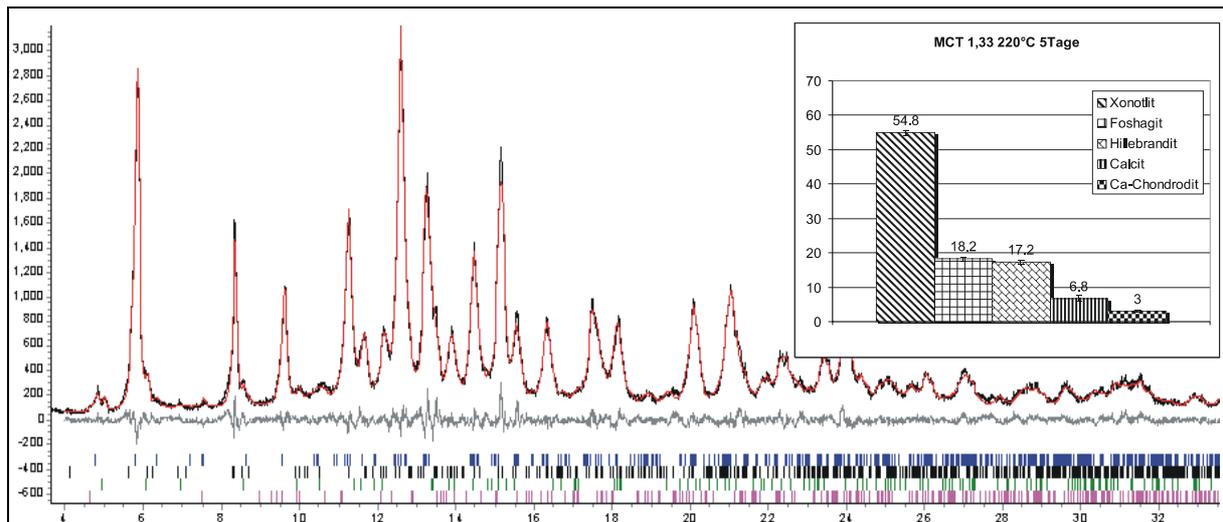


Abbildung 6.18: Rietveldplot (2θ , $\lambda = MoK\alpha_{1,2}$) und quantitative Analyse von hydrothermal behandeltem ($220^\circ C$, 5 Tage) C-S-H-Gel(4/3;3).

6.5.4 Karbonatisierung von Foshagit unter hydrothermalen Bedingungen

Um die Auswirkung einer Karbonatisierung auf die Struktur von Foshagit unter hydrothermalen Bedingungen zu untersuchen, wurde bei $220^\circ C$ synthetisierter Foshagit (Behandlungsdauer 16 Stunden) erneut bei $200^\circ C$, im Stabilitätsfeld des Hillebrandits, hydrothermal behandelt. Das Beladen des Autoklaven erfolgte an Luft (ohne Schutzgas). Die hydrothermale Behandlung dauerte 35 Tage. Die röntgenographische Untersuchung ergab Foshagit, Xonotlit und Calcit als Reaktionsprodukte. Der Phasenbestand wurde quantitativ mit der Rietveldmethode ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.19 und 6.20 dargestellt. Obwohl die Probe über 80 Gew% Foshagit enthält, findet bei $200^\circ C$ kein Umsatz zu Hillebrandit nach Gleichung 6.8 statt. Dieses Ergebnis bestätigt erneut die bei $200^\circ C$ schwierige Keimbildung des Hillebrandits. Da keinerlei Gelphase vorhanden ist, ist selbst nach 35 Tagen kein Hillebrandit gebildet worden. Ein Vergleich des aus der Rietveldanalyse berechneten C/S-Verhältnisses ($C/S=1.37$) mit dem der Einwaage ($C/S=1.33$) bestätigt die gute Analysequalität.

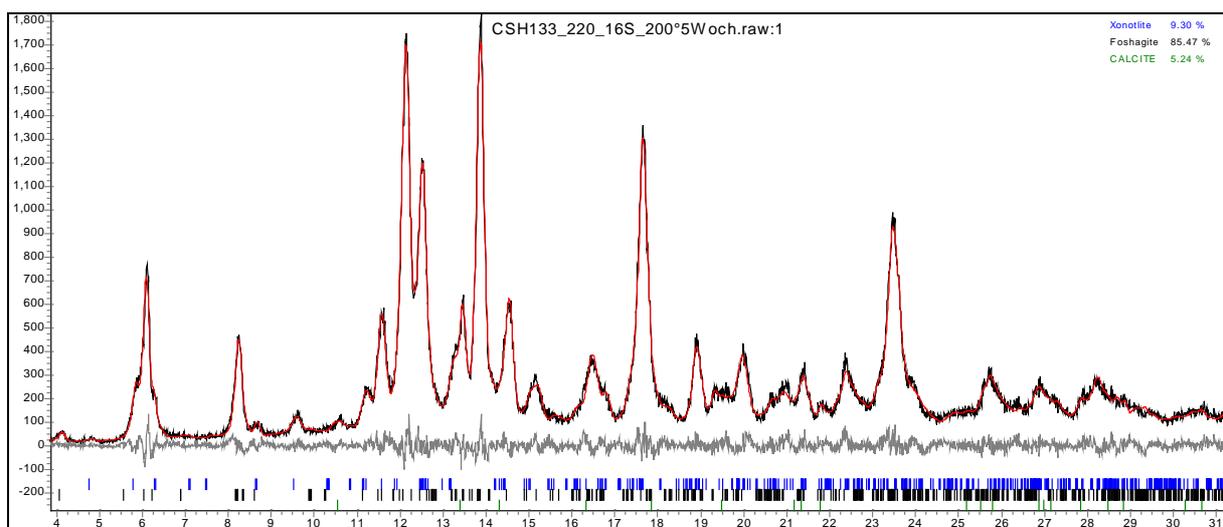


Abbildung 6.19: Rietveldplot (2θ , $\lambda = MoK\alpha_{1,2}$) von 35 Tage bei $200^\circ C$ nach Präparation an Luft behandeltem Foshagit. Als Neubildungen treten Calcit und Xonotlit auf. Hillebrandit fehlt.

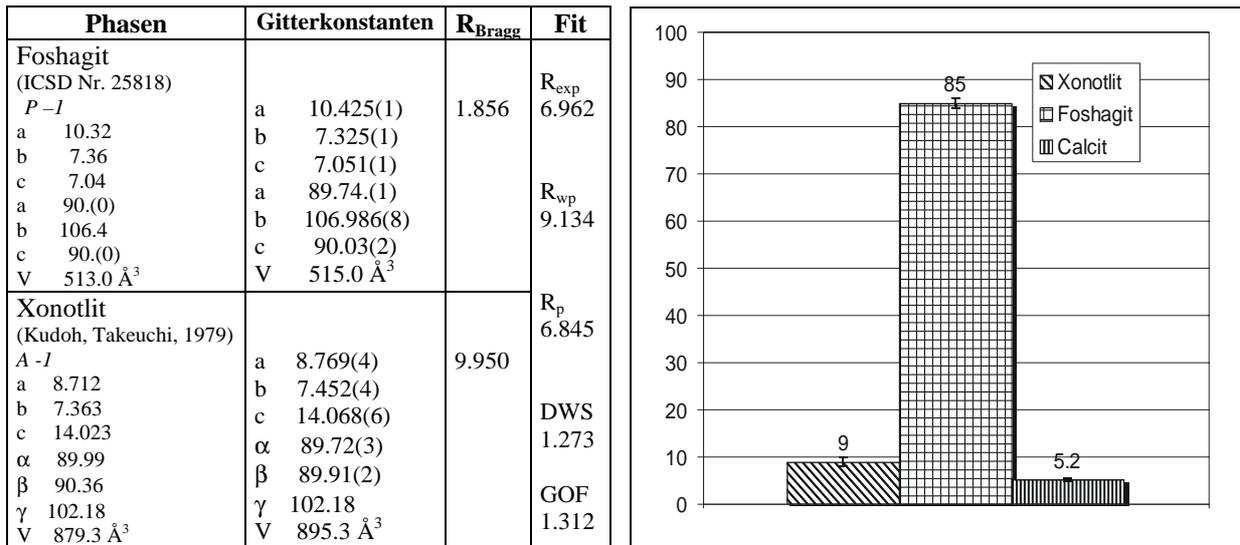
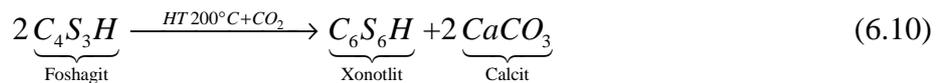


Abbildung 6.20: Rietveldverfeinerung von hydrothermal bei 200°C für 35 Tage nach Präparation an Luft behandeltem Foshagit. Links: Verfeinerte Gitterkonstanten für Foshagit und Xonotlit mit Gütekriterien der Verfeinerung. Rechts: Quantitative Analyse (Angaben in Gew.%).

Die Bildung von Xonotlit und Calcit in Abwesenheit von Hillebranditkeimen aus Foshagit wird durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



6.5.5 Übergang Afwillit → Foshagit

Als Produkt der hydrothermalen Behandlung von C-S-H-Gel(4/3;3) wurde ab ca. 200°C eine schnelle Bildung von Foshagit außerhalb seines Stabilitätsbereichs festgestellt. Unterhalb 180°C ist dagegen die Paragenese Afwillit und 11Å-Tobermorit stabil. Diese Beobachtung legt bei Temperaturen über 180°C eine direkte Umwandlung von Afwillit in Foshagit nahe. Abbildung 6.21 zeigt, dass eine solche Transformation strukturell möglich ist. Durch wechselseitige Translation der beiden unterschiedlichen SiO₄-Tetraeder der

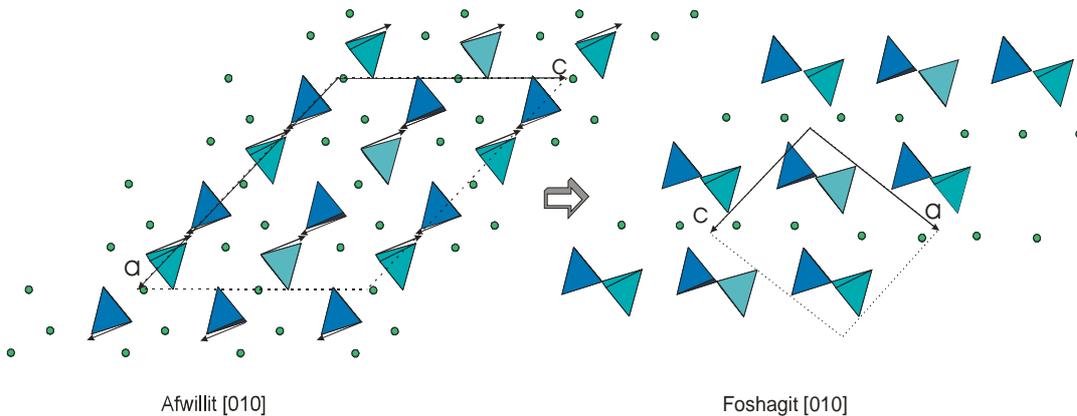


Abbildung 6.21: Umwandlung von Afwillit in Foshagit durch Kondensation isolierter SiO₄-Tetraeder zu Dreiereinfachketten. Schematische Darstellung entlang [010] der Afwillitstruktur (links) und Foshagitstruktur (rechts). Die beiden unterschiedlichen isolierten SiO₄-Tetraeder der Afwillitstruktur sind hell bzw. dunkel dargestellt. Mit Pfeilen sind die Richtungen der wechselseitigen Translation der beiden Tetraedertypen angedeutet.

Afwillitstruktur in Richtung $[\bar{1}01]$ und anschließende Drehung der Tetraeder zur Achse der zukünftigen Dreiereinfachkette können die isolierten Tetraeder kondensieren. Dabei werden ein Neuntel der Calcium-Atome und zwei H_2O je Formeleinheit abgegeben.

6.5.6 Übergang Foshagit → Xonotlit

In mehreren der beschriebenen hydrothermalen Experimente mit einem $C/S=1.33$ und $T > 200^\circ\text{C}$ reagiert das System auf eine Verarmung an Calcium (durch Bildung von Hillebrandit oder Calcit) mit der Umwandlung von Foshagit in Xonotlit. Um diese Reaktion besser zu erklären, wurde die strukturelle Verwandtschaft von Foshagit und Xonotlit näher untersucht.

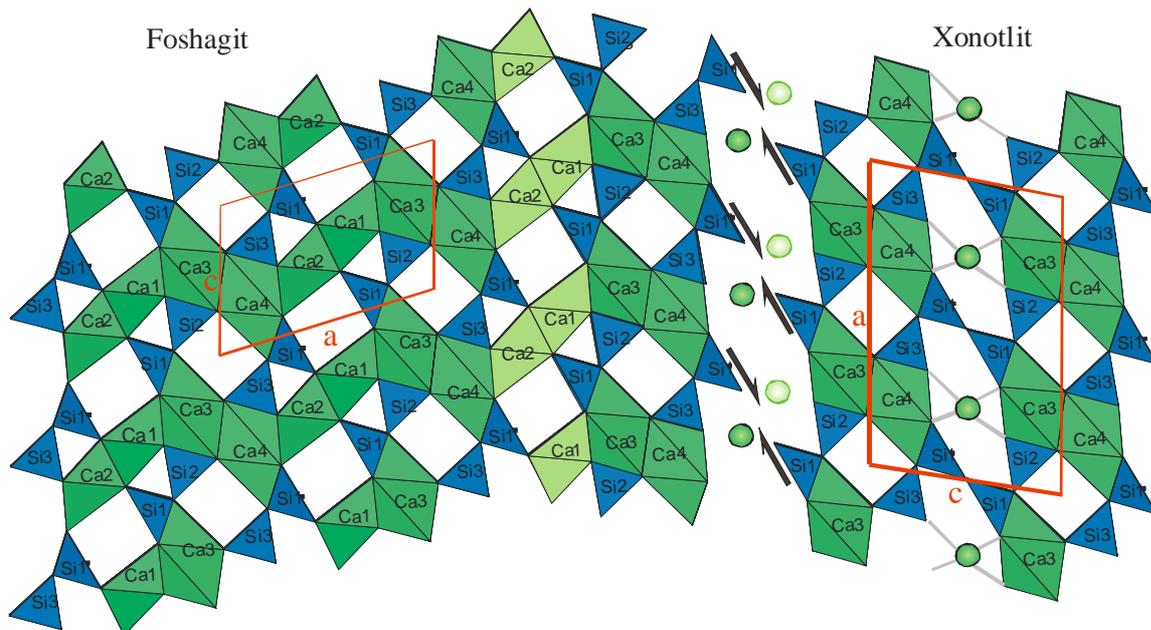


Abbildung 6.22: Schematisches Modell zur Umwandlung von Foshagit in Xonotlit. Blick entlang $[010]$. Zur Bildung von Xonotlit wird je die Hälfte der Ca1 und Ca2 Atome (alternativ alle Ca1 oder alle Ca2) aus der Foshagitstruktur (links) entfernt. Anschließend kondensieren die Dreiereinfachketten der Foshagitstruktur in der durch Pfeile angedeuteten Richtung zu den Dreierdoppelketten der Xonotlitstruktur (rechts).

In Abb. 6.22 ist ein schematisches strukturelles Modell der Umwandlung von Foshagit (eigener Strukturvorschlag, siehe Anhang 3) in Xonotlit dargestellt. Die Bezeichnung der Calciumpositionen stammt aus der Arbeit von Gard und Taylor (1960).

Aus Abb. 6.22 wird deutlich, dass eine direkte Transformation von Foshagit in Xonotlit möglich ist. Zunächst wird je die Hälfte der Ca1 und Ca2 Atome (alternativ alle Ca1 oder Ca2) durch Lösung aus der Foshagitstruktur entfernt. Dadurch wird das C/S -Verhältnis von $4/3$ auf $1/1$ vermindert. Gleichzeitig gleiten die Dreiereinfachketten gemeinsam mit den verknüpften $Ca-O$ -Polyedern Ca3 und Ca4 aufeinander zu. Abschließend kondensieren die Dreiereinfachketten zu Dreierdoppelketten. Das freigesetzte Calcium wird im Experiment als Calcit gefällt oder in Hillebrandit eingebaut.

6.6 $C/S = 1.50$

Als Ausgangsstoff wurde mechanochemisch hergestelltes C-S-H-Gel(1.5;3) verwendet. Das Gel (MCT1.50RT, Abb. 6.23) entspricht röntgenographisch C-S-H(I) (ICDD Nr. 34-0002) und enthält eine sehr geringe Menge Portlandit. C-S-H-Gel(1.5;3) wurde hydrothermal bei $100, 150, 180$ und 200°C für jeweils eine Woche behandelt. Die Röntgenpulveraufnahmen der behandelten Proben sowie der Ausgangssubstanz sind in Abb. 6.23 dargestellt.

6.6.1 Behandlung bei 100°C

Die behandelte Probe besteht aus schlecht kristallinem 11Å-Tobermorit und Portlandit (Abb. 6.23, MCT1.50 100°C). Auf die strukturelle Ähnlichkeit zwischen 11Å-Tobermorit und C-S-H(I) wurde bereits eingegangen (Kap. 6, C/S=0.83). Der stöchiometrische Ausgleich erfolgt durch Bildung von Portlandit nach der Formel:

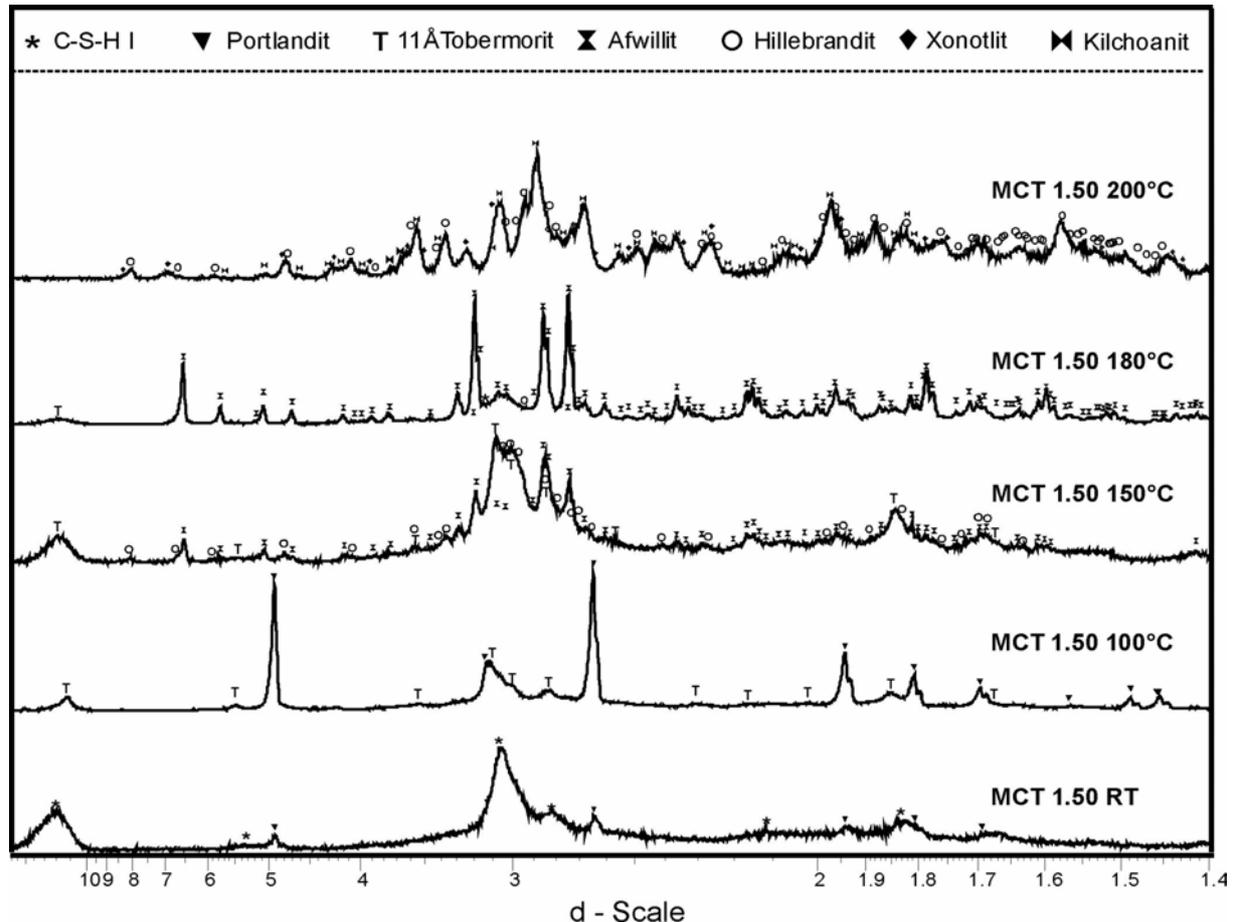
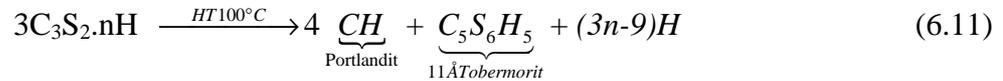


Abbildung 6.23: XRD-Aufnahmen von hydrothermal bei 100, 150, 180 und 200°C jeweils 7 Tage behandeltem C-S-H-Gel(1.5;3). RT: Ausgangsstoff.

6.6.2 Behandlung bei 150°C

Als kristalliner Hauptbestandteil wurde Afwillit identifiziert (Abb. 6.23, MCT1.50 150°C). Zusätzlich ist eine kleine Menge Hillebrandit vorhanden. Daneben besteht die Probe aus schlecht kristallinem 11Å-Tobermorit. Im Unterschied zur bei 100°C behandelten Probe ist kein Portlandit vorhanden. Eine quantitative Rietveldanalyse war wegen des hohen schlecht kristallinen Anteils nicht möglich. Deswegen wurden nur die Gitterkonstanten der identifizierbaren Phasen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.6 zusammengestellt. Rietveldplots sind in Anhang 11 dokumentiert.

6.6.3 Behandlung bei 180°C

Die hydrothermale Behandlung bei 180°C ergab als Reaktionsprodukt vor allem gut kristallinen Afwillit (Abb. 6.23, MCT1.50 180°C). Zusätzlich ist ein geringer Anteil 11Å-Tobermorit oder C-S-H(I) enthalten. Diese Phase konnte bei der Rietveldverfeinerung nicht berücksichtigt werden. Afwillit bildet prismatische bis leistenförmigen Kristalle mit einer Größe von max. 20×8×8µm (Abb. 6.26).

6.6.4 Behandlung bei 200°C

Die Probe besteht aus Kilchoanit, Hillebrandit und Xonotlit (Abb. 6.23, MCT1.50 200°C), und repräsentiert damit (wie bereits mehrfach beim Auftreten von Hillebrandit bei $T \geq 200^\circ\text{C}$ beobachtet) ein Ungleichgewicht. Afwillit fehlt. Wie bereits diskutiert, liegt die obere Stabilitätsgrenze von Afwillit unter hydrothermalen Bedingungen unter 180°C . Daneben tritt an Stelle von Foshagit ($C/S=1.33$) zum ersten Mal Kilchoanit ($C/S=1.5$, C_6S_4 , wasserfrei) als Zersetzungsprodukt von Afwillit neben der eigentlich stabilen Paragenese Xonotlit und Hillebrandit auf (Siehe Kapitel C/S=1.33).

Ein Vergleich des aus dem quantitativen Ergebnis der Rietveldverfeinerung (Abb. 6.24) berechneten C/S- Verhältnisses (1.49) mit dem der Einwaage ($C/S=1.5$) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

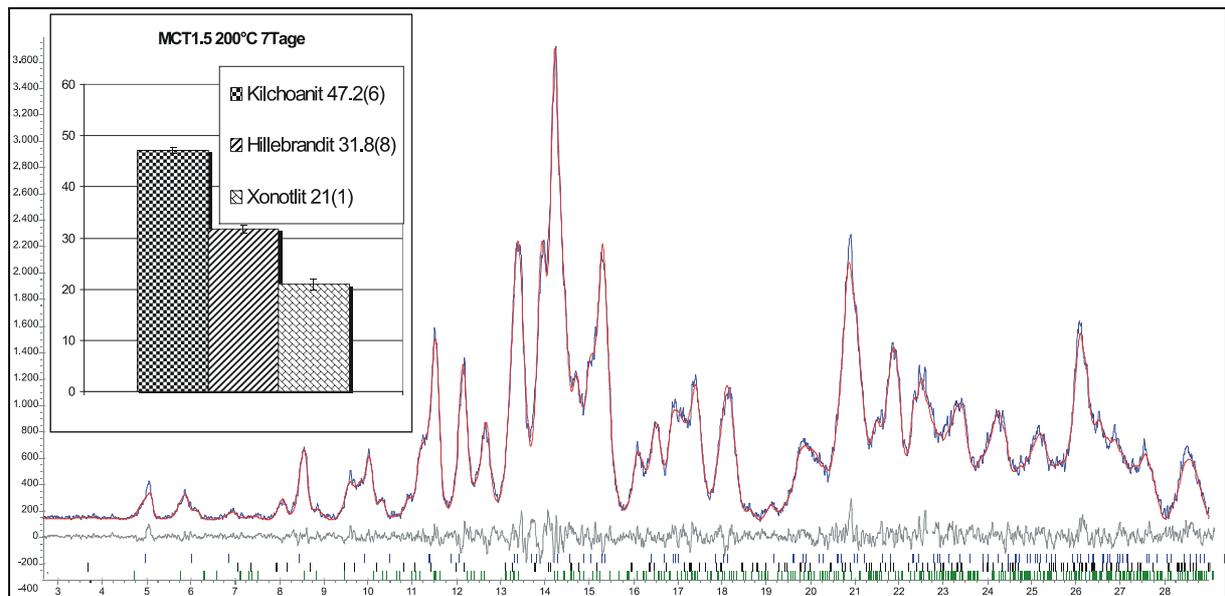


Abbildung 6.24: Rietveldplot und quantitative Analyse von C-S-H-Gel(1.5;3) nach 7 tägiger hydrothormaler Behandlung bei 200°C

Da Kilchoanit als Zersetzungsprodukt von Afwillit auftritt, sollte eine strukturelle Verwandtschaft bestehen. Dabei müssten $\frac{3}{4}$ der isolierten SiO_4 -Tetraeder der Afwillitstruktur zu isolierten Gruppen aus drei Tetraedern (Typ-Kilchoanit) kondensieren. Ein möglicher Mechanismus für diese Umwandlung ist schematisch in Abb. 6.25 dargestellt.

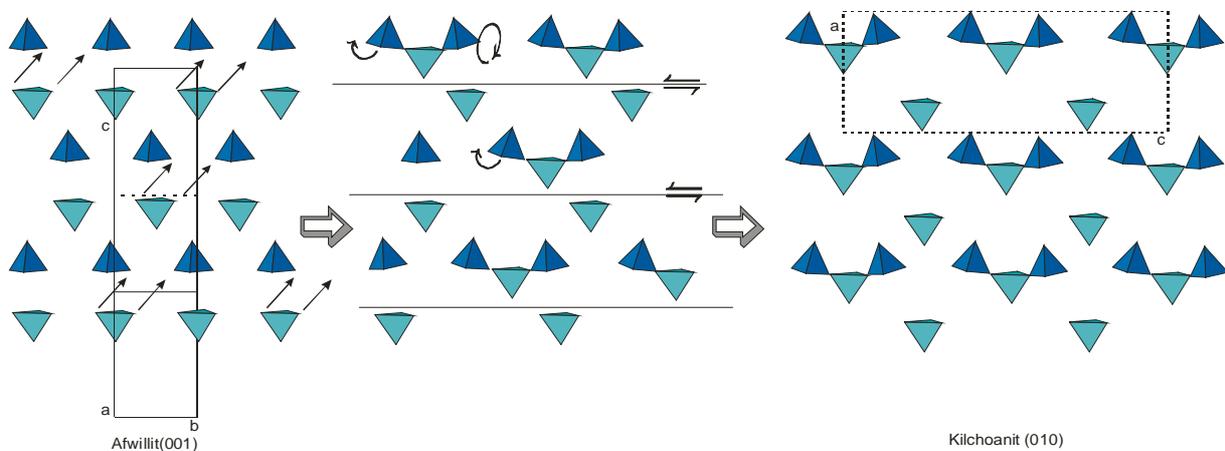


Abbildung 6.25: Möglicher Mechanismus der Umwandlung Afwillit→Kilchoanit.

Tabelle 6.6: Verfeinerte Gitterkonstanten (in Å) der Reaktionsprodukte aus hydrothormaler Behandlung von C-S-H-Gel(1.5;3) und Fitkriterien der Rietveldverfeinerung.

Synthese Phasen	MCT1.50 150°C 7T			MCT1.5 180°C 7T			MCT1.5 200°C 7T		
	Gitterkonstante n	R _{Bragg}	Fit	Gitterkonstante n	R _{Bragg}	Fit	Gitterkonstanten	R _{Bragg}	Fit
Afwillit <i>C1c1</i> a 16.278(1) b 5.6321(4) c 13.236(1) β 134.898(3) V 859.6 Å ³ ICSD Nr.18	a 16.292(2) b 5.638(1) c 13.248(2) β 134.884(8) V 862.17 Å ³	1.129	R _{exp} 7.235	a 16.2877(6) b 5.6365(2) c 13.245(2) β 134.895(4) V 861.41 Å ³	1.578	R _{exp} 5.484			R _{exp} 5.939
Hillebrandit <i>C m c 2₁</i> a 3.66389(9) b 16.3109(5) c 11.829(3) V 702.1 Å ³ ICSD 80127	a 3.6462(7) b 16.345(4) c 11.847(2) V 706.0 Å ³	0.936	R _{wp} 7.816			R _{wp} 6.892	a 3.643(1) b 16.386(2) c 11.874(2) V 708.8 Å ³	0.536	R _{wp} 6.422
11Å-Toberm. <i>B11m</i> a 6.732(1) b 7.369(1) c 22.680(1) γ 123.18(1) V 941.66 Å ³ (Merlino <i>et al.</i> 2001)	a 6.790(4) b 7.354(3) c 22.78(1) γ 123.42(3) V 949.3 Å ³	0.818	R _p 6.095			R _p 5.346			R _p 4.770
Kilchoanit <i>I 2 c m</i> a 11.42 b 5.09 c 21.95 V 1275.9 Å ³ ICSD 34354			DWS 1.808			DWS 1.341	a 11.514(1) b 5.093(1) c 22.048(1) V 1292.9 Å ³	0.494	DWS 1.878
Xonotlit <i>A 1</i> a 8.712 b 7.363 c 14.023 α 89.99 β 90.36 γ 102.18 V 879.3 Å ³ (Kudoh, Takeuchi, 1979)			GOF 1.080			GOF 1.257	a 8.715(1) b 7.325(2) c 14.085(1) α 90.21(1) β 89.43(2) γ 102.31(1) V 878.3 Å ³	1.637	GOF 1.081

In Tabelle 6.6 sind die durch Rietveldverfeinerung bestimmten Gitterkonstanten der zwischen 150 und 200°C identifizierten Phasen aufgelistet. Die Gitterkonstanten des bei 150 und 180°C synthetisierten Afwillits sind mit den Daten von Malik und Jeffery (1976) vergleichbar. Allerdings sind die gemessenen *a*- und *c*-Konstanten länger. Das Zellvolumen des synthetischen Afwillits sinkt mit steigender Synthesetemperatur. Für Hillebrandit ist der Unterschied zwischen den Ausgangsdaten von Dai und Post (1995) und den synthetischen Produkten bei 150° und 200°C deutlich größer. Die *b*- und *c*-Gitterkonstanten sind insbesondere für die bei 200°C synthetisierten Proben verlängert. Die *a*-Gitterkonstante ist dagegen verkürzt.

Auch für 11Å-Tobermorit sind die *a*- und *c*-Gitterkonstanten der bei 150°C synthetisierten Phase etwas größer als die in dem Ausgangsmodell der Rietveldverfeinerung benutzten Strukturdaten von Merlino *et al.* (2001). Die *b*- und *c*-Gitterkonstanten von bei 200°C synthetisiertem Xonotlit zeigen gegenläufige Trends. Die *b*-Gitterkonstante ist kleiner, die *c*-Gitterkonstante ist größer als die Strukturdaten von Kudoh und Takeuchi (1979). Insgesamt

sind die berechneten Volumina beider Strukturen etwa gleich groß. Für Kilchoanit besitzen die verfeinerten Gitterkonstanten eine größere Genauigkeit als die Ausgangsdaten von Taylor (1969). Synthetischer Kilchoanit besitzt ein deutlich größeres Volumen (1292.7\AA^3 gegenüber 1275.9\AA^3) als dies dem ursprünglichen Strukturvorschlag entspricht. Dazu tragen vor allem die *a*- und *b*-Gitterkonstanten bei. Die für synthetischen Kilchoanit berechnete Dichte (2.963) ist kleiner als die gemessene Dichte (2.99) von natürlichem Kilchoanit (Taylor, 1969). Möglicherweise enthält die synthetische Probe zusätzliche Hydroxylgruppen. ESEM-Untersuchungen zeigen sehr gut entwickelte, idiomorphe Kilchoanitkristalle von ca. $20\times 20\times 15\mu\text{m}$ Größe (Abb. 6.26).

EDX-Untersuchungen ergaben ein ideales C/S-Verhältnis von 1.5.

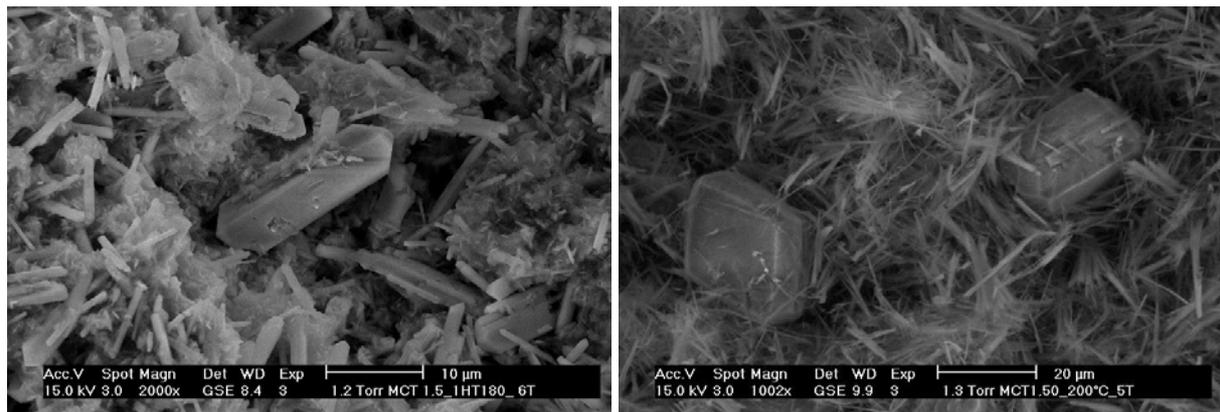
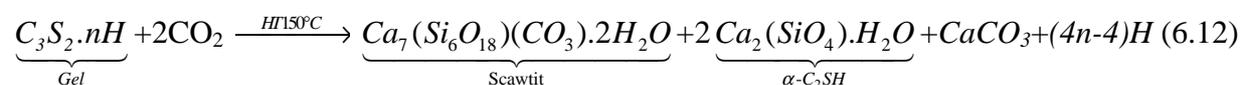


Abbildung 6.26: ESEM-Aufnahme von Afwillit (links) aus 7-tägiger hydrothormaler Behandlung von C-S-H-Gel(1.5;3) bei 180°C . Auf dem Bild rechts (C-S-H-Gel(1.5;3) nach 7-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 200°C) sind idiomorphe Kristalle von Kilchoanit in einer Matrix aus nicht unterscheidbaren nadelförmigen Kristallen von Hillebrandit und Xonotlit zu sehen.

6.6.5 Hydrothermalsynthesen aus karbonatisiertem C-S-H mit $C/S=1.5$

Ein Teil des mechanochemisch hergestellten C-S-H-Gel(1.5;3) wurde an Luft gelagert und anschließend bei 150, 180, 200 und 220°C jeweils für eine Woche hydrothermal behandelt. Die Röntgenpulveraufnahmen sind in Abb. 6.27 dargestellt. Quantitative Ergebnisse der Rietveldanalyse sind in Abb. 6.27 dargestellt. In Tabelle 6.7 sind Literaturverweise und Gitterkonstanten der eingesetzten Strukturmodelle, verfeinerte Gitterkonstanten sowie die statistischen Kriterien der Verfeinerung zusammengestellt. Die Rietveldplots sind in Anhang 12 dokumentiert.

Alle hydrothermal behandelten Proben enthalten als Hauptbestandteil Scawtit (ICDD Nr. 70-1279, berechnet aus ICSD Nr. 2502), der an Stelle des im karbonatfreien System stabilen Xonotlits tritt. Die bei 150°C hydrothermal behandelte Probe besteht außerdem aus α -Dicalciumsilikathydrat ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$). Aus der quantitativen Analyse (Scawtit = 61.4(7)Gew.%, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ =33.4(7)Gew.%, Calcit = 5.2(5)Gew.%, Abb. 6.28) ergibt sich unter Berücksichtigung eines geringen Calcitanteils, der qualitativ im Diagramm wegen überlappender Reflexe kaum nachweisbar ist, die Reaktionsgleichung:



Das aus der Rietveldanalyse berechnete C/S-Verhältnis (1.49, Einwaage 1.5) und die aus Gleichung 6.12 bzw. Rietveldanalyse berechneten Phasenanteile (in Gew.%: Scawtit=63.4/61.4, α -C₂SH=29/33.7, Calcit=7.6/5.2) stimmen zufriedenstellend überein.

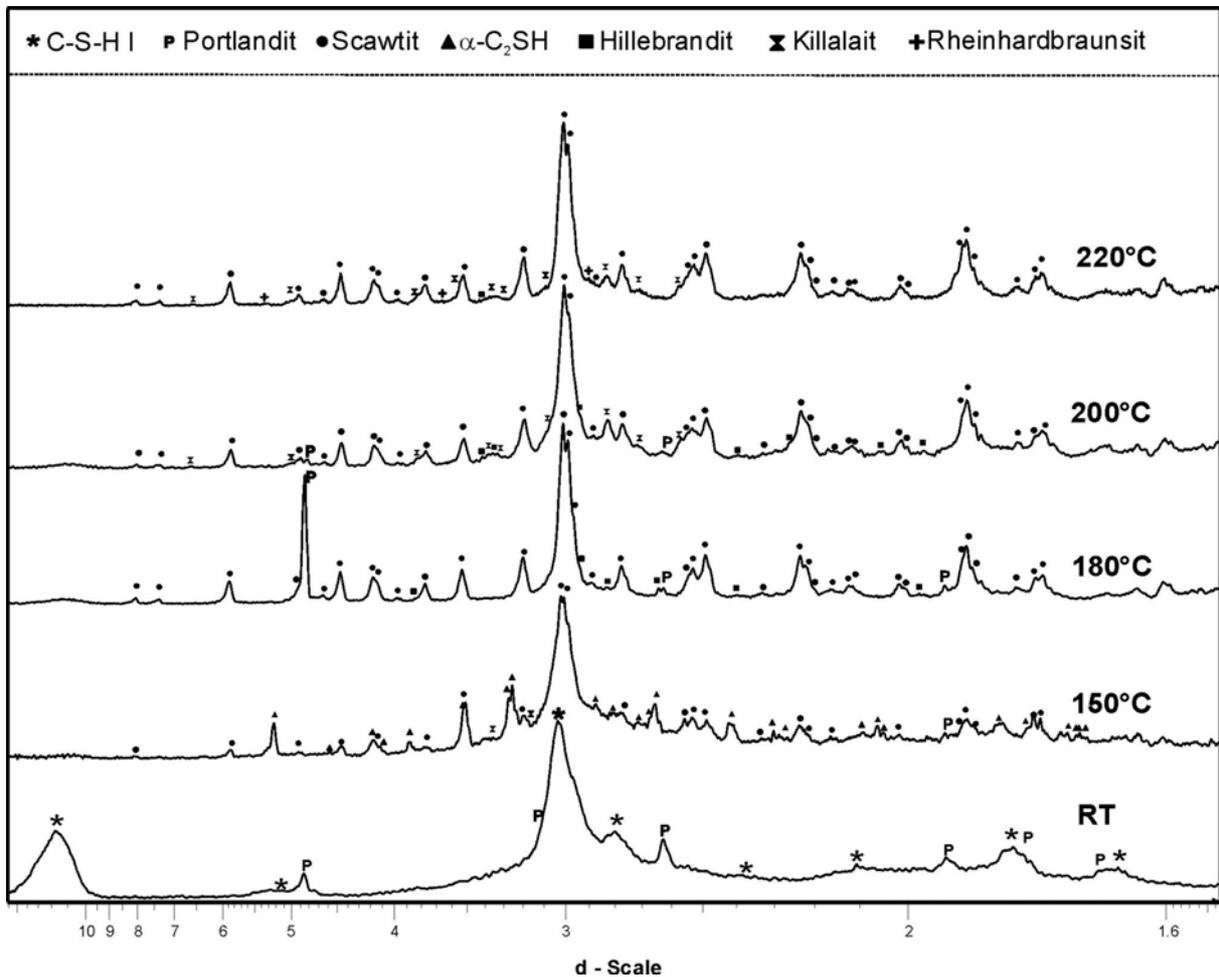


Abbildung 6.27: XRD-Aufnahmen von hydrothermal bei 150, 180, 200 und 220°C jeweils 7 Tage behandeltem karbonatisiertem C-S-H-Gel(1.5;3) im Vergleich zum nicht karbonisierten Ausgangsgel.

Wird die hydrothermale Behandlung des karbonisierten C-S-H-Gels(1.5;3) statt bei 150°C bei **180°C** durchgeführt, ändert sich die Paragenese. Der kristalline Anteil der Reaktionsprodukte besteht aus Scawtit, Hillebrandit, Portlandit und Calcit im Ungleichgewicht. Stöchiometrisch wäre zu erwarten, dass Scawtit unter Verbrauch von Portlandit zu Calcit und Hillebrandit reagiert. Dies setzt allerdings eine kinetisch gehemmte Dekondensation der in Scawtit vorhandenen Silikatschichten (diese bestehen aus Q³-Tetraedern) zu Silikatketten (aus Q²-Tetraedern) voraus. Wie bereits mehrfach beschrieben, sind durch die gehemmte Umwandlung höher kondensierter C-S-H-Phasen in niedriger kondensierte Phasen Ungleichgewichte im System $CaO-SiO_2-H_2O$ geradezu typisch.

Aus der quantitativen Rietveldanalyse der Probe (Abb. 6.28) errechnet sich ein anteilig über alle Phasen gemittelt C/S-Verhältnis von 1.33 obwohl ein C/S-Verhältnis von 1.5 eingesetzt wurde. Das rechnerische Calciumdefizit könnte zum einen auf die röntgenographisch schwierige Trennung von Scawtit und Calcit zurückzuführen sein. In diesem Fall müsste der Scawtitanteil der Probe um etwa 20Gew.% kleiner, der Calcitanteil um ca. 20Gew.% größer sein, als der berechnete Anteil. Da allerdings alle Proben aus dem gleichen Ausgangsmaterial

hergestellt wurden, muss der Calcitanteil der Probe in etwa mit dem bei 150°C bestimmten Wert (5.3Gew.%) entsprechen. Damit muss das rechnerische Calciumdefizit auf eine in der quantitativen Analyse nicht sichtbare amorphe Phase zurückzuführen sein.

Zur Klärung der Reaktionskinetik und zur Identifikation der amorphen Phase wird die bei 150°C beobachtete Paragenese als gedanklicher Ausgangspunkt herangezogen. Beim Aufheizen auf 180°C wird α -Dicalciumsilikathydrat zunehmend instabil und geht in Lösung. Obwohl die Lösung relativ zur stabilen Phase Hillebrandit übersättigt ist, findet, wegen der gehemmten Keimbildung, keine Kristallisation von Hillebrandit statt. Stattdessen wächst metastabil Scawtit (der Scawtitanteil steigt von 60% bei 150°C auf über 80% Anteil an der kristallinen Phase bei 180°C, Abb. 6.28). Damit bleibt als Produkt der Hydrolyse des α -Dicalciumsilikathydrats ein amorphes, calciumreiches Gel übrig. Gleichzeitig steigt der Calciumgehalt der Lösung, bis schließlich sogar Portlandit $Ca(OH)_2$ übersättigt ist und ausfällt. Nach erfolgter Keimbildung kristallisiert endlich Hillebrandit. Der Endpunkt der Reaktion ist allerdings noch nicht erreicht. Die Probe enthält nach wie vor ein calciumreiches, amorphes Gel neben Portlandit. Die Existenz eines calciumreichen Gels lässt sich durch einen amorphen Anteil im vorderen Teil des Röntgendiagramms (Siehe Abb. 6.27) belegen. In den bei höheren Temperaturen behandelten Proben der gleichen Versuchsreihe kristallisiert das Gel zu Reinhardbraunsit (C/S=2.5).

Der oben geschilderte Reaktionsablauf stellt eine schwer nachweisbare Hypothese dar, die allerdings mit dem bekannten kinetischen Verhalten der beteiligten Phasen in Einklang steht. Prinzipiell könnte anstelle von calciumreichem C-S-H-Gel auch Calcit und Portlandit im amorphen Zustand vorliegen. Da beide Phasen allerdings bereits kristallin in der Probe enthalten sind, ist diese Annahme unwahrscheinlich.

Nach der Behandlung bei 200°C enthält die Probe neben der bereits bei 180°C im Ungleichgewicht auftretenden Paragenese Scawtit, Hillebrandit, Portlandit und Calcit zusätzlich Killalait (C/S \approx 1.5) und Reinhardbraunsit (C/S=2.5). Die quantitative Rietveldanalyse der Probe (Abb. 6.28) ergibt ein anteilig über alle Phasen gemitteltes C/S-Verhältnis von 1.51, das sehr gut mit der Einwaage übereinstimmt. Amorphe Anteile sind demnach in der Probe nicht mehr vorhanden.

Zur Klärung der Reaktionskinetik wird wie im vorigen Abschnitt von der bei 150°C beobachteten Paragenese ausgegangen. Beim Aufheizen auf 200°C wird wiederum α -Dicalciumsilikathydrat zunehmend instabil und geht in Lösung. Obwohl die Lösung relativ zur stabilen Phase Hillebrandit übersättigt ist, findet, wegen der gehemmten Keimbildung, keine Kristallisation von Hillebrandit statt. Im Unterschied zum Versuch bei 180°C wächst bei 200°C metastabil Killalait. Der Gehalt an ebenfalls metastabilem Scawtit bleibt konstant. Die Auflösung von Scawtit ist wegen der notwendigen Dekondensation der Silikatringer gehemmt. Damit verbleibt, wie bei 180°C, nach der Hydrolyse des α -Dicalciumsilikathydrats ein amorphes, calciumreiches Gel. Gleichzeitig steigt der Calciumgehalt der Lösung, bis schließlich wieder Portlandit übersättigt ist und ausfällt. Nach erfolgter Keimbildung kristallisiert endlich auch Hillebrandit. Als Endpunkt der Reaktion kristallisiert aus dem calciumreichen, amorphen Gel Reinhardbraunsit.

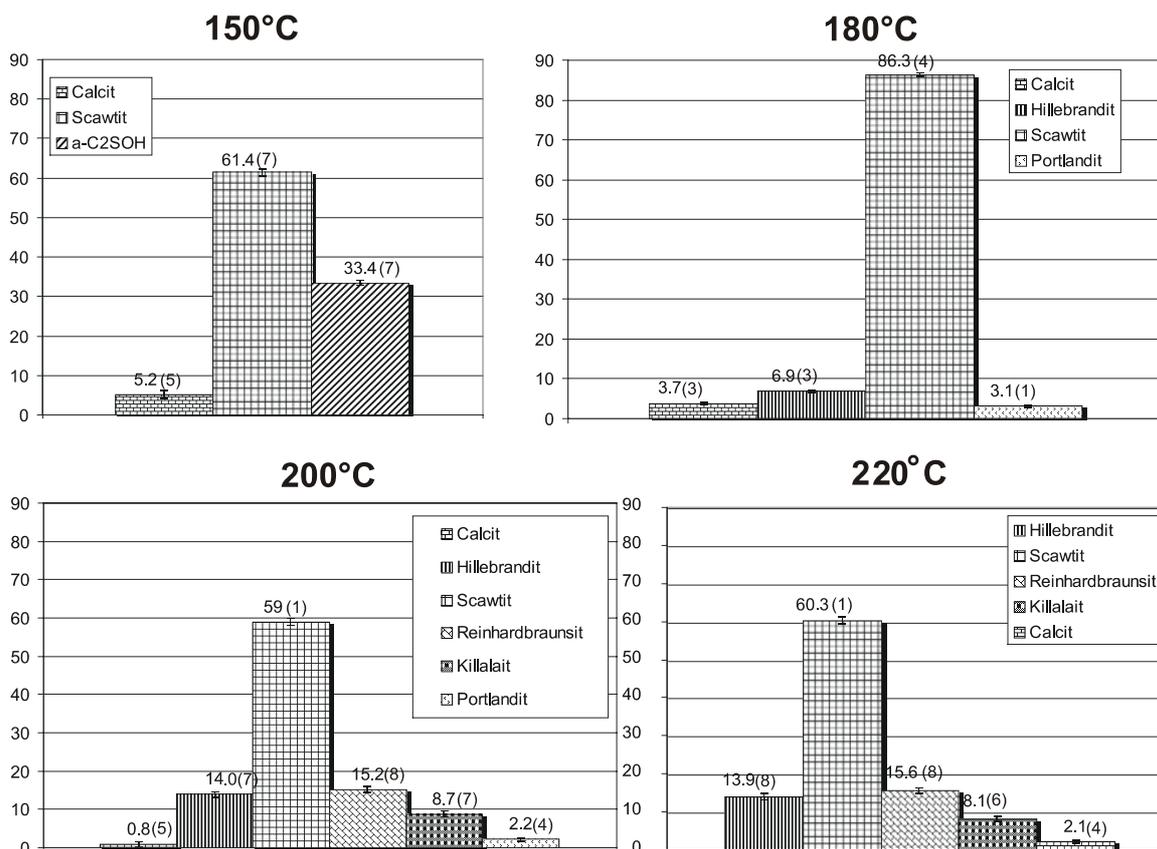


Abbildung 6.28: Quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal bei 150, 180, 200 und 220°C 1 Woche behandelten karbonatisierten C-S-H-Gel(1.5; 3). Alle Angaben sind in Gew. %.

Nach hydrothormaler Behandlung von karbonatisiertem C-S-H-Gel(1.5;3) bei 220°C enthält die Probe, mit Ausnahme von Portlandit, die bereits bei 200°C im Ungleichgewicht beobachtete Paragenese Scawtit, Hillebrandit, Calcit, Killalait und Reinhardbraunsit. Die quantitative Rietveldanalyse der Probe (Abb. 6.29) ergibt ein anteilig über alle Phasen gemittelt C/S-Verhältnis von 1.48, das sehr gut mit der Einwaage übereinstimmt. Amorphe Anteile sind demnach, wie bei 200°C, in der Probe nicht vorhanden.

Die Bildungskinetik entspricht dem bereits für 200°C geschilderten Verlauf. Beim Aufheizen auf 200°C wird wiederum α -Dicalciumsilikathydrat in Anwesenheit von Calcit und Scawtit zunehmend instabil und geht in Lösung. Obwohl die Lösung relativ zur stabilen Phase Hillebrandit übersättigt ist, findet, wegen der gehemmten Keimbildung, keine Kristallisation von Hillebrandit statt. Anstelle von Hillebrandit wächst metastabil Killalait. Der Scawtitgehalt bleibt konstant. Das aus der Hydrolyse des α -Dicalciumsilikathydrats stammende amorphe Gel wird an Calcium angereichert. Gleichzeitig steigt der Calciumgehalt der Lösung. Im Unterschied zur Reaktion bei 200°C wird allerdings die Übersättigung von Portlandit nicht erreicht. Nach erfolgter Keimbildung kristallisiert Hillebrandit und als Endpunkt der Reaktion aus dem amorphen Gel schließlich Reinhardbraunsit.

Auf Basis der aus dem Reinsystem abgeleiteten Kristallisationskinetik ist es damit zum ersten Mal gelungen, die Bildung thermodynamisch nicht stabiler Paragenesen im karbonathaltigen System C-S-H-C plausibel und konsistent zu beschreiben. Zwei wesentliche Reaktionsmechanismen wurden identifiziert: Zum einen sind Dekondensationsreaktionen gehemmt. Zum anderen ist die Keimbildung von Hillebrandit aus kristallinen Produkten speziell in Anwesenheit von Calcit extrem langsam.

Tabelle 6.7: Zur Rietveldverfeinerung von hydrothermal behandeltem, karbonatisiertem C-S-H-Gel(1.5;3): Verwendete Strukturdaten, verfeinerte Gitterkonstanten und Fitkriterien.

Synthese Phasen	CMCT1.5 150°C 7T		CMCT1.5 180°C 7T		CMCT 1.5 200°C 7T		CMCT 1.5 220°C 7T	
	Gitterkonstanten (Å)	Fit	Gitterkonstanten (Å)	Fit	Gitterkonstanten (Å)	Fit	Gitterkonstanten (Å)	Fit
Scawtit <i>I 1 2/m 1</i> a 10.118(3) b 15.187(4) c 6.626(1) β 100.40(1) V 1001.4 Å ³ ICSD Nr.2502	a 10.056(5) b 15.113(5) c 6.752(2) β 100.88(2) V 1007.6 Å ³ R _{Bragg} 1.222	R _{exp} 4.919 R _{wp} 8.636	a 10.120(1) b 15.185(2) c 6.6325(7) β 100.491(7) V 1002.2 Å ³ R _{Bragg} 3.665	R _{exp} 5.691 R _{wp} 9.412	a 10.126(2) b 15.195(4) c 6.643(1) β 100.48(1) V 1005.0 Å ³ R _{Bragg} 2.258	R _{exp} 8.994 R _{wp} 9.993	a 10.123(1) b 15.196(2) c 6.6442(9) β 100.494(7) V 1004.9 Å ³ R _{Bragg} 1.728	R _{exp} 7.025 R _{wp} 8.055
Hillebrandit <i>C m c 2₁</i> a 3.66389(9) b 16.3109(5) c 11.829(3) V 702.1 Å ³ ICSD Nr. 80127		R _p 6.753 DWS 0.693	a 3.663 (2) b 16.410 (3) c 11.821 (3) V 710.6 Å ³ R _{Bragg} 5.857	R _p 7.325 DWS 0.814	a 3.66 (2) b 16.460 (3) c 11.84 (1) V 713.3 Å ³ R _{Bragg} 2.278	R _p 7.472 DWS 1.770	a 3.694(2) b 16.219(8) c 12.121(4) V 726.3 Å ³ R _{Bragg} 2.265	R _p 6.122 DWS 1.649
α-C₂SH <i>P b c a</i> a 9.487(4) b 9.179(4) c 10.666(7) V 928.8 Å ³ ICSD Nr. 75277	a 9.476(2) b 9.215(2) c 10.641(2) V 929.1 Å ³ R _{Bragg} 1.996	GOF 1.756		GOF 1.654		GOF 1.111		GOF 1.147
Reinhardtbraunsit <i>P 1 2₁/a 1</i> a 11.42 b 5.05 c 8.93 β 109.3 V 486.1 Å ³ ICSD Nr.20126					a 11.463(9) b 5.061(3) c 9.007(6) β 109.99(6) V 491.0 Å ³ R _{Bragg} 2.931		a 11.415(7) b 5.040(3) c 9.008(5) β 109.46(5) V 488.9 Å ³ R _{Bragg} 1.477	
Killalait <i>P 1 2₁/m 1</i> a 6.807 b 15.459 c 6.811 β 97.76 V 710.2 Å ³ ICSD Nr.200124					a 6.847(8) b 15.46(2) c 6.86(1) β 97.9(1) V 718.6 Å ³ R _{Bragg} 2.697		a 6.845(8) b 15.44(2) c 6.827(7) β 97.58(1) V 715.0 Å ³ R _{Bragg} 2.566	
Calcit <i>R -3 c (H)</i> a 4.9910(3) c 16.97198(2) V 366.1 Å ³ ICSD Nr. 18165	a 5.094(3) c 17.200(1) V 386.5 Å ³ R _{Bragg} 5.852		a 5.113(3) c 17.120(2) V 387.7 Å ³ R _{Bragg} 4.898		a 4.989(7) c 16.95(2) V 365.4 Å ³ R _{Bragg} 3.865		a 4.995(3) c 17.068(2) V 368.9 Å ³ R _{Bragg} 1.333	
Portlandit <i>P -3 m 1</i> a 3.589(8) c 4.911(14) V 54.8 Å ³ ICSD Nr. 73467			a 3.6111(9) c 4.8959(9) V 55.3 Å ³ R _{Bragg} 5.310		a 3.628(3) c 4.877(7) V 55.6 Å ³ R _{Bragg} 2.688			

6.7 C/S = 2.00

Als Ausgangsstoff wurde mechanochemisch hergestelltes C-S-H-Gel(2.0;3) verwendet. Das Gel (MCT2.00RT, Abb. 6.29) entspricht röntgenographisch C-S-H(I) (ICDD Nr. 34-0002) und enthält zusätzlich Portlandit. C-S-H-Gel(2.0;3) wurde hydrothermal bei 100, 150, 180 und 200°C für jeweils eine Woche behandelt. Die Röntgenpulveraufnahmen der behandelten Proben sowie der Ausgangsubstanz sind in Abb. 6.29 dargestellt.

Nach hydrothormaler Behandlung bei 100°C (MCT2.00 100°C, Abb. 6.29) zeigt das Diffraktogramm Portlandit als Hauptphase neben breiten Reflexen von 11Å-Tobermorit. Wie bereits erwähnt, lässt sich geordnetes C-S-H(I) röntgenographisch nur schwer von schlecht

kristallinem Tobermorit unterscheiden, da sich die Hauptreflexe deutlich überlappen. Im vorliegenden Fall wurde 11Å-Tobermorit durch die zusätzlich vorhandenen, wenig intensiven Reflexe bei ca. 3.5Å, 2.30Å und 2.09Å, die (105), (109) und (019) entsprechen (ICDD Nr. 83-1520), identifiziert.

Die bei 150°C behandelte Probe enthält eine beträchtliche Menge Afwillit. Als Nebenbestandteil treten 11Å-Tobermorit, Portlandit und Hillebrandit auf. Afwillit, 11Å-Tobermorit und Portlandit sind metastabil. Bemerkenswert ist die Bildung von Hillebrandit bereits bei 150°C. Afwillit bildet große Kristalle bis 120x30x30µm (Abb. 6.30 links). 11Å-Tobermorit ist schlecht kristallin (breite Reflexe).

Die bei 180°C behandelte Probe besteht qualitativ ebenfalls aus Afwillit, 11Å-Tobermorit, Portlandit und Hillebrandit. Hillebrandit ist als Hauptbestandteil vorhanden.

Die bei 200°C behandelte Probe enthält hauptsächlich Hillebrandit und eine sehr kleine Menge Portlandit.

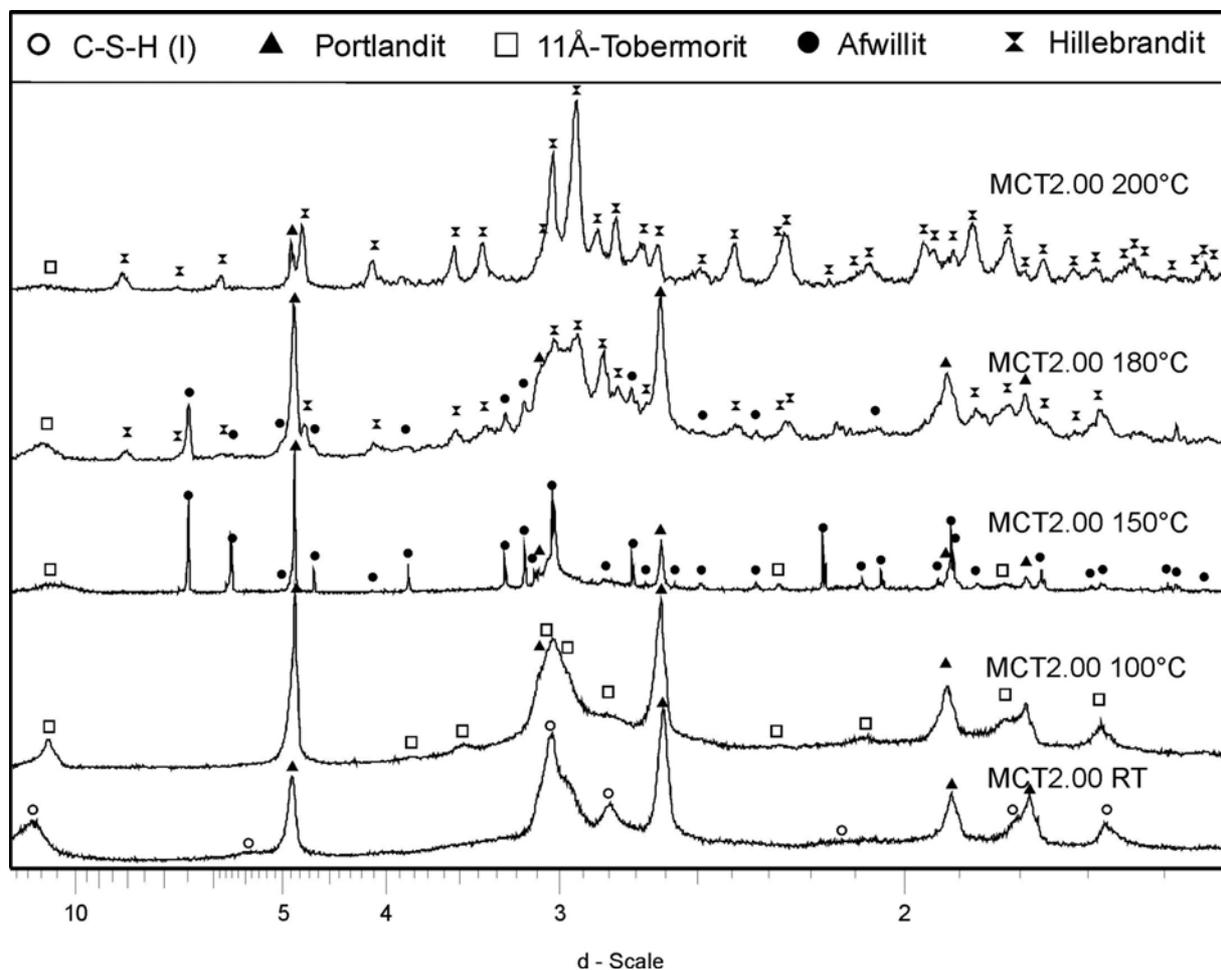


Abbildung 6.29: XRD-Aufnahmen von Produkten der hydrothermalen Behandlung (1 Woche) von C-S-H-Gel(2.0;3).

Die Reaktionsprodukte der hydrothermalen Behandlung bei 150, 180 und 200°C wurden mit der Rietveldmethode quantifiziert. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.31 dargestellt. Rietveldplots sind in Anhang 13 dokumentiert. In Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur zeigen sich deutliche Trends. Afwillit ist bei 150°C die häufigste Phase (Gewichtsanteil 56%). Hillebrandit ist nur in geringer Menge (6%) vorhanden. Mit steigender Temperatur (180°C) nimmt der Gewichtsanteil an Afwillit mit 17% auf Kosten von Hillebrandit (50%) deutlich ab. Die Umwandlung des Inseilsilikats Afwillit in das Kettensilikat Hillebrandit entspricht dem stets zu beobachtenden Trend zu zunehmender Kondensation. Bei 200°C konnte kein

Afwillit nachgewiesen werden. Hillebrandit ist dagegen mit 97% die Hauptphase. Zusätzlich ist etwas Portlandit (3%) vorhanden.

In Tabelle 6.8 sind die verfeinerten Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte gezeigt. Die Verfeinerung der bei 150°C behandelten Probe ergibt etwas schlechtere Fitparameter. Dies ist

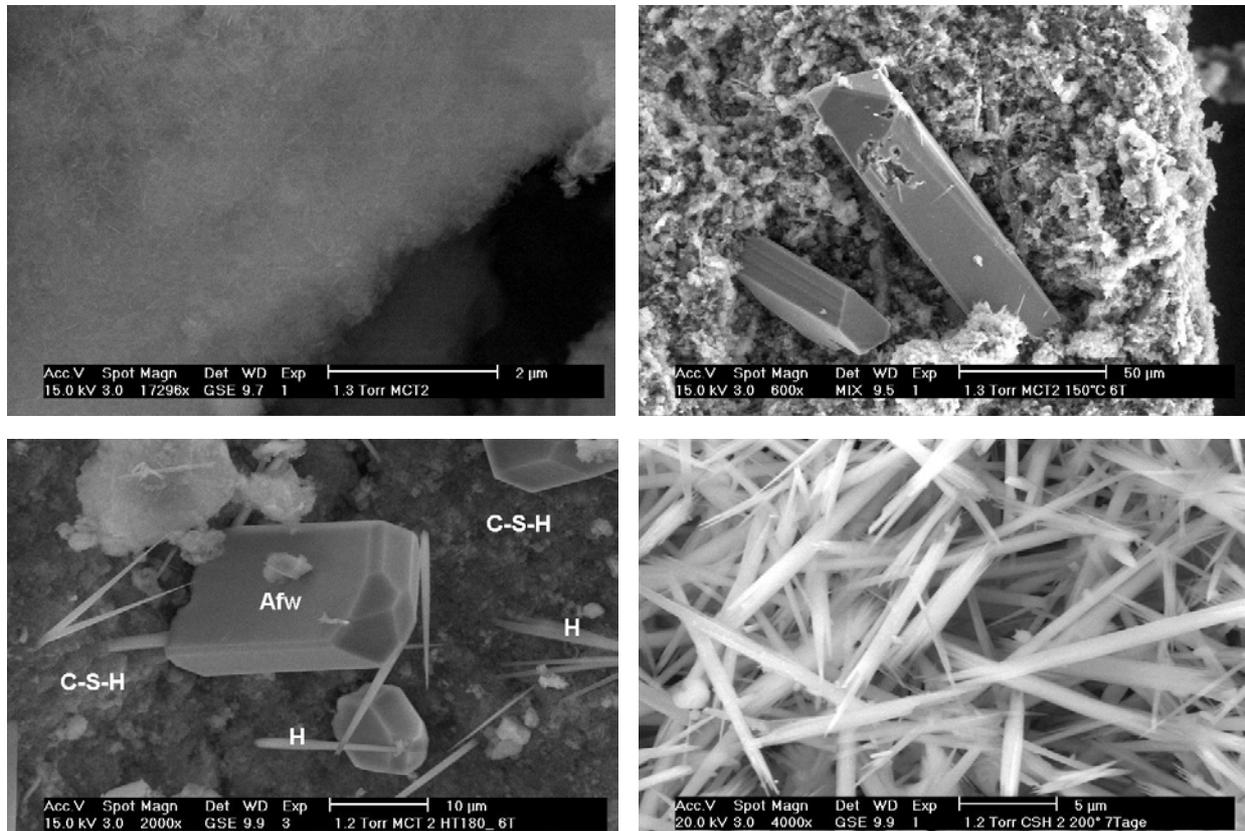


Abbildung 6.30: ESEM SE-Aufnahmen von C-S-H-Gel(2,0;3) (oben links); nach 1 Woche HT-Behandlung bei 150°C: Afwillit in Matrix aus Portlandit, 11Å-Tobermorit und Hillebrandit (oben rechts); nach 1 Woche HT-Behandlung bei 180°C: Afwillit (Afw) und Hillebrandit (H) in Matrix aus 11Å-Tobermorit und Portlandit (unten links); gut kristalliner Hillebrandit nach 1 Woche Behandlung bei 200°C (unten rechts).

auf die Größe der Afwillitkristalle zurückzuführen.

Die verfeinerten *a*- und *b*-Gitterkonstanten von bei 150°C synthetisiertem Afwillit sind etwas größer als in der Literatur angegebenen (ICSD Nr.18). Die Gitterkonstanten des bei 180°C hergestellten Afwillits sind nochmals vergrößert.

Alle synthetischen Hillebrandite aus diesen Versuchen besitzen größere Zellvolumina als die Standard-Strukturdaten (natürliche Probe aus Mexiko, ICSD Nr. 80127). Dazu trägt vor allem die *b*-Gitterkonstante bei, die bei den synthetischen Proben mit der Temperatur zunimmt (180°C: 16.41Å; 200°C: 16.496Å; ICSD Nr. 80127: 16.3109Å). Dies deutet auf Unordnung in *b*-Richtung (senkrecht zu den Dreierketten) verursacht durch Versetzungen der Dreierketten zueinander hin. 11Å-Tobermorit liefert sehr breite Reflexe und besitzt entsprechend eine geringe Kristallitgröße. Die verfeinerten *c*-Gitterkonstanten der Synthesen bei 150 und 180°C sind deutlich länger (22.86Å bzw. 23.55Å) als die des Standardmodells von Merlino *et al.*, 2001 (22.68Å). Die Ursachen dieses Effekts sind nicht klar.

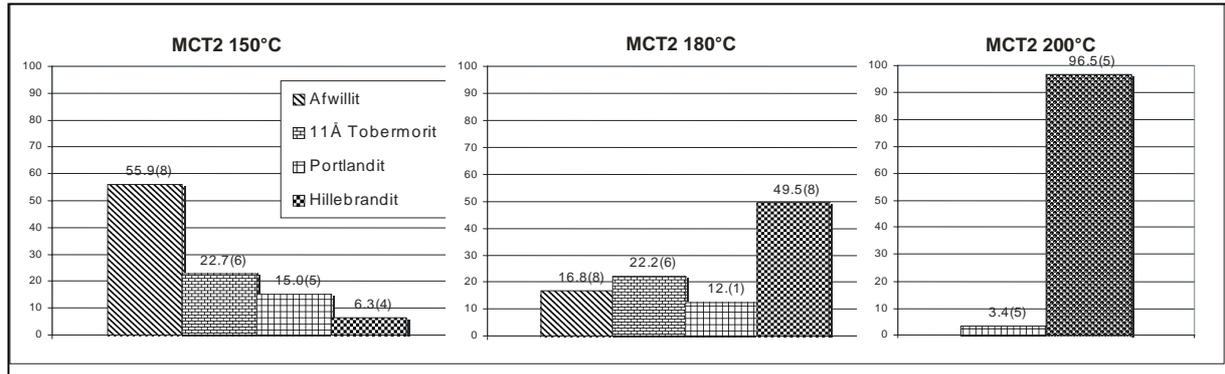


Abbildung 6.31: Ergebnisse der quantitative Analyse mit der Rietveldmethode von 1 Woche hydrothermal behandeltem semiamorphem C-S-H-Gel(2.0;3). Links: Behandlung bei 150°C, Mitte: 180°C, rechts: 200°C. Angaben in Gew.%.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von C-S-H-Gel(2.0;3) nach 1-wöchiger hydrothormaler Behandlung.

Synthese Phasen	MCT2 150°C 7T			MCT 2 180°C 7T			MCT 2 200°C 7T		
	Gitterkonstanten	R _{Brag} g	Fit	Gitterkonstanten	R _{Brag} g		Gitterkonstanten	R _{Brag} g	Fit
Afwillit <i>C1c1</i> a 16.278(1) b 5.6321(4) c 13.236(1) β 134.898(3) V 859.6 Å ³ ICSD Nr.18	a 16.2972(3) b 5.6468(2) c 13.2370(5) β 134.93(4) V 862.36 Å ³	4.091	R _{exp} 7.036 R _{wp} 16.973	a 16.3060(4) b 5.6552(1) c 13.2467(3) β 134.98(2) V 863.94 Å ³	1.578	R _{exp} 5.484 R _{wp} 6.892			R _{exp} 5.959 R _{wp} 8.979 R _p 6.975
Hillebrandit <i>C m c 2₁</i> a 3.66389(9) b 16.3109(5) c 11.829(3) V 702.1 Å ³ ICSD Nr. 80127	a 3.654(1) b 16.238(5) c 11.907(3) V 706.52 Å ³	3.183	R _p 12.634 DWS 0.88	a 3.6638(2) b 16.4107(3) c 11.8213(3) V 710.76 Å ³	0.776	R _p 5.346 DWS 1.341	a 3.6437(7) b 16.4960(4) c 11.8243(2) V 710.71 Å ³	1.670	DWS 0.979 GOF 1.507
11Å-Toberm. <i>B11m</i> a 6.732(1) b 7.369(1) c 22.680(1) γ 123.18(1) V 941.66 Å ³ (Merlino <i>et al.</i> 2001)	a 6.623(6) b 7.388(3) c 22.860(3) γ 123.35(3) V 934.53 Å ³	3.989	GOF 2.412	a 6.742(3) b 7.381(2) c 23.557(3) γ 123.20(2) V 980.9 Å ³	0.771	GOF 1.257			
Portlandit <i>P 3̄ m 1</i> a 3.589(8) c 4.911(14) V 54.8 Å ³ ICSD Nr. 73467	a 3.5962(1) c 4.9089(2) V 54.98 Å ³	4.703		a 3.5962(2) c 4.9181(2) V 55.08 Å ³	1.565		a 3.597(1) c 4.922(1) V 55.17 Å ³	2.657	

6.8 Hydrothermale „Synthese“ in Quarzglaskapillaren

Zur Aufklärung der Hydratationskinetik kristalliner C-S-H-Phasen sind röntgenographische Analysen *in situ*, d.h. während der Wärmebehandlung, wichtig. Bisher liegen nur wenige, sehr aufwendige Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung vor (Shaw, 1999, Shaw *et al.*, 2000^a, Shaw *et al.*, 2002). Eine präparativ einfache Methode wäre die Hydratation in einer Quarzglaskapillare, die extern geheizt wird. Entsprechende Versuche wurden an einer Huber G670 Kamera durchgeführt (Kapitel 2.3.3.1.3). Problematisch ist allerdings die geringe Temperaturkonstanz der Kamera (Kapitel 2.3.1.3.2).

Aus wässrigen Lösungen hergestelltes C-S-H-Gel(1;2) wurde in ein Markröhrchen aus Quarzglas gefüllt, auf einen Goniometerkopf montiert und bei definierten Temperaturen *in situ* mit einer Guinier-Kamera gemessen. Ein Auszug der Messungen ist in Abb. 6.32 dargestellt.

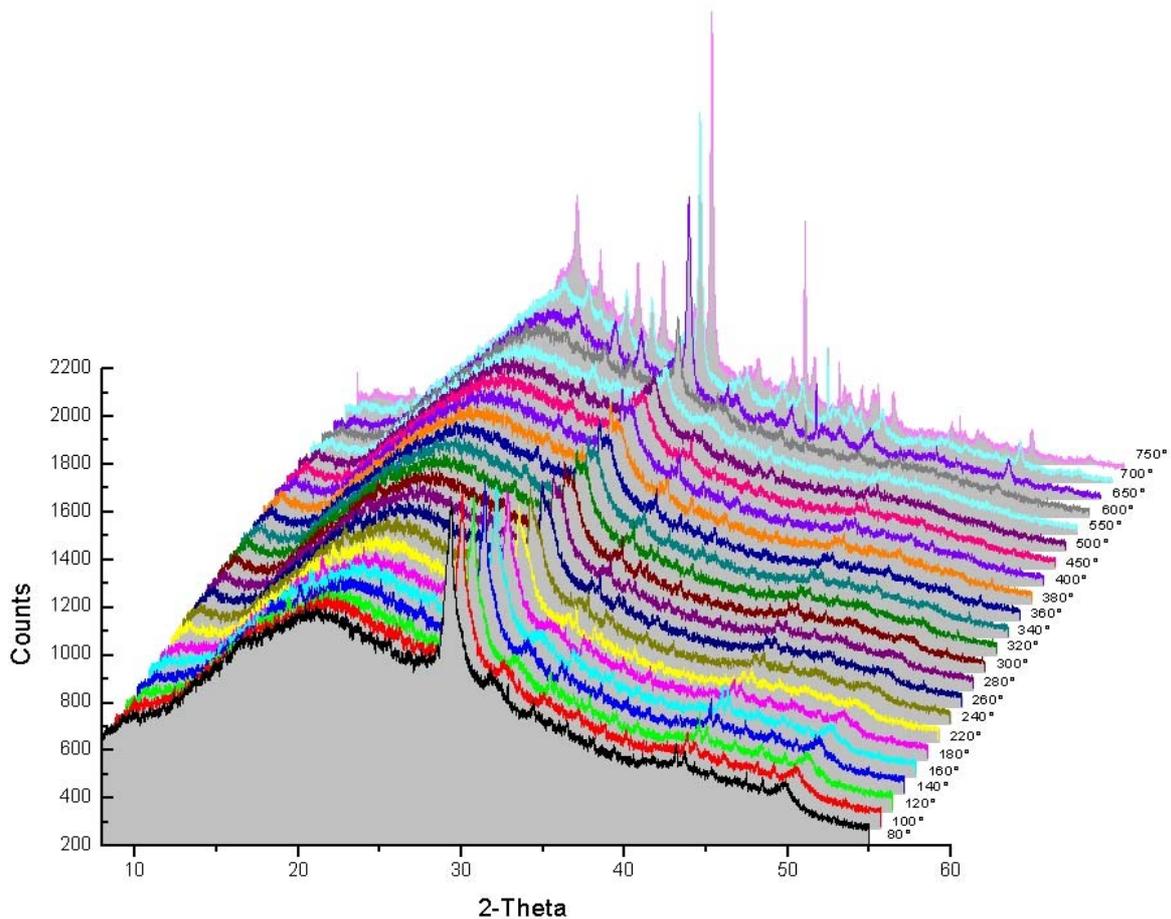


Abbildung 6.32: Hydrothermale Behandlung von C-S-H-Gel(1;2) in einer Glaskapillare, gemessen mit der Kamera G670 von HUBER ($\lambda=1.54059\text{\AA}$). Zum Heizen wurde der Ofen HTC 9634 eingesetzt (Kapitel 2). Weitere Angaben im Text.

Die Präparation der Kapillare wurde in der Handschuhbox unter Schutzgas durchgeführt. Das Röhrchen wurde mit einem temperaturfesten Zweikomponenten-Zement „Thermokitt“ der Firma ROTH geschlossen und auf einer Kapillarhalterung befestigt. Der Nippel mit dem Röhrchen wurde in einem Goniometerkopf angebracht. Die Probe wurde von Raumtemperatur bis 750°C (Ofensteuerung) in Temperaturschritten von 10°C mit einer Heizrate von 10°C/min aufgeheizt. Nach jedem Heizschritt erfolgte eine XRD-Messung (8-55°2 θ , Messzeit 15min). Die diffuse Röntgenstreuung um ca. 20°2 θ stammt vom Quarzglas-Röhrchen und der Kaptonfolie, die Probe und Heizelement umgibt. Zwischen

Raumtemperatur und ca. 110°C sind nur Reflexe von C-S-H(I) im Pulverdiffraktogramm vorhanden. Ab ca. 110°C bis ca. 380°C treten zusätzlich Reflexe von Portlandit auf. Der dominierende Reflex des C-S-H(I) bei ca. 3.03Å verschiebt sich im Laufe der Temperaturbehandlung zu größeren Werten und beträgt bei 540°C etwa 3.08Å. Bei weiterem Aufheizen wird der Reflex immer breiter und verschwindet entgültig bei ca. 600°C. Ein Netzebenenabstand von 3.08Å ist für den (2 $\bar{2}$ 0) Reflex von 11Å-Tobermorit (Merlino *et al.*, 2001) und den (2 $\bar{2}$ 0) Reflex von Xonotlit (Kudoh und Takeuchi, 1979) charakteristisch (Abb. 4.9). Ab ca. 240°C beginnt ein sehr breiter Reflex bei ca. 3.00Å zu wachsen. Ab ca. 350°C wird dieser Reflex deutlicher. Dieser d-Wert ist charakteristisch für den (111) Reflex von 9Å-Tobermorit (ICDD Nr. 29-0329). Auch dieser Reflex wird ab 550°C immer breiter. Ab 600°C verschiebt sich der Schwerpunkt des Reflexes in Richtung kleinerer d-Werte. Bei 640°C tritt zusätzlich der (320)-Reflex von 2M-Wollastonit (ICDD Nr. 84-0655) auf. Über 80°C tritt in allen Messungen ein kleiner Reflex bei ca. 3.5Å auf. Dieser Netzebenenabstand entspricht dem (105) Reflex des 11Å-Tobermorit und dem (002) Reflex des Xonotlits bzw. 2M-Wollastonits. Ab ca. 700°C sind alle Reflexe von 2M-Wollastonit deutlich identifizierbar. Mit weiterer Zunahme der Temperatur werden die Halbwertsbreiten der Reflexe von β -Wollastonit deutlich kleiner, was auf eine Vergrößerung der Kristallite hindeutet. Ab ca. 820°C sind außerdem die Reflexe (111) und (220) von Hoch-Cristobalit (ICDD Nr. 76-0933) vorhanden.

6.8.1 Interpretation

Die hydrothermale Behandlung von C-S-H-Gel in geschlossenen Quarzglas Kapillaren und die *in-situ*-Messung in einer Guinier-Kamera ist möglich und verglichen mit synchrotrongestützten Methoden relativ einfach durchführbar. Als Endprodukt entstand Wollastonit. Einige wenige Reflexe kristalliner Calciumsilikathydrate (11Å-, 9Å-Tobermorit bzw. Xonotlit) wurden beobachtet. Diese Reflexe reichen aber für einen sicheren Nachweis nicht aus. Als Ursache für dieses nicht befriedigende Ergebnis wurden insgesamt zu hohe Heizraten (unter Berücksichtigung der Messzeit, ca. 0.6°C/min) und eine zu geringe Temperaturkonstanz der verwendeten Heizeinrichtung identifiziert. Geringere Heizraten waren mit der zur Verfügung stehenden Technik nicht realisierbar.

Die beobachteten Reflexe des C-S-H-Gels stammen aus Netzebenen parallel oder nahezu parallel zur *c*-Achse. In *c*-Richtung wurde keine erhöhte Ordnung festgestellt. Im Lauf der Behandlung nimmt die Länge der *a*- und *b*-Gitterkonstanten mit steigender Temperatur zu (Verschiebung des $d_{(2-20)}$ bzw. $d_{(320)}$ Reflexes von 3.03 auf 3.08Å). Dieses Verhalten stimmt mit den Ergebnissen von *in-situ* WAXS-Experimenten bei Temperaturbehandlung von kristallinen C-S-H-Phasen überein (Shaw, 1999).

Zwischen 640-700°C wird das noch überwiegend vorliegende C-S-H-Gel(1;2) direkt in β -Wollastonit umgewandelt. C-S-H-Gel(1;2) verhält sich demnach ähnlich wie die kristallinen Phasen 11Å-Tobermorit und Xonotlit. 11Å-Tobermorit wandelt sich bei Temperaturen zwischen 800-850°C in β -Wollastonit um (Mitsuda und Taylor, 1978). Die Umwandlung von Xonotlit in β -Wollastonit findet bei 775-800°C statt (Dent und Taylor, 1956). Xonotlit und 11Å-Tobermorit sind aus Dreiereinfach- bzw. Doppelketten aufgebaut. Die direkte Umwandlung von C-S-H-Gel(1;2) in β -Wollastonit deutet ebenfalls auf Dreierketten als grundlegende Baueinheit hin. Allerdings ist die beobachtete Umwandlungstemperatur viel niedriger. Als Ursache kommt zum einen die geringe kristalline Ordnung des Gels in Betracht. Zum anderen ist die deutlich höhere Umwandlungstemperatur des Xonotlits und zum Teil auch des 11Å-Tobermorits wohl auf die Existenz von Dreierdoppelketten zurückzuführen. Die relativ zum Xonotlit höhere Umwandlungstemperatur des 11Å-Tobermorit zu β -Wollastonit wird auf strukturelle Unterschiede und das ungünstigere C/S-Verhältnis (4/6-5/6) von 11Å-Tobermorit zurückgeführt. Während zur Umwandlung von

Xonotlit in β -Wollastonit lediglich eine Spaltung der Dreierdoppelketten und ein Gleiten der Dreiereinfachketten gegeneinander notwendig ist, wobei sich der Calciumanteil nicht ändert, ist zur Umwandlung von 11Å-Tobermorit in β -Wollastonit eine Drehung der Dreiereinfachketten und der Einbau von zusätzlichem Calcium notwendig.

Das Entstehen von Hoch-Cristobalit ist wahrscheinlich auf die Reaktion des Quarzröhrchens mit Wasserdampf bei höheren Temperaturen zurückzuführen.

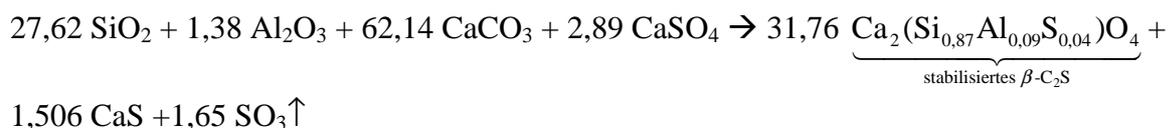
7. Synthese von C-S-H-Phasen durch Hydratation und hydrothermale Behandlung von Klinkermineralen (β - C_2S , C_3S)

Die in den vorigen Kapiteln beschriebene direkte Synthese von C-S-H-Phasen aus Gelen wurde durchgeführt, um die strukturellen Eigenschaften, Phasenbeziehungen und die Kristallisation bei thermischer Belastung von möglichst homogenen und im Gleichgewicht befindlichen Produkten untersuchen zu können. Sollen diese Ergebnisse allerdings auf die C-S-H-Phasen übertragen werden, die nach der Hydratation von Portlandzement durch thermische Behandlung entstehen (Porenbeton, dampfgehärtete Bauteile), muss zunächst untersucht werden, ob die im Zementstein gebildeten C-S-H-Gele in Struktur und Reaktionen den im Reinsystem untersuchten Gelen entsprechen. Für Komplikationen sorgt insbesondere die komplexe Hydrationskinetik der Klinkerphasen C_3S und β - C_2S sowie die Wechselwirkung der Hydrationsreaktionen dieser Phasen miteinander und mit anderen Zementmineralen. Als Zwischenschritt auf dem Weg zur Beschreibung der Reaktionen der im Zementstein gebildeten C-S-H-Gele wurden daher zunächst C-S-H-Gele untersucht, die sich bei der Hydratation rein synthetisierter Klinkerphasen bilden.

7.1 Synthese von C-S-H-Phasen durch Hydratation von β - C_2S

7.1.1 Herstellung und Rietveldverfeinerung von synthetischem β - C_2S

Als Ausgangsprodukt diente ein, nach der in der Kapitel 2.2.1.3 beschriebenen Methode synthetisierter β - C_2S (Belit). Wie bereits erwähnt, ist β - C_2S ohne den Einbau von Fremdionen bei Raumtemperatur nicht stabil und wandelt sich sofort in die stabile Tieftemperaturmodifikation γ - C_2S um. Die Stabilisierung erfolgte durch Einbau von Al^{3+} und S^{6+} in die Struktur (Einwaage: 2,76% Al, 4,54% S, 65,08% Ca, 27,62% Si, Angabe in Mol%). Stabilisiertes β - C_2S wurde mit der Mikrosonde analysiert (siehe auch Tabelle 7.2, Kern). Die Ergebnisse zeigen, dass etwa die Hälfte des ursprünglich eingewogenen Schwefels bei der Synthese verdampft. Der weitere im Überschuss vorhandene Schwefel sollte nach Turkdogan *et al.* (1974) eine geringe Menge Calciumsulfid bilden. Aus der Einwaage und dem gemessenen Schwefelverlust wurde die folgende Reaktionsgleichung abgeschätzt:



Das BSE-Bild (Abb. 7.1) zeigt eine gute Homogenität der Probe. Im Röntgendiffraktogramm ist lediglich β - C_2S vorhanden.

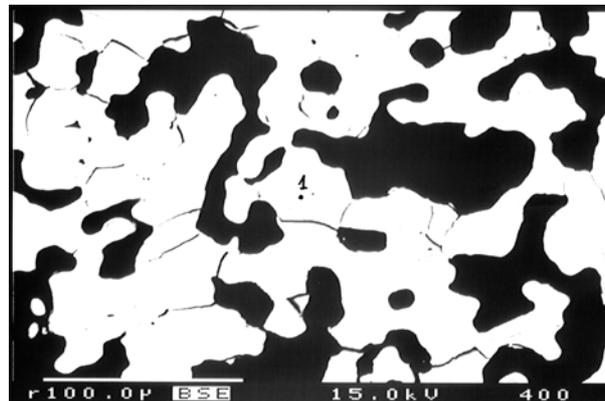


Abbildung 7.1: BSE-Bild von β - C_2S (weiss), eingebettet in Harz (schwarz).

Um die durch die Stabilisierung verursachte Veränderung der Struktur zu beschreiben, wurde eine Rietveldverfeinerung in RG $P12_1/n1$ durchgeführt. Als Ausgangsmodell wurden die Strukturdaten von Tsurumi *et al.* (1994) verwendet. Außerdem wurde angenommen, dass entsprechend der oben angegebenen Formel, der Einbau von Schwefel und Aluminium in die Belitstruktur durch den Ersatz von Silizium erfolgt. Die Besetzung der Si-Position wurde entsprechend modifiziert. Die Verfeinerung konvergierte zu guten R-Werten. Die Fitkriterien, Gitterkonstanten und Atomkoordinaten sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die Bindungslängen und Winkel sind im Anhang 2 tabelliert. In Abb. 7.2 ist der Rietveldplot dargestellt. Im Vergleich zu den Daten von Tsurumi ist das Volumen der verfeinerten Elementarzelle geringfügig kleiner. Dies ist durch die kleinere c -Gitterkonstante bedingt.

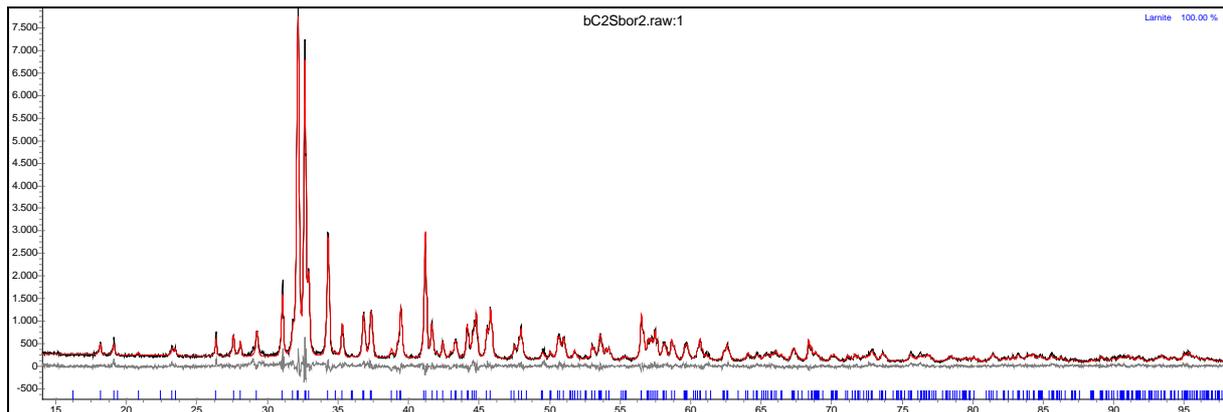


Abbildung 7.2: Rietveldplot (2θ , $\lambda = \text{CuK}\alpha_{1,2}$) von $\beta\text{-C}_2\text{S}(\text{S}, \text{Al})$.

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Strukturverfeinerung von $\beta\text{-C}_2\text{S}(\text{S}, \text{Al})$ mit der Rietveldmethode: Links: Fitkriterien und Gitterkonstanten; rechts: Atomkoordinaten, Besetzung und Temperaturfaktoren.

Fit-Parameter		Site	X	Y	Z	Occ.	Biso
λ	CuK $\alpha_{1,2}$						
Rexp	5.573						
Rwp	8.921						
Rp	6.757						
DWS	0.876						
RBragg	4.861						
GOF	1.601						
Gitterkonstanten (Å)							
RG $P12_1/n1$							
Ausgangsmodell	Verfeinert						
ICSD Nr. 79550							
a 5.5041	5.4988(1)	Ca1	0.2327(4)	0.3445(3)	0.4254(2)	1	0.18(4)
b 6.7622	6.7606(2)	Ca2	0.2233(4)	0	0.7009(2)	1	0.10(3)
c 9.3281	9.3055(3)	Si1	0.2682(6)	0.7799(4)	0.4167(4)	0.89	0.11(6)
β 94.172	94.244(2)	Al1	0.2682(6)	0.7799(4)	0.4167(4)	0.04	0.11(6)
V 346,3 Å ³	344,98(2) Å ³	Si	0.2682(6)	0.7799(4)	0.4167(4)	0.07	0.11(6)
Tsurumi <i>et al.</i> (1994)		O1	0.217 (1)	0.0129(9)	0.4391(6)	1	1.9(1)
		O2	0.008(1)	0.668(1)	0.3634(8)	1	1.19(1)
		O3	0.479(1)	0.7432(9)	0.3045(7)	1	1.37(1)
		O4	0.3403(9)	0.6731(9)	0.5753(1)	1	0.13(1)

7.1.2 Hydratation von $\beta\text{-C}_2\text{S}(\text{S}, \text{Al})$

$\beta\text{-C}_2\text{S}(\text{S}, \text{Al})$ wurde auf drei Arten hydratisiert:

1. Hydratation im Kapillarröhrchen: $\beta\text{-C}_2\text{S}(\text{S}, \text{Al})$ wurde in der Handschuhbox in ein Kapillarröhrchen gefüllt, mit deionisiertem Wasser versetzt und mit einem temperaturfesten Zweikomponenten-Zement „Thermokitt“ der Firma ROTH verschlossen.

Die ersten Hydratationsstufen wurden mit der G670 Image-Plate-Kamera von HUBER *in situ* verfolgt. Nach fünf Tagen sind als Neubildungen aus Belit Portlandit $Ca(OH)_2$, ein Ettringit $Ca_6[Al(OH)_6]_2[SO_4]_3 \cdot 26H_2O$ und amorphes C-S-H-Gel, dass röntgenographisch als Aufwölbung erkennbar ist, vorhanden (Abb. 7.3). Eine quantitative Phasenanalyse war nicht möglich.

2. Hydratation im Glaskolben: Die Probe (5g) wurde in der Handschuhbox in einem Glaskolben mit deionisiertem Wasser (100ml) versetzt und mit einem Magnetrührer vier Monate gerührt. Die anschließende Trocknung erfolgte über mehrere Tage bei 80°C bei Unterdruck. Neben den bereits nach 5 Tagen vorliegenden Reaktionsprodukten ist röntgenographisch (Abb. 7.3) und im Elektronenmikroskop zusätzlich gut kristalliner Afwillit nachweisbar (Abb. 7.4). Die Hydratationsprodukte werden im folgendem Kapitel näher untersucht.
3. Mechanochemische Hydratation: 5g β - $C_2S(S, Al)$ wurden unter CO_2 -Ausschluß in einer Achatmühle mit deionisiertem Wasser versetzt (W/F=5) und 24 Stunden gemahlen (siehe Kapitel 2.2.1.1). Die Trocknung der entstandenen Produkte erfolgte bei 60°C in der Handschuhbox. Dieses Verfahren ermöglichte einen nahezu vollständigen Umsatz des Belits zu Afwillit, Portlandit und einem unbekanten Calciumaluminathydrat. Wegen des vollständigen Reaktionsumsatzes wurden diese Proben weiter hydrothermal behandelt (siehe Kap. 7.1.2.2).

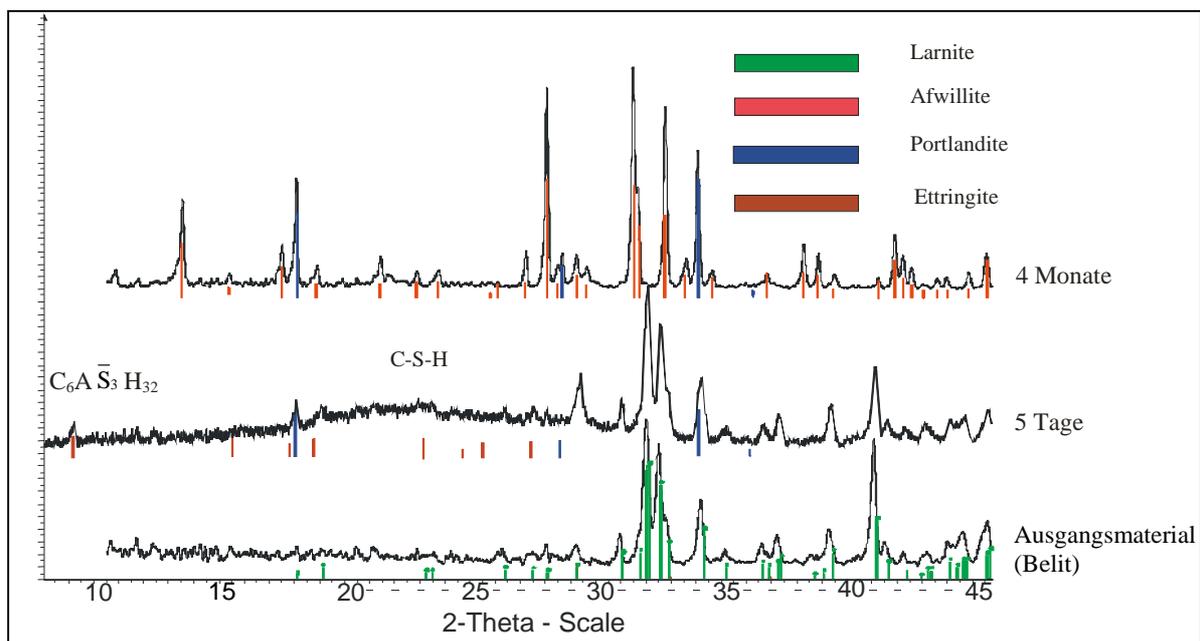


Abbildung 7.3: XRD-Aufnahmen von verschiedenen Hydratationsstufen von β - C_2S .

7.1.2.1 Hydratation im Glaskolben

Wie bereits erwähnt besteht die Probe nach 4 Monaten Hydratation aus Portlandit, Ettringit, einem C-S-H-Gel und Afwillit. Für eine genauere Untersuchung wurde die Probe durch einen Siebsatz (125, 60, 20 μ m) in Fraktionen getrennt.

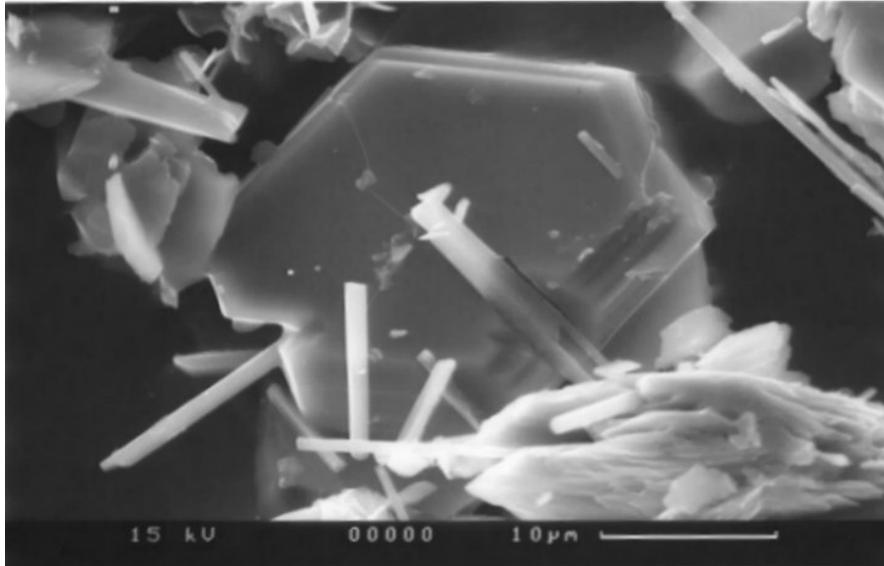


Abbildung. 7.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von 4 Monate im Glaskolben hydratisiertem β - C_2S . Grosse hexagonale Portlanditkristalle neben einer Phase der Ettringitgruppe (Stängel) und Afwillit (rechts unten).

Wie Abbildung 7.5 zeigt, enthalten die Fraktionen 20-60µm und 60-125µm röntgenographisch, neben den bereits erwähnten Phasen, noch geringe Anteile von unreaktiertem β - C_2S . Auch im Elektronenmikroskop (BSE-Aufnahme, Abbildung 7.6) wurde unreaktiertes β - C_2S nachgewiesen. Das Korn ist von einem dunkleren Reaktionsrand umgeben.

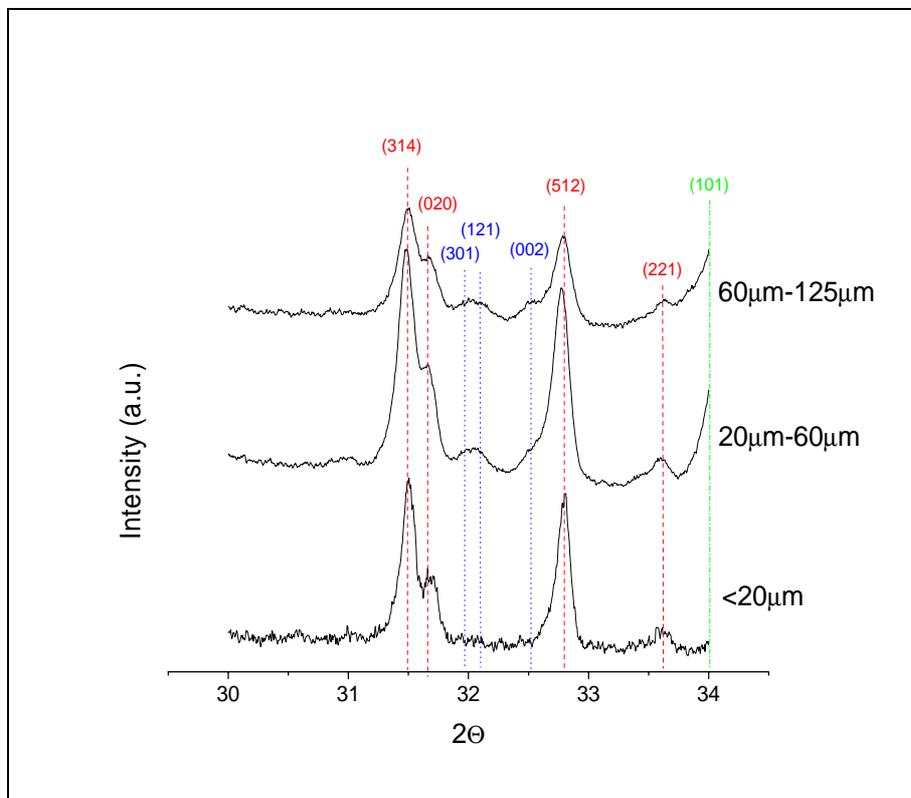


Abbildung 7.5: XRD-Aufnahmen verschiedener Siebfractionen der im Becherglas hydratisierten β - C_2S Probe. Die Fraktion >20µm zeigt Reflexe von β - C_2S (rot) bei ca. 32° 2Theta (3 0 1, 1 2 1) sowie von Portlandit (grün). Die Fraktion <20µm besteht vorwiegend aus Afwillit (blau).

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse von hydratisiertem $\beta\text{-C}_2\text{S}(\text{S},\text{Al})$

Phase	Oxide (Gew%)				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	SO ₂	Total
$\beta\text{-C}_2\text{S}$					
Kern	2.31	30.24	62.38	2.75	97.68
	2.56	30.19	63.41	2.80	98.96
	2.35	29.99	62.87	2.69	97.90
Ø, norm.	2.45	30,70	64,05	2,80	100
Rand	3.48	37.39	35.74	0.19	76.60
	3.93	36.39	33.46	0.28	74.06
	3.39	36.25	29.39	0.49	69.52
	3.44	36.77	31.59	0.41	72.21
Afwillit	0.18	31.84	48.39	0.11	80.52
	0.15	32.20	48.72	0.14	81.20
	0.03	33.48	48.19	0.05	81.75
Ettringit	0.00	2.13	7.13	3.40	12.66
	0.02	2.91	11.69	4.73	19.35

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde mit der Mikrosonde (Tab. 7.2) an polierten, in Harz eingebetteten Proben untersucht. Nicht vollständig reagierte $\beta\text{-C}_2\text{S}$ Teilchen bestehen im Kern aus Belit. Der dunkle Reaktionsrand weist ein variables, im Vergleich zu Belit deutlich erniedrigtes C/S-Verhältnis auf. Das C/(S+A+S̄)-Verhältnis des Reaktionsrandes schwankt zwischen 0.74 bis 1.06. Da röntgenographisch keine Phase nachgewiesen werden konnte, die auch nur näherungsweise eine entsprechende Zusammensetzung besitzt, besteht der Reaktionsrand wahrscheinlich C-S-H-Gel. Aluminium ist im Gel relativ zu Belit angereichert. Der Schwefelgehalt zeigt ein entgegengesetztes Verhalten. Ortsaufgelöste Ramanspektren von Reaktionsrand und Kern des primären $\beta\text{-C}_2\text{S}$ -Korns (Abb. 7.6) unterstützen die Vermutung, dass der Reaktionsrand aus C-S-

H-Gel besteht. Während das Spektrum des Kernbereichs die für Belit typische SS („symmetrical stretching“) Schwingung von Q⁰ aufweist (860cm⁻¹ und 980cm⁻¹, Remy *et al.*, 1997), zeigt das Spektrum vom Rand SB („symmetrical bending“, 690cm⁻¹) und SS Schwingungen von Q¹(1080cm⁻¹).

Afwillit besitzt eine konstante Zusammensetzung (Ca_{3,1}Si_{1,95}O₇·3H₂O, Durchschnitt der 3 Mikrosondenanalysen). Aluminium und Schwefel werden nicht in die Afwillitstruktur eingebaut. Der Siliziumgehalt ist im Vergleich zur stöchiometrischen Zusammensetzung (3CaO·2SiO₂·3H₂O) etwas erniedrigt.

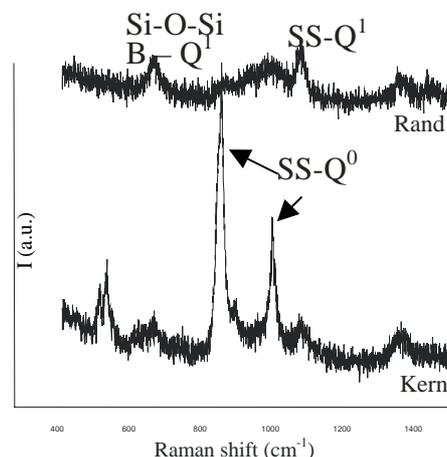
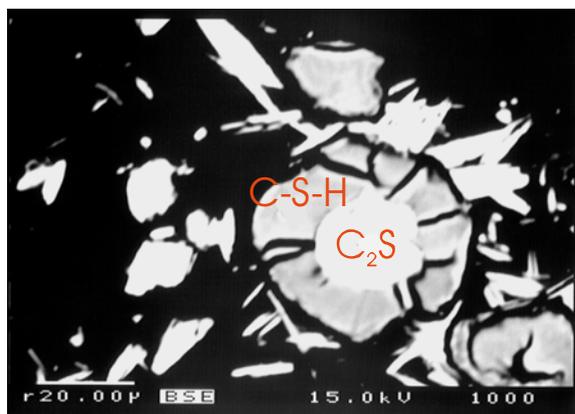


Abbildung 7.6: Links: BSE-Bild von hydratisiertem $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (Glaskolben, ungesiebt). Unreagiertes $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (hell) unterscheidet sich deutlich von einem grauen Reaktionsrand aus C-S-H-Gel. Rechts: Örtlich aufgelöste Ramanspektren eines ähnlich zonierten Korns: Das Spektrum vom Reaktionsrand (C-S-H-Gel) zeigt einen höheren Vernetzungsgrad der Si-O-Tetraedren (SS „symmetrical stretching“ und B- „bending“ von Q¹) als das Spektrum vom Kern (Belit, SS von Q⁰, Remy *et al.*, 1997).

Die mit der Mikrosonde bestimmte chemische Zusammensetzung der Ettringitphase (Ca_{6,55}Al_{2,15}S_{2,74}O_{18,32}H₂O, auf Basis von 18 Sauerstoffen) ergibt im Vergleich zur idealen Ettringitzusammensetzung (Ca₆[Al(OH)₆]₂[SO₄]₃·26H₂O) eine Erhöhung des Ca- und Al-Gehaltes bei gleichzeitiger Erniedrigung des S-Gehaltes. Der analytisch nicht erfasste Teil des Ettringits 87.3% bzw. 80.7% (Tabelle 7.2) ist viel größer als dies auf Basis des Wassergehalts

Tabelle 7.3: Ergebnisse der EDX-Analyse von Ettringit im ESEM Angaben in At%.

Nr.	Al	S	Ca	Σ
1	20.96	27.33	51.71	100
2	20.25	26.45	53.30	100
3	18.48	27.12	54.40	100
4	21.60	26.12	52.28	100

(ca. 45%) zu erwarten wäre. Diese Unstimmigkeiten sind auf die geringen Kristallitgrößen und auf Orientierungseffekte zurückzuführen. Außerdem ist Ettringit unter Hochvakuum instabil (Taylor, 1990^d). Deshalb wurden zusätzlich EDX-Messungen an Streupräparaten im ESEM durchgeführt. Die in Tabelle 7.3 aufgelisteten Ergebnisse entsprechen der idealen Zusammensetzung von Ettringit: $Ca_6[Al(OH)_6]_2[SO_4]_3 \cdot 26H_2O$. Die Entstehung des Ettringits ist auf Oxidation des in Belit vorhandenen Calciumsulfids während des Hydratationsprozesses zurückzuführen. Da die Probe bei 80°C getrocknet wurde, ist Ettringit vermutlich bereits teilweise entwässert. Die Entwässerung beginnt bei ca. 50°C (Taylor, 1990^d). Dies zeigt auch das ungewöhnliche

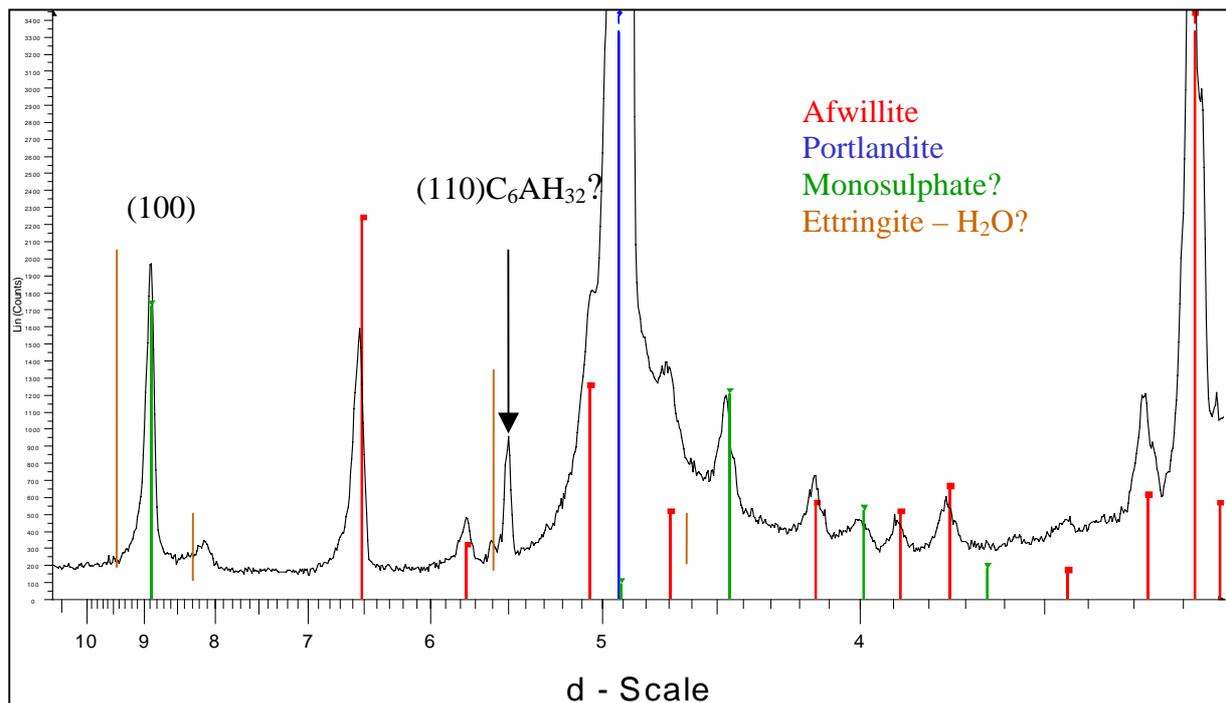


Abbildung 7.7: Pulveraufnahme der durch Hydratation von β - C_2S in Kolben nach 4 Monaten entstandenen Probe. Neben Reflexen von Afwillit und Portlandit sind auch Reflexe von einer dem Ettringit ähnlichen Phase vorhanden. Diese Phase zeigt Ähnlichkeit mit Monosulphat (ICDD Nr 45-0158, grün). Ein Unterschied zum Monosulphat sind die zusätzlichen Reflexe bei 8.2 und 5.5Å, die eher einem zum Teil entwässerten Ettringit entsprechen.

Pulverdiffraktogramm (Abb. 7.7). Allgemein ist das Beugungsmuster der Phase dem Monosulphat (ICDD Nr. 45-0158, ein relativ zu Ettringit an Sulfat verarmtes Zementmineral) ähnlich, zeigt aber zusätzliche Reflexe bei ca. 8.2 und 5.5Å. Diese Reflexe sind mit einer verkleinerten Ettringitzelle besser anzupassen. Taylor beschreibt, dass die Entwässerung von Ettringit hauptsächlich Änderungen in der *ab*-Ebene der Struktur hervorruft, wobei eine Verkürzung der *a*-Achse von 11.2 auf 8.4Å möglich ist (Taylor, 1990^d). Die chemische Analyse bestätigt die Annahme, dass es sich bei dieser Phase um Ettringit und nicht um Monosulphat (Kuzelit, $Ca_4[Al(OH)_6]_2[SO_4] \cdot 12H_2O$) handelt.

Thermische Analyse mit DTA/TG. Eine im Glaskolben 4 Monate hydratisierte Probe wurde thermisch analysiert. Die Messkurven sind in Abb. 7.8 dargestellt. Ein kleiner Gewichtsverlust bei ca. 135°C entspricht der bei Umwandlung von Ettringit in Monosulfat auftretenden Entwässerung. Die gut aufgelösten endothermen Effekte bei 329°C and 443°C werden der Dehydratation von Afwillit bzw. Portlandit zugeordnet.

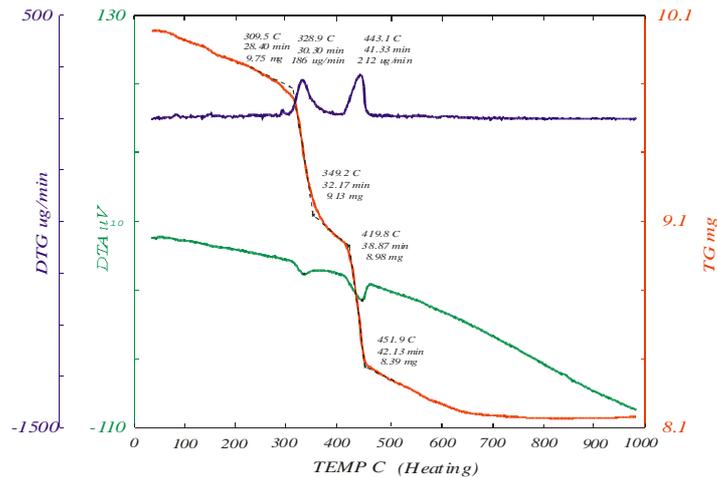
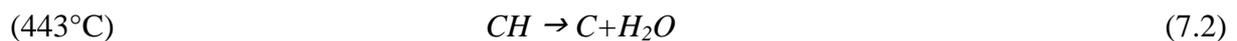
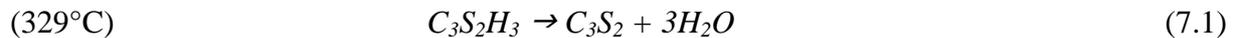


Abbildung 7.8: DTA/TG-Aufnahme von 4 Monate im Glaskolben hydratisiertem β - C_2S .

Die beobachtete Entwässerungstemperatur von Afwillit ist um etwa 50°C höher, als von Taylor (1955) beschrieben (275°-285°C). Der exotherme Peak bei ca. 820°C entspricht der Kristallisation von γ - C_2S . Die endothermen Effekte der Reaktionen:



wurden für eine Abschätzung der quantitativen Gehalte von Afwillit und Portlandit benutzt. Es ergeben sich ca. 71Gew% Afwillit und ca. 29Gew% Portlandit in der Probe. Der geringe Anteil von Ettringit, unreaktiertem Belit und C-S-H-Gel wurde vernachlässigt.

Rietveldverfeinerung. Die gesamte im Glaskolben 4 Monate hydratisierte Probe sowie die gesiebten Fraktionen (<20 µm, 20µm-60µm, 60µm-125µm) wurden quantitativ mit der Rietveldmethode verfeinert. Der geringe Anteil an Ettringit bzw. C-S-H-Gel wurde vernachlässigt.

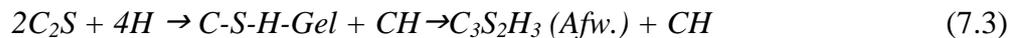
Tabelle 7.4: Quantitative Rietveldanalyse der im Glaskolben 4 Monate hydratisierten Probe sowie der gesiebten Fraktionen unter Vernachlässigung des Ettringitanteils.

Probe	Afwillit (wt%)	Portlandit (wt%)	β - C_2S (wt%)
<20 µm	93.7(7)	6.3(1)	-
20µm-60µm	73.2(3)	16.1 (1)	10.8(2)
60µm-125µm	45.2(3)	33.9(2)	20.8(3)
Bulk	74.9(7)	21.0 (2)	4.1 (4)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.4 aufgelistet und stimmen gut mit der thermischen Analyse überein.

Zusammenfassung. Afwillit wurde zum ersten Mal durch Hydratation von Belit im Glaskolben synthetisiert. Die Kristallisation wurde wahrscheinlich durch die anschließende Trocknung bei 80°C beschleunigt. Der Hydratationsprozess war nach 4 Monaten nicht vollständig und ist von der Korngröße des eingesetzten Belits abhängig. Reaktionsränder aus C-S-H-Gel um nicht vollständig reagierte β - C_2S Körner besitzen ein niedrigeres C/S-Verhältnis, als bisher angenommen. Al^{3+} and S^{6+} , die als Stabilisatoren für β - C_2S verwendet wurden, bilden bei der Hydratation eine Phase der Ettringitgruppe, die zusammen mit Portlandit, als erstes Reaktionsprodukt aus der Lösung entsteht. Gut geformte Kristalle von Ettringit sind oft als Einschlüsse in Portlandit vorhanden. In die Struktur des später kristallisierenden Afwillits wird weder Al^{3+} noch S^{6+} eingebaut. Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen vermuten, dass Afwillit direkt aus der Lösung kristallisiert und nicht

topotaktisch auf Belit aufwächst. Afwillit und Portlandit bilden im CaO -reichen Teil des Systems $CaO-SiO_2-H_2O$ bei $80^\circ C$ eine stabile Paragenese. Bei dieser Temperatur verläuft die Hydratation von Belit nach Reaktionsgleichung (7.3):



Bei vollständiger Reaktion des synthetischen Belits sollten im Produkt Afwillit und Portlandit im Gewichtsverhältnis von ca. 80,2% zu 19,8% vorliegen (bei der Berechnung wurde von einer vollständigen Bindung von Aluminium und Schwefel in der Ettringitphase ausgegangen). Die Ergebnisse der quantitativen Analyse mit der Rietveldmethode weichen von diesen Werten geringfügig ab (Tabelle 7.4). Der im Verhältnis zu Portlandit erniedrigte Afwillitanteil ist auf den Rest amorpher C-S-H-Phase zurückzuführen, der im Randbereich der residualen Belitkörner nachgewiesen wurde.

7.1.2.2 Mechanochemische Hydratation

Bereits nach 24-stündiger mechanochemischer Hydratation des synthetischen $\beta-C_2S$ zeigt die röntgenographische Untersuchung eine nahezu vollständige Umwandlung zu Afwillit, Portlandit und einem lamellaren Calciumaluminathydrat unbekannter Zusammensetzung als Hauptbestandteil. Möglicherweise handelt es sich um ein Mischkristall der AFm-Phasen $C_4A\bar{C}H_{12}$ ($C_8A_2\bar{C}H_{24}$) (ICDD Nr. 36-0129) und „Monosulfit“ ($C_4A\bar{S}H_{10}$ ICDD Nr. 41-0477), welches die bei der Hydratation im Glaskolben auftretende Ettringit-Phase ersetzt (Taylor, 1990^o). Markant für diese Phasen ist der Reflex bei ca. 8.2\AA im Pulverdiffraktogramm (Fischer und Kuzel, 1982). Sulfit stammt aus der Belitsynthese und ist wegen der kurzen Reaktionszeit noch nicht zu Sulfat oxidiert. Die Hydratation wird durch die mechanische Behandlung und das damit verbundene Aufbrechen der amorphen Reaktionszonen um die Belitkörner extrem beschleunigt. Trotzdem ist ein geringer Anteil nicht reagierten Belits (< 1%) nachweisbar.

Zur quantitativen Analyse mit der Rietveldmethode konnte das lamellare Calciumaluminathydrat nicht berücksichtigt werden, da keine Strukturdaten vorliegen. Bei vollständiger Reaktion des synthetischen Belits unter Bildung von Afwillit, Portlandit und der lamellaren Phase sollten im Produkt Afwillit und Portlandit im Gewichtsverhältnis von ca. 78,2% zu 21,8% vorliegen (bei der Berechnung wurde von einer vollständigen Bindung von Aluminium und Schwefel in der lamellaren Phase ausgegangen). Die über die Rietveldmethode bestimmten Phasenanteile stimmen mit dieser Annahme gut überein (77 Gew.% Afwillit und 20,5 Gew.% Portlandit, Abb. 7.11).

Hydrothermale Behandlung. Wegen des nahezu vollständigen Reaktionsumsatzes wurde mechanochemisch hydratisierter Belit als erstes Modell für Portlandzementklinker hydrothermal bei 100, 150, 180, 200 und $220^\circ C$ für jeweils eine Woche behandelt. Anschließend wurden die Proben geröntgt. Die erhaltenen Diagramme und die identifizierten Phasen sind in Abbildung 7.9 dargestellt.

Leider sind alle hydrothermal behandelten Proben mit Calcit kontaminiert, da die Präparation der Autoklaven an Luft durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse sind in Abb. 7.11. und Tabelle 7.5 zusammengefasst. Rietveldplots sind in Anhang 14 dokumentiert.

Wie Abbildung 7.9 zeigt, enthalten die bei $100^\circ C$ und $150^\circ C$ behandelten Proben, wie der unbehandelte Ausgangsstoff, neben Afwillit und Portlandit noch eine geringe Menge (<1%) Larnit ($\beta-C_2S$). Bei Raumtemperatur und nach Behandlung bei $100^\circ C$ ist zusätzlich ein „lamellares“ Calciumaluminathydrat (AFm-Phase) in der Probe enthalten. Aluminium stammt aus der Stabilisierung von $\beta-C_2S$. Die Intensität des basalen Reflexes (8.2\AA) der lamellaren Phase nummt in der bei $100^\circ C$ behandelten Probe stark zu. Für diesen Effekt ist vermutlich

die mit steigender Kristallitgröße zunehmende Textur des Präparats verantwortlich. Portlandit wird durch Calcit ersetzt.

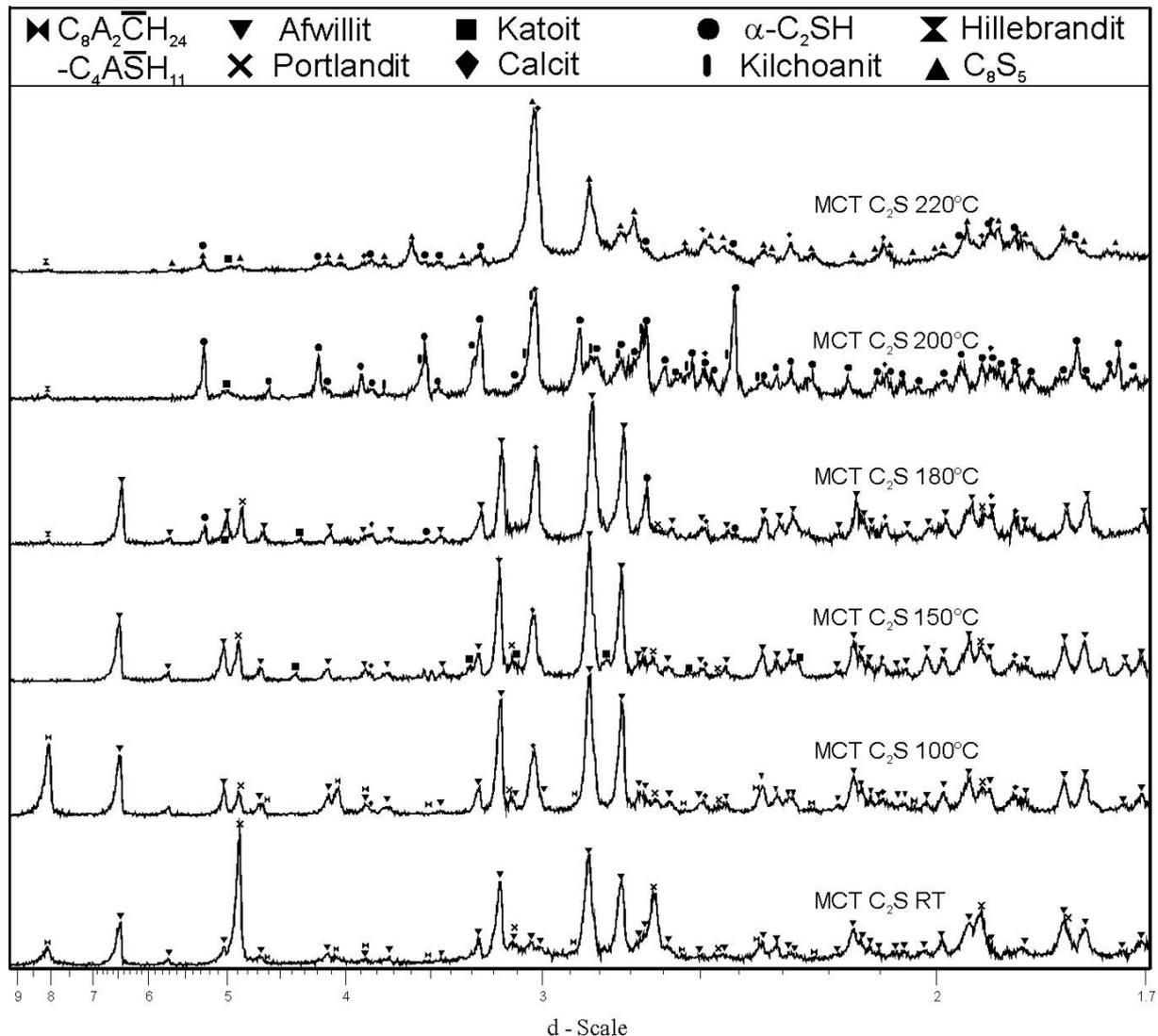


Abbildung 7.9: XRD-Aufnahmen von mechanochemisch behandeltem β - C_2S bei Raumtemperatur und nach 7-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 100, 150, 180, 200 und 220°C.

Die bei 150°C behandelte Probe enthält keine lamellare Phase. Stattdessen liegt in allen bei $T \geq 150^\circ\text{C}$ synthetisierten Proben eine kleine Menge Hydrogrossular (Katoit, $Ca_3Al_2[(SiO_4)_{<1.5}((OH)_4)_{>1.5}]$) vor. Die Stabilitätsgrenze der lamellaren Phase liegt also zwischen 100-150°C. Die bei 180°C behandelte Probe enthält außer Afwillit auch bereits geringere Mengen weiterer kristalliner C-S-H-Phasen, nämlich α -Dicalciumsilikathydrat (α - C_2SH), Hillebrandit und Killalait. Bei dieser Temperatur ist offenbar die Grenze der thermischen Stabilität von Afwillit erreicht. Bei höheren Temperaturen ist er nicht mehr vorhanden. Die Paragenese repräsentiert ein Ungleichgewicht. Auch bei 200°C liegen mehrere kristalline C-S-H-Phasen nebeneinander vor: Den Hauptanteil stellen α -Dicalciumsilikathydrat (ca. 44Gew.%) und Kilchoanit (ca. 35Gew.%). Untergeordnet sind auch Killalait und Hillebrandit vorhanden. Das α -Dicalciumsilikathydrat bildet typische orthorhombische Platten mit einer Größe von ca. 90 X 25 μm (Abb. 7.10). Nach hydrothormaler Behandlung bei 220°C koexistieren C_8S_5 (ICDD Nr. 29-0368), eine mit Kilchoanit verwandte Phase unbekannter Struktur und α -Dicalciumsilikathydrat.

Die thermische Instabilität von Afwillit bei Temperaturen über 180°C lässt sich auch aus der Kristallmorphologie ableiten. Bis 180°C nimmt die Kristallitgröße des Afwillits kontinuierlich

zu (Abb. 7.10). Nach ausschließlich mechanochemischer Behandlung von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ sind bis 3 μm große Kristalle vorhanden. Eine Zuordnung der Kristallflächen ist unmöglich. Vom umgebenden Material (meist Portlandit) ist Afwillit nur durch die längliche Form trennbar. Mit steigender Behandlungstemperatur wird der prismatische Habitus zunehmend deutlich. Nach einer Behandlung bei 180°C beträgt die maximale Korngröße des Afwillits 6-7 μm .

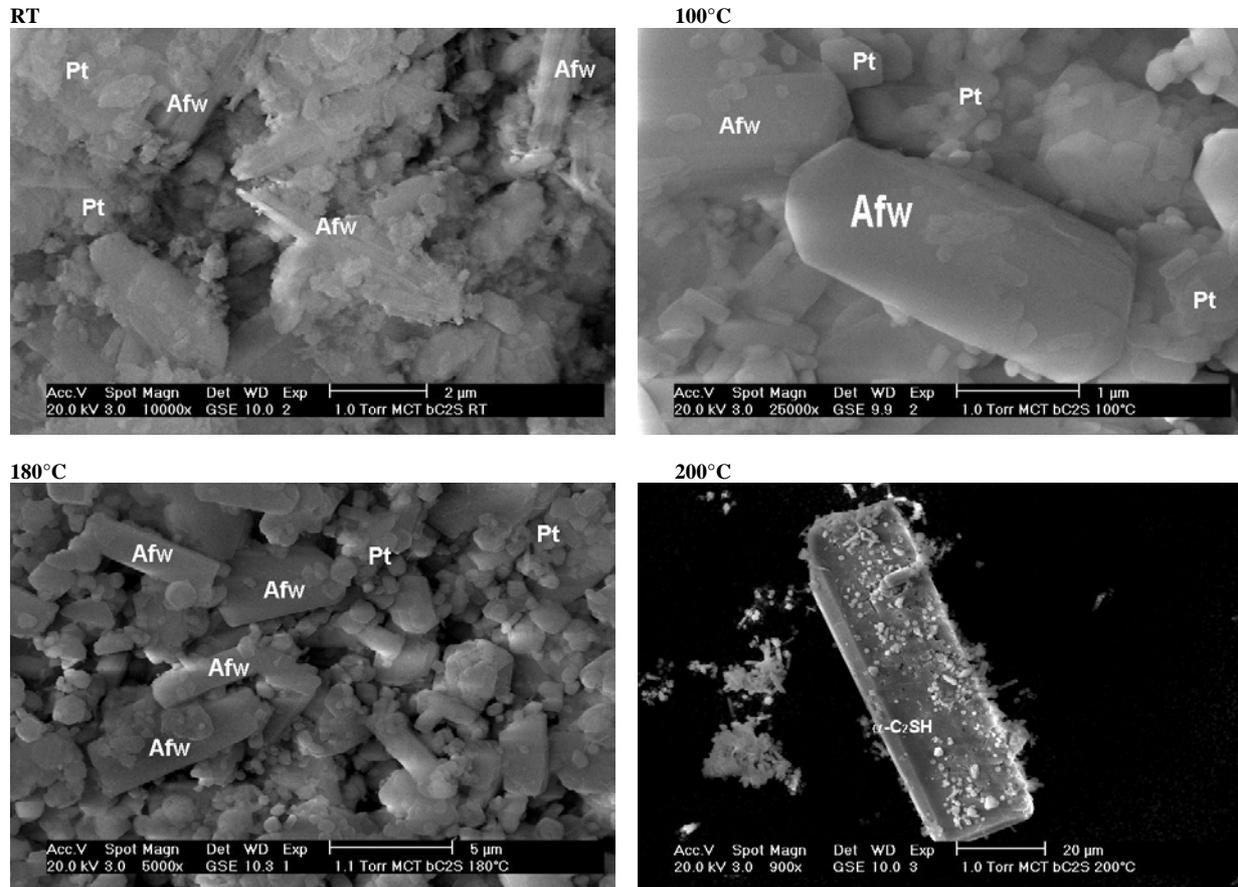


Abbildung 7.10: ESEM-Bilder vom mechanochemisch behandeltem $\beta\text{-C}_2\text{S}$ bei Raumtemperatur (oben links) und nach hydrothormaler Behandlung bei 100°C (oben rechts), 180°C (unten links) und 200°C (unten rechts).

Das Zellvolumen des durch mechanochemische Behandlung aus $\beta\text{-C}_2\text{S}$ bei Raumtemperatur synthetisierten Afwillits (871.7\AA^3) ist wesentlich größer als das Volumen des von Malik und Jeffery (1976) beschriebenen natürlichen Afwillits (859.6\AA^3). Das Zellvolumen nimmt mit steigender Synthesetemperatur ab (Tabelle 7.5). Die Abnahme des Zellvolumens wird auf die verbesserte Fernordnung zurückgeführt. Die Auswertung der Reaktionskinetik bestätigt weitgehend die bereits bei der hydrothermalen Behandlung von C-S-H-Gelen erarbeiteten Ergebnisse. Die Hydratation von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ erfolgt durch eine mechanochemische Behandlung viel schneller als bei einer Reaktion im Glaskolben. Die kleine Menge an unreaktiertem $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (<1%) beweist, dass innerhalb von 24 Stunden eine fast vollständige Hydratation stattgefunden hat. Im Gegensatz dazu dauert die vollständige Hydratation von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ unter „normalen“ Bedingungen bis zu 1 Jahr. Als Reaktionsprodukte aus reinem Belit entstehen Afwillit und Portlandit im Gleichgewicht. Eine anschließende hydrothermale Behandlung zeigt, dass Afwillit bis etwa 180°C stabil bleibt. Eine geringe Menge Hillebrandit tritt allerdings bereits bei 150°C auf. Ab dieser Temperatur wird auch kein Gleichgewicht mehr erreicht. Vermutlich ist die verzögerte Keimbildung von Hillebrandit für dieses Phänomen verantwortlich. Bei 200 und 220°C ist stets α -Dicalciumsilikathydrat vorhanden. Durch die komplexe Reaktionskinetik bedingt treten auch andere Phasen wie Kilchoanit (C/S=1.5, 200°C) und C_8S_5 (C/S=1.6, 220°C) im Ungleichgewicht auf.

Tabelle 7.5: Gitterkonstanten der nach mechanochemischer Behandlung von β -C₂S bei RT und nach hydrothormaler Behandlung bei 100, 150, 180, 200 und 220°C identifizierten Phasen. *Ergebnisse aus Le Bail Profilanpassung. Alle anderen aus Rietveldverfeinerung.

Synthese Phasen	MCT C ₂ S RT	MCTC ₂ S 100°C	MCTC ₂ S 150°C	MCTC ₂ S 180°C	MCT C ₂ S 200°C	MCT C ₂ S 220°C
	(in Å)	(in Å)	(in Å)	(in Å)	(in Å)	(in Å)
Afwillit RG: <i>C 1 c 1</i> ICSD 18 a 16.278(1) b 5.6321(4) c 13.236(1) β 134.898(3) V = 859.6	R _{Bragg} 1.779 a 16.3291(1) b 5.6688(6) c 13.2878(3) β 134.874(4) V = 871.6 Å ³	R _{Bragg} 2.354 a 16.315(1) b 5.6543(2) c 13.2672(2) β 134.869(3) V = 867.4 Å ³	R _{Bragg} 2.449 a 16.311(1) b 5.6436(4) c 13.2554(5) β 134.843(3) V = 865.1 Å ³	R _{Bragg} 1.829 a 16.295(2) b 5.6391(7) c 13.240(4) β 134.871(6) V = 862.2 Å ³		
Portlandit <i>P -3 m 1</i> ICSD 73467	R _{Bragg} 1.254 a 3.6065(2) b 4.9222(3)	R _{Bragg} 2.579 a 3.5965(2) b 4.9165(4)	R _{Bragg} 2.293 a 3.5990(3) b 4.9150(2)	R _{Bragg} 3.324 a 3.5990(3) b 4.9081(4)		
Hillebrandit <i>C m c 2₁</i> ICSD 80127			R _{Bragg} 8.754 a 3.626(4) b 16.255(6) c 11.811(3)	R _{Bragg} 4.667 a 3.639(7) b 16.325(3) c 11.829(4)	R _{Bragg} 11.252 a 3.622 (8) b 16.392(8) c 11.899(4)	
Larnit <i>P 1 2₁/n 1</i> ICSD 79550	R _{Bragg} 3.170 a 5.499 b 6.761 c 9.306 β 94.247	R _{Bragg} 2.516 a 5.499 b 6.761 c 9.306 β 94.247				
Calcit <i>R -3 c H</i> ICSD 73446	R _{Bragg} 2.892 a 4.9452(2) c 17.4762(1)	R _{Bragg} 1.540 a 4.9617(2) c 17.2388(2)	R _{Bragg} 3.513 a 4.9629(2) c 17.2235(1)	R _{Bragg} 1.766 a 4.9910(2) c 17.0871(2)	R _{Bragg} 1.282 a 4.9935(2) c 17.0782(1)	R _{Bragg} 0.106* a 4.8953(6)* c 17.2588(5)*
Katoit <i>I a -3 d</i> ICSD 49772			a 12.423(3)	a 12.374(2)		
α-C₂SH <i>P 2₁ 2₁ 2₁</i> ICSD 75277				R _{Bragg} 4.422 a 9.5285(6) b 9.2057(7) c 10.6424(1)	R _{Bragg} 2.260 a 9.4781(3) b 9.2188(5) c 10.6436(2)	R _{Bragg} 0.107* a 9.5216(3)* b 9.1654(8)* c 10.5482(3)*
Killalait <i>P 1 2₁/m 1</i> ICSD 200124					R _{Bragg} 3.466 a 6.923(2) b 15.446(1) c 6.864(3) β 98.813(1)	
Kilchoanit <i>I 2 c m</i> ICSD 34354					R _{Bragg} 1.915 a 11.4691(8) b 5.0958(3) c 22.0290(2)	R _{Bragg} 0.386* a 11.3767(5)* b 5.3467(3)* c 21.4998(4)*
C₈S₅ <i>Pcan</i> ICDD 29-0368						R _{Bragg} 0.016 * a 11.4577(2)* b 5.0771(5)* c 28.5804(5)*

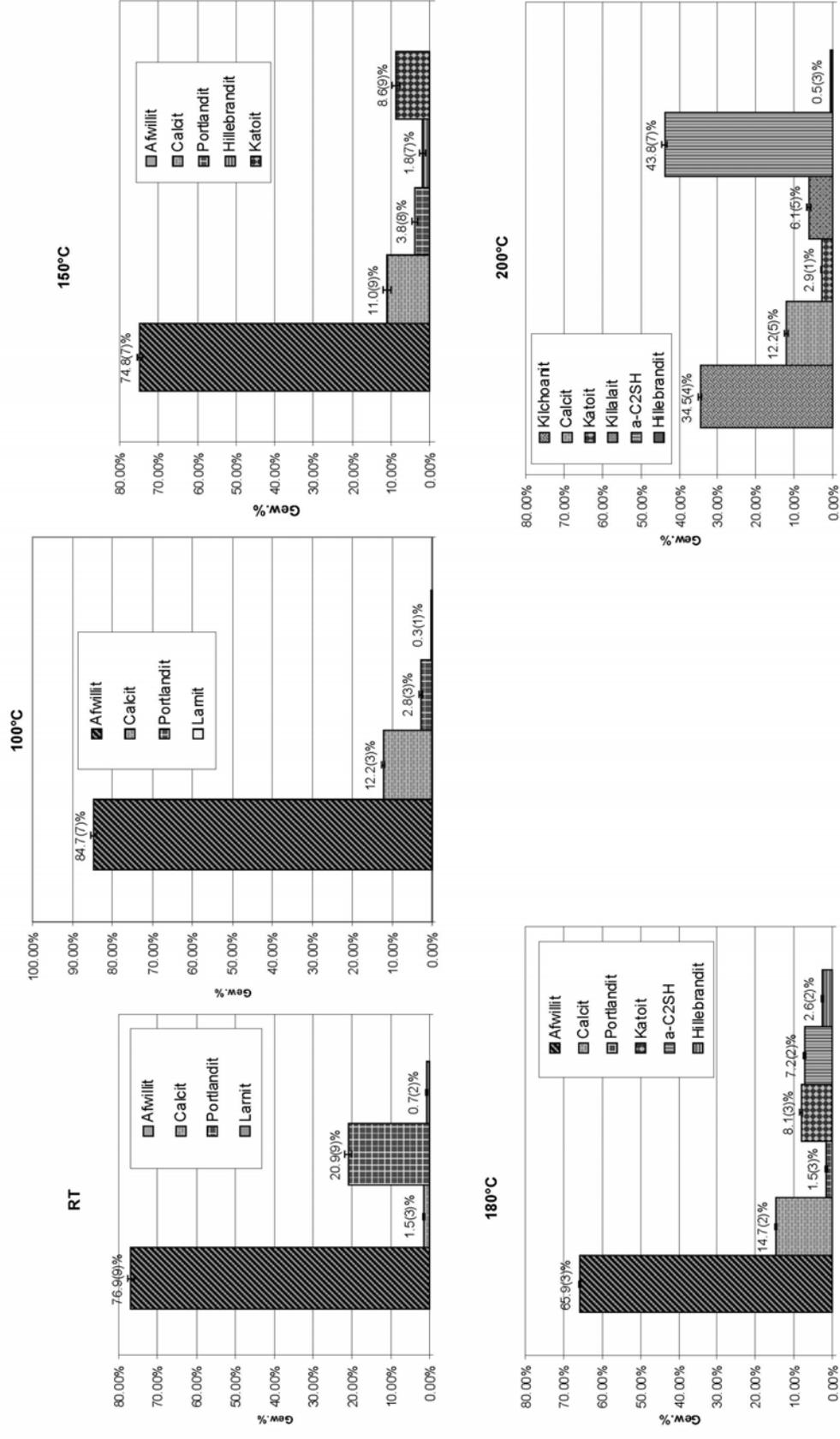


Abbildung 7.11: Quantitative Phasenanalyse von mechanochemisch hydratisiertem β -C₂S bei Raumtemperatur und nach hydrothermaler Behandlung bei 100, 150, 180 und 200°C.

7.2 Synthese von C-S-H -Phasen durch Hydratation von C_3S

7.2.1 Synthese und Strukturverfeinerung von C_3S

C_3S (Alit) wurde nach dem im Kapitel 2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die röntgenographische Untersuchung zeigt, dass die Probe aus einer Mischung der triklinen und monoklinen Modifikationen von C_3S besteht. Von allen sieben bekannten Modifikationen des C_3S sind diese beiden Polymorphen die für die Klinkerproduktion wichtigsten. Von vielen Autoren (Peterson und Hunter, 2000; Neubauer *et al.*, 1996; De La Torre *et al.*, 2002) wurde darauf hingewiesen, dass die triklinen und die monokline Modifikation von C_3S nebeneinander auftreten.

Tabelle 7.6: Ergebnisse der Verfeinerung von C_3S .

Fit-Kriterien Gitterkonstanten	Alit (monoklin) 11.1(8) Gew. %	Alit (triklin) 88.8(6) Gew. %
R_{exp}	10.587	
R_{wp}	14.981	
R_p	11.188	
DWS	1.497	
GOF	1.415	
RG	<i>C1m1</i>	<i>P-1</i>
R_{Bragg}	6.0463	2.673
a	33.2980(3)	11.6382(5)
b	7.047(1)	14.2186(5)
c	18.605(2)	13.6922(5)
α		105.314(2)
β	94.16(1)	94.559(1)
γ		89.845(2)

Für eine vollständige quantitative Charakterisierung des C_3S wurde eine Rietveldverfeinerung durchgeführt. Als Strukturmodell wurden die Daten von Golovastikov *et al.* (1975, Nr. 4331-ICSD, triklin) und Nischi *et al.* (1985, Nr. 64759-ICSD, monoklin) verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.12 und Tab. 7.6 dargestellt.

C_3S wurde nach zwei Verfahren, im Glaskolben und durch mechanochemische Behandlung hydratisiert.

7.2.2 Hydratation von C_3S im Glaskolben

Bei diesen Experimenten wurde C_3S in einem Kolben in der Handschuhbox mit Wasser versetzt und 1 Jahr gerührt. Die getrocknete Probe wurde anschließend untersucht.

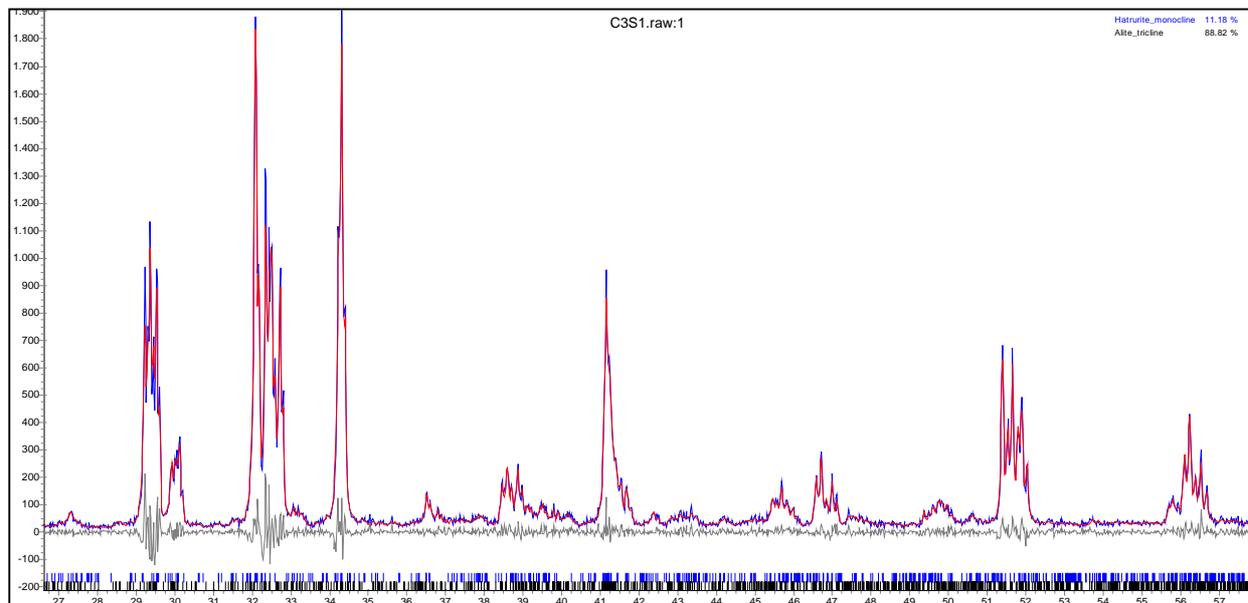


Abbildung 7.12: Rietveldplot (2θ , $\lambda=CuK\alpha_{1,2}$) der Verfeinerung von synthetischem C_3S .

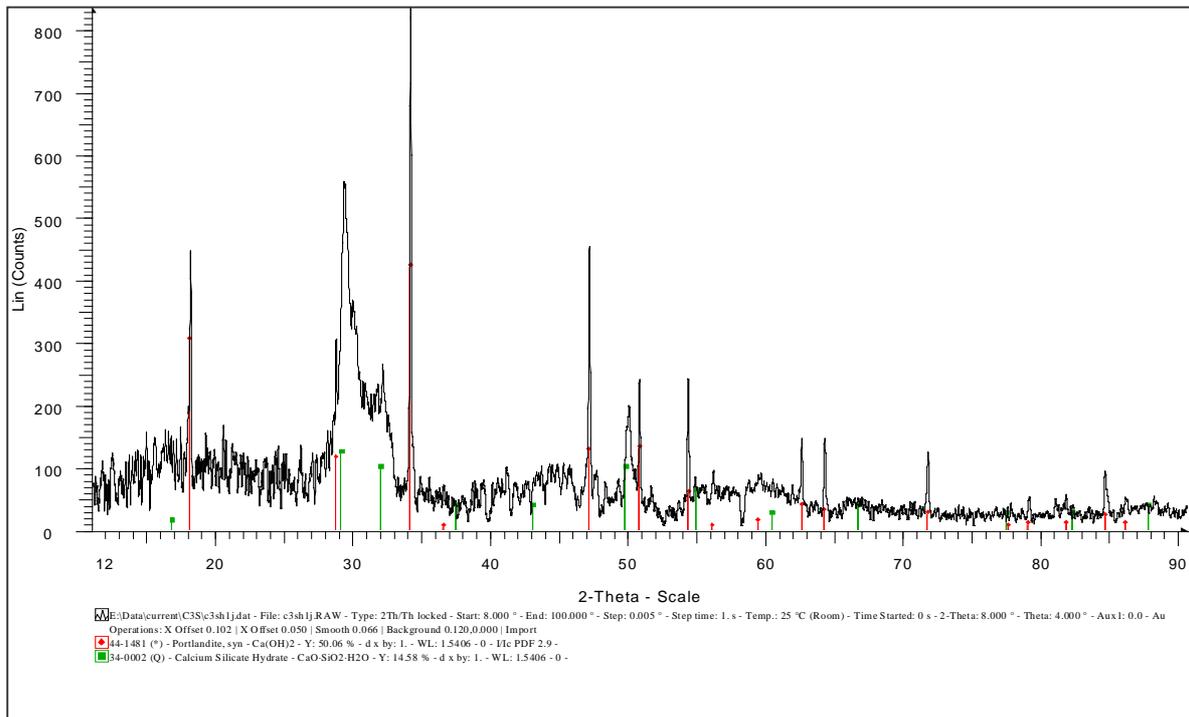


Abbildung 7.13: XRD-Aufnahme von im Glaskolben unter CO_2 -Ausschluß 1 Jahr hydratisiertem C_3S . Hauptbestandteile sind Portlandit und C-S-H(I).

Abbildung 7.13 zeigt die Röntgenaufnahme des Produkts. Es besteht zum großen Teil aus Calciumhydroxid (Portlandit) und C-S-H-Gel (C-S-H(I)). Im ESEM sind große Portlanditplatten erkennbar, die mit kugelförmigen Aggregaten aus faserigen C-S-H(I) überzogen sind (Abb. 7.14).

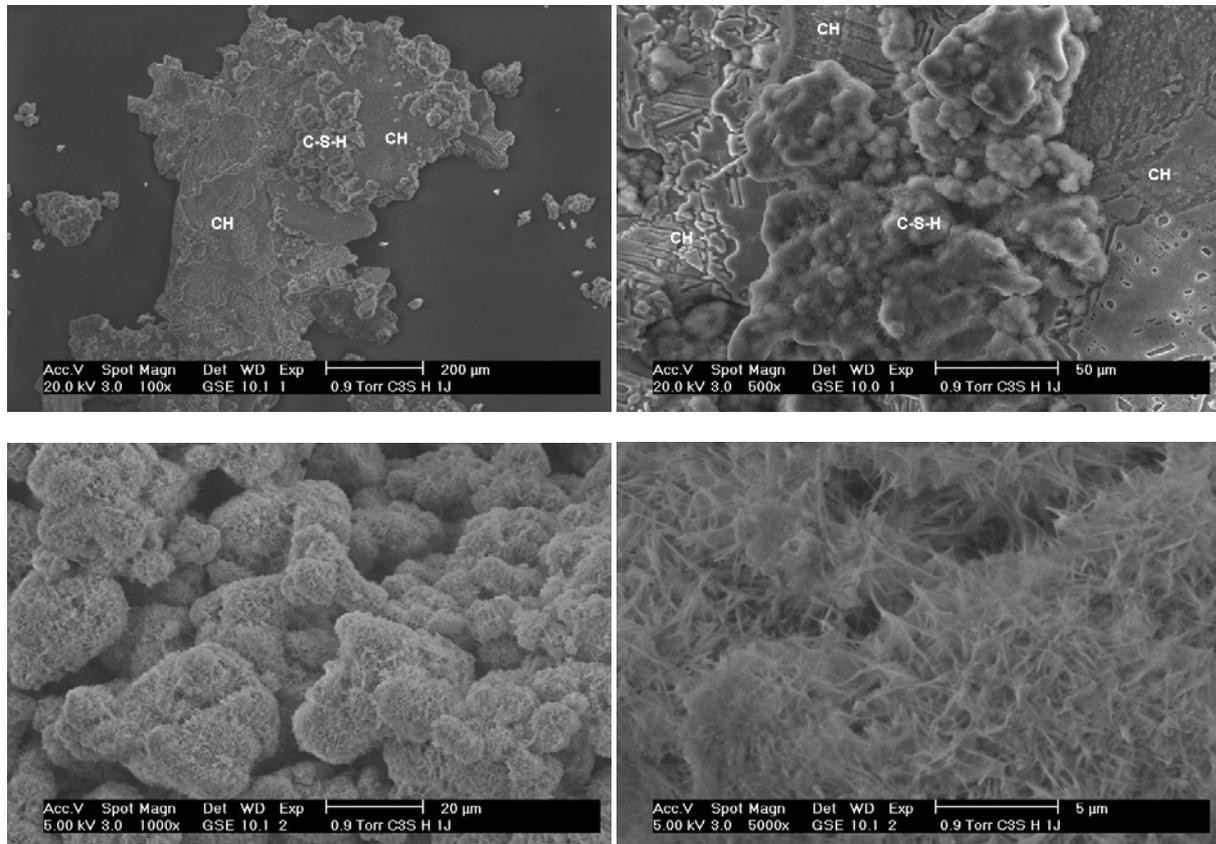


Abbildung 7.14. ESEM Aufnahmen von im Glaskolben hydratisiertem C_3S . Von oben links nach unten rechts zunehmende Vergrößerung. Portlanditplatten (CH) (oben) sind von kugelförmigen Aggregaten (unten links) bedeckt, die aus faserigem C-S-H(I) bestehen (unten rechts).

Die im Glaskolben hydratisierte Probe wurde hydrothermal bei 100 und 150°C für je eine Woche autoklaviert. Nach Behandlung bei 100°C ergibt die röntgenographische Untersuchung Portlandit, Afwillit und C-S-H-Gel (Abb. 7.15).

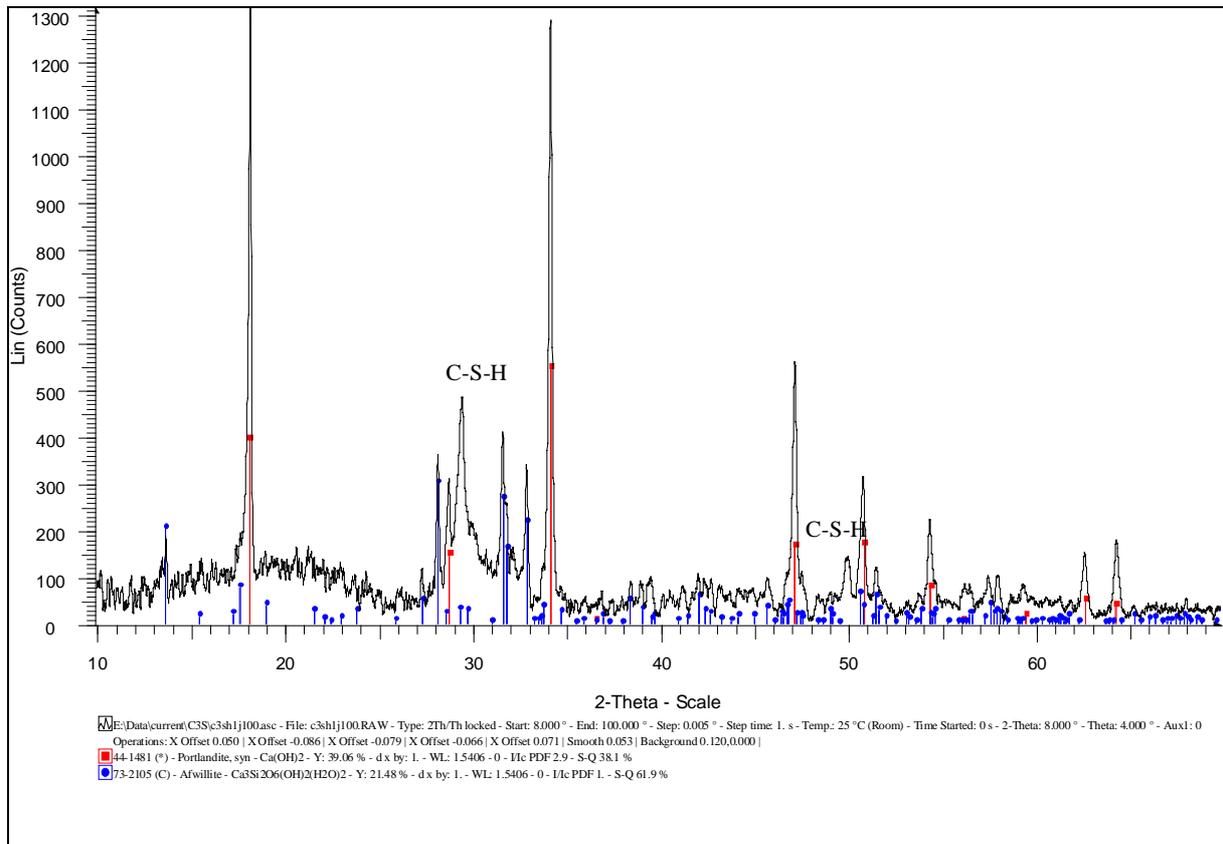


Abbildung 7.15: XRD-Aufnahme von im Glaskolben für 1 Jahr hydratisiertem und bei 100°C eine Woche hydrothermal nachbehandeltem C₃S. Neben Portlandit und Afwillit ist auch eine beachtliche Menge C-S-H-Gel vorhanden.

ESEM-Untersuchungen bestätigen die Anwesenheit der genannten Phasen. In Abb. 7.16 fallen bis 30µm lange, stäbchenförmige, whiskerartige Afwillitkristalle auf. Die Kristalle wachsen auf der Oberfläche von Portlanditkristallen. Die Keimbildung erfolgt meist an geätzten Bereichen großer Portlandit-Plättchen.

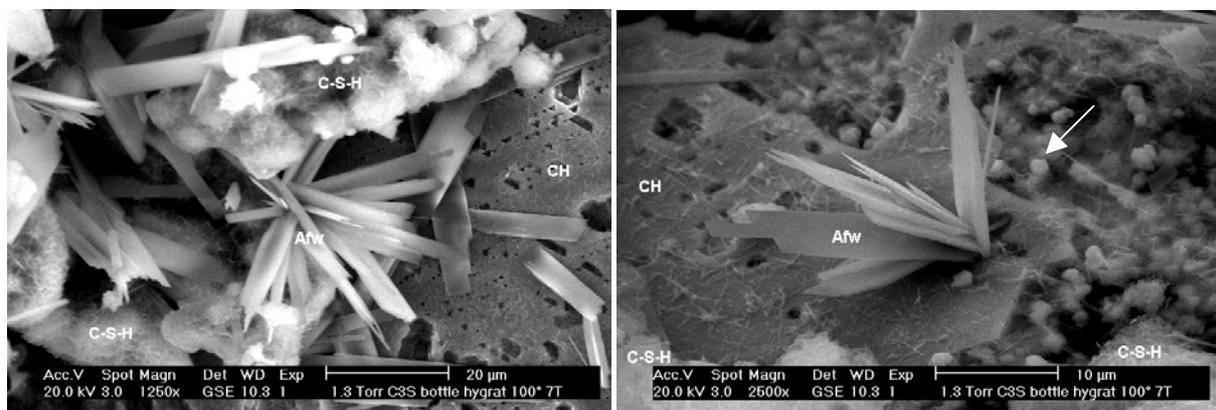


Abbildung 7.16: ESEM-Aufnahmen von bei 100°C nachbehandeltem im Glaskolben für 1 Jahr hydratisiertem C₃S (siehe Abb. 7.15). Neben Portlandit (CH) und C-S-H-Gel tritt Afwillit als Neubildung auf. Rechts: Die Keimbildung von Afwillit erfolgt an der Oberfläche von Portlandit (Pfeil).

Nach hydrothormaler Behandlung bei 150°C ergibt die röntgenographische Untersuchung ausschließlich Portlandit und Afwillit (Abb. 7.17).

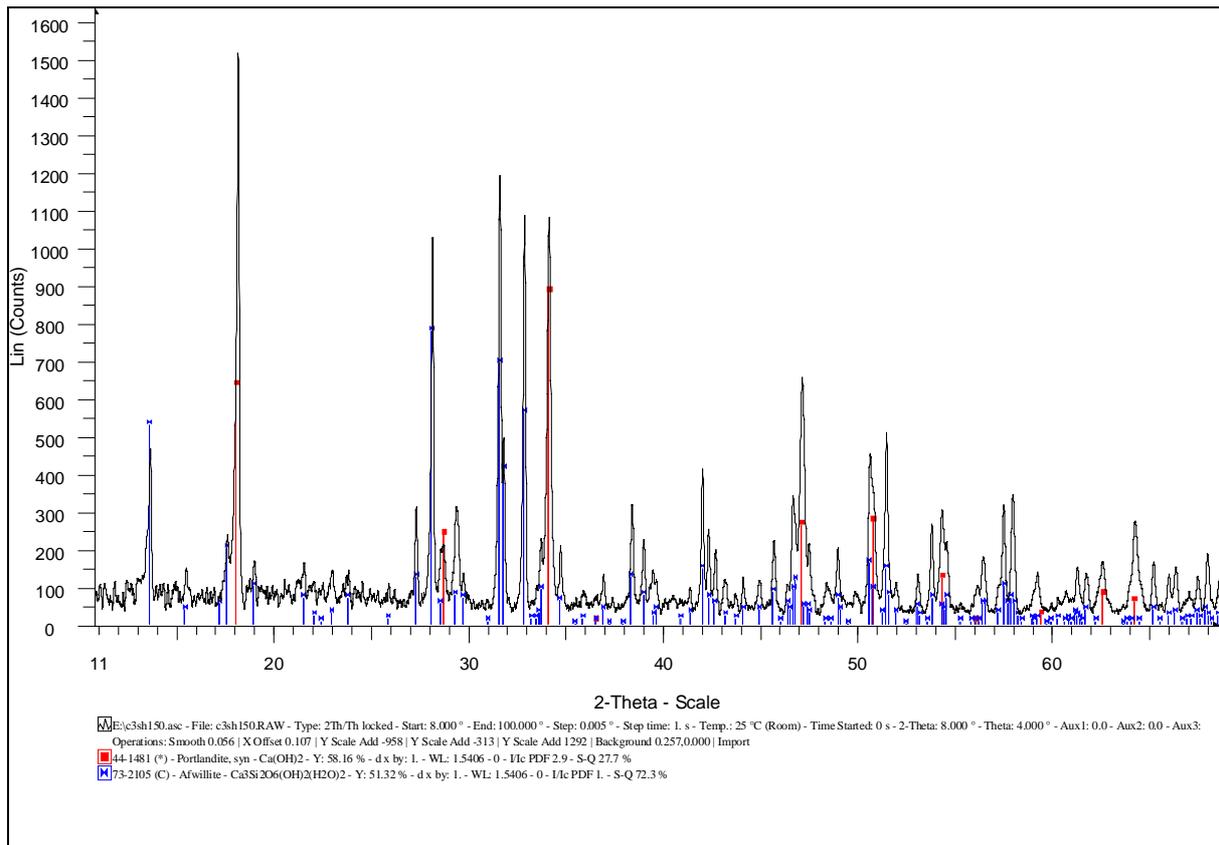


Abbildung 7.17: XRD-Aufnahme von im Glaskolben hydratisiertem C_3S (1 Jahr) nach 1-wöchiger Behandlung im Autoklaven bei 150°C. Die Probe besteht ausschließlich aus Portlandit und Afwillit.

In Abb. 7.18 sind ESEM-Bilder der bei 150°C behandelten Probe dargestellt. Kristalle von Afwillit erreichen eine Größe bis zu 60 X 15µm. Außerdem verändert sich im Vergleich zur bei 100°C behandelten Probe die Morphologie. Anstelle von stäbchenförmigen Kristallen sind gut ausgeprägte prismatische Aggregate und Einkristalle vorhanden.



Abbildung 7.18: ESEM-Bilder von bei 150°C nachbehandeltem im Glaskolben für 1 Jahr hydratisiertem C_3S (siehe Abb. 7.17). Links: Bis 1.5mm große Portlanditkristalle. Rechts: Bis 50µm große Afwillitkristalle.

7.2.3 Mechanochemische Behandlung von C_3S

Die mechanochemische Behandlung von C_3S wurde auf ähnliche Weise wie die von $\beta-C_2S$ durchgeführt. Etwa 5g C_3S wurden mit deionisiertem Wasser im Verhältnis W/F=5 versetzt und in einer Achatmühle gemahlen. Die Behandlungszeit betrug 24 Stunden. Die Beladung des Mahlgefäßes und die Trocknung der entstandenen Produkte bei 60°C wurde unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt. Die XRD-Aufnahme der entstandenen Produkte zeigt die

Bildung von Portlandit und Afwillit. Die Reaktion ist vollständig (Abb. 7.19). Nach 1-jähriger Reaktion im Glaskolben und anschließender 1-wöchiger hydrothormaler Behandlung bei 100°C war dagegen immer noch C-S-H-Gel vorhanden. Im ESEM Bild ist kryptokristalliner Afwillit und Portlandit mit einer Kristallitgröße bis 10µm erkennbar (Abb. 7.19).

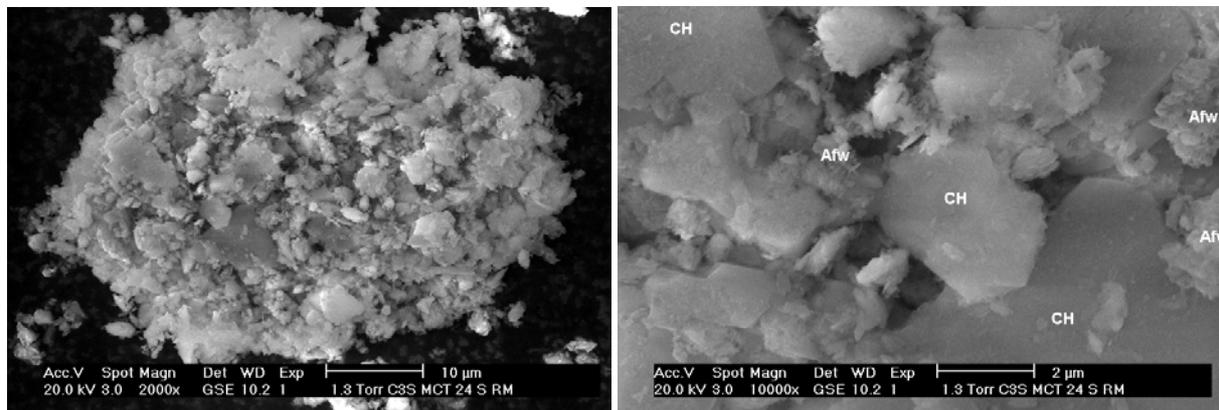


Abbildung 7.19: ESEM-Bilder von mechanochemisch 24 Stunden hydratisiertem C_3S . Neben bis 10µm großen Portlandit Kristallen (CH) ist kryptokristalliner Afwillit (<1µm) zu erkennen.

Die durch mechanochemische Behandlung entstandenen Produkte (Afwillit und Portlandit) wurden in einem weiteren Schritt bei 100, 150, 180 und 200°C autoklaviert. Die Beladung der Autoklaven wurde in der Handschuhbox unter Schutzgas durchgeführt. Die hydrothermale Behandlung dauerte jeweils 7 Tage. Zum Vergleich wurde nicht mechanochemisch vorbehandeltes C_3S hydrothermal bei 200°C hydratisiert.

In Abb. 7.21 sind die Röntgendiagramme und die in den Proben identifizierten Phasen zusammengestellt. Mit Ausnahme der nach mechanochemischer Synthese hydrothermal bei 200°C behandelten Probe (MCT C_3S 200) konnten alle Daten einer quantitativen Phasenanalyse mit der Rietveldmethode unterzogen werden. Die genannte Probe enthält die Phase C_8S_5 , für die keine Strukturdaten vorhanden sind. Die Gitterparameter des C_8S_5 wurden mit Profilanpassung (Le Bail-Methode) ermittelt. Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse sind in Abb. 7.23 in Form von Balkendiagrammen dargestellt. Strukturdaten (Gitterkonstanten, R_{Bragg}) sind in Tabelle 7.7 aufgelistet. Rietveldplots und die Fitparameter der einzelnen Verfeinerungen sind im Anhang 15 zu finden.

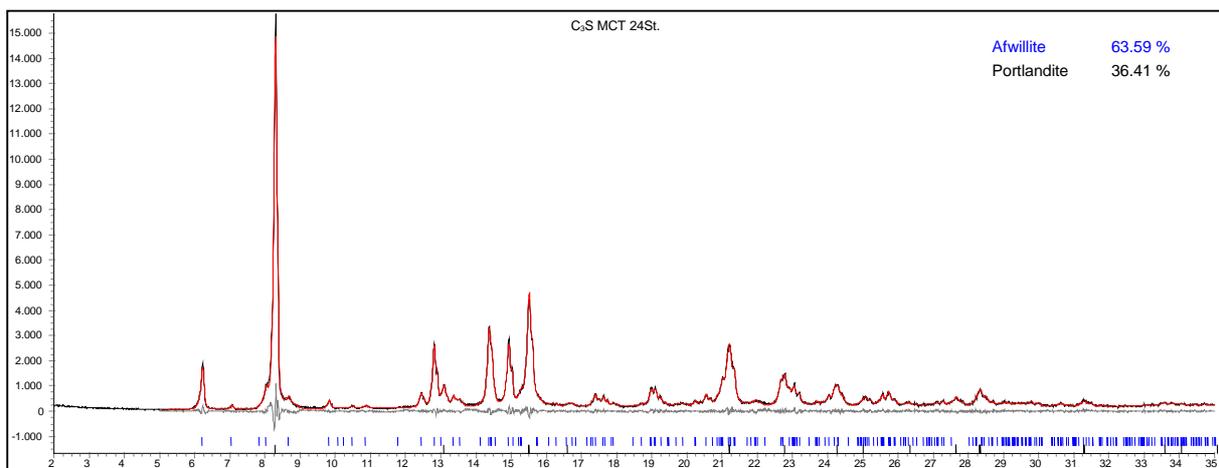


Abbildung 7.20: Rietveldplot (2θ , $\lambda=MoK\alpha_{1,2}$) von mechanochemisch 24 Stunden hydratisiertem C_3S . Alit ist vollständig zu Afwillit und Portlandit umgesetzt.

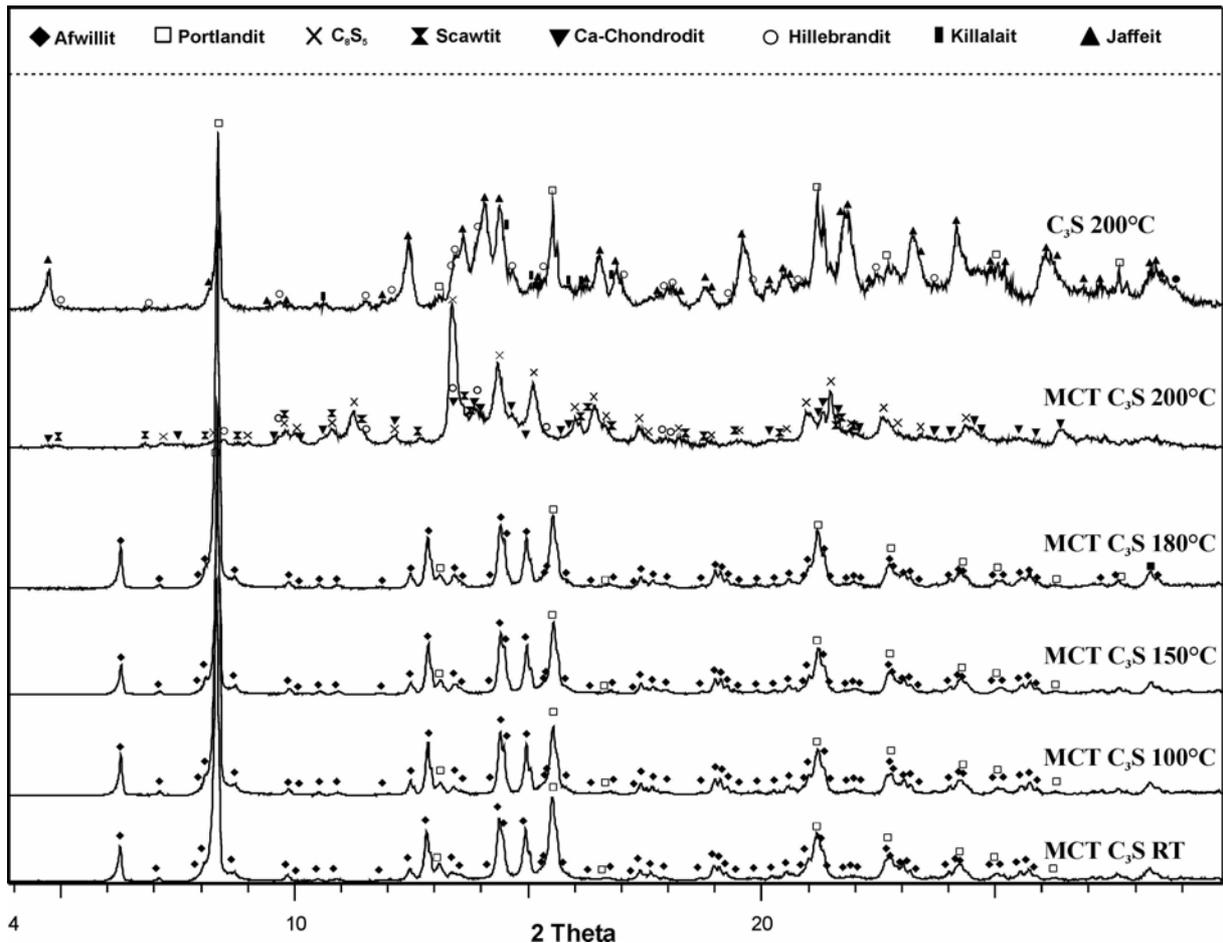


Abbildung 7.21: XRD-Aufnahmen von bei Raumtemperatur mechanochemisch hydratisiertem C_3S (unten) und nach anschließender 7-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 100, 150, 180, 200°C. Zum Vergleich ist eine bei 200°C ohne mechanochemische Vorbehandlung hydrothormal hydratisierte C_3S -Probe gezeigt.

Wie Abb. 7.21 und die quantitativen Ergebnisse in Abb 7.23 zeigen, bestehen alle Proben zwischen Raumtemperatur und 180°C aus Afwillit und Portlandit. Nach der hydrothormalen Behandlung sind die Afwillitkristalle deutlich vergrößert (Abb. 7.22).

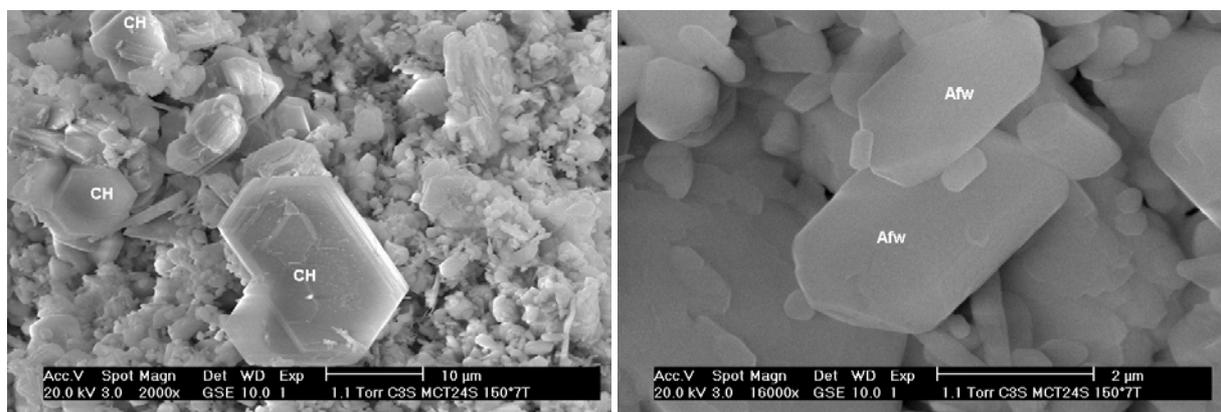


Abbildung 7.22: ESEM-Aufnahmen von mechanochemisch hydratisiertem und anschließend bei 150°C hydrothormal behandeltem C_3S .

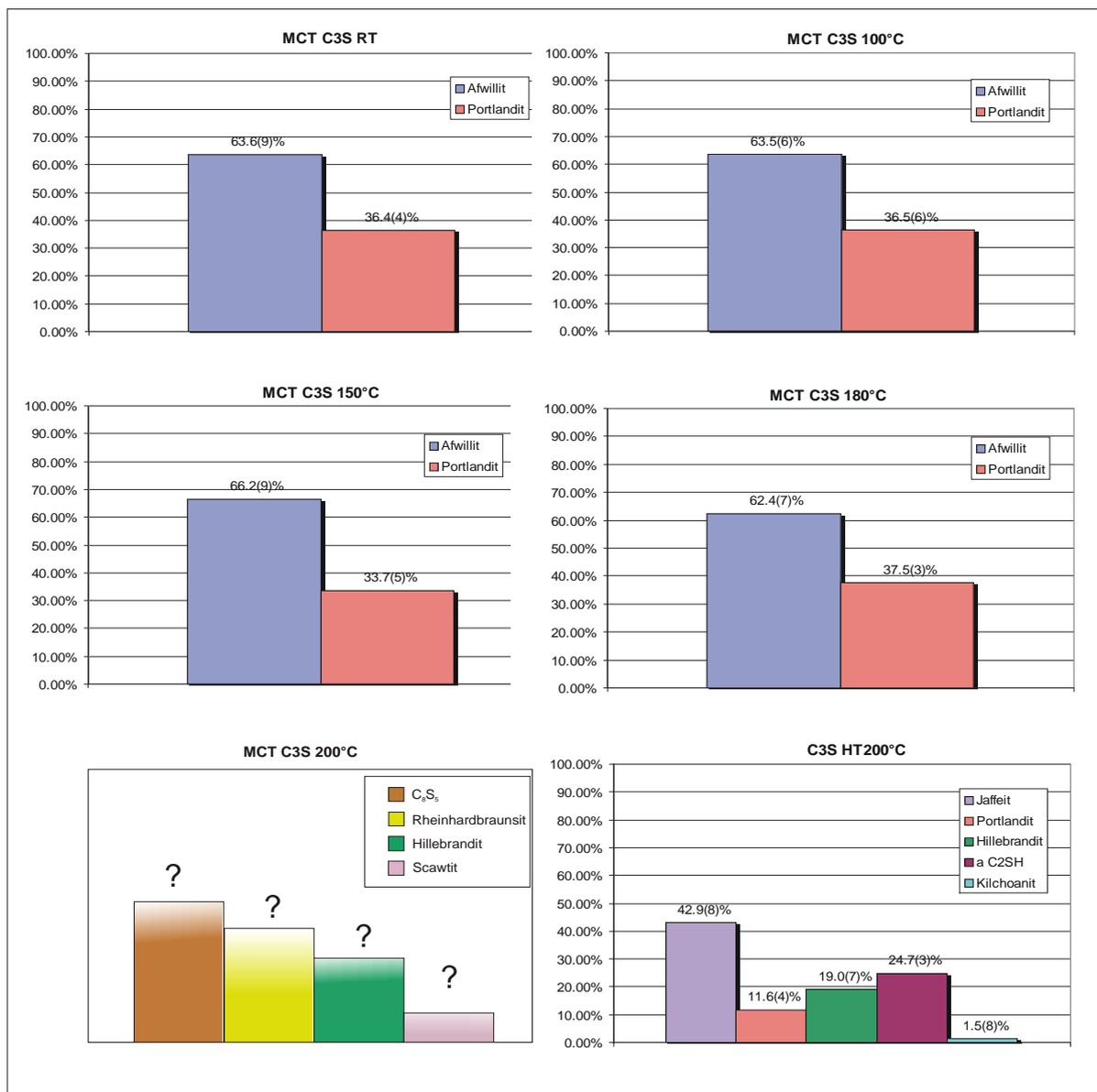


Abbildung 7.23: Quantitative Phasenanalyse von bei Raumtemperatur mechanochemisch hydratisiertem C_3S vor und nach hydrothormaler Behandlung bei 100, 150, 180 und 200°C. Zusätzlich ist die Zusammensetzung einer ohne Vorbehandlung bei 200°C hydratisierten C_3S -Probe angegeben.

In Tabelle 7.7 sind die verfeinerten Gitterkonstanten von Afwillit und Portlandit aus den bei unter 200°C durchgeführten Synthesen zusammengefasst. Im Vergleich zu Literaturdaten für natürlichen Afwillit (Malik und Jeffery, 1976), besitzen die synthetischen Afwillite größere Zellvolumina. Mit steigender Behandlungstemperatur nimmt das Zellvolumen ab. Die Länge der a -Gitterkonstante ändert sich nicht. Auch die Zellvolumina der bei Raumtemperatur durch mechanochemische Hydratation aus β - C_2S bzw. C_3S entstanden Afwillite sind unterschiedlich (871.7 \AA^3 bzw. 864.43 \AA^3). Nach hydrothormaler Behandlung bei 180°C besitzen beide Afwillite etwa gleiche Zellvolumina (862.68 \AA^3 bzw. 862.1 \AA^3). Die Veränderung der Zellvolumina des Afwillits wird, wie bereits mehrfach beschrieben, auf eine mit steigender Synthesetemperatur zunehmende Ordnung zurückgeführt.

Die bei 200°C behandelte Probe besteht aus C_8S_5 (ICDD Nr. 29-0368), Rheinhardbraunsit (Ca -Chondroit), Hillebrandit und Scawtit im Ungleichgewicht. Wegen fehlender Strukturdaten für C_8S_5 sind quantitative Aussagen nicht möglich. Eine relative Abschätzung

des Phasenbestandes anhand der Intensitätsverhältnisse ergibt in der Reihenfolge $C_8S_5 > \text{Rheinhardbraunsit} > \text{Hillebrandit} > \text{Scawtit}$ abnehmende Gehalte. Wie bereits bei Synthesen aus Gelen beschrieben, ist in dieser Probe das Auftreten von Hillebrandit mit Ungleichgewichten verknüpft.

Tabelle 7.7: Gitterkonstanten (in Å) und R_{Bragg} von Afwillit und Portlandit. Synthese durch mechanochemische Hydratation von C_3S und hydrothermale Nachbehandlung bei 100, 150 bzw. 180°C.

Synthese Phasen	MCT C_3S RT		MCT C_3S 100°C		MCT C_3S 150°C		MCT C_3S 180°C	
	Gitterkonstanten	R_{Bragg}	Gitterkonstanten	R_{Bragg}	Gitterkonstanten	R_{Bragg}	Gitterkonstanten	R_{Bragg}
Afwillit <i>C1c1</i> a 16.278(1) b 5.6321(4) c 13.236(1) β 134.898(3) V = 859.6 Malik, Jeffery(1976)	a 16.291(1) b 5.6517(5) c 13.2483(9) β 134.876(4) V = 864.43 Å ³	1.413	a 16.292(1) b 5.6462(5) c 13.2472(8) β 134.893(3) V = 863.30 Å ³	2.468	a 16.2924(9) b 5.6396(4) c 13.2433(7) β 134.889(3) V = 862.11 Å ³	1.482	a 16.293(1) b 5.6390(6) c 13.2429(9) β 134.883(4) V = 862.10 Å ³	1.578
Portlandit <i>P-3m1</i> ICSD 73467	a 3.5945(1) b 4.9114(4)	1.007	a 3.5958(2) b 4.9104(4)	1.768	a 3.5938(1) b 4.9090(3)	1.593	a 3.5951(2) b 4.9099(4)	0.784

Der Phasenbestand der ohne vorherige mechanochemische Hydratation direkt hydrothermal bei 200°C behandelten C_3S -Probe unterscheidet sich drastisch von dem der vorbehandelten Probe. Als Hauptbestandteil liegt Jaffeit (C/S=3) vor. Daneben koexistieren Hillebrandit, α -Dicalciumsilikathydrat (C/S=2) und Portlandit (Abb. 7.21). Auch diese Paragenese stellt ein Ungleichgewicht dar.

DTA

In Abb. 7.24 sind DTA-Aufnahmen von mechanochemisch bei Raumtemperatur hydratisiertem C_3S vor und nach hydrothormaler Behandlung bei 180°C gezeigt. Die Daten sind in Tabelle 7.8 ausgewertet. Die Entwässerung von Afwillit und Portlandit ist für beide Phasen relativ gut differenzierbar.

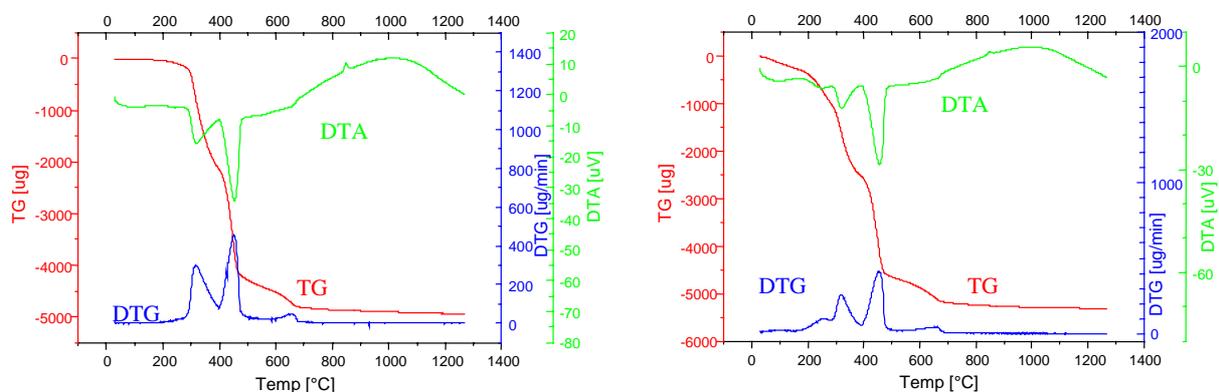


Abbildung 7.24: DTA-Aufnahmen von mechanochemisch hydratisiertem C_3S bei Raumtemperatur (links) und nach anschließender hydrothormaler Behandlung bei 180°C (rechts).

In der nicht hydrothermal behandelten Probe erfolgt die Entwässerung von Afwillit in einem zweistufigen Prozess. Die erste Stufe beginnt bei ca. 214°C und besitzt ein Maximum bei ca. 247°C. Der maximale Gewichtsverlust findet in der zweiten Stufe bei ca. 323°C statt. Da die Entwässerung der ersten Stufe ca. 36% (grob 1/3) zum gesamten Gewichtsverlust von Afwillit beiträgt, ist anzunehmen, dass eines der insgesamt drei H_2O -Moleküle der Struktur von Afwillit aus der bei Raumtemperatur synthetisierten Probe relativ schwach gebunden ist und daher leicht abgespalten wird. Die Entwässerung von Portlandit besitzt ein Maximum bei ca. 444°C. Ein weiterer Gewichtsverlust zwischen 600-700°C könnte dem Verlust von CO_2 aus Calcit entsprechen, obwohl röntgenographisch kein Calcit nachgewiesen werden konnte. Der exotherme Peak bei ca. 836°C entspricht der Kristallisation von γ - C_2S .

Die Entwässerung von Afwillit in der hydrothermal bei 180°C behandelten Probe erfolgt in einem einstufigen Prozess. Das Maximum liegt bei ca. 320°C. Das thermische Verhalten dieser Probe ähnelt im übrigen der bei Raumtemperatur hergestellten Probe.

Eine quantitative Abschätzung der Phasenzusammensetzungen beider Proben auf Basis der gemessenen Gewichtsverluste ergibt folgende Gehalte (in Gew.%): Die bei Raumtemperatur hergestellte Probe enthält 59.10% Afwillit, 35.79% Portlandit und 5.11% Calcit (ohne Calcit 62.28% Afwillit und 37.72% Portlandit). Die hydrothermal nachbehandelte Probe enthält 56.69% Afwillit, 38.12% Portlandit und 5.18% Calcit (ohne Calcit 59.79% Afwillit und 40.20% Portlandit).

Tabelle 7.8: Auswertung der thermogravimetrischen Analyse der Proben C_3S_MCT24S (Hydratation von C_3S bei Raumtemperatur) und $C_3S_MCT_180^\circ C$ (nach zusätzlicher hydrothormaler Behandlung bei 180°C).

Probe	Einwaage (mg)	H_2O^*		Afwillit		Portlandit		Calcit		Gesamt Verlust(mg/%)							
		°C	mg/%	°C	mg/%	°C	mg/%	°C	mg/%								
C_3S_MCT24S	24.8168	105	0.135 0.54%	247	0.833 3.36%	444	2.159 8.70%	650	0.558 2.25%	5.165 20.81%							
				323	1.480 5.96%												
				Quantitative Analyse (Gew. %)													
				59.10							35.79		5.11		100.00		
$C_3S_MCT24S_180^\circ C$	23.6973	105	0.021 0.09%	320	2.117 8.93%	444	2.194 9.26%	650	0.54 2.28%	4.872 20.56%							
				Quantitative Analyse (Gew. %)													
				56.69							38.12		5.18		99.99		

* Adsorbiertes H_2O

Vergleicht man zusammenfassend die Kinetik der beiden untersuchten Hydratationsmethoden, ist die mechanochemische Hydratation wegen der immensen Reaktionsgeschwindigkeit und Reproduzierbarkeit klar im Vorteil. Sie sollte daher zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften verwendet werden. Die Hydratation von C_3S im Glaskolben entspricht allerdings eher der Hydratation von Portlandzement und ist daher für die Beschreibung der Reaktionskinetik wichtig.

Die mechanochemische Hydratation von C_3S bei Raumtemperatur ist nach 24 Stunden vollständig und ergibt Afwillit und Portlandit als Reaktionsprodukte. Die Hydratation lässt sich mit der Reaktionsgleichung:



beschreiben. Bei einem vollständigem Ablauf der Reaktion sollten die Reaktionsprodukte in folgenden Gewichtsanteilen auftreten: Afwillit – 60.65Gew.% -und Portlandit - 39.35Gew.%. Quantitative Analysen mit der Rietveldmethode (Abb. 5.22) ergeben für unter 180°C einen geringfügig auf Kosten des Portlandits erhöhten Gehalt von Afwillit. Dieses Phänomen

könnte durch eine teilweise Amorphisierung des Portlandits (Calcits?) bei mechanochemischer Behandlung verursacht werden, die auch durch hydrothermale Behandlung bis 150°C nicht rückgängig gemacht wird. Für die nicht hydrothermal behandelte Probe stimmt der aus den thermoanalytischen Daten berechnete Phasenbestand, ohne Berücksichtigung von Calcit, mit den Werten der Rietveldverfeinerung überein. Auffällig ist auch, dass die quantitative Rietveldanalyse der bei 180°C hydrothermal nachbehandelten Probe eine relativ gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert zeigt (Abweichung < 2Gew%). Der aus den thermoanalytischen Daten berechnete Phasenbestand der hydrothermal bei 180°C behandelten Probe entspricht ebenfalls den theoretisch berechneten Anteilen (Abweichung < 1Gew%).

8. Hydrothermale Behandlung von technischem Zementstein

Abschließend wurde untersucht, inwieweit sich die hydrothermale Behandlung von Zementstein, wie sie z.B. bei der Herstellung von Porenbeton oder dampfgehärteten Bauteilen üblich ist, auf Basis der bisherigen Ergebnisse beschreiben lässt. Zu diesem Zweck wurde ein Portlandhüttenzement CEM IIB-S (Gehalte nach DIN 1164-1: Portlandzementklinker 65-79%, Hüttsand 21-35%) der Firma „Seibel und Söhne“ aus Erwitte/W eingesetzt. Die chemische Analyse des CEM IIB-S ergab die Zusammensetzung in Tabelle 8.1.

Tabelle 8.1: Chemische Zusammensetzung der Probe CEM IIB-S (Daten aus Röntgenfluoreszenzanalyse)

Oxide	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Gew. %	< 0.02	1.04	4.76	20.1	0.30	3.03	0.82	65.1	0.35	4.30

Portlandhüttenzement wurde ausgewählt, um den in normalen hydrothermalen Baustoffen enthaltenen erhöhten SiO_2 -Anteil zu berücksichtigen. Zusätzliches reaktives SiO_2 stammt in industriellen Produkten meist aus der Feinfraktion des Zuschlags oder wird separat zugesetzt. Im Experiment ist dieser Anteil durch den Hüttsandgehalt repräsentiert.

Die Röntgenanalyse des CEM IIB-S (Abb. 8.1) erbrachte neben einem amorphen Anteil (Hüttsand) folgende kristallinen Komponenten: Hatrurit (C_3S), Larnit ($\beta-C_2S$), Tricalciumaluminat, Brownmillerit, Bassanit, Quarz, Calcit, und Anhydrit.

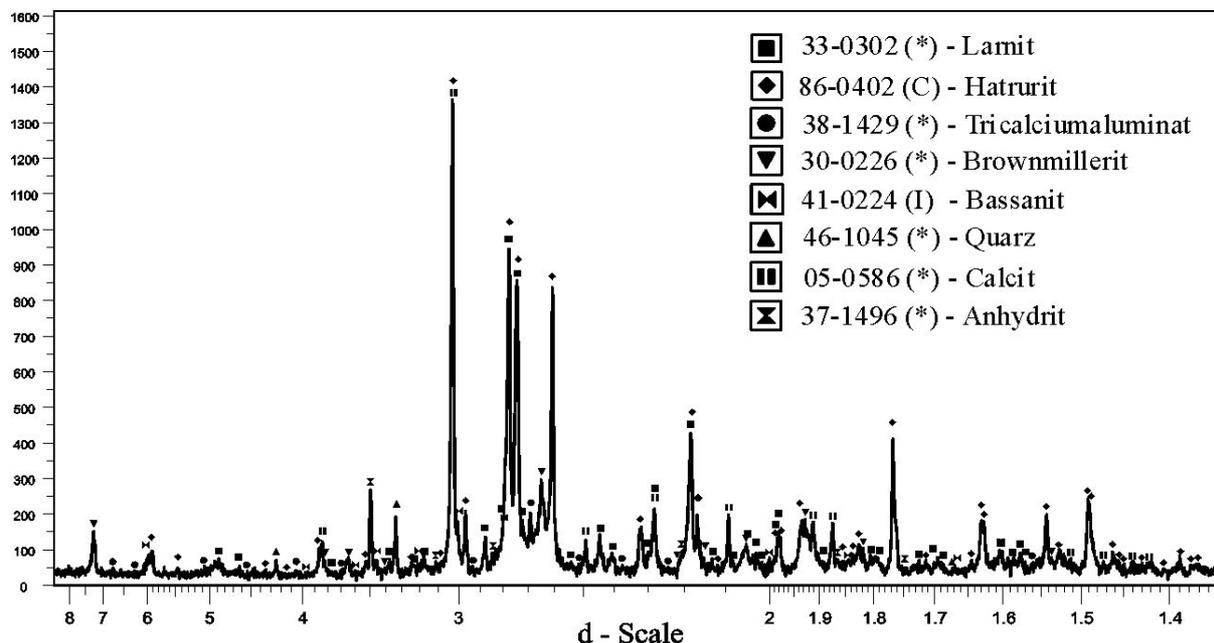


Abbildung 8.1. XRD-Aufnahme und Phasenidentifikation von CEM IIB-S.

Die Herstellung des Zementsteins erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 196 Teil 1. Zement CEM IIB-S wurde ohne Zuschlagstoffe mit einem Wasser/Zement-Verhältnis (bekannt als W/Z-Verhältnis) von 0.52 im Zwangsmischer hydratisiert. Die entstandene Zementpaste wurde in 50ml Kautexflaschen gefüllt (bis zum Rand) und luftdicht verschlossen. Nach 24h wurden die Proben ausgeschalt und im Wasserbad bei 20°C sieben Tage gelagert. Danach wurden sie in feuchtes Sägemehl gepackt und in einer Klimakammer bei 20°C und 65% Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Nach sechsmonatiger Lagerung wurden die Zementsteinblöcke in Scheiben mit einem Durchmesser von 30mm und einer Höhe von 12mm zersägt.

8.1 Charakterisierung des Zementsteins CEM IIB-S, W/Z=0.52

Abbildung 8.2 zeigt ein Röntgendiagramm der frisch gesägten Innenseite einer Zementsteinscheibe. Als einzige primäre Klinkerphase ist nicht hydratisierter Larnit ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) und etwas Quarz vorhanden. Als röntgenographisch identifizierbare Hydratationsprodukte treten, wie bei einem CEM IIB-S zu erwarten, C-S-H-Gel, Portlandit und Ettringit ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) auf. Zusätzlich ist Calcit vorhanden. Auffällig ist der breite Untergrund der Röntgenaufnahme, der aus amorphem C-S-H-Gel besteht. Zur quantitativen Phasenanalyse musste C-S-H-Gel vernachlässigt werden. Es ergaben sich folgende Anteile (Tab. 8.2):

Tabelle 8.2: Quantitative Rietveldanalyse von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52, Innenseite einer frisch gesägten Scheibe in Gew%.

C_2S	Portlandit	Ettringit	Quarz	Calcit	H_2O	CSH
43(2)	31(5)	8(2)	1,3(3)	16(2)	?	?

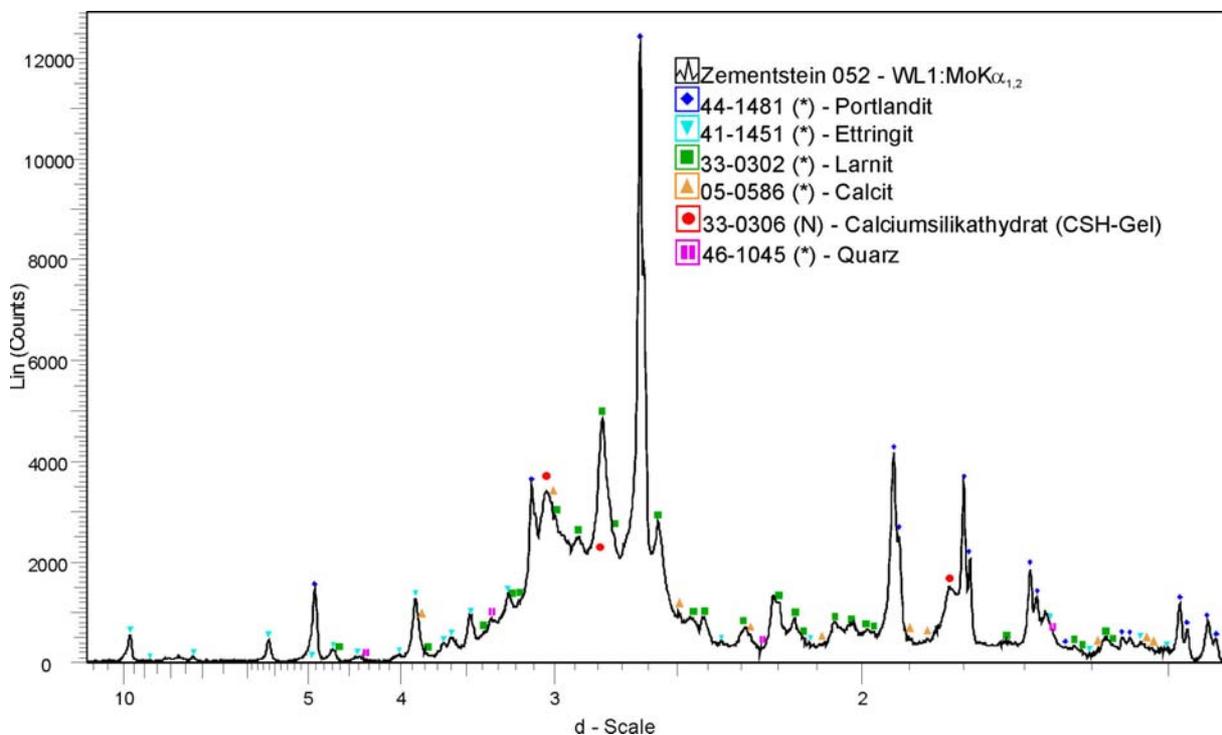


Abbildung 8.2: Qualitativer Phasenbestand von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52, Innenseite einer frisch gesägten Scheibe.

Zur weiteren Charakterisierung des Phasenbestands wurde eine Thermoanalyse mit der DTA/TG durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 8.3 dargestellt.

Zwischen 30 und 220°C verliert die Probe 12.3% Wasser. Das Maximum der Entwässerung liegt bei ca. 100°C. In diesem Gewichtsverlust ist zunächst die Abgabe von molekularem (bis 100°C) und anschließend von adsorptiv gebundenem Wasser enthalten. Schließlich wird Wasser aus den Zwischenschichten des C-S-H-Gels abgegeben. Zusätzlich wird Ettringit unter Wasserabgabe in verschiedene Hydratstufen des Monosulfats ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$) umgewandelt. Etwaig vorhandene Reste von Gips tragen zur komplexen Entwässerung bei. Die Schulter bei 200°C entspricht der Entwässerung von AFm -Phasen (Taylor, 1990^d).

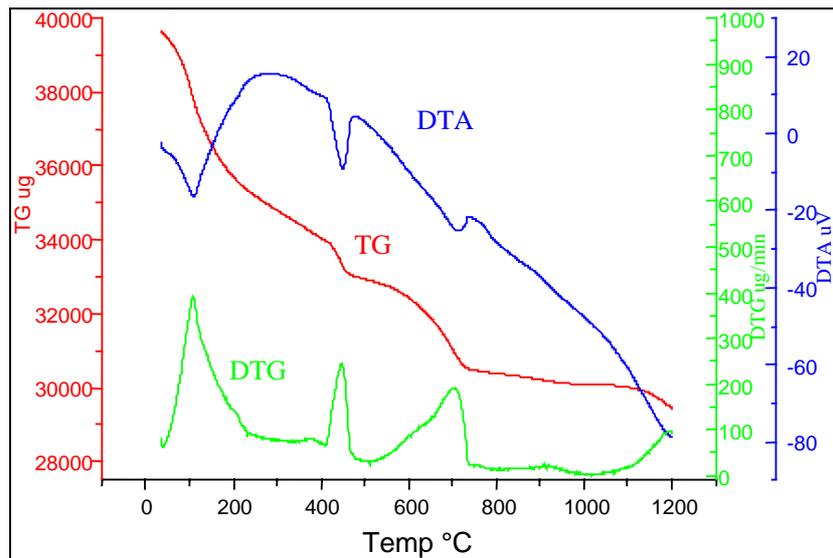


Abbildung 8.3: DTA/TG-Aufnahme von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52.

Der Gewichtsverlust zwischen 400 und 480°C entspricht der Entwässerung von α -C₂SH (Ishida *et al.*,1993), das sich beim Aufheizen aus C-S-H-Gel bildet. Dem Verlust von 2,8% entspricht ein α -C₂SH-Gehalt von 33,8%. Da C-S-H-Gel allerdings beim Aufheizen nicht vollständig zu α -C₂SH kristallisiert und außerdem auch AFm-Phasen (deren Anteil allerdings gering ist) in diesem Temperaturintervall Wasser verlieren, ist dieser Wert wenig aussagekräftig. Der Gewichtsverlust zwischen 530-800°C mit einem Maximum bei ca. 700°C entspricht untergeordnet der Entwässerung von Portlandit sowie vor allem der Abspaltung von CO₂ aus Calcit. Eine saubere Trennung dieser Prozesse ist nicht möglich. In der DTG-Kurve sind aber zwei Reaktionsmaxima angedeutet. Der ursprünglich in der Probe enthaltene Portlandit reagiert leider zum Teil beim Aufheizen mit noch wasserfreiem C₂S. Damit ist weder eine genaue Bestimmung des Calcitgehalts noch eine Bestimmung des Portlanditgehalts aus der Thermoanalyse möglich. Der zwischen 530-800°C gemessene hohe Gewichtsverlust von ca. 6,1% deutet wie die röntgenographische quantitative Phasenanalyse darauf hin, dass eine starke Karbonatisierung stattgefunden hat (Taylor, 1990^b). Ein weiterer Gewichtsverlust über 1100°C ist mit Freisetzung von SO₂ verbunden. Der Wasser- und CO₂-Gehalt der Probe beträgt insgesamt 23,4% (Gewichtsverlust zwischen 30 und 800°C). Zusammenfassend ist eine quantitative Abschätzung des Phasenbestands auf Basis der thermischen Analyse nicht möglich.

8.2 Hydrothermale Behandlung des Zementsteins CEM IIB-S, W/Z=0.52

Die aus CEM IIB-S hergestellten Zementsteinscheiben wurden in Edelstahllautoklaven mit Tefloneinsätzen bei 150, 200 und 250°C hydrothermal behandelt. Die Behandlungszeit variierte zwischen 4 Stunden und 35 Tagen. Nach der Behandlung wurden die Proben bei 60°C 48 Stunden an Luft getrocknet und durch die Mitte gesägt. Anschließend wurde die frisch gesägte Innenseite weiter untersucht.

8.2.1 Behandlung bei 150°C

Das Röntgendiagramm der hydrothermal 7 Tage behandelten Probe unterscheidet sich gravierend vom unbehandelten Ausgangsmaterial. Als kristalline C-S-H-Phase ist ausschließlich α -C₂SH vorhanden, das in stängeligen bis 20µm großen Kristallen auftritt (Abb. 8.6). Aluminium, Eisen und Sulfat sind als Hydrogranat (Katoit-Mischkristall, Ca₃Al₂[(SiO₄)_{1.5}((OH)₄)>sub>1.5</sub>]) gebunden. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten (Tab. 8.3) zeigt, dass Hydrogranat ca. 0,8 Mol SiO₂ je Formeleinheit enthält (Abb. 8.4).

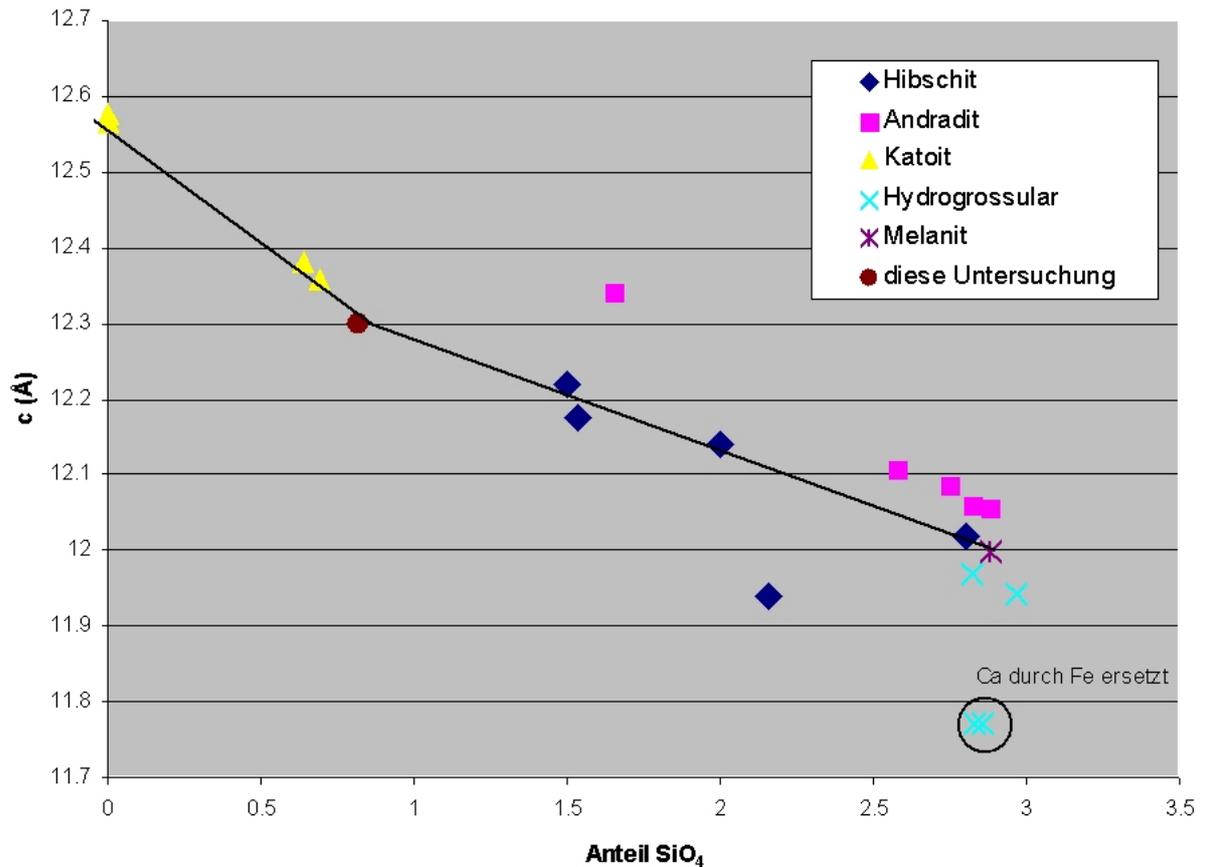


Abbildung 8.4: Korrelation zwischen Gitterkonstanten und SiO_2 -Gehalt in unterschiedlichen Hydrogarnaten (Quelle ICDD).

Das Auftreten von Hydrogarnat in hydrothermal behandeltem Zement wird bereits von Taylor (1964^b) beschrieben. Wie im unbehandelten Ausgangsmaterial sind zusätzlich Calcit und als Nebenbestandteile Larnit und Portlandit vorhanden.

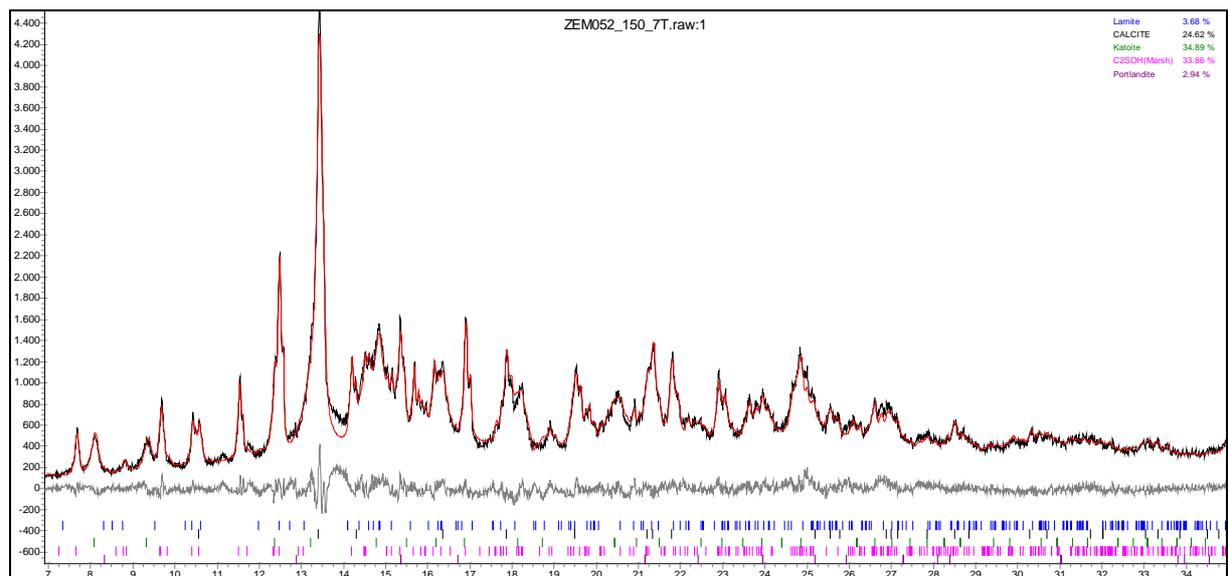


Abbildung 8.5: Rietveldplot von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 7-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 150°C. $\lambda = \text{MoK}\alpha_{1,2}$. X-Achse 2Theta.

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 7-tägiger hydrothermalen Behandlung bei 150°C.

Phase	Raumgruppe Gitterkonstanten	R_{Bragg}	Gew%
α -Dicalciumsilikat $Ca_2(SiO_4) \cdot (H_2O)$	<i>P b c a</i> <i>a</i> 9.4654(3) <i>b</i> 9.2015(9) <i>c</i> 10.6362(5)	2.085	33.86
Katoit	<i>I a -3 d</i> <i>a</i> 12.3318(4)	2.636	34.89
Calcit $CaCO_3$	<i>R -3 c (H)</i> <i>a</i> 4.99027(1) <i>c</i> 17.09162(1)	1.841	24.62
Larnit $\beta-Ca_2SiO_4$	<i>P I 2_1/n 1</i> <i>a</i> 5.5049(7) <i>b</i> 6.7971(5) <i>c</i> 9.5903(6) β 93.40(6)	11.09	3.68
Portlandit $Ca(OH)_2$	<i>P -3 m 1</i> <i>a</i> 3.6492(2) <i>c</i> 4.8792(1)	1.101	2.94
		Σ	99.99

Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse sind in Tabelle 8.3 angegeben. Die nicht optimale Profilanpassung der Rietveldverfeinerung deutet auf einen zusätzlichen, nicht direkt nachweisbaren amorphen Anteil hin.

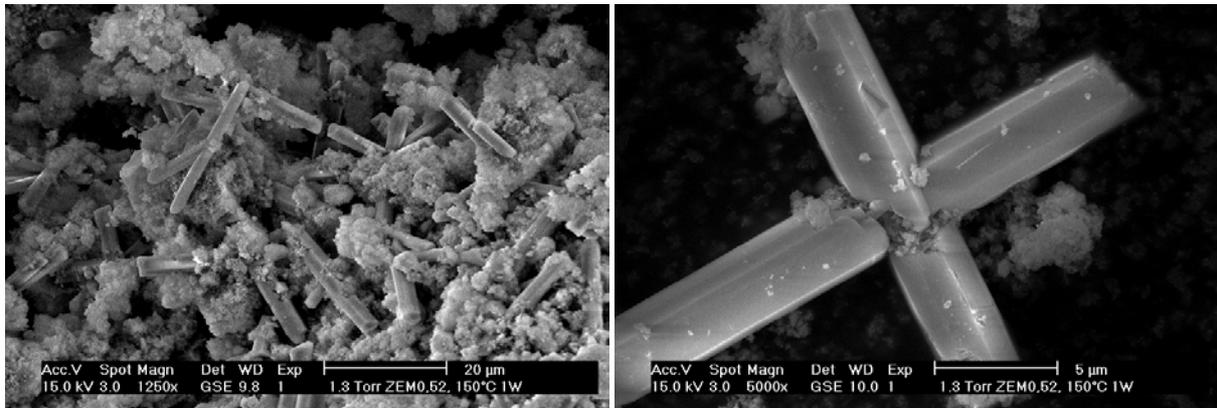


Abbildung 8.6: ESEM-Aufnahmen von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 7-tägiger hydrothermalen Behandlung bei 150°C. Links: Kristalle von $\alpha-C_2SH$ in einer kryptokristallinen Masse aus Calcit, Katoit und Portlandit. Rechts: Durchkreuzungszwilling von $\alpha-C_2SH$.

Zur weiteren Charakterisierung des Phasenbestands wurde eine Thermoanalyse mit der DTA/TG durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 8.7 dargestellt. Zwischen Raumtemperatur und 390°C erfolgt ein langsamer, nicht differenzierbarer Wasserverlust. Im Bereich zwischen 390-500°C nimmt das Gewicht mit einem deutlichen endothermen Effekt schnell um 3.8 % ab. In diesem Bereich entwässert $\alpha-C_2SH$. Auf Basis der quantitativen Phasenanalyse mit der Rietveldmethode (33.86Gew.% $\alpha-C_2SH$) wurde der zu erwartende Gewichtsverlust in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert zu 3.21% berechnet.

Zwischen 670-750°C ist ein weiterer endothermer Effekt mit einem Gewichtsverlust von 8.68 Gew% vorhanden, der überwiegend dem Verlust von CO_2 aus Calcit entspricht (theoretischer Erwartungswert aus der quantitativen Phasenanalyse mit der Rietveldmethode 8.8%). Ein dritter endothermer Effekt tritt zwischen 1090-1204°C auf. Er ist vermutlich mit der Freisetzung von SO_2 verbunden.

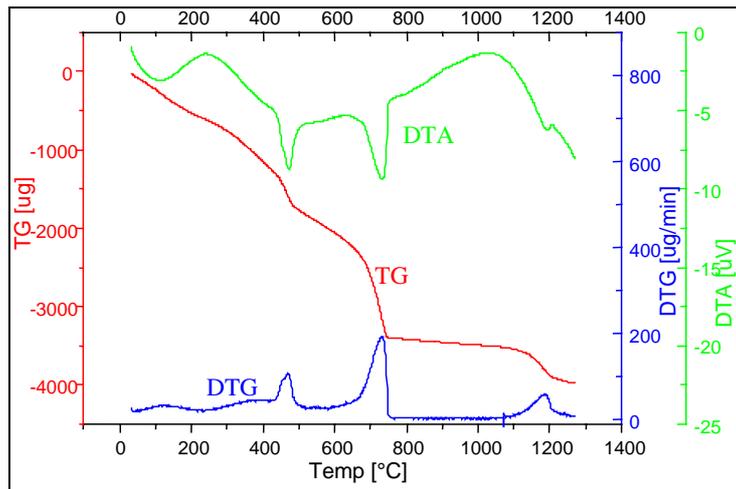


Abbildung 8.7: DTA/TG-Aufnahme von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach hydrothermaler Behandlung bei 150°C

8.2.2 Behandlung bei 200°C

Nach hydrothermaler Behandlung von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 bei 200°C bilden sich, unabhängig von der Behandlungsdauer (24h, 10d, 25d, 35d) die gleichen Hauptphasen, wie nach der Behandlung bei 150°C (Abb. 8.8). Als kristalline C-S-H-Phase tritt α -C₂SH auf (Abb. 8.9). Die Nebenbestandteile unterscheiden sich geringfügig. Larnit ist nicht mehr vorhanden (wahrscheinlich in α -C₂SH umgewandelt). Die Rietveldverfeinerung (Abb. 8.10, Tab. 8.4) ergibt außerdem einen geringeren Portlanditanteil (0.28Gew.%). Außer CaCO₃ ist Scawtit als weitere karbonathaltige Phase vorhanden.

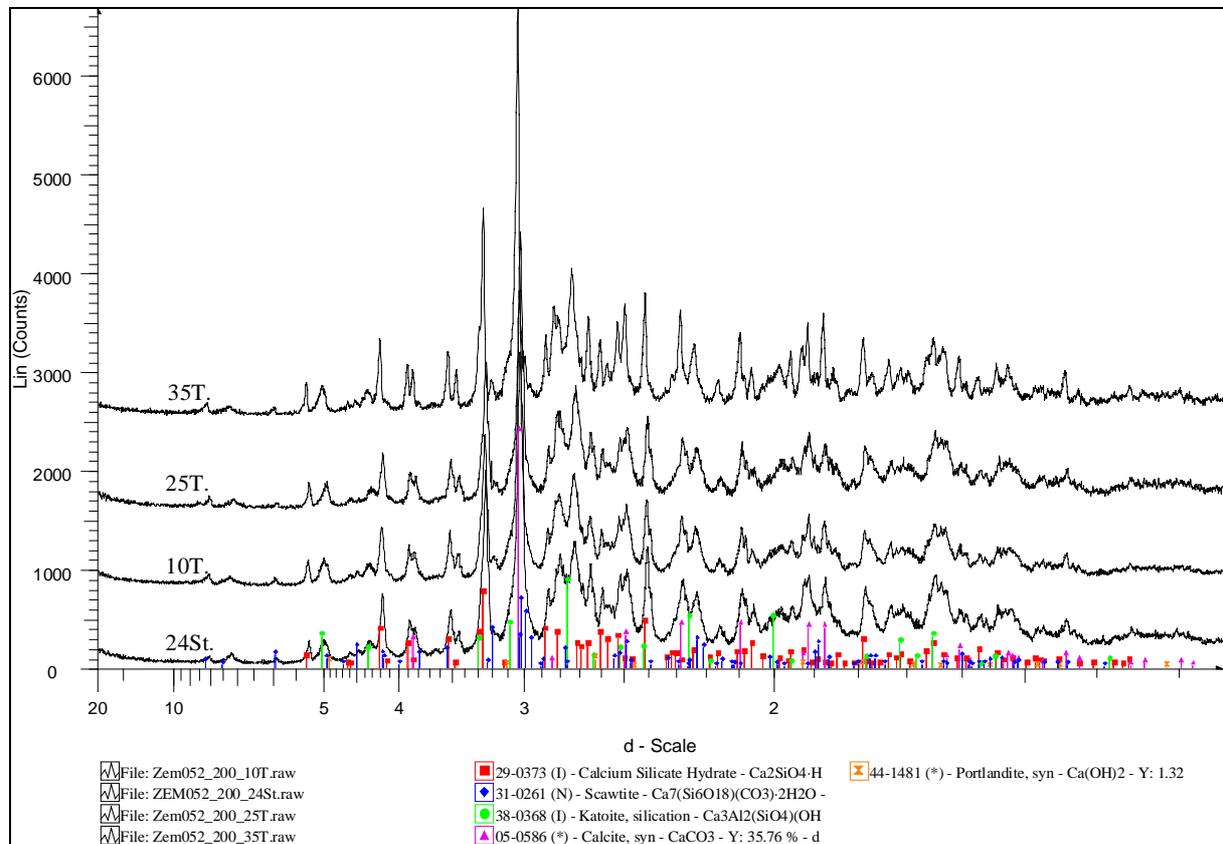


Abbildung 8.8: XRD-Aufnahmen von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 24h, 10d, 25d und 35d hydrothermaler Behandlung bei 200°C. Der Phasenbestand ändert sich bei längerer Behandlungsdauer nicht. Durch die zunehmende Kristallitgröße sinken die Halbwertsbreiten der Reflexe.

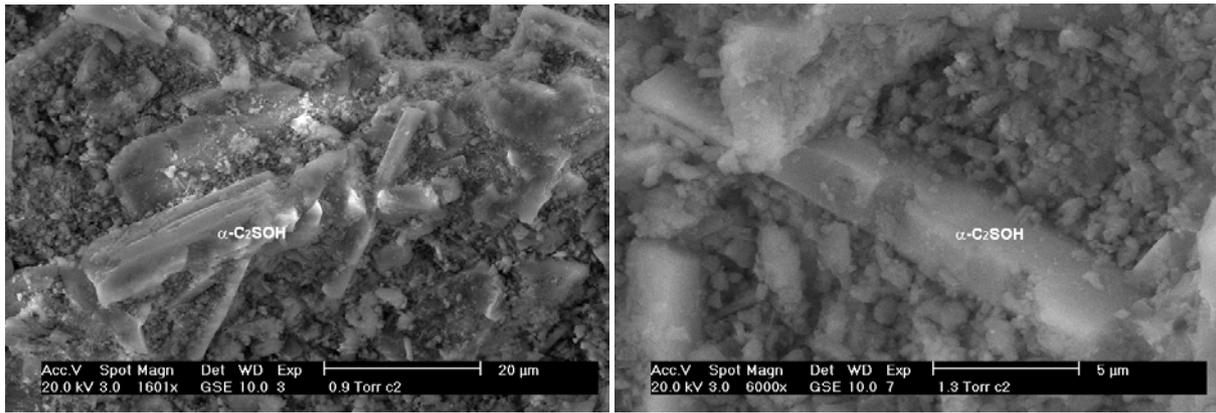


Abbildung 8.9: ESEM-GSE-Aufnahmen von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 35-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 200°C. Stängelförmige α -C₂SH Kristalle liegen in einer kryptokristallinen Masse aus Calcit, Katoit, Scawtit und Portlandit vor.

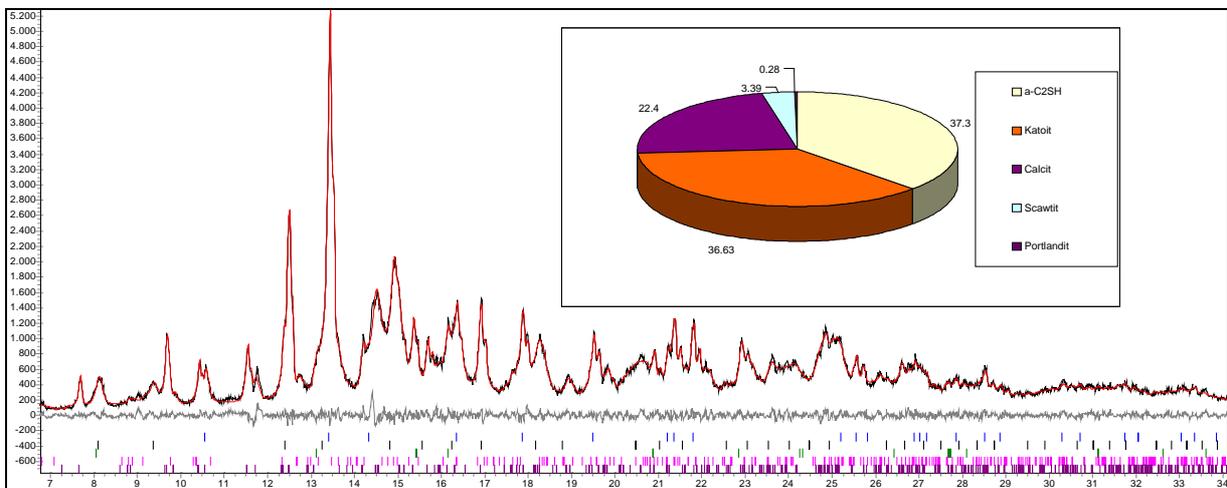


Abbildung 8.10: Rietveldplot (X-Achse=2 Θ) und quantitative Phasenanalyse von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 35-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 200°C. λ =MoK $\alpha_{1,2}$

Tabelle 8.4: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 35-tägiger hydrothormaler Behandlung bei 200°C.

Phase	Raumgruppe Gitterkonstanten verfeinert (e.s.d.)	R _{Bragg}	Wt%
α -Dicalciumsilikathydrat $Ca_2(SiO_4)(H_2O)$	<i>P 1 2₁/c 1*</i> <i>a</i> 9.4679(3) <i>b</i> 9.2008(9) <i>c</i> 10.6282(5) β 90.00	2.121	37.30
Katoit	<i>I a -3 d</i> <i>a</i> 12.29840(4)	0.515	36.63
Calcite $CaCO_3$	<i>R -3 c (H)</i> <i>a</i> 4.98952(1) <i>c</i> 17.07627(1)	0.831	22.40
Scawtit $Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot 2H_2O$	<i>C 1 m 1</i> <i>a</i> 9.9752(7) <i>b</i> 15.2528(5) <i>c</i> 6.4511(6) β 111.94(6)	3.675	3.39
Portlandit $Ca(OH)_2$	<i>P -3 m 1</i> <i>a</i> 3.58288(2) <i>c</i> 5.05108(1)	0.848	0.28
		Σ	100.00

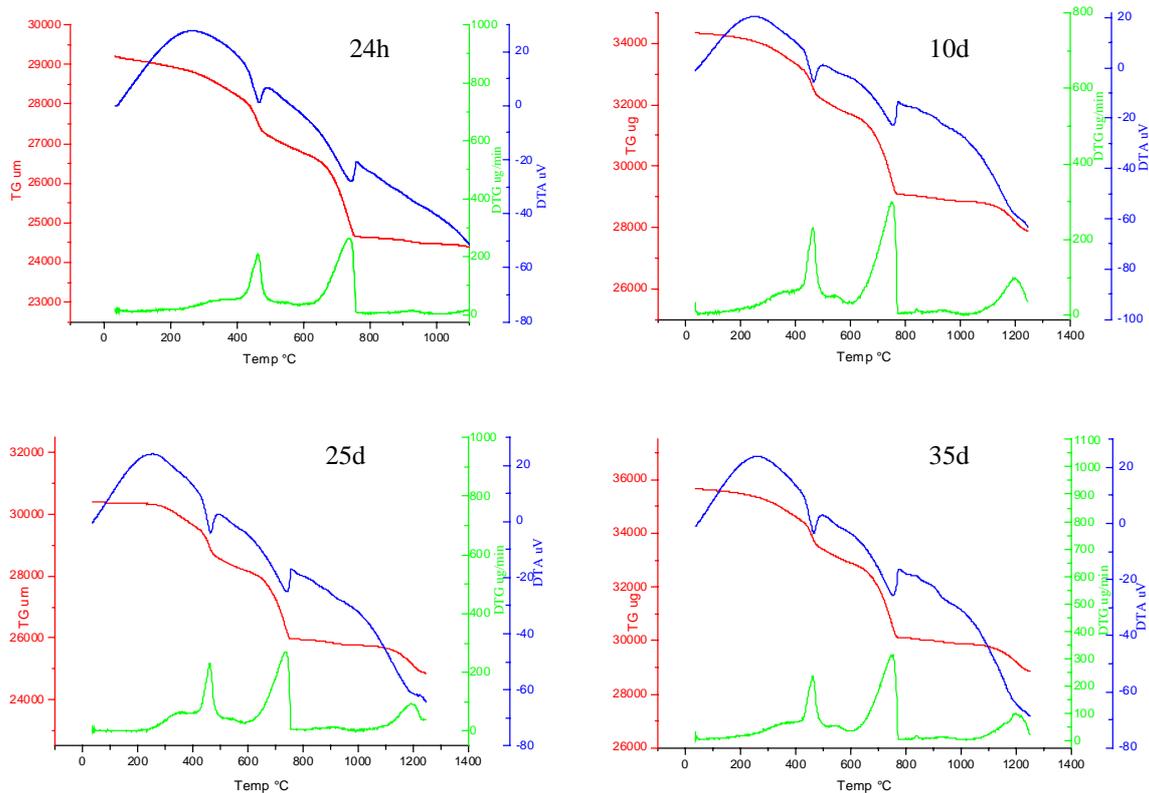


Abbildung 8.11: DTA/TG-Aufnahmen von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 24h, 10d, 25d und 35d hydrothormaler Behandlung bei 200°C.

In Abb. 8.11 sind DTA/TG-Aufnahmen des bei 200°C 24h, 10d, 25d und 35d hydrothermal behandelten Zementsteins dargestellt. Das thermische Verhalten ändert sich als Funktion der Behandlungszeit kaum. Die abrupte Gewichtsabnahme zwischen 390 und 490°C entspricht der Entwässerung von α -C₂SH. Der Entwässerungsmechanismus wurde durch Ishida *et al.* (1993) als zweistufiger Prozess zwischen 390-500°C sehr genau beschrieben. Wird der gesamte Gewichtsverlust zwischen 390 und 500°C der Entwässerung von α -C₂SH zugeordnet, ergeben sich die in Tabelle 8.5 zusammengestellten Gehalte.

Tabelle 8.5: Quantitative Bestimmung des α -C₂SH-Anteils in 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 24h, 10d, 25d und 35d hydrothormaler Behandlung bei 200°C aus thermogravimetrischen Daten. Zum Vergleich ist der mit Rietveldanalyse bestimmte Phasenbestand einer 35d behandelten Probe angegeben.

Behandlungsdauer	Gesamtgewicht (mg)	Gewichtsverlust (390-500°C)	entspr. α -C ₂ SH (Gew.%)
24 h	29.213	1.044	37.77
10d	34.381	1.187	36.49
25d	30.422	1.120	38.91
35d	35.700	1.222	36.18
Ergebnis der Rietveldverfeinerung (35d)			37.30

Die Ergebnisse der quantitativen Rietveldanalyse und der Thermogravimetrie stimmen für α -C₂SH exzellent überein.

8.2.3 Behandlung bei 250°C

Nach hydrothormaler Behandlung von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 bei 250°C (7d) bilden sich Reinhardbraunsit (=Ca-Chondrodit), Killalait und Hydrogrossular (Katoit-Mischkristall) sowie untergeordnet Hillebrandit und eine nicht vollständig beschriebene Phase der Zusammensetzung $C_6S_4H_3$ (ICDD Nr. 03-0548, McMurdie und Flint (1943)) (Abb. 8.12). Ob Calcit in der Probe vorhanden ist, konnte nicht eindeutig festgestellt werden, da die Reflexe mit den Reflexen von Reinhardbraunsit stark überlappen. Eine kleine Menge α - C_2SH wurde identifiziert. Einige wenige, kleine Reflexe von C_8S_5 konnten nicht sicher zugeordnet werden. Für eine quantitative Rietveldanalyse stehen nicht genug Strukturdaten (speziell für $C_6S_4H_3$) zur Verfügung.

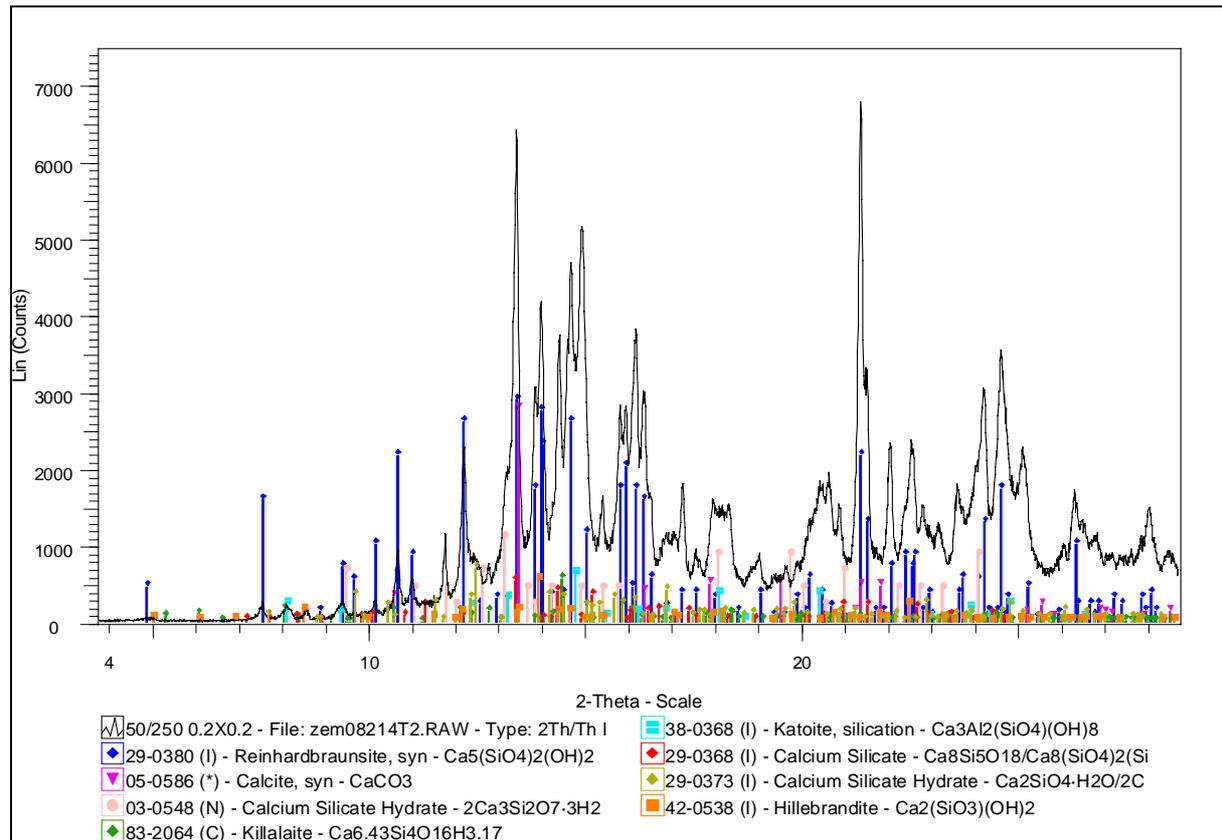


Abbildung 8.12: XRD-Aufnahme von 6 Monate hydratisiertem CEM IIB-S, W/Z=0.52 nach 7 Tagen hydrothormaler Behandlung bei 250°C.

8.2.4 Hydrothermale Behandlung von Zement: Zusammenfassung

Aus Portlandhüttenzement hergestellter Zementstein wurde bei 150, 200 und 250°C hydrothermal unterschiedlich lang behandelt. Dabei wurde das C-S-H-Gel des Zementsteins vollständig in den kristallinen Zustand überführt. Bei 150° und 200°C entstehen die gleichen Hauptphasen: α - C_2SH als kristalline C-S-H-Phase und Hydrogranat als Aluminium, Eisen und Sulfatsenke mit begrenzten Silikateinbau. Als Nebenbestandteile sind Larnit (150°C), Portlandit und als Folge der Karbonatisierung Calcit und Scawtit (200°C) vorhanden. Als Hauptphasen der bei 250°C hydrothermal behandelten Probe entstehen Reinhardbraunsit (Ca-Chondrodit), Killalait und Hydrogrossular (Katoit, Hibscht).

Die Rietveldverfeinerung der bei 150°C behandelten Probe besitzt schlechtere R-Werte als die Verfeinerung der bei 200°C behandelten Probe. Zur röntgenographischen quantitativen Phasenanalyse von C-S-H-Gelen nach hydrothormaler Behandlung an einem technischen Zementstein ist eine Temperatur von 200°C optimal. Dabei spielt die Behandlungszeit eine untergeordnete Rolle, da nach 24 Stunden und 35 Tagen die gleichen Produkte entstehen. Bei

dieser Temperatur stimmen die quantitativen Ergebnisse aus Thermogravimetrie und Rietveldanalyse gut überein.

Im Vergleich zu den untersuchten Reinsystemen erfolgt die Kristallisation im Zementssystem überraschend gleichmäßig. Die zusätzlich vorhandenen Aluminat- und Ferratphasen beeinflussen die Kristallisation des $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ nicht. Wesentlich ist allerdings der SiO_2 -Einbau in Katoit, der das C/S-Verhältnis der C-S-H-Anteile des Gesamtsystems verändert. Die Phase $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ist auch bei 200°C, außerhalb ihres Stabilitätsfeldes, über 35d unverändert vorhanden. Hillebrandit, die eigentlich stabile Phase, kristallisiert nicht. Die schwierige Keimbildung von Hillebrandit wurde bereits in den Reinsystemen beobachtet.

In Tabelle 8.6 sind die aus der quantitativen Phasenanalyse mit der Rietveldmethode berechneten Oxidanteile der Proben, nach Behandlung bei 150 bzw. 200°C, angegeben. Die Zusammensetzung des Katoits wurde aus der in Abb. 8.4 gezeigten Korrelation zwischen Gitterkonstanten und SiO_2 -Gehalt in der Hydrogranat-Mischkristallreihe ermittelt. Zusätzlich ist eine semiquantitative EDX-Analyse für die Probe 200°C/35d gezeigt. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus der EDX- und Rietveldanalyse ist zu beobachten. Zusätzlich ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus der quantitativen Analyse des eingesetzten Zements CEM II und des hydrothermal behandelten Zementstein erkennbar (vergl. Tab. 8.1 und 8.6). Die Probe 150°C/7d zeigt ein C/S-Verhältnis von 3.49 und damit spiegelt das ursprüngliche C/S-Verhältnis des Zements (3.47) besser als die Probe 200°C/35d (3.12) wieder. Die Ergebnisse aus der Rietveldverfeinerung zeigen, dass diese Methode erfolgreich bei der Aufklärung der „Geschichte“ eines Zementsteins eingesetzt werden kann.

Bei 250°C kristallisiert Hillebrandit. Das System gerät, wie bei Hillebranditbildung im Reinsystem bereits beobachtet, aus dem Gleichgewicht. Statt einer C-S-H-Phase bei 200°C ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$), liegen nun fünf Phasen (Reinhardbraunsit, Killalait, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, Hillebrandit und $\text{C}_6\text{S}_4\text{H}_3$) neben Portlandit vor. Die Identifikation der besonderen Rolle von Hillebrandit wäre ohne die am Reinsystem erarbeiteten Ergebnisse nicht möglich.

Tabelle 8.6: Berechnung der Oxidanteile aus der quantitativen Rietveldanalyse der bei 150° bzw. 200°C hydrothermal behandelten Zementsteinproben. Bei der Probe 200°C wurde zusätzlich eine „bulk“-Analyse mit EDX angegeben. Die berechneten C/S-Verhältnisse (mit und ohne CaCO_3) sind auch gezeigt.

Probe	Phasen	CaO	SiO ₂	H ₂ O	Al ₂ O ₃	SO ₃	CO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Rietveld-Gew%	
200°C	Rietveldanalyse	C ₂ SH	2	1	1	0	0	0	0	37.3	
		Katoit*	3	0.815	4.5	0.415	0.5	0	0.45	0.19	36.6
		Calcit	1	0	0	0	0	1			22.4
		Scawtit	7	6	2	0	0	1			3.4
		Portlandit	1	0	1	0	0	0			0.3
		Anteil [Gew%]	50.69	17.42	10.67	3.62	3.42	10.04	1.55	2.59	100
	EDX	Anteil (ohne CO ₂ und H ₂ O)	63.93	21.97		4.56	4.31		1.95	3.27	100
		C/S-Verhältnis	3.12 Ohne CaCO ₃ -Anteil C/S=2.35								
		Mol% bulk Analyse	15.81	5.07		0.63	0.78		0.69	0.29	
		Gew% bulk	63.72	21.89		4.62	4.49		2.00	3.28	100
	C/S-Verhältnis	3.12									
150°C	Rietveldanalyse	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	2	1	0	0	0	0	0	0	3.7
		C ₂ SH	2	1	1	0	0	0	0	0	33.9
		Katoit*	3	0.815	4.5	0.415	0.5	0	0.45	0.19	34.9
		Calcit	1	0	0	0	0	1			24.6
		Portlandit	1	0	1	0	0	0			2.9
		Anteil [Gew%]	52.04	15.99	10.51	3.45	3.26	10.82	1.48	2.47	100
	Anteil (ohne CO ₂ und H ₂ O)	66.15	20.31		4.38	4.14		1.88	3.14	100	
	C/S-Verhältnis	3.49 Ohne CaCO ₃ -Anteil C/S=2.56									

* Die Zusammensetzung von Katoit wurde mit Hilfe der in Abb. 8.4 dargestellten Korrelation berechnet.

9. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick.

In der vorliegenden Arbeit wurden Calciumsilikathydrate umfangreich untersucht. Die Phasen weisen einen variablen Ordnungsgrad von amorph bis kristallin auf. Wesentliches Ziel der Untersuchung war es die thermodynamischen und kinetischen Beziehungen technisch relevanter Phasen zu verstehen. Die erarbeiteten Stabilitätsbeziehungen sind in Abb. 9.1 zusammengefasst. Bestehende Strukturmodelle wurden kritisch geprüft und wesentlich erweitert, um schließlich eine systematische Gliederung der Phasen auf der Grundlage der vorliegenden Silikatanionenpolymerisation zu erstellen.

Als wesentliche Grundlage der Arbeit war eine Weiterentwicklung der Röntgenbeugung in Kombination mit Rietveldanalyse notwendig. Diese ermöglichte zugleich die vergleichende Untersuchung von Calciumsilikathydraten mit unterschiedlichem Ordnungsgrad.

Die untersuchten Calciumsilikathydrate stammten aus verschiedenen Quellen: natürlich vorkommende Minerale, synthetische oder im Labor umgewandelte Phasen bis hin zu Zementgel wurden konsistent beschrieben und in Form von detaillierten Phasendiagrammen dargestellt (Abb. 9.1; Abb. 9.2).

9.1 Systematik und strukturelle Untersuchungen synthetischer C-S-H-Phasen

In dieser Arbeit wurden die vorhandenen Strukturdaten von technisch relevanten C-S-H-Phasen systematisch zusammengefasst. Die vorgestellte Systematik beruht auf dem Polymerisationsgrad der Silikatanionen. Diese Darstellung erlaubt, im Vergleich zur bisher üblichen Einteilung nach dem C/S-Verhältnis, ein besseres Verständnis der strukturellen Zusammenhänge innerhalb der großen Gruppe der Calciumsilikathydrate. Insbesondere gelang der Nachweis, dass alle bis 250°C stattfindenden Reaktionen Kondensationsreaktionen sind, d.h. in Produkten mit höherem Polymerisationsgrad der Silikatanionen resultieren. Dekondensationsreaktionen sind kinetisch gehemmt, auch wenn sie im Einzelfall zum Erreichen eines thermodynamischen Gleichgewichts notwendig wären. Mehrere bisher unbekannte Strukturen wurden aufgeklärt.

Die Untersuchung der Struktur von Z-Phase bestätigt prinzipiell das Strukturmodell von Merlino (1988^b) und wurde erfolgreich zur quantitativen Phasenanalyse mit der Rietveldmethode eingesetzt.

Die Untersuchungen des thermischen Verhaltens von Z-Phase und Gyrolith und die beobachtete Umwandlung in K-Phase bzw. Truscottit bestätigten noch einmal die Zusammenhänge zwischen einzelnen Strukturen der Gyrolithgruppe und die Bedeutung der Kondensationsreaktionen.

Die Raumgruppe und die Gitterkonstanten von 10Å-Tobermorit wurden bestimmt. Die primären Baueinheiten (Dreier-Doppelketten) der Struktur wurden identifiziert. Eine vollständige Strukturlösung war nicht möglich.

Die Untersuchung der Polytypie des Xonotlits ergab Strukturdaten für zwei neue Polytypen sowie verfeinerte, verbesserte Strukturdaten für den von Mamedov und Belov beschriebenen Polytyp. Die Ableitung eines eingeschränkten Strukturmodells auf Basis der vier meist verbreiteten Xonotlitpolytypen ermöglichte nicht nur die quantitative Rietveldanalyse xonotlithaltiger Proben, sondern erlaubte es auch die günstigsten Synthesebedingungen für einzelne Polytypen zu ermitteln. Die am Beispiel von Xonotlit durchgeführte Bestimmung der Polytypen ist analog auf alle Calciumsilikathydrate mit Dreierketten wie 11Å-Tobermorit, Foshagit und Hillebrandit anwendbar.

Für Foshagit wurde ein neues Strukturmodell vorgeschlagen. Das Modell erklärt die physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie z.B. die Umwandlung in Xonotlit als Folge von Karbonatisierung und lässt eine bessere Einordnung dieser Phase in die Reihe Xonotlit-Hillebrandit zu. Die in der Natur und bei autoklavierten Produkten oft beobachtete Paragenese Xonotlit-Foshagit-Hillebrandit wird durch das neue Strukturmodell von Foshagit, das ähnliche Baueinheiten wie Xonotlit und Hillebrandit aufweist, verständlich.

Die umfassende Untersuchung der Strukturen von C-S-H-Phasen zeigen allerdings auch, dass auf diesem Gebiet noch sehr viel Arbeit notwendig ist. Dies betrifft vor allem die noch unbekannt Strukturen von 10Å-Tobermorit und C_8S_5 . Die meisten bekannten Strukturen enthalten zudem keine Information über Wasserstoffpositionen. Während dies für die quantitative Analyse mit der Rietveldmethode von geringer Bedeutung ist, sind Wasserstoffpositionen für das sinnvolle Modellieren von Auflösungsverhalten, isomorpher Substitution, dem Einbau von Schwermetallen und der Wechselwirkung mit organischen Polymeren unentbehrlich. Die in dieser Arbeit verfeinerten Strukturdaten stellen einen guten Ausgangspunkt für *ab initio* Berechnungen der Wasserstoffpositionen dar.

9.2 Strukturelle Untersuchung natürlicher C-S-H-Phasen

Natürliche C-S-H-Phasen wurden als Modell für über lange Zeiträume kristallisierte, mutmaßlich im Gleichgewicht befindliche Systeme untersucht. Zusätzlich erlaubten sie es, die zur Verfügung stehende Analytik zu testen und eine am chemischen Verhalten orientierte, strukturelle Systematik der C-S-H-Phasen zu entwickeln. Als Nebeneffekt wurde das Wissen zur Petrologie natürlicher Vorkommen wesentlich erweitert. Dazu wurden vergleichende Untersuchungen (XRD, DTA, IR-Spektroskopie, Mikrosondenanalyse und zum Teil quantitative Analyse von Phasengemengen mit der Rietveldmethode) durchgeführt. Als Ergebnis wurden die einzelnen Phasen nach dem Polymerisationsgrad der Silikatanionen gruppiert.

IR-Spektren erlauben eine Differenzierung von wasserfreien und wasserhaltigen (molekulares Wasser) C-S-H-Phasen. Unterschiedliche wasserfreie C-S-H-Phasen lassen sich insbesondere anhand der *OH*-Streckschwingungen unterteilen. Zur Identifikation wurde sowohl ihre Anzahl als auch ihre Frequenz erfolgreich eingesetzt. Als Beispiel seien wasserfreie C-S-H-Phasen mit Kettenstruktur angeführt (Xonotlit (1 Schwingung), Foshagit (2 Schwingungen) und Hillebrandit (4 Schwingungen im OH-Bereich)). Der sehr empfindliche simultane Nachweis dieser Minerale ist besonders interessant, da sie oft nebeneinander auftreten. Anhand dieser Paragenese könnte die Quantifizierung mittels IR-Spektroskopie erprobt werden. Darüber hinaus konnten bereits geringe Karbonatisierungseffekte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Karbonatbanden (insbesondere die Streckschwingung bei ca. 1420 cm^{-1}) sind in vielen Proben vorhanden, die in ihren XRD-Aufnahmen keine Reflexe von Karbonaten aufweisen.

Mikrosondenanalysen erlaubten es in Phasengemengen die chemische Zusammensetzung einzelner Minerale zu bestimmen. Dies gelang in Proben aus Bazhenowskoe (14- und 11Å-Tobermorit, mit und ohne *Al*, Clinotobermorit) und aus Grönland (Reyerit, Gyrolith und Zeolithe).

Thermische Analysen (DTA/TG) von C-S-H-Phasen sind generell zur quantitativen Analyse von geringer Aussagekraft.

Als wesentliches Werkzeug zur quantitativen Phasenanalyse wurde die Rietveldmethode identifiziert. Insbesondere wurde eine petrologisch interessante Probe aus Bazhenowskoe (Ural) untersucht. Das Problem der fehlenden Strukturdaten für 14Å-Tobermorit wurde durch die Überführung in 11Å-Tobermorit durch thermische Behandlung an Luft (150°C)

umgangen. Auf diese Weise konnte eine quantitative Rietveldanalyse der Probe aus Bazhenowskoe (Ural) durchgeführt werden.

Interessant ist das Vorkommen von Hillebrandit in einer Probe von Fuka (Japan) offenbar im Gleichgewicht mit Foshagit. Die Paragenese lässt auf Bildungsbedingungen über 200°C schließen. Im Gegensatz zur Laborexperimenten führt die Bildung von Hillebrandit nicht zu Paragenesen von vier oder fünf C-S-H-Phasen im Ungleichgewicht. Die kinetisch schwierige Gleichgewichtseinstellung in Hillebrandit-haltigen Proben wird bei sehr langen Reaktionszeiten offenbar überwunden.

9.3 Synthese von C-S-H-Gelen

Um möglichst homogene und reproduzierbare C-S-H-Gele herzustellen, ist die mechanochemische Behandlung von amorphem SiO_2 (Aerosil) und CaO bei einem W/F=4 optimal. Die Methode wurde in dieser Arbeit optimiert. Die Ergebnisse zeigen, dass für C/S-Verhältnisse zwischen 0.5 und etwa 0.83 nur zweidimensional geordnetes C-S-H-Gel existiert (Basalreflexe fehlen im Röntgendiffraktogramm). In Übereinstimmung mit der Annahme von Jaubertie *et al.* (1996), besitzen solche Produkte vermutlich eine ungeordnete Schichtstruktur. Die Autoren schlugen den Namen „Gyrolith-Gel“ C-S-H(G) für diese Substanzen vor, um sie von C-S-H-Gel mit C/S=0.83 („Tobermorit-Gel“) zu unterscheiden. In dieser Arbeit wurde der Begriff „Tobermorit-Gel“ nicht verwendet, da die Substanz im Sammelbegriff C-S-H(I) (C/S 0.83-1.5) enthalten ist.

Von 0.83 bis zu einem C/S-Verhältnis von 1.33 wird C-S-H(I) als Produkt gebildet. Bei Synthesen mit einem C/S zwischen 1.33 und 2.0 entsteht neben C-S-H(I) zunehmend Portlandit. Interessant ist die Frage, bei welchem C/S-Verhältnis Portlandit zum ersten Mal als separate Phase auftritt. Diese Frage konnte nicht beantwortet werden, da jeweils ein festes W/F-Verhältnis von 4 verwendet wurde. Es gibt Hinweise in der Literatur (Saito *et al.* 1997), dass diese Grenze sehr vom W/F-Verhältnis abhängig ist. Es wird angenommen, dass das höchstmögliche C/S-Verhältnis von C-S-H(I) mit steigendem W/F zunimmt. Die endgültige Aufklärung dieser Problematik verlangt weitere Arbeiten (Synthesen mit variablen C/S- und W/F-Verhältnissen).

Die Möglichkeit einer mechanochemischen Synthese von Afwillit bei Raumtemperatur (Saito *et al.*, 1997) wurde bestätigt.

Ein C-S-H-Gel mit einem C/S-Verhältnis $\ll 0.5$ (meist 0.2-0.4) wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal beschrieben und als Faujasit-Gel C-S-H(F) bezeichnet. Die Phase tritt im Bereich niedriger C/S-Verhältnisse auf, wenn durch hydrothermale Kristallisation C-S-H-Phasen mit einem größerem C/S-Verhältnis als das Ausgangsmaterial entstehen. Anzuführen ist z.B. der Übergang von Z-Phase in Gyrolith oder von 11Å-Tobermorit in Xonotlit. Der Name „Faujasit-Gel“ spiegelt das charakteristische Merkmal dieser Gele im Röntgendiffraktogramm, nämlich den Hauptreflex bei ca. 14Å wieder, der auch für Faujasit typisch ist. Da Faujasit bei Raumtemperatur stabil ist, wurde das Stabilitätsfeld für C-S-H(F) in Abb. 9.1 entsprechend erweitert. Die obere Stabilitätsgrenze von C-S-H(I), C-S-H(G) und C-S-H(F) wurde nicht genau ermittelt. Zum Teil treten C-S-H(F) und C-S-H(I) als Produkte der hydrothermalen Behandlung bei 180-200°C auf. Es wird angenommen, dass Gele unter diesen Bedingungen metastabil sind.

9.4 Überführung von C-S-H-Gel in kristalline C-S-H-Phasen

Die Umwandlung von C-S-H-Gel in kristalline C-S-H-Phasen wurde auf zwei Wegen untersucht: durch in-situ Temperaturbehandlung in Quarzkapillaren mit Röntgenbeugung und ex-situ Behandlung in Edelstahllautoklaven.

Die *in situ* Temperaturbehandlung von C-S-H-Gelen war nicht erfolgreich. Dies lag zum einen an der vorzeitigen Austrocknung durch undichte Kapillaren. Dadurch konnten die hydrothermalen Bedingungen (gesättigter Wasserdampfdruck) nur zum Teil oder gar nicht eingehalten werden. Stattdessen wurde eine direkte Umwandlung der C-S-H-Gele mit C/S=1 in β -Wollastonit beobachtet. Zukünftige Experimente sollten am besten in einer speziell konstruierten Reaktionszelle und vorzugsweise mit Synchrotronstrahlung durchgeführt werden.

Die hydrothermale Behandlung von C-S-H-Gelen produzierte dagegen überwiegend kristalline Phasen. Manche Produkte der hydrothermalen Behandlung bei 180-200°C enthalten immer noch C-S-H-Gele. Um eine schnelle, vollständige Überführung in den kristallinen Zustand zu gewährleisten, sind Hydrothermalbehandlungen bei Temperaturen bei 200°C oder höher sinnvoll. Aus kinetischen Gründen treten bei über 200°C allerdings häufig Ungleichgewichte auf. Allerdings gilt dies nur für das reine C-S-H-System. Geringe Mengen von z.B. Al wirken als Kristallisationsbeschleuniger und Stabilisator. Daher sind niedrigere Temperaturen für die vollständige Kristallisation von C-S-H-Phasen in Zementstein zu erwarten.

Die Ergebnisse der hydrothermalen Versuche können in einem Phasendiagramm dargestellt werden, das auf Taylor beruht und erweitert wurde (Abb. 9.1). Die durchgezogenen waagerechten Linien markieren abgesicherte Stabilitätsgrenzen einzelner Phasen. Sie sind durch Literaturdaten gestützt. Gepunktete Linien stellen mutmaßliche Stabilitätsgrenzen dar. Die gestrichelte Linie zeigt den Übergang von Z-Phase, Gyrolith und 11Å-Tobermorit in K-Phase, Truscottit bzw. 9Å-Tobermorit durch Entwässerung an Luft. Während dieser Übergang im Fall von 11Å-Tobermorit etwa bei 300°C liegt, erfolgt dies bei Z-Phase und Gyrolith erst bei 350°C. Zukünftig sollen diese Übergänge genauer untersucht werden. Zusätzlich eingeführt wurde das Stabilitätsfeld von 10Å-Tobermorit. Die Daten von Jaubertie *et al.* (1996) wurden in dieser Arbeit bestätigt.

Die als Phasendiagramm in Abb. 9.1 dargestellten Ergebnisse sind im Folgenden kurz erläutert.

$C/S=1/2$

Bei diesem Verhältnis bildet sich im Laufe der hydrothermalen Behandlung aus C-S-H (G) zunächst Z-Phase. Ob Z-Phase ein eigenes Stabilitätsfeld besitzt, ist bisher umstritten. Assarson (1958) vermutet einen Stabilitätsbereich von 130-150°C. Andere Autoren halten dagegen Z-Phase für metastabil (z. B. Taylor, 1964^a). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass für kurze Behandlungszeiten (16 Stunden) Synthesen von reiner Z-Phase bis 200°C möglich sind. Längere Behandlungszeiten (5 Tage) bei 170°C ergaben ebenfalls reine Z-Phase. Um die Stabilität von Z-Phase entgültig belegen zu können, sind weitere Untersuchungen nötig. Bei höheren Temperaturen (>200°C) bildet sich neben Z-Phase stets Gyrolith und C-S-H (F).

$C/S=2/3$

Die Kristallisation von Gyrolith aus C-S-H(G) (Gyrolith-Gel) erfolgt nicht direkt, sondern über Z-Phase. Die Ergebnisse der Arbeiten von Jaubertie *et al.* (1996) und Shaw *et al.* (2002) wurden bestätigt. Längere hydrothermale Behandlungen (1 Woche bis 7 Monate) bei 200°C ergaben neben Gyrolith auch 10Å-Tobermorit. Längere Behandlung bei 220°C (33Tage) führen zu reinem Gyrolith. Somit wurde auch die obere Stabilitätsgrenze von 10Å-Tobermorit (210°C, Jaubertie *et al.*, 1996) indirekt bestätigt.

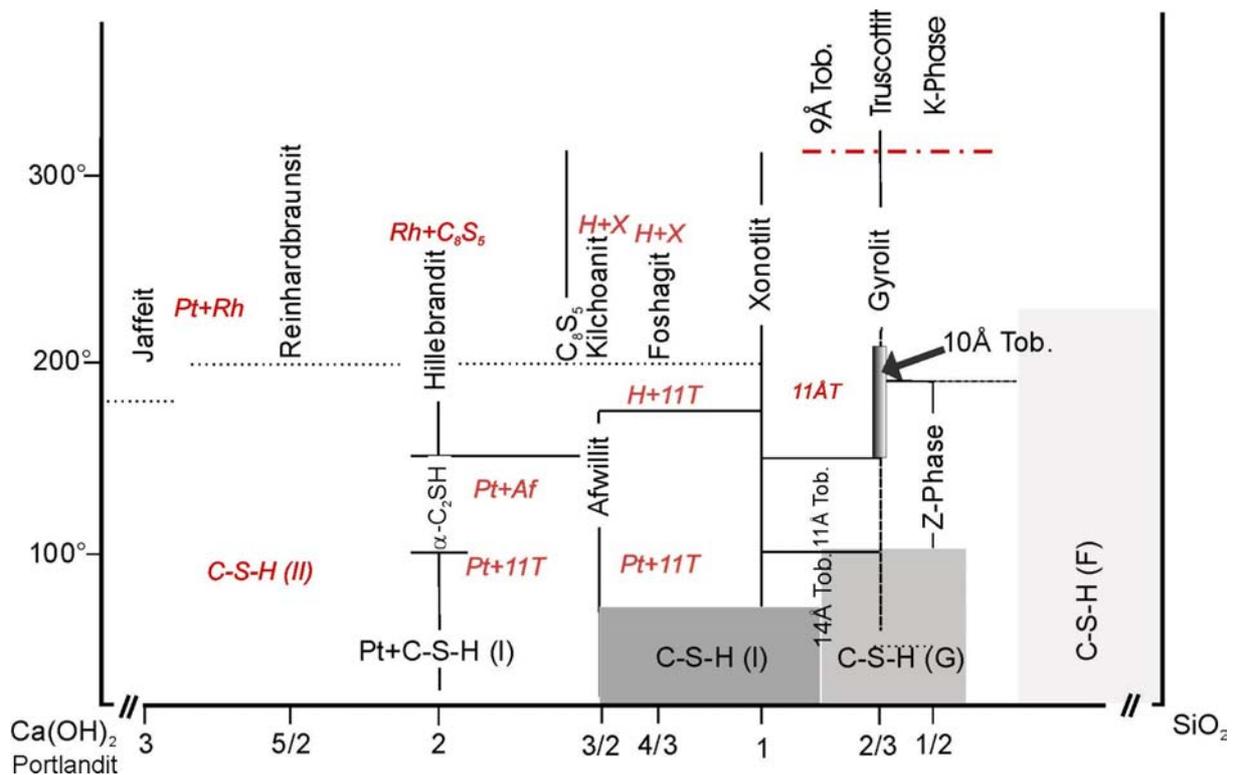


Abbildung 9.1: Stabilitätsdiagramm von Calciumsilikathydraten im Reinsystem bei gesättigtem Wasserdampfdruck als Funktion der Temperatur (°C). Als X-Achse ist das C/S-Verhältnis aufgetragen. Kursiv: Metastabile Paragenesen. Die Bezeichnungen C-S-H(I), C-S-H (G) und C-S-H (F) sowie die Bedeutung der unterschiedlichen Schrifttypen ist im Text erläutert.

$C/S=5/6$

Die Stabilitätsfelder von 14- und 11Å-Tobermorit wurden von El-Hemally *et al.* (1977) übernommen. Über 140°C tritt 11Å-Tobermorit nur metastabil auf. Theoretisch sind im Bereich 140-210°C Xonotlit und 10Å-Tobermorit und im Bereich über 210°C Xonotlit und Gyrolith stabil (Harker, 1964). Da die Kinetik der Bildung von 10Å-Tobermorit und Gyrolith langsamer als diejenige von Xonotlit ist, entsteht bei 140-200°C (180°C) zunächst die metastabile Paragenese Xonotlit + C-S-H(F). Bei Karbonatisierung von 11Å-Tobermorit unter hydrothermalen Bedingungen (180°C) wurde eine schnelle Zersetzung unter Bildung von Gyrolith ($C/S=2/3$), 10Å-Tobermorit ($C/S=2/3$) und Calcit beobachtet. Die Bildung von Gyrolith aus 11Å-Tobermorit ist eine Kondensationsreaktion (Erhöhung des Polymerisationsgrades).

$C/S=1.00$

Die Kristallisation der bei über 140°C stabilen Phase Xonotlit aus C-S-H(I) erfolgt stets über die Kristallisation von 11Å-Tobermorit. Die Untersuchungen zeigten, dass sogar bei 200°C 11Å-Tobermorit metastabil auftreten kann. Bis 250°C blieb Xonotlit als einzige stabile Phase erhalten.

$C/S=4/3$

Die Untersuchung der hydrothermalen Kristallisation von C-S-H-Gel mit $C/S=4/3$ zeigte, dass in Versuchen bis 150°C stets Afwillit und 11Å-Tobermorit auftreten. Ab 180°C bildeten sich bei längeren Versuchen (45 Tage) Xonotlit und Hillebrandit.

Die stöchiometrische Phase, Foshagit, tritt erst ab 200°C metastabil auf. Längere hydrothermale Behandlungen (10 Tage und 45 Tage) deuten bei dieser Temperatur auf progressive Zersetzung von Foshagit zu Xonotlit und Hillebrandit hin.

Durch Karbonatisierung von Foshagit unter hydrothermalen Bedingungen entsteht Xonotlit und Calcit. Auf Basis des in dieser Arbeit eingeführten Strukturmodells von Foshagit wurde der Mechanismus der Karbonatisierung abgeleitet. Die Karbonatisierung von Foshagit (Dreiereinfachketten) ist ein typisches Beispiel für die Entstehung einer Struktur mit höherem Polymerisationsgrad (Xonotlit, Dreierdoppelketten) als Folge des Ca -Verlustes.

$C/S=3/2$

Im Temperaturbereich unter 150°C entstanden 11\AA -Tobermorit und Portlandit als metastabile Produkte der hydrothermalen Behandlung. Bereits Heller und Taylor (1952) zeigten allerdings, dass stattdessen Afwillit im Bereich $110\text{--}160^{\circ}\text{C}$ stabil ist. In dieser Arbeit gelang es erstmals Afwillit bei 80°C zu synthetisieren. Bei mechanochemischer Synthese entsteht bereits bei Raumtemperatur ausschließlich Afwillit. Dabei ist es gleichgültig, ob Alit und Belit oder Mischungen aus SiO_2 und CaO als Ausgangsstoff eingesetzt wurden. Dies spricht für Stabilität des Afwillits bei Raumtemperatur. Bei 180°C (7 Tage) ist Afwillit Hauptprodukt. Als Nebenphase ist C-S-H(I) vorhanden. Unter diesen Bedingungen ist Afwillit wahrscheinlich metastabil (Heller und Taylor, 1952). Bei 200°C ist Afwillit nicht mehr vorhanden. Als Paragenese treten Xonotlit, Hillebrandit und metastabil die stöchiometrische Phase Kilchoanit auf. In der Literatur gibt es mehrere Hinweise, dass Afwillit bei hydrothormaler Behandlung $>200^{\circ}\text{C}$ direkt in Kilchoanit übergeht (Buckner *et al.*, 1960). Heller (1954) und Dent (1957) berichten über die Bildung von Kilchoanit aus Afwillit bei 650°C an Luft. Beim Übergang Afwillit–Kilchoanit handelt es sich vermutlich um eine topotaktische Reaktion unter Polymerisation der Silikatanionstruktur von isolierten SiO_4 -Tetraedern (Afwillit) zu SiO_4 -Tetraedern und isolierten Dreierketten (Kilchoanit). Roy und Harker (1962) betrachten die Bildung von Kilchoanit bei 200°C als metastabil. Die eigentliche Bildungstemperatur liegt laut Roy (1958^b) bei ca. 700°C .

Die Frage ob die Kilchoanitstruktur bei niedrigen Temperaturen Wasser enthält oder nicht ist nicht beantwortet. Jedoch ist klar, dass Kilchoanit bei 700°C synthetisiert oder durch Entwässerung von Afwillit bei 650°C gebildet werden kann. In diesem Fall ist von einer wasserfreien Struktur auszugehen. Wahrscheinlicher ist, dass es eine zweite Modifikation von Kilchoanit gibt, in der Sauerstoffatome teilweise protoniert sind. Diese Modifikation ist unter hydrothermalen Bedingungen stabil.

Die hydrothermale Behandlung karbonatisierter C-S-H-Phasen mit $C/S=1.5$ ergab als Produkt Scawtit (Karbonathaltige C-S-H-Phase mit $C/S=1.1$) und C-S-H-Phasen mit einem höherem C/S -Verhältnis (2 und 2.5). Scawtit entstand bei allen Versuchen (150 , 180 , 200 und 220°C). Die anderen Produkte folgen den Stabilitätsfeldern in Abb. 9.1. Bei 150°C kommt Scawtit zusammen mit $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (Dicalciumsilikathydrat) vor. Bei 180°C wird Scawtit von Hillebrandit und Portlandit begleitet. Bei höherer Temperatur tritt Scawtit zusammen mit Hillebrandit, Reinhardbraunsit und Killalait auf. Die Bildung von Scawtit (Silikatanion: Sechseringe) zeigt, dass Karbonatisierung die Kondensation der Silikatanionenstruktur fördert und zur Stabilisierung von C-S-H-Phasen mit niedrigerem C/S -Verhältnis führt.

$C/S=2.0$

Die Bildung der stabilen stöchiometrischen Phase mit $C/S=2.00$ bei 200°C , Hillebrandit, aus C-S-H (I) verläuft über die metastabilen Paragenesen Portlandit + 11\AA -Tobermorit (100°C), Portlandit + Afwillit (150°C) und Portlandit + Afwillit + Hillebrandit (180°). Daneben lag stets eine kleine Menge C-S-H(I) vor.

Die stöchiometrische Phase $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ sollte bei niedrigen Temperaturen ($110\text{--}150^{\circ}\text{C}$) eigentlich stabil sein, tritt aber im Reinsystem nicht auf. Offensichtlich ist die Kristallisation von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ aus der Ausgangssubstanz C-S-H(I) + Portlandit gehemmt. Außerdem weisen verschiedene Autoren auf die Instabilität von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ relativ zu Hillebrandit hin. Sogar die

schnelle Umwandlung zu Hillebrandit bei niedrigeren Temperaturen ist beschrieben (Kalousek *et al.* 1954).

9.5 Hydratation von Klinkermineralen

Die Synthese von Afwillit gelang durch Hydratation von Belit im Glaskolben. Allerdings ist die Phase vermutlich erst bei der Trocknung der Probe (bei 80°C) entstanden. Der Hydratationsprozess war nach 4 Monaten nicht vollständig und ist von der Korngröße des eingesetzten Belits abhängig. Reaktionsränder aus C-S-H-Gel um nicht vollständig reagierte β - C_2S -Körner besitzen ein niedrigeres C/S-Verhältnis als bisher angenommen. Al^{3+} and S^{6+} , die als Stabilisatoren für β - C_2S verwendet wurden, bilden bei der Hydratation eine Ettringit-ähnliche Phase, die zusammen mit Portlandit als erstes Reaktionsprodukt aus der Lösung entsteht. Gut geformte Kristalle von Ettringit sind oft als Einschlüsse in Portlandit vorhanden. In die Struktur des später gebildeten Afwillits wird weder Al^{3+} noch S^{6+} eingebaut. Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen vermuten, dass Afwillit direkt aus der Lösung kristallisiert und nicht topotaktisch auf Belit aufwächst. Afwillit und Portlandit bilden im CaO -reichen Teil des Systems $CaO-SiO_2-H_2O$ bei 80°C eine stabile Paragenese. Bei dieser Temperatur verläuft die Hydratation von Belit nach Reaktionsgleichung (9.1):



Bei vollständiger Reaktion des synthetischen Belits sollten im Produkt Afwillit und Portlandit im Gewichtsverhältnis von 80,2% zu 19,8% vorliegen (bei der Berechnung wurde von einem vollständigen Einbau von Aluminium und Schwefel in die Ettringitphase ausgegangen). Die Ergebnisse der quantitativen Analyse mit der Rietveldmethode weichen von diesen Werten geringfügig ab (innerhalb 3%).

Die Hydratation von β - C_2S erfolgt durch mechanochemische Behandlung viel schneller als bei Reaktion im Glaskolben. Die kleine Menge an unreaktiertem β - C_2S (<1%) beweist, dass innerhalb von 24 Stunden eine fast vollständige Hydratation stattgefunden hat. Im Gegensatz dazu dauert die vollständige Hydratation von β - C_2S unter „normalen“ Bedingungen bis zu einem Jahr. Aus reinem Belit entstehen Afwillit und Portlandit im Gleichgewicht. Eine anschließende hydrothermale Behandlung zeigte, dass Afwillit bis etwa 180°C stabil bleibt. Bei 180, 200 und 220°C ist dagegen stets α -Dicalciumsilikathydrat vorhanden. Die Tatsache, dass bei hydrothormaler Behandlung von mechanochemisch behandeltem β - C_2S α - C_2SH entsteht, bei Versuchen aus C-S-H-Gel mit C/S=2.00 als Ausgangsstoff dagegen nicht, ist auf dem ersten Blick verwirrend. Berücksichtigt man allerdings den Polymerisationsgrad des C-S-H-Gels (Silikatgruppen), ist zur Keimbildung des Inselsilikats α - C_2SH eine kinetisch gehemmte Dekondensationsreaktion erforderlich. Enthält die Probe dagegen Larnit (Inselsilikat), stehen von Anfang an isolierte Silikattetraeder zur Keimbildung zur Verfügung. Folgerichtig wurde in der Literatur mehrmals berichtet, dass α - C_2SH am besten aus β - C_2S hergestellt werden kann (Taylor 1964^a). Funk (1958) berichtet über eine beschleunigte Bildung von α - C_2SH bei Anwesenheit von Keimkristallen. Die Kristallisation von α - C_2SH erfolgt auf Kosten von Afwillit. Bei 200°C wandelt sich noch metastabil vorhandener Afwillit in Kilchoanit und α - C_2SH um. Diese Beobachtung stimmt mit den Daten von Buckner *et al.* (1962) überein. Bei 220°C wird Kilchoanit durch C_8S_5 ersetzt. Wegen fehlender Strukturdaten war es leider nicht möglich, den Phasenbestand bei 220°C quantitativ zu bestimmen. Daher bleibt die Frage offen, ob die Bildung von C_8S_5 auf Kosten von α - C_2SH erfolgt.

Aluminium und Schwefel (aus der Stabilisierung von β - C_2S) bilden sowohl bei mechanochemischer Behandlung als auch bei anschließender hydrothormaler Behandlung eigene Phasen. Durch die mechanochemische Behandlung (Raumtemperatur) entsteht ein Mischkristall der Afm-Phasen $C_4A\bar{C}H_{12}$ ($C_8A_2\bar{C}H_{24}$) (ICDD Nr. 36-0129) und „Monosulfit“

$C_4A\bar{S}H_{10}$ (ICDD Nr. 41-0477), der bei 150°C in Hydrogrossular $C_3AH_6-C_3AS_3$ (Katoit, $Ca_3Al_2[(SiO_4)_{<1.5}((OH)_4)_{>1.5}]$) umgewandelt wird.

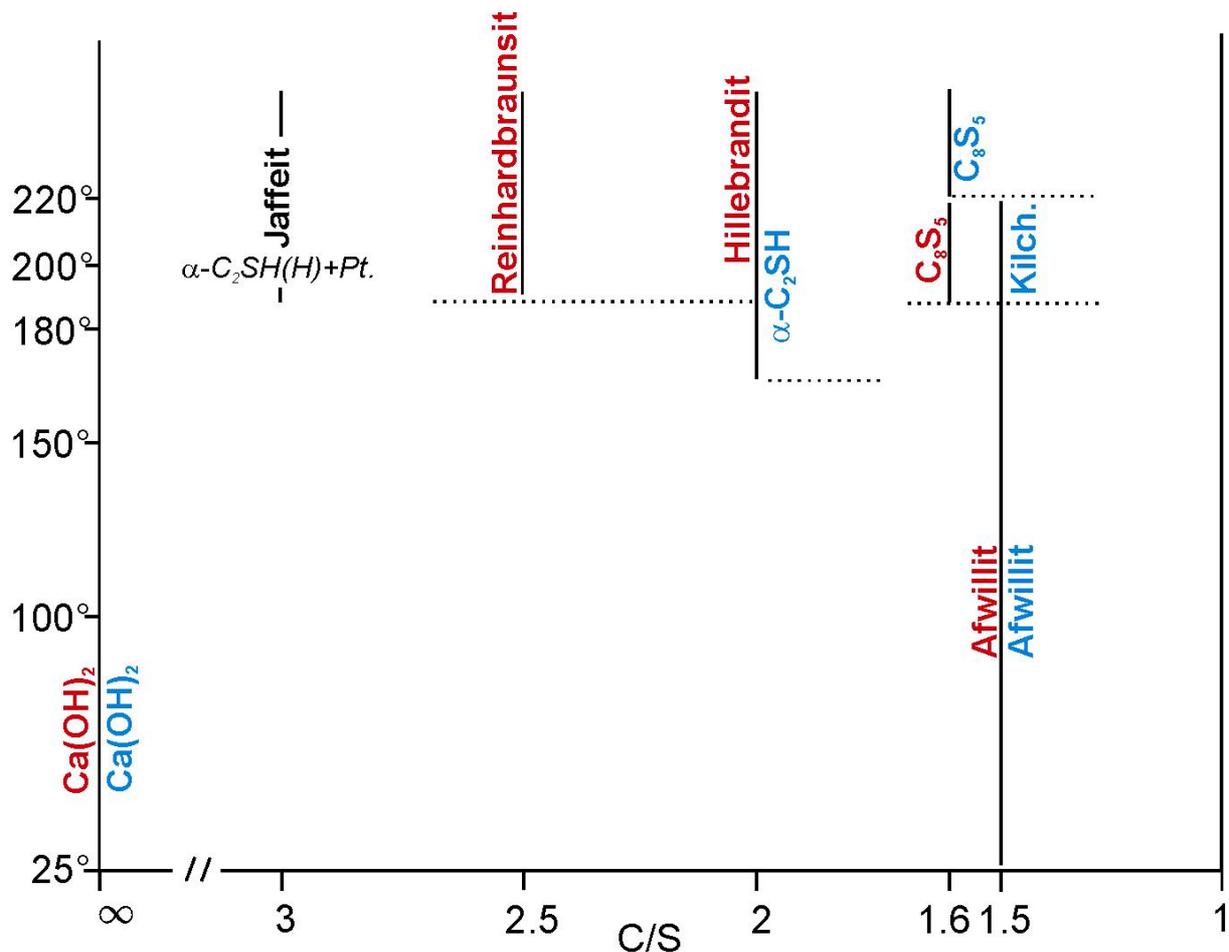


Abbildung 9.2: Reaktionsprodukte aus mechanochemischer Behandlung von $\beta-C_2S$ und C_3S und anschließender hydrothormaler Behandlung. Blau (rechts der Linie) sind die Produkte aus Belit, Rot (links der Linie) die aus Alit eingezeichnet. Kilch.=Kilchoanit. Die Phase Jaffeit tritt bei mechanochemischer Vorbehandlung von C_3S nicht auf. Jaffeit wurde jedoch bei direkter hydrothormaler Behandlung von C_3S bei 200°C (7 Tage) zusammen mit $\alpha-C_2SH$, Hillebrandit (H) und Portlandit (Pt) beobachtet. Die gepunkteten Linien geben die niedrigste beobachtete Temperatur an.

Die mechanochemische Hydratation von C_3S bei Raumtemperatur ist nach 24 Stunden vollständig abgeschlossen. Es entstehen Afwillit und Portlandit im Einklang mit den Ergebnissen von Kantro *et al.* (1959, 1962), Brunauer und Kantro (1964) und Kantro und Weise (1979). Die Reaktion verläuft nach der Reaktionsgleichung:



Bei 200°C entstehen Reinhardbraunsit, Hillebrandit und C_8S_5 . Ein Vergleich der Paragenesen aus hydrothormaler Behandlung von mechanochemisch vorbehandeltem C_3S und $\beta-C_2S$ (Abb. 9.2) ergibt folgende Merkmale:

1. Die Behandlung bei 100 und 150°C ergab für beide Ausgangsstoffe Afwillit und Portlandit als stabile Paragenese.
2. Während für C_3S als Ausgangsstoff die hydrothermale Behandlung bei 180°C immer noch Afwillit und Portlandit ergab, tritt für C_2S zusätzlich $\alpha-C_2SH$ auf.
3. Oberhalb des Stabilitätsfeldes von Afwillit ($T > 180^\circ C$) bildet sich in der $\beta-C_2S$ -Serie Kilchoanit, der allerdings bei 220°C durch C_8S_5 ersetzt wird. Die C_3S -Serie dagegen

ergab schon bei 200°C C_8S_5 und keinen Kilchoanit. Die Stabilisierung von C_8S_5 bei niedriger Temperatur steht vielleicht mit dem insgesamt höheren C/S-Verhältnis der C_3S -Serie in Zusammenhang. Generell ist die Bildung von C_8S_5 wohl von kinetischen Faktoren abhängig. Speakman *et al.* (1967) beschreiben, dass diese Phase relativ zu Kilchoanit metastabil ist.

4. Während die C_3S -Serie bei 200°C zusätzlich Reinhardbraunsit (C/S=2.5) und Hillebrandit enthält, besteht die β - C_2S -Serie bei 200°C zum großem Teil aus α - C_2SH . Dies ist einerseits auf das größere C/S-Verhältnis von C_3S zurückzuführen. Andererseits ist wahrscheinlich die oben besprochene Wirkung des β - C_2S auf die Keimbildung von α - C_2SH ausschlaggebend.

Die stöchiometrische Phase Jaffeit wurde bei den hydrothermalen Versuchen aus mechanochemisch vorbehandeltem C_3S nicht beobachtet. Jaffeit wurde jedoch bei direkter hydrothermalen Behandlung von C_3S bei 200°C (7 Tage) zusammen mit α - C_2SH , Hillebrandit und Portlandit hergestellt. Diese Paragenese stimmt mit den Ergebnissen von Heller und Taylor (1958) überein und wird mit der langsamen Kinetik der Reaktion $2CH + 2\alpha\text{-}C_2SH \rightarrow C_6S_2H_3 + H$ erklärt. Eine weitere Ursache für das Fehlen von Jaffeit ist die primäre Bildung von C_8S_5 und Hillebrandit in mechanochemisch vorbehandelten Proben. Beide Phasen, Hillebrandit (Dreiereinfachketten, Q^2), C_8S_5 (isolierten Dreierketten, Q^2+Q^1 und SiO_4 -Tetraeder, Q^0) besitzen einen höheren Polymerisationsgrad als Jaffeit, Pyrogruppen (Q^1). Einmal entstanden, scheint eine Dekondensation nicht möglich zu sein. Bei 200°C liegt in der mechanochemisch vorbehandelten C_3S -Probe Reinhardbraunsit vor. Aus den Arbeiten von Roy (1958^{a,b}) ist bekannt, dass Reinhardbraunsit C_5S_2H als Zersetzungsprodukt von Jaffeit bei höherer Temperatur gemäß der Reaktion $C_6S_2H_3 \rightarrow CH + C_5S_2H + H$ auftritt.

9.6 Quantitative Analyse von Zementstein

Aus Portlandhüttenzement hergestellter Zementstein wurde bei 150, 200 und 250°C hydrothermal unterschiedlich lang behandelt. Dabei wurde das C-S-H-Gel des Zementsteins vollständig in den kristallinen Zustand überführt.

In Abb. 9.3 wurden die Befunde graphisch zusammengefasst. Als Grundlage wurde das von Taylor (1964^b) vorgeschlagene schematische Diagramm verwendet. Es stellt das Auftreten verschiedener Phasen im Ungleichgewicht nach hydrothormaler Behandlung (25h) von Zementpasten in Abhängigkeit vom C/S-Verhältnis und der Temperatur dar. Auffällig ist die Entstehung von 11Å-Tobermorit, α - C_2SH , Hydrogrossular und zum Teil Portlandit im Bereich von C/S=1 bis 1.9 und zwischen 130-190°C.

Bei 150° und 200°C entstehen die gleichen Hauptphasen: α - C_2SH als kristalline C-S-H-Phase (gelbliches Feld) und Hydrogranat als Aluminium-, Eisen- und Sulfatsenke mit begrenztem Silikateinbau (Feld mit Ziegelmuster). Als Nebenbestandteile sind Larnit (150°C, nicht dargestellt) und Portlandit (Feld unterhalb der grünen Linie) sowie als Folge der Karbonatisierung Calcit und Scawtit (200°C, nicht dargestellt) vorhanden.

Das Entstehen von α - C_2SH steht mit den Ergebnissen von Aitken und Taylor (1960) und Taylor (1964^b) im Einklang. Sie fanden, dass sich α - C_2SH ab 125°C aus Tobermorit-Gel und Portlandit in Zementstein bildet. Im Gegensatz zur zitierten Literatur wurde keine Bildung von $C_6S_2H_3$ bei höherer Temperatur (200°C) beobachtet. Die Bildung von α - C_2SH wird im untersuchten CEM II wahrscheinlich durch die im Vergleich zu Portlandzement zusätzlich vorhandene Menge an SiO_2 aus dem Hütten sandanteil begünstigt. Unter den Produkten der hydrothermalen Behandlung von Zementstein (aus CEM II) bei 150 und 200°C wurde kein 11Å-Tobermorit festgestellt. Nach dem Phasendiagramm in Abb. 9.3 (Taylor, 1964^b) muss das C/S-Verhältnis des untersuchten Zementsystems also zwischen 2 und 2.5 liegen unter

Vernachlässigung der Karbonatisierung. Dieser Wert stimmt mit dem Analysenergebnis (Tab. 8.6) des eingesetzten Zements überein. Die berechneten C/S-Verhältnisse der Zementsteinproben, behandelt bei 150° bzw. 200°C, sind im Diagramm als rote Punkte eingetragen.

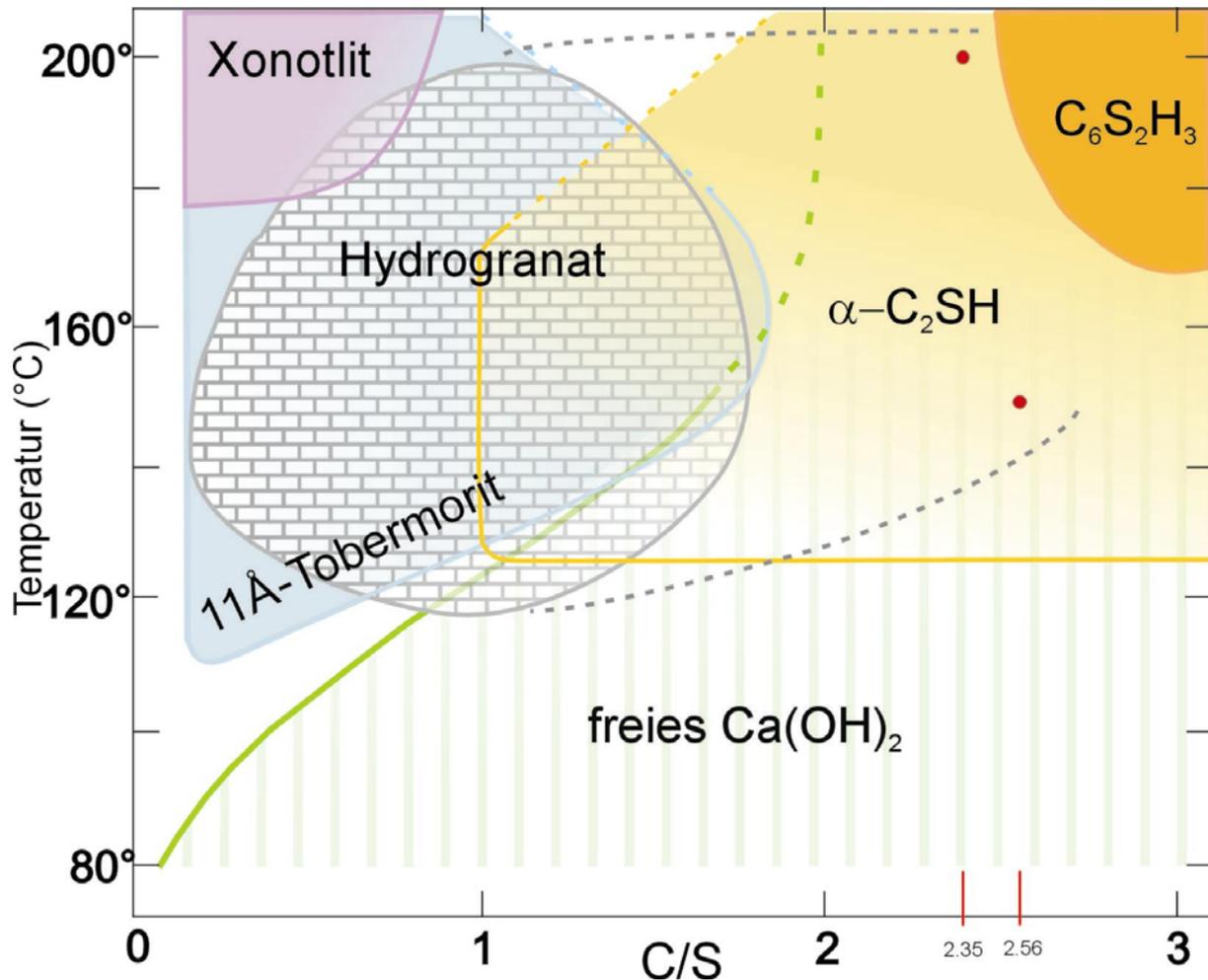


Abbildung 9.3: Felder des Auftretens kristalliner Phasen nach hydrothormaler Behandlung (25h) von Portlandzementpasten modifiziert nach Taylor (1964^b).

Die roten Punkte entsprechen den berechneten C/S-Verhältnissen (Tab. 8.6) der Zementsteinproben bei 150°C (7d) bzw. 200°C (35d) behandelt. Da die quantitative Analyse beider Proben einen großen Anteil von Hydrogrossular (Katoit, 34.9 bzw. 36.6Gew.%) zeigt, muss entsprechend das von Taylor angegebene Hydrogranatfeld (Ziegelmuster) erweitert werden (graue, gestrichelte Linien).

Entsprechend dem in Abb. 9.3 gezeigten schematischen Phasendiagramm (Ungleichgewicht) kann Hydrogrossular aus Portlandzement nur bei C/S-Verhältnissen < 2.0 auftreten. Die quantitative Analyse der untersuchten Proben zeigt im Unterschied zu Taylors Phasendiagramm einen großen Anteil von Hydrogrossular (Katoit, 34.9 bzw. 36.6Gew.%). Daher muss das von Taylor angegebene Hydrogranatfeld (Ziegelmuster) entsprechend erweitert werden (graue, gestrichelte Linien).

Die hydrothermale Behandlung von Zementstein (aus CEM II) bei 250°C ergab meist Reinhardbraunsit und Hydrogrossular. Untergeordnet sind Phasen mit kleinerem C/S-Verhältnis (Killalait C₆S₄H₃; McMurdie und Flint, 1943) vorhanden.

In dieser Arbeit wurde nur reiner Zementstein ohne Zuschlagstoffe aus CEM II untersucht. Selbstverständlich stellt dies nur einen Bruchteil der möglichen Zementsysteme dar. Angesichts des erfolgreichen Einsatzes der Rietveldmethode bei der Untersuchung von Zementstein sind weitere systematische Arbeiten auf diesem Gebiet notwendig.

10 Anhang

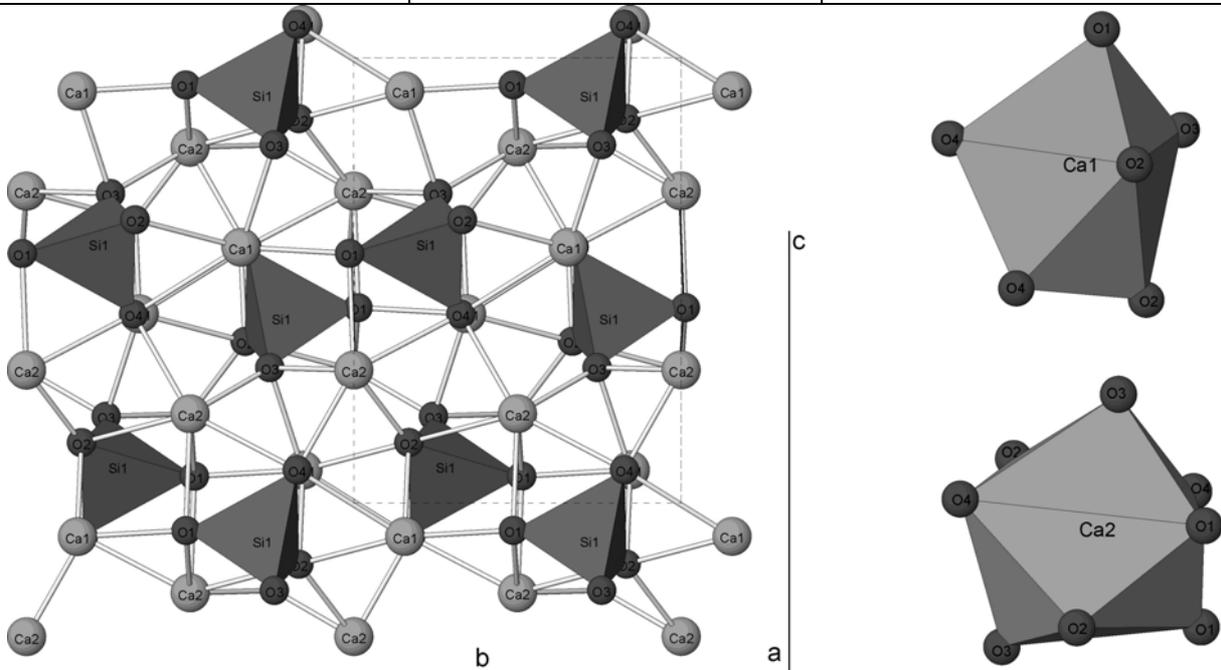
10.1 Anhang 1: Ergebnisse des Roundrobin zur quantitativen Phasenanalyse

Ergebnisse aus CPD (Commission on Powder Diffraction at IUCr): Roundrobin zur quantitativen Phasenanalyse (Proben 1a-h). * XRF-Daten, wurden von CPD geliefert. **XRD-Messungen (CPD). *** Eigene Messungen (D5000, CuK $\alpha_{1,2}$)

Nr.	Methode	Quantitative Analyse				Statistik				
		Al ₂ O ₃ (Gew.%)	ZnO (Gew.%)	CaF ₂ (Gew.%)	Σ	GOF	R(exp)	R(p)	R(wp)	DWS
1a	Einwaage	1.15	4.04	94.81	100.00%					
	XRF*	1.22	4.12	94.11	99.45%					
	Messung CPD**									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	1.30	4.00	94.70	100.00%	1.91	11.56	10.12	15.96	1.285
	Rietveld (Topas-R 2.0)	1.21	3.75	95.04	100.00%	1.42	12.09	11.08	17.11	1.183
	Messung ITC-WGT***									
1b	Rietveld (PC-Riet 1.00)	1.40	3.60	95.00	100.00%	1.32	21.26	15.53	24.41	1.810
	Rietveld (Topas-R 2.0)	1.50	3.73	94.76	99.99%	1.15	21.08	16.08	24.18	1.813
	Einwaage	94.31	1.36	4.33	100.00%					
	XRF	94.73	1.38	4.32	100.43%					
	Messung CPD									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	94.60	1.30	4.00	99.90%	3.65	9.14	13.06	17.45	0.63
1c	Rietveld (Topas-R 2.0)	94.85	1.29	3.85	99.99%	1.72	9.13	11.56	15.67	0.73
	Messung ITC-WGT									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	94.60	1.30	4.10	100.00%	1.40	17.09	14.36	20.19	1.699
	Rietveld (Topas-R 2.0)	94.76	1.28	3.96	100.00%	1.15	16.89	13.37	19.35	1.763
	Einwaage	5.04	93.59	1.36	99.99%					
	XRF	5.12	93.15	1.33	99.60%					
1d	Messung CPD									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	6.10	92.60	1.30	100.00%	3.16	6.83	8.36	12.13	0.715
	Rietveld (Topas-R 2.0)	5.91	92.76	1.33	100.00%	1.77	6.82	8.62	12.09	0.679
	Messung ITC-WGT									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	5.70	93.00	1.30	100.00%	1.48	12.89	10.27	15.67	1.558
	Rietveld (Topas-R)	5.73	92.98	1.29	100.00%	1.27	13.08	11.44	16.56	1.430
1e	Einwaage	13.53	32.89	53.58	100.00%					
	XRF	13.80	32.98	52.99	99.77%					
	Messung CPD									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	14.70	32.50	52.70	99.90%	1.90	9.73	9.07	13.41	1.153
	Rietveld (Topas-R 2.0)	15.02	32.22	52.75	99.99%	1.36	9.72	9.16	13.21	1.358
	Messung ITC-WGT									
1f	Rietveld (PC-Riet 1.00)	14.30	32.40	53.30	100.00%	1.34	17.93	14.40	20.78	1.722
	Rietveld (Topas-R 2.0)	13.83	32.48	53.69	100.00%	1.18	17.72	14.57	20.89	1.653
	Einwaage	55.12	15.25	29.62	99.99%					
	XRF	55.79	15.34	29.39	100.52%					
	Messung CPD									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	57.40	14.50	28.10	100.00%	1.78	9.60	8.88	12.81	1.171
1g	Rietveld (Topas-R 2.0)	57.99	14.10	27.91	100.00%	1.42	9.59	9.71	13.59	1.010
	Messung ITC-WGT									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	57.50	14.60	27.80	99.90%	1.23	17.45	13.27	19.35	1.782
	Rietveld (Topas-R 2.0)	58.48	14.10	27.43	100.01%	1.14	17.67	13.87	20.12	1.653
	Einwaage	27.06	55.22	17.72	100.00%					
	XRF	27.32	54.88	17.44	99.62%					
1h	Messung CPD									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	29.00	53.70	17.30	100.00%	2.11	7.97	8.09	11.57	1.030
	Rietveld (Topas-R 2.0)	29.26	53.51	17.23	100.00%	1.51	7.98	8.68	12.05	0.922
	Messung ITC-WGT									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	26.70	55.20	18.10	100.00%	1.48	15.48	12.10	18.81	1.527
	Rietveld (Topas-R 2.0)	26.87	55.24	17.89	100.00%	1.20	15.29	12.60	18.34	1.565
1i	Einwaage	31.37	34.21	34.42	100.00%					
	XRF	31.70	34.01	33.86	99.57%					
	Messung CPD									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	32.70	33.60	33.60	99.90%	1.56	8.90	7.86	11.11	1.379
	Rietveld (Topas-R)	32.69	33.50	33.80	99.99%	1.35	9.08	8.76	12.22	1.164
	Messung ITC-WGT									
1j	Rietveld (PC-Riet 1.00)	34.20	32.60	33.20	100.00%	1.39	12.74	9.66	15.01	1.593
	Rietveld (Topas-R 2.0)	32.89	33.55	33.56	100.00%	1.82	8.44	10.54	15.35	0.665
	Einwaage	35.12	30.19	34.69	100.00%					
	XRF	35.35	30.03	34.26	99.64%					
	Messung CPD									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	37.00	29.30	33.70	100.00%	1.83	9.23	8.73	12.48	1.174
1k	Rietveld (Topas-R 2.0)	37.33	28.96	33.71	100.00%	1.39	9.22	9.19	12.81	1.083
	Messung ITC-WGT									
	Rietveld (PC-Riet 1.00)	37.20	29.40	33.30	99.90%	1.27	17.54	13.20	19.76	1.699
	Rietveld (Topas-R 2.0)	38.07	28.80	33.13	100.00%	1.15	17.35	13.51	20.00	1.694

10.2 Anhang 2: Bindungslängen und -winkel von β -C₂S (Stabilisiert mit Al,S)

Bindungslängen und -winkel wurden aus der Strukturverfeinerung mit der Rietveldmethode berechnet											
Central: Ca1				Central: Ca2				Central: Si1			
No.	Atom	Distance		No.	Atom	Distance		No.	Atom	Distance	
1	O1	2.247		1	O1	2.435		1	O1	1.616	
2	O2	2.557		2	O1	2.664		2	O2	1.661	
3	O2	2.450		3	O2	2.382		3	O3	1.635	
4	O3	2.456		4	O2	2.627		4	O4	1.664	
5	O4	2.666		5	O3	2.372					
6	O4	2.351		6	O3	2.389					
				7	O4	2.603					
				8	O4	2.437					
Outer atoms - bonds and angles				Outer atoms - bonds and angles				Outer atoms - bonds and angles			
Atom	Atom	Distance	Angle	Atom	Atom	Distance	Angle	Atom	Atom	Distance	Angle
O1	O2	3.146	83.963	O1	O1	2.722	64.338	O1	O2	2.671	109.139
O1	O3	2.892	75.734	O1	O2	3.146	76.747	O1	O3	2.690	111.631
O1	O4	3.240	89.555	O1	O3	3.258	84.950	O1	O4	2.686	109.922
O2	O2	3.415	85.974	O1	O4	2.686	64.338	O2	O3	2.734	112.070
O2	O3	3.273	81.488	O1	O2	2.671	60.626	O2	O4	2.587	102.154
O2	O4	2.587	59.346	O1	O3	2.892	69.798	O3	O4	2.728	111.514
O2	O4	3.078	73.817	O2	O3	2.964	77.112				
O4	O4	3.300	81.989	O2	O3	3.273	86.600				
				O2	O4	2.971	72.999				
				O2	O4	3.078	79.375				
				O2	O3	2.964	72.259				
				O2	O4	2.971	71.736				
				O3	O4	3.073	76.128				
				O3	O4	3.161	82.191				
				O3	O4	3.073	79.098				



Struktur des mit der Rietveldmethode in dieser Arbeit verfeinerten β -C₂S (Al, S). Links: Blick entlang [100], rechts oben: Koordinationspolyeder von Ca1 (6-fach koordiniert), rechts unten: Koordinationspolyeder von Ca2 (8-fach koordiniert)

10.3 Anhang 3: Strukturvorschlag für Foshagit

Bindungslängen des bei 220°C (16 Stunden) synthetisierten Foshagits. Vergleich der Σ -Bondvalence dieser Arbeit mit dem Strukturvorschlag von Gard und Taylor (1960). Die Daten von Gard & Taylor ergeben für die Si-Atome sowie für O9 und O10 zu hohe Werte.

Central: Ca1			Central: Ca3			Central: Si1		
No.Label	Distance		No.Label	Distance		No.Label	Distance	
1 O1	2.352		1 O3	2.464		1 O1	1.638	
2 OH1	2.422		2 OH2	2.458		2 O3	1.620	
3 OH1	2.366		3 O5	2.485		3 O9	1.660	
4 OH2	2.298		4 O7	2.885		4 O10	1.658	
5 O5	2.383		5 O8	2.336				
6 O6	2.387		6 O9	2.608		Central: Si2		
			7 O7	2.306		No.Label	Distance	
						1 O5	1.633	
						2 O7	1.618	
						3 O9	1.609	
						4 O11	1.698	
			Central: Ca4			Central: Si3		
			No.Label	Distance		No.Label	Distance	
Central: Ca2			1 O3	2.398		1 O6	1.637	
No.Label	Distance		2 OH2	2.464		2 O8	1.624	
1 O1	2.422		3 O6	2.485		3 O10	1.639	
2 O1	2.367		4 O7	2.336		4 O11	1.673	
3 OH1	2.352		5 O8	2.885				
4 O3	2.380		6 O8	2.306				
5 O5	2.387		7 O10	2.623				
6 O6	2.383							

Diese Arbeit					Gard und Taylor (1960)				
ATOM1	ATOM2	BV.	COORD	ATOM Σ Bondvalence	ATOM1	ATOM2	BV.	COORD	ATOM Σ Bondvalence
Ca1	- O1	.35	1	Ca1	2.03	Ca1	- O1	.28	1
Ca1	- OH1	.63	2	Ca2	2.03	Ca1	- OH1	.59	2
Ca1	- OH2	.41	1	Ca3	1.81	Ca1	- OH2	.37	1
Ca1	- O5	.32	1	Ca4	1.87	Ca1	- O5	.25	1
Ca1	- O6	.32	1	Si1	3.63	Ca1	- O6	.25	1
Ca2	- O1	.63	2	Si2	3.85	Ca1	- O11	.12	1
Ca2	- OH1	.35	1	Si3	3.79	Ca2	- O1	.59	2
Ca2	- O3	.41	1	O1	2.09	Ca2	- OH1	.28	1
Ca2	- O5	.32	1	O3	1.95	Ca2	- O3	.37	1
Ca2	- O6	.32	1	O5	1.86	Ca2	- O5	.25	1
Ca3	- O3	.26	1	O6	1.85	Ca2	- O6	.25	1
Ca3	- OH2	.27	1	O7	1.86	Ca3	- O3	.21	1
Ca3	- O5	.25	1	O8	1.85	Ca3	- OH2	.21	1
Ca3	- O7	.48	2	O9	1.97	Ca3	- O5	.52	1
Ca3	- O8	.37	1	O10	1.79	Ca3	- O7	.34	1
Ca3	- O9	.18	1	O11	1.70	Ca3	- O8	.34	1
Ca4	- O3	.27	1	OH1	0.98	Ca3	- O9	.20	1
Ca4	- OH2	.26	1	OH2	0.94	Ca4	- O3	.21	1
Ca4	- O6	.25	1			Ca4	- OH2	.21	1
Ca4	- O7	.37	1			Ca4	- O6	.52	1
Ca4	- O8	.48	2			Ca4	- O7	.34	1
Ca4	- O10	.17	1			Ca4	- O6	.34	1
Si1	- O1	1.11	1			Ca4	- O8	.20	1
Si1	- O3	1.01	1			Si1	- O1	.99	1
Si1	- O9	.75	1			Si1	- O3	.89	1
Si1	- O10	.76	1			Si1	- O9	1.11	1
Si2	- O5	.97	1			Si1	- O10	1.11	1
Si2	- O7	1.01	1			Si2	- O5	1.15	1
Si2	- O9	1.04	1			Si2	- O7	1.09	1
Si2	- O11	.83	1			Si2	- O9	1.12	1
Si3	- O6	.96	1			Si2	- O11	1.02	1
Si3	- O8	1.00	1			Si3	- O6	1.15	1
Si3	- O10	.96	1			Si3	- O8	1.09	1
Si3	- O11	.87	1			Si3	- O10	1.12	1
						Si3	- O11	1.02	1

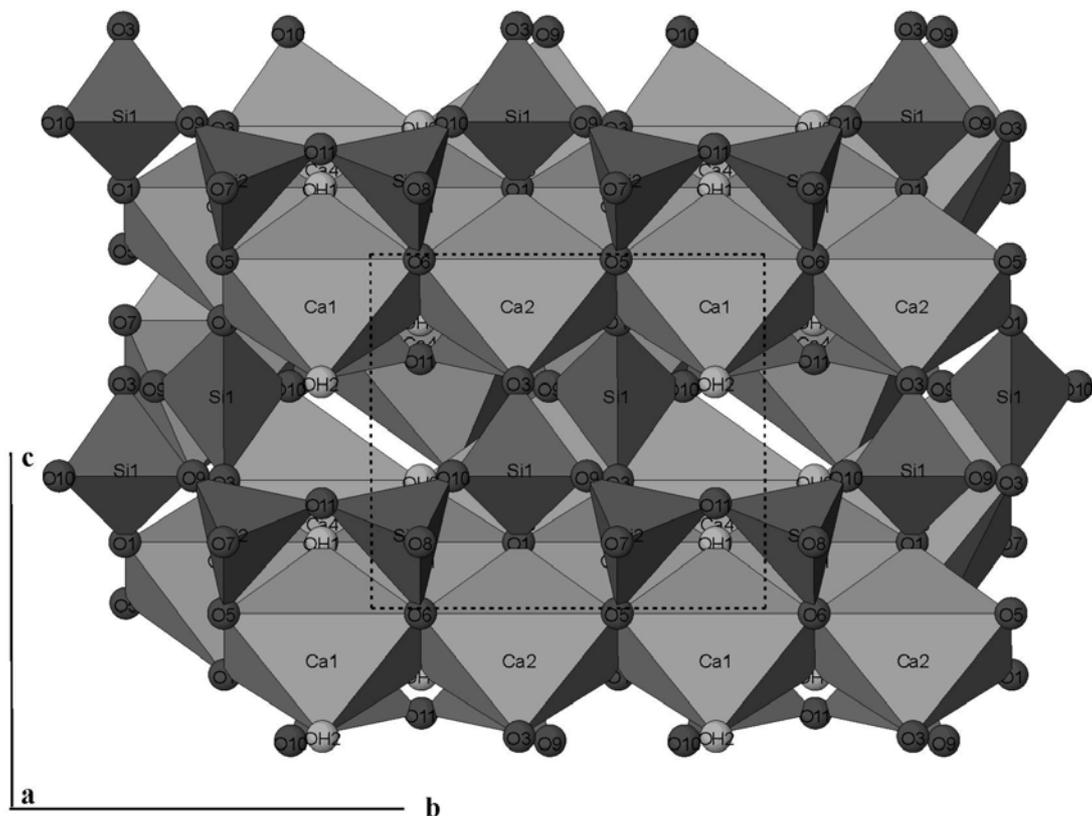
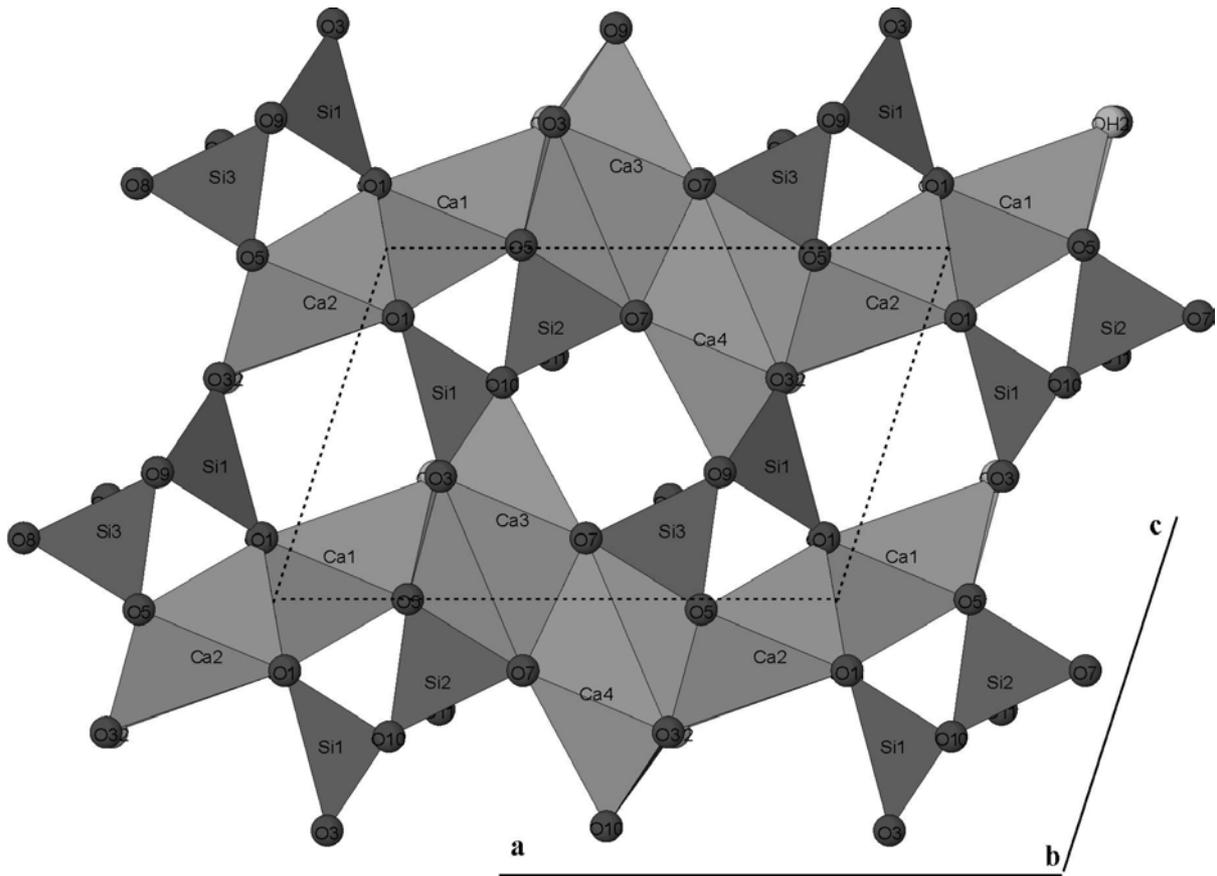


Abbildung A3.1: Strukturvorschlag für Foshagit aus der Rietveldverfeinerung einer synthetischen Probe (220°C, 16 Stunden). Oben: Blick entlang [010], unten: Blick entlang [100].

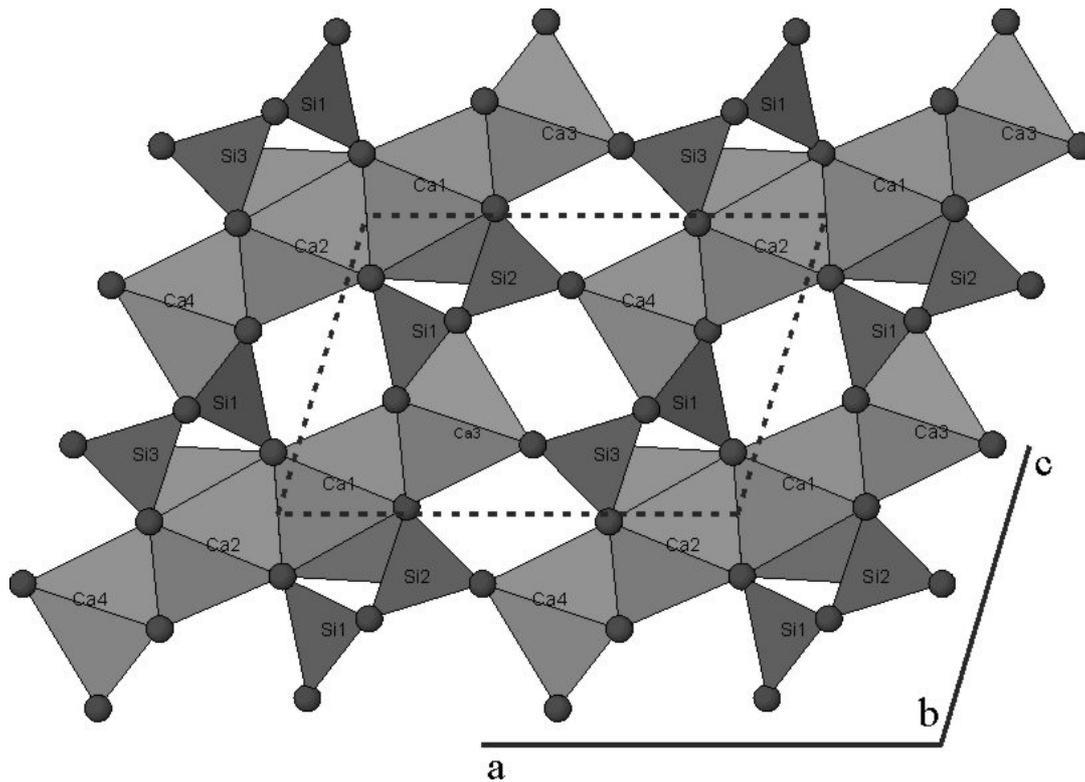
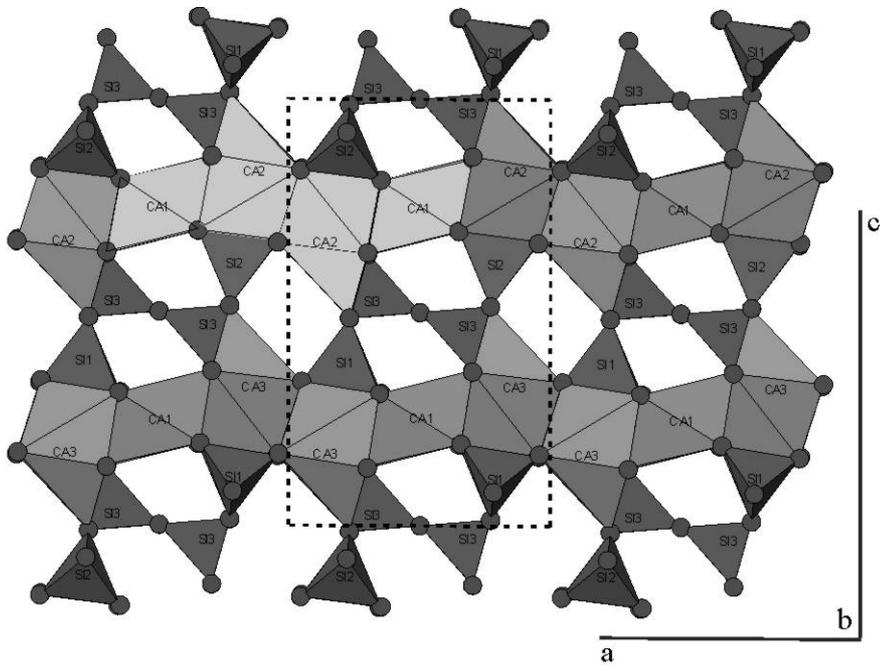


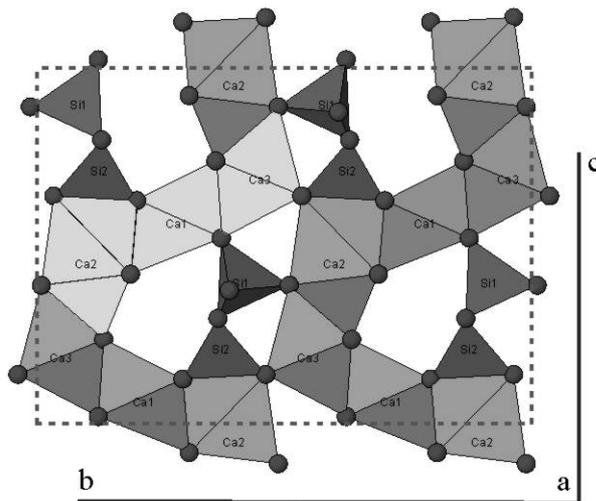
Abbildung A3.2: Struktur von Foshagit nach Gard und Taylor (1960). Blick entlang [010]

Der Unterschied zum Strukturvorschlag von Gard und Taylor (1960) (Abb. A3.2) liegt in der Koordination und Verknüpfung der *Ca*-Polyeder. Laut Gard und Taylor ist Ca1 siebenfach koordiniert. Ca2, Ca2 und Ca4 sind oktaedrisch koordiniert. Der neue Strukturvorschlag (Abb. A3.1) auf Basis der Rietveldverfeinerung ergibt für Ca1 und Ca2 sechsfache und für Ca3 und Ca4 siebenfache Koordination. Entscheidend ist die Verknüpfung der *Ca*-Polyeder. Während Gard und Taylor keine Verknüpfung zwischen Ca3 und Ca4 vermuten, besteht im neuen Modell Kantenverknüpfung. Mehrere Hinweise bekräftigen die Richtigkeit des neuen Strukturmodells:

1. Insgesamt bessere Valenzsummen (Berechnung der „Bondlength valency“).
2. Aus dem neuen Strukturmodell ergibt sich, dass die Foshagitstruktur aus ununterbrochenen *Ca*-Polyeder-Schichten besteht, wie sie ähnlich in Xonotlit ($C/S=1$) und Hillebrandit ($C/S=2$) vorliegen. Da Foshagit mit einem C/S -Verhältnis von 1.33 eine intermediäre Zusammensetzung zwischen Xonotlit und Hillebrandit besitzt ist diese Annahme konsistent.
3. Die Polyederverknüpfung innerhalb einer *Ca*-Schicht Ca2-Ca1-Ca4-Ca3 im neuen Strukturmodell entspricht genau dem in der Xonotlitstruktur (Abb. A3.3) vorhandenen Muster. Die Polyederverknüpfung Ca2-Ca1-Ca4 ist auch in Hillebrandit vorhanden (Abb. A3.3). Da alle drei Vertreter der Calciumsilikathydrate, sowohl in der Natur als auch in hydrothermalen Synthesen, meist nebeneinander vorkommen ist diese Übereinstimmung sinnvoll.



Xenotilit. Blick entlang $[010]$ (nach Kudoh und Takeuchi, 1979)



Hillebrandit. Blick entlang $[100]$ (nach Dai und Post, 1995)

Abbildung A3.3: Struktur von Xenotilit und Hillebrandit. Die hellgezeichneten *Ca*-Polyeder in beiden Strukturen besitzen ähnliche Baumotive wie die *Ca*-Polyeder im neuen Strukturvorschlag für Foshagit.

10.4 Anhang 4: Indizierung von Xonotlit (Kudoh und Takeuchi, 1979)

HKL Werte für Xonotlit, berechnet aus der Struktur von Kudoh und Takeuchi, 1979 (RG: A-1)

($\lambda = \text{CuK}_{\alpha 1}$)

H K L	2 Θ	d/Å	I/abs 2	H K L	2 Θ	d/Å	I/abs
1 0 0	10.380	8.51572	22.90	4 -2 0	44.611	2.02953	1.09
0 0 2	12.615	7.01136	84.80	-1 -3 3	45.633	1.98643	1.28
0 -1 1	13.812	6.40617	6.02	1 3 3	45.734	1.98228	4.38
0 1 1	13.826	6.40004	20.16	-1 2 6	46.251	1.96133	1.98
1 -1 1	15.685	5.64522	23.79	0 -2 6	46.257	1.96109	1.98
1 0 2	16.415	5.39588	3.35	0 2 6	46.309	1.95898	12.07
1 1 1	18.850	4.70384	11.95	1 -2 6	46.319	1.95860	11.87
2 0 0	20.846	4.25786	88.72	3 2 2	46.603	1.94730	49.08
0 -1 3	22.653	3.92218	9.39	4 -2 2	46.619	1.94668	48.75
0 1 3	22.677	3.91797	30.68	0 -1 7	47.034	1.93047	1.53
2 -1 1	22.822	3.89337	1.46	0 1 7	47.064	1.92930	1.08
1 -1 3	23.896	3.72083	26.47	3 -3 3	48.329	1.88174	1.16
-2 0 2	24.369	3.64970	42.78	-2 2 6	48.737	1.86691	1.44
2 0 2	24.509	3.62907	79.63	-1 -2 6	48.739	1.86684	1.42
0 0 4	25.386	3.50568	12.68	1 2 6	48.906	1.86087	3.34
-1 -1 3	26.012	3.42277	8.47	2 -2 6	48.919	1.86041	3.25
1 1 3	26.133	3.40719	5.04	-1 3 5	49.360	1.84481	1.38
2 1 1	27.255	3.26936	4.33	1 -4 0	49.476	1.84075	60.57
-1 0 4	27.429	3.24905	105.9	-4 0 4	49.936	1.82485	14.68
1 0 4	27.555	3.23446	9.32	0 -3 5	49.958	1.82413	1.24
-1 2 2	27.829	3.20321	1.83	0 3 5	50.020	1.82200	1.58
0 -2 2	27.831	3.20309	1.84	4 0 4	50.240	1.81453	1.92
0 2 2	27.858	3.20002	8.80	-2 1 7	50.666	1.80027	1.31
1 -2 2	27.865	3.19925	8.69	3 0 6	50.716	1.79863	2.25
1 2 0	28.877	3.08932	113.14	-2 -3 3	51.242	1.78137	1.49
2 -2 0	28.886	3.08844	112.63	-1 4 2	51.270	1.78049	5.15
-2 1 3	29.034	3.07304	6.32	2 -3 5	51.270	1.78046	3.71
3 0 0	31.491	2.83857	13.77	1 -4 2	51.274	1.78034	5.18
-1 -2 2	31.583	2.83054	63.76	0 0 8	52.139	1.75284	1.30
-2 2 2	31.587	2.83017	64.18	3 2 4	52.139	1.75283	11.77
3 -1 1	32.013	2.79354	8.45	4 -2 4	52.156	1.75231	11.65
-2 -1 3	32.667	2.73904	1.14	-2 -1 7	53.020	1.72577	1.68
2 1 3	32.846	2.72453	2.96	1 3 5	53.058	1.72462	1.88
-2 0 4	32.966	2.71491	4.66	-4 1 5	53.169	1.72128	1.44
2 0 4	33.179	2.69794	91.55	1 0 8	53.389	1.71468	17.37
-3 0 2	33.969	2.63699	19.79	-2 -2 6	53.501	1.71138	22.80
0 -1 5	34.274	2.61420	4.86	-3 2 6	53.502	1.71134	22.85
0 1 5	34.302	2.61212	8.16	2 2 6	53.765	1.70360	2.16
1 -1 5	35.162	2.55017	4.20	3 -2 6	53.780	1.70315	2.12
-1 2 4	35.702	2.51286	2.50	5 0 0	53.780	1.70314	1.24
0 -2 4	35.706	2.51259	2.52	4 2 0	54.468	1.68326	8.78
0 2 4	35.750	2.50963	21.71	5 -2 0	54.483	1.68284	8.71
1 -2 4	35.758	2.50904	21.47	-4 3 3	54.761	1.67493	1.79
2 2 0	35.882	2.50064	9.76	4 -3 3	54.940	1.66990	2.57
3 -2 0	35.894	2.49986	9.56	5 0 2	55.565	1.65259	14.30
-1 -1 5	36.635	2.45097	2.27	1 4 2	55.959	1.64188	3.66
3 -1 3	36.971	2.42950	1.58	3 -4 2	55.977	1.64141	3.57
3 1 1	36.979	2.42895	3.89	-4 -2 2	56.072	1.63884	6.50
-2 -2 2	38.122	2.35873	5.85	-5 2 2	56.085	1.63851	6.40
-3 2 2	38.130	2.35826	5.88	-1 4 4	56.408	1.62986	1.21
0 0 6	38.488	2.33712	23.07	1 -4 4	56.417	1.62963	1.18
1 2 4	38.889	2.31396	1.47	2 0 8	56.889	1.61723	1.48
2 -2 4	38.901	2.31325	1.47	-2 4 4	57.496	1.60160	7.30
-2 1 5	38.901	2.31324	5.81	0 -4 4	57.498	1.60154	7.28
2 -1 5	39.108	2.30152	1.79	0 4 4	57.558	1.60001	1.57
-1 0 6	39.903	2.25747	19.60	2 -4 4	57.573	1.59962	1.61
1 0 6	40.039	2.25011	9.87	2 3 5	58.213	1.58357	1.57
-2 -1 5	41.770	2.16075	3.36	-4 0 6	58.402	1.57888	11.51
2 1 5	42.012	2.14888	1.18	-1 2 8	58.489	1.57675	2.90
4 0 0	42.425	2.12893	1.34	0 -2 8	58.496	1.57657	2.90
-2 3 3	43.650	2.07198	1.85	-5 -1 1	58.550	1.57524	1.06
2 -3 3	43.735	2.06815	3.80	0 2 8	58.556	1.57511	1.29
2 0 6	44.295	2.04328	9.47	1 -2 8	58.566	1.57486	1.33
-4 0 2	44.353	2.04072	7.85	4 0 6	58.812	1.56886	1.73
-2 -2 4	44.365	2.04021	33.56	3 3 3	58.849	1.56795	2.18
-3 2 4	44.370	2.04001	33.50	1 -3 7	59.607	1.54982	1.73
3 2 0	44.597	2.03012	1.06				

10.5 Anhang 5: Indizierung von Xonotlit-Polytypen

HKL Werte für Xonotlit, Polytyp: **Ma2bc** (berechnet aus der Strukturdaten in Tab. 2.13. RG: $P12/a1$, $\lambda = Cu-K\alpha_1 = 1.540598\text{\AA}$).

HKL	2 θ°	d(\AA)	rel. Int.	HKL	2 θ°	d(\AA)	rel. Int.	HKL	2 θ°	d(\AA)	rel. Int.	HKL	2 θ°	d(\AA)	rel. Int.
2 0 0	10.372	8.5222	4.74	8 0 0	42.39	2.1305	0.66	-2 3 3	55.333	1.6589	0.9	-5 2 4	65.047	1.4327	5.64
1 0 0	12.01	7.3630	5.28	4 3 0	42.47	2.1267	0.03	10 0 1	55.344	1.6586	0.59	11 2 0	65.281	1.4286	2.08
0 0 1	12.61	7.0141	30.15	6 1 2	42.602	2.1204	0.16	-10 0 1	55.519	1.6538	6.01	2 4 3	65.349	1.4268	3.70
1 1 0	13.087	6.7592	8.92	-6 1 2	42.856	2.1084	0.04	7 1 3	55.702	1.6488	0.41	3 5 0	65.418	1.4255	0.17
2 1 0	15.894	5.5715	5.36	3 1 3	43.499	2.0788	0.64	6 3 2	55.878	1.6440	0.1	-2 4 3	65.444	1.4249	0.56
-2 0 1	16.405	5.3990	0.82	-4 0 3	44.271	2.0443	3.22	4 4 1	55.89	1.6437	0.32	1 3 4	65.577	1.4224	0.05
0 1 1	17.448	5.0786	11.34	8 0 1	44.32	2.0421	3.27	-4 4 1	55.959	1.6418	2.63	2 5 1	65.635	1.4213	0.23
1 1 1	18.189	4.8732	0.69	5 2 2	44.349	2.0408	32.42	9 2 1	56.043	1.6396	6.19	-1 3 4	65.640	1.4212	0.12
-1 1 1	18.235	4.8610	20.99	4 3 1	44.437	2.0370	0.02	-7 1 3	56.067	1.6389	0.02	-2 5 1	65.667	1.4207	0.79
3 1 0	19.721	4.4980	1.54	-8 0 1	44.484	2.0350	0.02	-6 3 2	56.086	1.6384	0.39	12 0 0	65.683	1.4203	1.50
2 1 1	20.298	4.3715	0.72	-4 3 1	44.519	2.0334	0.47	3 1 4	56.157	1.6365	0.03	6 4 2	65.938	1.4155	0.09
-2 1 1	20.381	4.3539	12.32	-5 2 2	44.555	2.0319	0.36	-3 1 4	56.365	1.6310	0.11	2 3 4	66.314	1.4083	0.14
4 0 0	20.83	4.2611	32.1	7 2 0	44.579	2.0309	0.52	0 4 2	56.408	1.6298	1.97	-2 3 4	66.440	1.4060	0.23
3 1 1	23.422	3.7950	1.12	0 3 2	45.048	2.0108	0.08	9 1 2	56.426	1.6293	0.09	0 0 5	66.611	1.4028	0.11
-3 1 1	23.53	3.7778	1.48	1 3 2	45.358	1.9978	0.17	4 0 4	56.584	1.6252	0.03	7 1 4	66.701	1.4011	0.08
4 0 1	24.353	3.6520	13.92	-1 3 2	45.398	1.9961	0.07	3 3 3	56.615	1.6244	0.03	11 2 1	66.707	1.4010	1.31
-4 0 1	24.492	3.6316	30.57	5 3 0	45.593	1.9918	0.02	-3 3 3	56.769	1.6203	0.87	10 3 0	66.765	1.3999	0.11
1 2 0	24.721	3.5985	0.17	4 1 3	45.8	1.9795	1.19	10 1 1	56.855	1.6181	0.13	-11 2 1	66.879	1.3978	0.08
0 0 2	25.376	3.5070	6.93	1 2 3	46.24	1.9617	1.57	-4 0 4	56.859	1.6180	0.72	3 5 1	66.905	1.3973	0.17
4 1 1	27.235	3.2717	0.29	-8 1 1	46.247	1.9614	0.09	-10 1 1	57.027	1.6136	0.18	-3 5 1	66.952	1.3965	0.11
-4 1 1	27.361	3.2569	0.51	-1 2 3	46.299	1.9593	7.14	8 3 0	57.21	1.6089	0.04	12 1 0	67.052	1.3946	0.11
2 0 2	27.417	3.2504	50.12	-2 3 2	46.396	1.9555	0.91	2 4 2	57.49	1.6017	8.52	12 0 1	67.097	1.3938	8.52
-2 0 2	27.542	3.2360	5.85	7 2 1	46.446	1.9535	0.23	-2 4 2	57.558	1.6	1.52	-7 1 4	67.139	1.3930	0.02
1 2 1	27.827	3.2034	2.06	-7 2 1	46.584	1.9480	41.07	4 1 4	58.074	1.5870	0.15	4 5 0	67.207	1.3918	0.02
-1 2 1	27.858	3.2000	5.76	7 1 2	46.904	1.9355	0.52	-4 1 4	58.345	1.5803	0.22	-12 0 1	67.285	1.3904	2.00
0 1 2	28.161	3.1662	7.05	-7 1 2	47.179	1.9248	0.04	8 0 3	58.366	1.5797	4.23	-7 3 3	67.473	1.3869	0.26
1 1 2	28.623	3.1161	1.26	5 3 1	47.361	1.9179	0.09	1 2 4	58.472	1.5771	2.64	2 0 5	67.549	1.3856	0.28
-1 1 2	28.683	3.1098	7.58	-5 3 1	47.459	1.9141	0.04	4 3 3	58.53	1.5757	0.03	3 3 4	67.555	1.3855	0.11
5 1 0	28.838	3.0934	0.56	3 3 2	47.895	1.8977	0.12	-1 2 4	58.539	1.5755	0.82	-2 0 5	67.705	1.3828	0.31
3 2 0	28.875	3.0895	100	-3 3 2	48.011	1.8934	1.52	-4 3 3	58.732	1.5708	0.19	-3 3 4	67.741	1.3821	0.21
2 1 2	30.027	2.9735	0.49	5 1 3	48.641	1.8704	0.48	-8 0 3	58.77	1.5698	0.82	9 3 2	67.797	1.3811	0.08
-2 1 2	30.142	2.9625	2.34	3 2 3	48.722	1.8674	0.7	-8 3 1	58.906	1.5665	0.33	0 1 5	67.971	1.3780	0.02
6 0 0	31.467	2.8407	5.8	-3 2 3	48.894	1.8613	3.21	7 3 2	59.462	1.5532	0.18	10 3 1	68.183	1.3742	0.31
3 2 1	31.577	2.8310	40.08	-5 1 3	48.927	1.8601	0.05	-7 3 2	59.696	1.5477	0.74	1 1 5	68.184	1.3742	0.05
-5 1 1	31.653	2.8244	1.98	6 3 0	49.009	1.8571	0.15	6 4 0	59.821	1.5447	1.09	-10 0 3	68.244	1.3731	0.43
-3 2 1	31.66	2.8238	0.79	0 4 0	49.476	1.8407	29.18	8 1 3	59.828	1.5446	0.68	-10 3 1	68.338	1.3715	0.12
3 1 2	32.262	2.7725	2.66	9 1 0	49.666	1.8341	0.19	7 2 3	60.144	1.5372	0.01	4 4 3	68.357	1.3711	0.07
4 0 2	32.948	2.7163	1.48	8 0 2	49.902	1.8260	5.76	10 0 2	60.163	1.5368	0.33	9 2 3	68.416	1.3701	1.72
-4 0 2	33.159	2.6995	37.95	4 3 2	50.047	1.8210	0.11	-8 1 3	60.226	1.5353	0.03	12 1 1	68.452	1.3695	0.18
6 1 0	33.793	2.6503	0.92	-4 3 2	50.197	1.8159	0.64	5 1 4	60.491	1.5292	0.14	-4 4 3	68.542	1.3679	0.63
-6 0 1	33.945	2.6388	6.62	-8 0 2	50.202	1.8158	0.43	-7 2 3	60.491	1.5292	0.01	8 4 1	68.579	1.3672	0.44
6 0 1	34.099	2.6272	0.16	6 0 3	50.349	1.8108	0.04	-10 0 2	60.494	1.5292	1.76	-12 1 1	68.638	1.3662	0.01
4 1 2	35.187	2.5484	1.87	-6 0 3	50.684	1.7996	1.64	3 2 4	60.578	1.5272	0.19	-8 4 1	68.703	1.3651	0.07
-4 1 2	35.386	2.5345	0.6	2 4 0	50.697	1.7992	0.03	4 4 2	60.73	1.5238	0.03	-4 5 1	68.729	1.3646	0.17
1 2 2	35.696	2.5132	2.17	6 3 1	50.76	1.7971	0.31	-3 2 4	60.775	1.5227	3.03	-9 2 3	68.833	1.3628	0.67
-1 2 2	35.745	2.5099	19.4	-6 3 1	50.871	1.7934	0.16	-5 1 4	60.821	1.5217	0.19	2 1 5	68.900	1.3617	0.03
5 2 0	35.873	2.5012	5.76	0 4 1	51.271	1.7804	3.42	9 2 2	60.834	1.5214	0.73	-2 1 5	69.054	1.3590	0.08
-6 1 1	36.275	2.4744	1.15	9 1 1	51.373	1.7771	0.02	-4 4 2	60.862	1.5208	12.82	8 0 4	69.106	1.3581	1.99
0 3 0	36.583	2.4543	0.12	8 1 2	51.523	1.7723	0.35	5 3 3	60.944	1.5189	0.09	10 1 3	69.127	1.3577	0.05
1 3 0	36.974	2.4292	0.22	-9 1 1	51.539	1.7718	0.27	11 1 0	61.063	1.5162	0.34	0 5 2	69.128	1.3577	1.16
5 2 1	38.11	2.3594	5.03	-8 1 2	51.816	1.7629	0.06	-9 2 2	61.13	1.5148	0.29	4 3 4	69.286	1.3550	0.02
2 3 0	38.126	2.3584	0.31	7 2 2	51.862	1.7615	0.71	-5 3 3	61.19	1.5134	0.02	1 5 2	69.363	1.3537	0.21
-5 2 1	38.226	2.3525	1.38	0 0 4	52.116	1.7535	1.1	6 4 1	61.358	1.5097	2.92	-1 5 2	69.394	1.3532	0.99
0 0 3	38.472	2.3380	10.46	-7 2 2	52.118	1.7535	9.51	-6 4 1	61.456	1.5075	0.07	5 5 0	69.474	1.3518	0.04
5 1 2	38.67	2.3265	0.18	-6 1 3	52.287	1.7482	0.09	10 1 2	61.598	1.5044	0.01	-4 3 4	69.532	1.3508	0.07
3 2 2	38.744	2.3222	0.08	2 4 1	52.443	1.7433	0.08	6 0 4	61.965	1.4963	1.29	-10 1 3	69.588	1.3499	0.09
-3 2 2	38.882	2.3143	0.99	-2 4 1	52.479	1.7422	0.06	-6 0 4	62.355	1.4879	0.23	-8 0 4	69.597	1.3497	3.69
-5 1 2	38.899	2.3133	0.47	7 3 0	52.927	1.7285	0.18	11 1 1	62.542	1.4839	0.23				
7 1 0	38.927	2.3118	0.41	2 0 4	53.221	1.7197	1.48	-11 1 1	62.72	1.4801	0.05				
1 3 1	39.203	2.2961	0.05	-2 0 4	53.365	1.7154	8.65	9 3 1	63.312	1.4677	0.14				
-1 3 1	39.226	2.2948	0.03	5 2 3	53.479	1.7120	16.23	1 5 0	63.341	1.4671	0.02				
2 0 3	39.886	2.2583	8.33	0 1 4	53.689	1.7058	0.03	8 3 2	63.443	1.4650	0.02				
3 3 0	39.984	2.2530	0.26	10 0 0	53.735	1.7044	0.32	-9 3 1	63.457	1.4647	0.02				
-2 0 3	40.02	2.2511	2.24	-5 2 3	53.747	1.7041	2.5	-8 3 2	63.7	1.4597	0.29				
2 3 1	40.29	2.2366	0.28	1 1 4	53.943	1.6983	0.04	-6 1 4	63.762	1.4584	0.04				
-2 3 1	40.334	2.2343	0.35	-1 1 4	54.014	1.6963	0.01	6 3 3	63.826	1.4571	0.03				
0 1 3	40.446	2.228													

HKL Werte für Xonotlit, Polytyp: **M2a2bc** (berechnet aus der Strukturdaten in Tab. 2.13. RG: $P-I$, $\lambda = Cu-K\alpha_1 = 1.540598\text{\AA}$).

HKL	2 θ	d(\AA)	rel. Int.	HKL	2 θ	d(\AA)	rel. Int.	HKL	2 θ	d(\AA)	rel. Int.	HKL	2 θ	d(\AA)	rel. Int.
1 0 0	10.383	8.5129	6.06	0 3 1	39.739	2.2664	2.77	-4 2 2	51.969	1.7581	0.16	5 -3 0	59.606	1.5498	0.02
0 1 0	12.299	7.1910	18.72	-1 0 3	39.933	2.2558	18.61	3 2 2	52.160	1.7521	7.17	-5 -1 1	59.720	1.5471	0.07
0 0 1	12.624	7.0063	69.47	1 0 3	40.066	2.2486	4.27	0 0 4	52.179	1.7515	2.18	2 4 0	59.847	1.5441	1.26
1 -1 0	14.350	6.1673	11.96	0 -1 3	40.554	2.2226	1.65	4 -2 2	52.200	1.7509	8.66	5 1 1	59.900	1.5429	0.60
-1 0 1	16.322	5.4265	0.07	0 1 3	40.609	2.2198	2.22	0 -4 1	52.479	1.7422	0.16	4 -4 0	59.947	1.5418	0.88
1 0 1	16.423	5.3931	1.34	-3 1 2	40.656	2.2173	0.10	5 -1 0	52.534	1.7405	0.79	3 -3 3	59.979	1.5410	0.02
0 -1 1	17.640	5.0237	6.56	-3 0 2	40.763	2.2118	0.28	2 -4 1	52.551	1.7400	0.10	-5 0 2	60.237	1.5351	0.32
0 1 1	17.679	5.0127	23.51	3 -1 2	40.882	2.2056	0.35	-4 3 1	52.738	1.7343	0.62	-4 2 3	60.264	1.5344	0.06
1 1 0	17.721	5.0010	4.44	3 0 2	41.025	2.1982	0.28	4 -3 1	52.837	1.7313	0.26	3 2 3	60.552	1.5278	0.01
1 -1 1	19.131	4.6354	0.10	-2 3 1	41.174	2.1906	0.40	-1 0 4	53.286	1.7177	1.26	5 0 2	60.566	1.5275	3.25
1 -1 1	19.182	4.6232	36.65	1 3 0	41.175	2.1906	0.02	1 0 4	53.428	1.7135	12.47	4 -2 3	60.577	1.5272	0.09
2 0 0	20.853	4.2564	58.02	2 -3 1	41.206	2.1890	0.57	-2 -2 3	53.505	1.7112	15.53	-1 -2 4	60.619	1.5263	0.35
-1 -1 1	21.762	4.0805	3.24	-1 1 3	41.265	2.1860	1.42	-3 2 3	53.585	1.7088	12.32	-2 2 4	60.688	1.5247	0.12
1 1 1	21.871	4.0604	3.23	1 -1 3	41.341	2.1821	0.88	0 -1 4	53.796	1.7026	0.10	2 -2 4	60.841	1.5213	1.69
2 -1 0	21.906	4.0541	0.77	4 -1 0	41.622	2.1681	0.15	5 0 0	53.799	1.7025	0.68	1 2 4	60.860	1.5208	2.33
-2 0 1	24.381	3.6479	25.16	4 0 0	42.439	2.1282	0.94	2 2 3	53.807	1.7023	2.45	-4 -2 2	60.862	1.5208	1.53
2 0 1	24.519	3.6276	45.79	-1 -1 3	42.605	2.1203	0.80	3 -2 3	53.816	1.7020	1.69	-3 4 2	60.863	1.5208	0.10
0 2 0	24.742	3.5955	0.02	1 1 3	42.784	2.1118	0.01	-3 -1 3	53.823	1.7019	0.13	1 4 2	60.928	1.5193	10.70
1 -2 0	24.759	3.5930	0.50	-1 -3 1	43.190	2.0929	1.41	0 1 4	53.855	1.7009	0.18	3 -4 2	60.951	1.5188	11.72
-2 1 1	25.308	3.5162	1.90	1 3 1	43.284	2.0886	0.41	-4 -1 2	53.981	1.6972	0.20	-5 2 2	60.958	1.5186	0.80
0 0 2	25.405	3.5031	12.80	-4 1 1	43.592	2.0745	0.02	-5 1 1	54.178	1.6915	0.10	-5 3 1	61.138	1.5146	0.05
2 -1 1	25.414	3.5018	0.41	3 -3 0	44.011	2.0557	0.05	3 1 3	54.185	1.6913	0.08	4 2 2	61.178	1.5137	0.09
2 1 0	26.453	3.3666	1.22	2 0 3	44.322	2.0421	5.77	-2 -3 2	54.259	1.6892	0.05	5 -2 2	61.231	1.5125	0.09
-1 0 2	27.449	3.2467	67.31	-2 -2 2	44.364	2.0402	25.96	1 -3 3	54.263	1.6891	0.02	5 -3 1	61.260	1.5118	0.28
1 0 2	27.573	3.2324	14.02	-4 0 1	44.372	2.0399	4.99	1 4 0	54.272	1.6888	0.29	-2 -4 1	61.377	1.5093	2.74
0 -2 1	27.842	3.2017	1.01	-3 2 2	44.442	2.0368	24.97	-1 3 3	54.289	1.6883	0.02	-3 -3 2	61.421	1.5083	0.06
-1 2 1	27.878	3.1977	1.18	2 2 2	44.595	2.0302	0.16	4 1 2	54.293	1.6882	0.27	2 4 1	61.496	1.5066	0.17
1 -2 1	27.888	3.1965	5.00	3 2 0	44.596	2.0301	0.75	5 -1 1	54.340	1.6869	0.09	-4 4 1	61.496	1.5066	3.59
0 2 1	27.893	3.1960	5.53	3 -2 2	44.619	2.0291	0.35	3 -4 0	54.343	1.6868	1.34	4 -4 1	61.573	1.5049	0.04
0 -1 2	28.290	3.1520	6.72	-2 1 3	44.650	2.0278	1.92	1 -1 4	54.450	1.6837	0.21	3 3 2	61.697	1.5022	0.58
0 1 2	28.340	3.1466	20.49	4 -2 0	44.668	2.0270	0.07	4 2 0	54.465	1.6833	6.75	-3 0 4	62.042	1.4947	1.97
1 2 0	28.887	3.0883	75.37	-3 -1 2	44.740	2.0239	0.16	2 3 2	54.487	1.6827	1.50	-4 -1 3	62.077	1.4939	1.47
2 -2 0	28.931	3.0836	100.00	2 -1 3	44.843	2.0195	0.12	5 -2 0	54.545	1.6810	4.56	3 -1 4	62.311	1.4888	0.02
-1 1 2	29.262	3.0495	0.34	3 1 2	45.017	2.0121	1.05	0 -3 3	54.773	1.6746	0.23	-2 -3 3	62.350	1.4880	0.09
1 -1 2	29.331	3.0426	4.33	1 -3 2	45.180	2.0052	0.05	0 3 3	54.904	1.6709	1.79	3 0 4	62.430	1.4863	0.89
-2 -1 1	29.340	3.0416	0.10	0 -3 2	45.783	1.9802	0.02	3 3 0	55.044	1.6670	0.07	2 3 3	62.665	1.4813	0.01
2 1 1	29.481	3.0274	1.93	0 3 2	45.882	1.9762	0.06	-5 0 1	55.411	1.6568	1.81	2 -5 0	63.768	1.4583	0.13
-1 -1 2	31.068	2.8763	1.30	-3 3 1	45.936	1.9740	0.18	-1 -1 4	55.447	1.6558	0.08	6 -1 0	64.133	1.4509	0.55
1 1 2	31.224	2.8622	0.15	3 -3 1	46.006	1.9712	0.75	5 0 1	55.584	1.6520	11.50	4 3 0	64.281	1.4479	0.45
3 -1 0	31.345	2.8514	0.65	0 -2 3	46.271	1.9605	1.85	1 1 4	55.644	1.6504	0.12	-5 -1 2	64.339	1.4467	0.27
3 0 0	31.502	2.8376	10.88	-1 2 3	46.320	1.9585	2.85	-1 -4 1	55.915	1.6430	0.79	1 -4 3	64.415	1.4452	0.74
-1 -2 1	31.585	2.8303	38.04	1 -2 3	46.340	1.9577	6.56	-2 3 3	55.965	1.6417	0.86	-1 4 3	64.478	1.4440	1.72
-2 2 1	31.645	2.8251	42.51	0 2 3	46.369	1.9565	5.35	1 4 1	56.007	1.6406	2.87	5 1 2	64.682	1.4399	0.15
1 2 1	31.685	2.8216	1.15	-3 -2 1	46.460	1.9529	0.13	-3 4 1	56.007	1.6405	0.05	1 -5 1	64.747	1.4386	0.05
2 -2 1	31.708	2.8196	0.41	-4 2 1	46.543	1.9497	0.50	2 -3 3	56.043	1.6396	1.50	0 5 0	64.769	1.4382	0.16
-2 0 2	32.986	2.7132	1.17	3 2 1	46.611	1.9469	33.64	3 -4 1	56.053	1.6393	0.90	-2 -2 4	64.771	1.4381	0.18
2 0 2	33.196	2.6965	69.34	4 -2 1	46.668	1.9447	37.74	-4 -2 1	56.066	1.6389	4.97	-1 5 1	64.781	1.4379	0.51
-2 1 2	33.706	2.6569	4.03	4 1 0	46.957	1.9334	0.85	-5 2 1	56.156	1.6365	4.52	-3 -1 4	65.044	1.4327	0.34
-3 1 1	33.848	2.6461	0.19	-2 3 2	47.127	1.9269	0.09	4 2 1	56.233	1.6345	0.08	3 -2 4	65.127	1.4311	5.62
2 -1 2	33.870	2.6445	0.64	2 -3 2	47.185	1.9246	1.79	5 -2 1	56.300	1.6327	0.08	2 2 4	65.129	1.4311	3.95
3 -1 1	33.981	2.6361	4.53	-2 -1 3	47.193	1.9243	1.83	1 -4 2	56.457	1.6285	0.98	2 -5 1	65.301	1.4277	1.37
-3 0 1	33.984	2.6358	13.43	2 3 0	47.218	1.9233	0.03	-1 4 2	56.502	1.6273	2.81	-2 5 1	65.303	1.4277	0.05
3 0 1	34.137	2.6243	0.22	-1 -2 3	48.748	1.8665	0.95	-3 -3 1	56.644	1.6236	0.11	5 2 0	65.319	1.4274	2.35
0 -2 2	35.716	2.5118	0.45	-2 2 3	48.814	1.8641	1.24	-2 0 4	56.654	1.6233	0.03	0 -4 3	65.387	1.4260	5.11
-1 2 2	35.761	2.5088	3.12	4 1 1	48.908	1.8607	0.48	3 3 1	56.789	1.6198	0.34	6 -2 0	65.406	1.4257	2.10
1 -2 2	35.778	2.5077	13.70	-1 -3 2	48.919	1.8604	0.08	2 0 4	56.927	1.6162	1.45	-2 4 3	65.481	1.4242	3.39
0 2 2	35.798	2.5063	19.73	2 -2 3	48.947	1.8593	3.41	-2 1 4	57.140	1.6107	0.35	1 -3 4	65.487	1.4241	0.01
2 2 0	35.884	2.5005	7.24	1 2 3	48.957	1.8590	1.78	2 -1 4	57.356	1.6051	0.83	2 -4 3	65.513	1.4236	0.38
3 -2 0	35.946	2.4963	2.24	-2 -3 1	49.016	1.8569	1.05	0 -4 2	57.524	1.6008	6.56	-1 3 4	65.518	1.4235	0.16
3 1 0	36.361	2.4688	1.94	1 3 2	49.089	1.8543	2.56	-1 -3 3	57.533	1.6006	0.11	0 4 3	65.544	1.4230	0.26
1 -3 0	36.731	2.4448	0.33	2 3 1	49.140	1.8525	0.37	-2 4 2	57.603	1.5988	4.65	-6 1 1	65.575	1.4224	0.32
-2 -1 2	36.888	2.4347	1.08	-4 1 2	49.259	1.8483	0.87	2 -4 2	57.626	1.5982	0.96	-4 3 3	65.579	1.4223	0.13
2 1 2	37.118	2.4201	1.34	4 -1 2	49.530	1.8388	0.10	0 4 2	57.637	1.5980	2.52	-5 3 2	65.725	1.4195	0.04
0 3 0	37.490	2.3970	0.70	1 -4 0	49.539	1.8385	47.04	-4 3 2	57.749	1.5951	0.38	-4 -3 1	65.727	1.4195	0.90
-2 -2 1	38.119	2.3589	3.34	-4 0 2	49.962	1.8239	10.03	1 3 3	57.761	1.5948	0.39	6 -1 1	65.750	1.4191	0.04
-3 2 1	38.192	2.3545	5.75	4 0 2	50.261	1.8138	0.98	-4 1 3	57.815	1.5935	1.39	6 0 0	65.765	1.4188	2.06
2 2 1	38.250	2.3511	0.44	-3 1 3	50.327	1.8116	1.08	4 -3 2	57.936	1.5904	0.69	4 -3 3	65.838	1.4174	0.56
3 -2 1	38.293	2.3486	1.74	-3 0 3	50.409	1.8088	0.38	4 -1 3	58.178	1.5844	0.19	4 3 1	65.892	1.4164	0.01
0 0 3	38.517	2.3354	16.84	3 -1 3	50.614	1.8019	0.79	5 1 0	58.194	1.5840	0.11	0 -3 4	65.927	1.4157	0.74
-3 -1 1	38.558	2.3330	1.10	0 4 0	50.742	1.7977	0.20	-4 0 3	58.438	1.5780	7.26	-2 -4 2	65.956	1.4151	0.04
3 1 1	38.715	2.3239	0.40	3 0 3	50.743	1.7977	2.19	0 -2 4	58.518	1.5760	1.88	5 -3 2	65.960	1.4150	0.51
-1 -2 2	38.758</														

HKL Werte für Xonotlit, Polytyp: **Ma2b2c** (berechnet aus der Strukturdaten in Tab. 2.13. RG: $A12/a1$, $\lambda = Cu-K\alpha_1 = 1.540598\text{\AA}$).

HKL	2 θ°	d(\AA)	rel. Int.	HKL	2 θ°	d(\AA)	rel. Int.	HKL	2 θ°	d(\AA)	rel. Int.	HKL	2 θ°	d(\AA)	rel. Int.
2 0 0	10.374	8.5201	5.23	4 1 5	40.260	2.2382	1.94	0 0 8	52.130	1.7531	0.83	6 0 8	61.981	1.4960	1.08
0 0 2	12.613	7.0124	32.97	-4 1 5	40.482	2.2265	0.21	-7 2 4	52.135	1.7529	10.84	-3 3 7	62.027	1.4950	0.44
0 1 1	13.577	6.5165	9.65	3 3 1	40.521	2.2244	0.16	3 4 0	52.221	1.7502	0.02	9 3 1	62.207	1.4911	0.07
1 1 1	14.527	6.0926	1.53	-3 3 1	40.555	2.2226	0.20	2 4 2	52.470	1.7425	0.21	-9 3 1	62.280	1.4895	0.05
-1 1 1	14.555	6.0807	19.22	6 0 4	40.725	2.2137	0.26	-2 4 2	52.506	1.7414	0.18	-6 0 8	62.372	1.4875	0.28
2 0 2	16.307	5.4312	0.02	-6 0 4	40.989	2.2001	0.18	6 3 3	52.951	1.7278	0.22	7 3 5	63.006	1.4741	0.13
-2 0 2	16.409	5.3977	0.86	-4 2 4	41.459	2.1762	0.01	-6 3 3	53.113	1.7229	0.32	-3 1 9	63.197	1.4701	0.17
2 1 1	17.092	5.1834	0.09	0 3 3	41.540	2.1721	0.04	2 0 8	53.235	1.7192	1.18	-7 3 5	63.288	1.4682	0.72
-2 1 1	17.141	5.1688	14.30	1 3 3	41.876	2.1555	0.02	7 3 1	53.349	1.7158	0.06	7 4 0	63.311	1.4677	0.01
3 1 1	20.697	4.2880	0.03	-6 2 2	42.240	2.1378	0.02	-2 0 8	53.379	1.7150	8.37	1 5 1	63.760	1.4585	0.01
-3 1 1	20.758	4.2756	2.98	8 0 0	42.402	2.1300	0.62	-7 3 1	53.412	1.7140	0.23	-1 5 1	63.768	1.4583	0.30
4 0 0	20.835	4.2600	33.41	2 3 3	42.902	2.1063	0.07	5 2 6	53.497	1.7114	16.06	-4 3 7	63.895	1.4557	0.04
0 1 3	22.514	3.9460	10.18	-2 3 3	42.965	2.1033	0.62	9 1 3	53.527	1.7106	0.03	0 4 6	64.392	1.4457	1.94
1 1 3	23.090	3.8488	0.73	-4 3 1	43.020	2.1008	0.18	10 0 0	53.750	1.7043	0.40	11 1 3	64.447	1.4446	0.09
-1 1 3	23.145	3.8398	15.01	5 1 5	43.393	2.0836	0.38	-5 2 6	53.765	1.7035	2.29	2 5 1	64.536	1.4428	0.05
0 2 0	24.168	3.6796	0.10	7 1 3	43.544	2.0767	0.21	-9 1 3	53.768	1.7035	0.13	-2 5 1	64.552	1.4425	0.83
4 0 2	24.359	3.6511	14.96	-5 1 5	43.654	2.0717	0.03	4 3 5	53.997	1.6968	0.11	1 4 6	64.628	1.4410	0.01
-4 0 2	24.498	3.6307	26.90	4 0 6	44.035	2.0547	0.02	-4 3 5	54.175	1.6916	0.36	4 1 9	64.769	1.4382	0.02
1 2 0	24.733	3.5967	0.07	-4 0 6	44.282	2.0438	3.77	4 4 0	54.267	1.6890	0.51	8 1 7	64.887	1.4358	0.60
2 1 3	24.795	3.5879	1.34	8 0 2	44.332	2.0416	3.40	5 1 7	54.375	1.6859	0.35	-4 1 9	65.055	1.4325	0.25
-2 1 3	24.897	3.5734	7.07	5 2 4	44.365	2.0402	32.42	9 2 0	54.457	1.6835	7.99	10 1 5	65.058	1.4325	0.01
-4 1 1	24.986	3.5609	0.07	-8 0 2	44.496	2.0345	0.03	-5 1 7	54.684	1.6771	0.18	-5 2 8	65.068	1.4323	5.23
0 0 4	25.382	3.5062	5.90	-5 2 4	44.570	2.0313	0.53	10 0 2	55.359	1.6582	0.55	9 3 3	65.219	1.4293	0.22
0 2 2	27.350	3.2582	0.02	3 3 3	44.580	2.0308	0.47	8 1 5	55.375	1.6578	0.68	11 2 0	65.302	1.4277	1.70
2 0 4	27.424	3.2496	52.00	7 2 0	44.595	2.0302	0.57	-10 0 2	55.534	1.6534	5.98	-8 1 7	65.330	1.4271	0.10
3 1 3	27.430	3.2489	2.74	-3 3 3	44.672	2.0269	1.61	10 1 1	55.668	1.6497	0.36	2 4 6	65.379	1.4262	3.46
-2 0 4	27.549	3.2352	5.42	8 1 1	44.684	2.0263	0.01	-10 1 1	55.755	1.6474	0.45	-9 3 3	65.433	1.4252	0.02
-3 1 3	27.571	3.2327	0.31	-8 1 1	44.766	2.0228	0.03	4 4 2	55.918	1.6430	0.23	-10 1 5	65.454	1.4248	0.07
1 2 2	27.840	3.2020	1.71	5 3 1	45.981	1.9722	0.16	-4 4 2	55.987	1.6411	2.34	-2 4 6	65.474	1.4244	0.75
-1 2 2	27.871	3.1985	6.49	-5 3 1	46.031	1.9701	0.06	9 2 2	56.061	1.6391	5.44	12 0 0	65.702	1.4200	1.80
3 2 0	28.888	3.0882	100.00	1 2 6	46.255	1.9611	1.45	0 4 4	56.436	1.6291	1.45	-3 5 1	65.846	1.4172	0.23
2 2 2	29.294	3.0463	0.06	-1 2 6	46.315	1.9587	7.38	5 3 5	56.540	1.6263	0.18	6 4 4	65.968	1.4149	0.02
-2 2 2	29.353	3.0403	0.07	7 2 2	46.462	1.9529	0.30	4 0 8	56.599	1.6248	0.03	5 3 7	65.972	1.4148	0.20
5 1 1	29.519	3.0236	0.06	-7 2 2	46.601	1.9474	38.77	7 3 3	56.664	1.6231	0.27	-6 4 4	66.157	1.4113	0.01
-5 1 1	29.592	3.0163	1.67	4 3 3	46.855	1.9374	0.07	-1 4 4	56.733	1.6212	0.01	-5 3 7	66.247	1.4096	0.05
4 1 3	30.779	2.9026	1.12	0 1 7	46.964	1.9331	0.37	-5 3 5	56.755	1.6207	0.04	0 5 3	66.553	1.4039	1.01
-4 1 3	30.947	2.8872	0.96	-4 3 3	46.973	1.9328	0.77	-7 3 3	56.844	1.6183	1.04	0 0 10	66.629	1.4024	0.15
6 0 0	31.475	2.8400	5.73	6 1 5	46.999	1.9318	0.08	-4 0 8	56.874	1.6176	0.40	11 2 2	66.729	1.4006	1.39
3 2 2	31.591	2.8298	42.09	1 1 7	47.249	1.9221	0.33	2 4 4	57.519	1.6010	7.99	1 5 3	66.797	1.3993	0.02
-3 2 2	31.673	2.8227	0.27	-6 1 5	47.293	1.9204	0.03	-2 4 4	57.587	1.5992	1.54	-1 5 3	66.820	1.3989	1.10
4 2 0	32.117	2.7846	0.07	-2 2 6	47.308	1.9199	0.01	-8 3 1	57.677	1.5970	0.19	8 3 5	66.865	1.3981	0.03
4 0 4	32.957	2.7156	1.73	-1 1 7	47.318	1.9195	0.12	-6 1 7	57.812	1.5935	0.10	-11 2 2	66.901	1.3974	0.07
-4 0 4	33.168	2.6988	36.59	6 2 4	47.918	1.8969	0.01	8 0 6	58.382	1.5793	4.18	5 1 9	67.042	1.3948	0.02
6 0 2	33.954	2.6381	6.86	2 1 7	48.165	1.8877	0.03	5 4 2	58.418	1.5785	0.02	12 0 2	67.117	1.3934	8.66
-6 0 2	34.108	2.6265	0.18	8 1 3	48.415	1.8785	0.09	1 2 8	58.490	1.5767	2.23	10 3 1	67.127	1.3933	0.14
0 1 5	34.182	2.6210	4.00	-8 1 3	48.645	1.8702	0.17	-5 4 2	58.502	1.5764	0.02	-8 3 5	67.177	1.3923	0.10
6 1 1	34.381	2.6063	0.22	3 2 6	48.738	1.8668	0.64	1 2 8	58.558	1.5750	0.94	8 4 0	67.180	1.3923	0.02
-6 1 1	34.457	2.6007	1.69	-3 2 6	48.910	1.8607	4.01	-8 0 6	58.786	1.5694	0.62	-10 3 1	67.205	1.3918	0.08
1 1 5	34.565	2.5928	1.21	0 3 5	49.311	1.8465	0.05	10 1 3	58.870	1.5674	0.04	-12 0 2	67.304	1.3900	1.72
4 2 2	34.581	2.5917	0.03	6 3 1	49.458	1.8413	0.18	3 4 4	58.879	1.5672	0.02	-5 1 9	67.393	1.3884	0.15
-1 1 5	34.628	2.5882	2.94	0 4 0	49.503	1.8398	27.41	-3 4 4	58.980	1.5647	0.01	12 1 1	67.400	1.3883	0.17
5 1 3	34.658	2.5861	0.02	-6 3 1	49.515	1.8394	0.08	-10 1 3	59.122	1.5613	0.03	-12 1 1	67.494	1.3866	0.03
-5 1 3	34.848	2.5724	1.48	1 3 5	49.595	1.8366	0.70	0 3 7	59.525	1.5517	0.02	2 5 3	67.547	1.3856	0.51
0 2 4	35.332	2.5383	0.02	-1 3 5	49.642	1.8349	0.21	1 3 7	59.767	1.5460	0.26	2 0 10	67.568	1.3852	0.37
1 2 4	35.710	2.5123	2.04	5 3 3	49.665	1.8342	0.05	-6 3 5	59.805	1.5451	0.47	-2 5 3	67.594	1.3848	0.71
2 1 5	35.754	2.5093	0.08	3 1 7	49.684	1.8335	0.17	-1 3 7	59.825	1.5446	0.50	4 5 1	67.603	1.3846	0.11
-1 2 4	35.759	2.5089	18.18	-5 3 3	49.806	1.8293	0.11	6 4 0	59.849	1.5441	0.93	-2 0 10	67.723	1.3824	0.47
-2 1 5	35.876	2.5010	0.51	-3 1 7	49.882	1.8267	0.02	9 1 5	60.063	1.5391	0.22	10 0 6	67.798	1.3811	0.03
5 2 0	35.887	2.5003	5.87	8 0 4	49.916	1.8255	6.51	10 0 4	60.179	1.5364	0.37	-10 0 6	68.263	1.3728	0.37
0 3 1	37.179	2.4163	0.18	9 1 1	50.090	1.8196	0.10	-9 1 5	60.436	1.5305	0.04	4 4 6	68.388	1.3706	0.06
1 3 1	37.558	2.3928	0.46	-9 1 1	50.175	1.8167	0.37	-10 0 4	60.510	1.5288	2.04	9 2 6	68.438	1.3697	1.50
-1 3 1	37.570	2.3920	0.07	-8 0 4	50.216	1.8153	0.46	-7 2 6	60.511	1.5288	0.17	-4 4 6	68.573	1.3674	0.77
3 1 5	37.682	2.3852	1.68	6 0 6	50.362	1.8104	0.11	2 3 7	60.548	1.5279	0.37	8 4 2	68.610	1.3667	0.30
-3 1 5	37.858	2.3745	0.02	2 3 5	50.488	1.8062	0.21	3 2 8	60.597	1.5268	0.15	-8 4 2	68.734	1.3645	0.03
5 2 2	38.124	2.3585	5.25	-2 3 5	50.581	1.8030	1.29	-2 3 7	60.664	1.5253	0.62	6 3 7	68.736	1.3645	0.16
-5 2 2	38.241	2.3516	1.25	-6 0 6	50.697	1.7992	1.31	4 4 4	60.759	1.5231	0.09	3 5 3	68.797	1.3635	0.47
0 0 6	38.482	2.3374	10.10	2 4 0	50.724	1.7983	0.02	-3 2 8	60.795	1.5223	2.95	-9 2 6	68.855	1.3624	0.73
2 3 1	38.690	2.3253	0.35	7 1 5	51.009	1.7889	0.63	9 2 4	60.854	1.5210	0.66	-6 3 7	69.060	1.3589	0.07
-2 3 1	38.713	2.3240	0.21	8 2 2	51.122	1.7852	0.02	-4 4 4	60.891	1.5201	11.68	8 0 8	69.125	1.3578	1.99
3 2 4	38.759	2.3214	0.08	0 4 2	51.298	1.7795	3.81	-8 3 3	60.960	1.5186	0.41	9 1 7	69.184	1.3568	0.43
-3 2 4	38.896	2.3135	1.21	-7 1 5	51.332	1.7784	0.06	7 1 7	60.969	1.5184	0.23	7 4 4	69.245	1.3557	

10.6 Anhang 6: Indizierung von 11Å-Tobermorit (Merlino *et al.*, 2001)

HKL Werte für 11Å-Tobermorit, (berechnet aus der Struktur von Merlino *et al.*, 2001 (RG: *B11m*) ($\lambda = \text{CuK}_{\alpha 1}$))

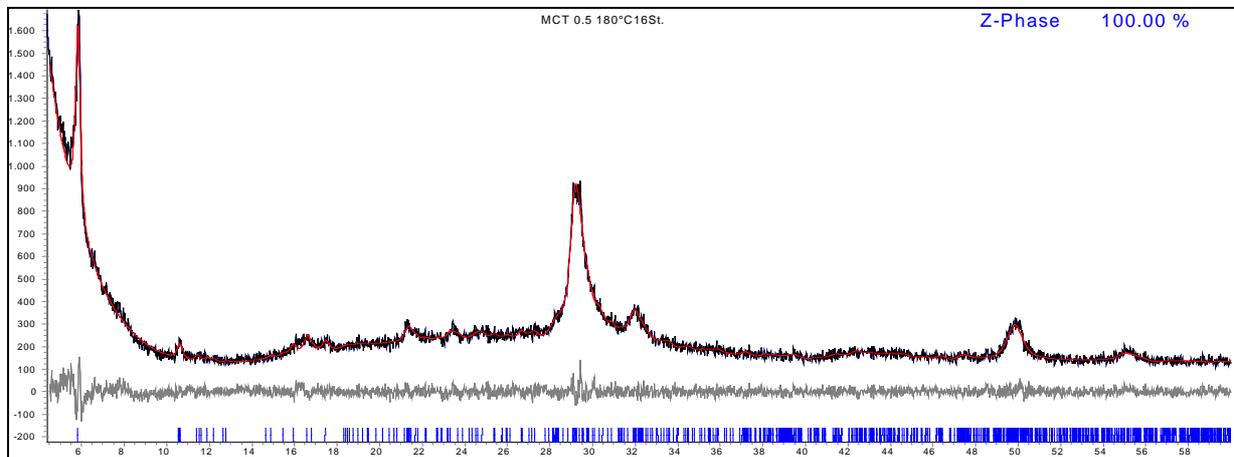
H K L	2 Θ	d/Å	I/abs.	H K L	2 Θ	d/Å	I/abs.
0 0 2	7.790	11.34000	354.07	2 0 8	45.346	1.99832	1.20
0 1 0	14.349	6.16752	7.88	3 -3 3	45.699	1.98372	0.44
1 -1 1	14.874	5.95115	16.82	1 -1 11	46.398	1.95543	2.83
0 0 4	15.616	5.67000	9.38	3 -1 5	46.620	1.94663	0.09
1 0 1	16.196	5.46817	71.04	1 0 11	46.885	1.93625	0.71
0 1 2	16.347	5.41804	20.70	0 3 4	46.976	1.93272	0.27
1 -1 3	18.552	4.77882	15.61	1 -3 7	47.084	1.92854	0.46
1 0 3	19.635	4.51770	2.04	0 0 12	48.104	1.89000	0.85
0 1 4	21.269	4.17412	0.54	2 -1 10	48.446	1.87745	1.22
0 0 6	23.517	3.78000	8.21	3 -3 5	48.584	1.87243	3.30
1 -1 5	24.339	3.65408	10.10	2 1 6	48.588	1.87229	0.56
1 -2 1	24.456	3.63682	10.26	3 0 1	48.604	1.87172	1.10
1 0 5	25.185	3.53329	65.39	2 -4 0	49.433	1.84225	44.32
2 -1 0	26.615	3.34650	5.70	1 2 7	49.457	1.84143	23.56
1 -2 3	26.897	3.31208	17.80	3 -2 7	49.458	1.84137	24.21
1 1 1	26.908	3.31078	9.36	2 -3 8	49.736	1.83174	2.41
0 1 6	27.656	3.22286	23.45	0 2 10	49.872	1.82707	8.78
2 -1 2	27.772	3.20965	9.51	2 -2 10	49.873	1.82704	8.73
0 2 0	28.930	3.08376	75.40	3 0 3	49.999	1.82272	0.16
2 -2 0	28.932	3.08363	73.77	2 -4 2	50.126	1.81841	7.96
1 1 3	29.158	3.06019	8.17	0 1 12	50.463	1.80706	1.23
0 2 2	30.005	2.97570	77.28	0 3 6	50.494	1.80601	4.99
2 -2 2	30.007	2.97558	77.82	1 -2 11	50.697	1.79926	1.57
2 -1 4	31.005	2.88197	3.08	3 -1 7	50.842	1.79445	1.13
1 -1 7	31.157	2.86827	18.26	2 0 10	51.701	1.76664	0.19
1 -2 5	31.251	2.85990	3.87	1 1 11	52.056	1.75541	0.51
0 0 8	31.532	2.83500	26.82	2 -4 4	52.163	1.75209	0.44
2 0 0	31.737	2.81719	41.78	1 -4 1	52.363	1.74586	0.52
1 0 7	31.835	2.80873	74.83	3 -4 1	52.364	1.74581	0.54
2 0 2	32.728	2.73408	14.61	1 -3 9	52.620	1.73793	4.26
0 2 4	33.040	2.70902	3.39	3 -3 7	52.689	1.73583	2.47
2 -2 4	33.041	2.70893	3.71	3 0 5	52.707	1.73526	9.64
1 1 5	33.242	2.69300	1.13	2 1 8	53.354	1.71573	0.42
0 1 8	34.800	2.57590	4.82	1 -4 3	53.687	1.70589	0.76
2 0 4	35.555	2.52293	28.11	3 -4 3	53.688	1.70585	0.67
2 -1 6	35.808	2.50564	5.11	1 -1 13	54.627	1.67874	0.45
1 -2 7	36.914	2.43308	23.91	1 2 9	54.817	1.67337	13.11
2 -3 0	37.442	2.39995	1.31	3 -2 9	54.818	1.67333	13.01
0 2 6	37.613	2.38948	0.56	2 2 0	54.819	1.67331	15.58
2 -2 6	37.614	2.38941	0.50	4 -2 0	54.821	1.67325	15.85
1 -3 1	37.659	2.38668	1.56	1 0 13	55.060	1.66655	10.28
2 -3 2	38.304	2.34795	0.72	0 3 8	55.141	1.66430	0.92
1 -1 9	38.563	2.33277	1.32	4 -3 0	55.274	1.66061	0.17
1 1 7	38.648	2.32781	4.44	1 3 1	55.431	1.65626	0.34
1 0 9	39.127	2.30040	27.50	2 -4 6	55.439	1.65604	1.52
1 -3 3	39.357	2.28750	1.25	2 2 2	55.463	1.65539	0.74
0 0 10	39.710	2.26800	26.32	4 -2 2	55.465	1.65533	0.83
2 0 6	39.877	2.25885	0.47	2 -3 10	55.719	1.64839	1.89
1 2 1	40.469	2.22720	0.69	2 -1 12	55.819	1.64568	0.09
3 -2 1	40.471	2.22710	0.59	4 -3 2	55.914	1.64309	1.03
2 -3 4	40.795	2.21012	0.09	3 -1 9	56.108	1.63788	0.92
2 -1 8	41.722	2.16313	1.50	1 -4 5	56.269	1.63356	2.31
2 1 0	41.882	2.15524	0.40	3 -4 5	56.271	1.63352	2.65
1 2 3	42.072	2.14596	15.61	3 0 7	56.597	1.62487	22.09
3 -2 3	42.074	2.14587	16.15	1 3 3	56.706	1.62202	0.86
3 -1 1	42.081	2.14551	0.55	0 0 14	56.783	1.62000	3.43
0 1 10	42.431	2.12864	3.39	0 2 12	57.113	1.61143	1.50
1 -3 5	42.583	2.12137	2.52	2 -2 12	57.113	1.61141	1.83
2 1 2	42.668	2.11734	0.50	2 2 4	57.367	1.60488	0.06
0 2 8	43.318	2.08706	8.48	4 -2 4	57.369	1.60483	0.04
2 -2 8	43.319	2.08702	8.38	4 -3 4	57.809	1.59367	0.09
1 -2 9	43.472	2.08003	12.97	3 -3 9	57.838	1.59294	3.53
3 -1 3	43.636	2.07260	0.57	4 -1 0	58.653	1.57272	1.44
0 3 0	44.010	2.05584	1.58	2 0 12	58.785	1.56952	0.38
3 -3 1	44.202	2.04736	2.47	3 1 1	58.807	1.56898	1.38
2 -3 6	44.691	2.02608	3.40	0 1 14	58.895	1.56685	0.13
0 3 2	44.766	2.02287	1.58	1 -3 11	59.015	1.56394	0.09
2 1 4	44.960	2.01460	0.76	2 1 10	59.082	1.56233	1.21
1 1 9	44.995	2.01310	1.16	1 3 5	59.201	1.55946	2.37
1 2 5	45.139	2.00702	26.14	1 1 13	59.725	1.54702	0.32
3 -2 5	45.141	2.00695	25.52	2 -4 8	59.822	1.54475	6.96

10.7 Anhang 7: Indizierung von Z-Phase (Strukturverfeinerung aus dieser Arbeit).

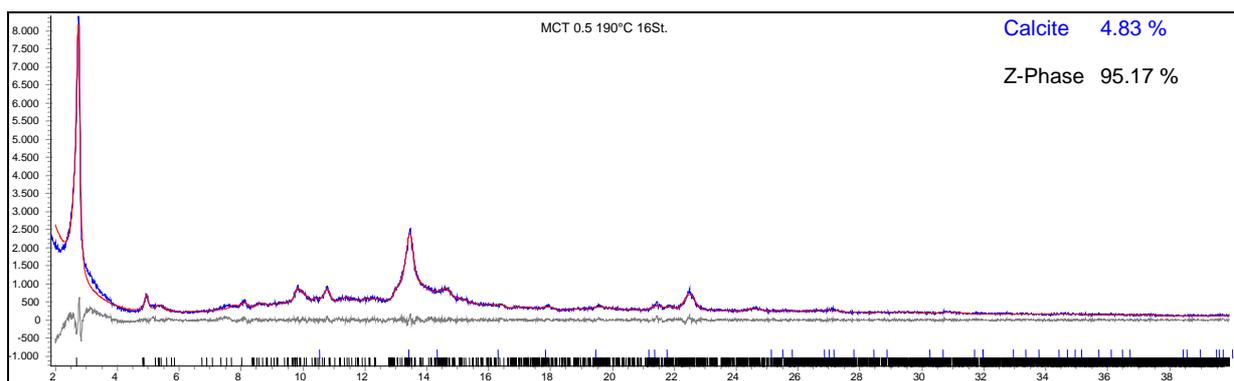
H	K	L	2 θ /deg	d/Å	I/abs	H	K	L	2 θ /deg	d/Å	I/abs	H	K	L	2 θ /deg	d/Å	I/abs
0	0	1	5.788	15.257	26.17	-1	-2	3	31.351	2.850	0.34	-3	3	5	42.417	2.129	0.56
1	-1	0	10.558	8.372	0.64	-3	2	3	31.681	2.822	0.80	-1	-2	6	42.572	2.121	0.61
1	0	0	10.676	8.280	0.55	2	-1	4	31.785	2.813	2.29	1	1	6	42.644	2.118	0.43
-1	1	1	11.713	7.549	0.60	0	-3	1	32.092	2.786	0.46	-1	-1	7	42.903	2.106	0.92
0	1	1	12.565	7.039	0.72	0	3	0	32.134	2.783	0.97	-4	3	4	43.639	2.072	0.39
-1	0	2	14.450	6.124	0.59	0	1	5	32.179	2.779	0.90	1	2	5	44.036	2.054	1.77
0	-1	2	14.929	5.929	0.57	-3	-3	1	32.204	2.777	1.68	3	-1	5	44.307	2.042	0.45
1	-1	2	16.204	5.465	0.58	1	2	2	32.218	2.776	7.46	1	-4	4	44.315	2.042	1.24
0	0	3	17.423	5.085	3.36	-1	-1	5	32.314	2.768	1.77	-2	-2	5	44.419	2.037	0.84
1	-2	0	18.303	4.843	0.54	3	-1	2	32.384	2.762	1.66	4	-3	3	44.531	2.032	0.82
2	-1	0	18.460	4.802	0.89	3	0	0	32.412	2.760	0.99	1	0	7	44.629	2.028	0.46
-1	-1	1	18.553	4.778	1.87	-2	1	5	32.618	2.743	2.29	-2	4	4	44.678	2.026	1.41
-2	1	1	18.615	4.762	1.92	-3	0	2	32.645	2.740	0.31	-3	4	4	45.068	2.009	0.82
1	-2	1	19.103	4.642	1.12	2	-2	4	32.745	2.732	1.01	1	-2	7	45.252	2.002	0.58
-1	2	1	19.320	4.590	1.45	-2	3	3	33.088	2.705	2.21	-3	-1	5	45.397	1.996	0.57
2	-1	1	20.080	4.418	3.41	0	2	4	33.309	2.687	0.55	-2	3	6	45.418	1.995	0.59
1	1	1	20.231	4.385	2.10	-3	3	2	33.439	2.677	2.55	3	1	3	45.867	1.976	0.53
-2	1	2	20.507	4.327	0.92	2	-3	3	33.451	2.676	2.83	0	-3	6	45.877	1.976	0.47
2	-2	0	21.206	4.186	0.62	3	0	1	33.899	2.642	3.31	2	-3	6	45.974	1.972	2.33
-2	0	1	21.294	4.169	1.26	-3	1	4	34.217	2.618	3.29	0	3	5	46.217	1.962	0.75
0	1	3	21.312	4.165	0.39	-3	0	3	34.347	2.608	0.34	-3	3	6	46.702	1.943	0.38
2	0	0	21.446	4.140	3.28	-1	-2	4	34.412	2.604	2.53	-4	3	5	46.807	1.939	0.44
0	-2	1	21.491	4.131	3.39	2	0	4	34.418	2.603	0.31	-3	1	7	47.117	1.927	2.37
1	-2	2	21.524	4.125	0.32	3	-3	2	34.913	2.567	0.53	-5	3	1	47.181	1.924	0.77
-2	2	1	21.628	4.105	1.81	-1	2	5	35.031	2.559	1.26	2	-5	0	47.216	1.923	0.77
-1	2	2	21.911	4.053	4.45	3	-2	3	35.081	2.555	0.71	-1	-2	7	47.403	1.916	0.62
1	0	3	21.919	4.051	0.62	0	-3	3	35.176	2.549	1.16	-3	-2	2	47.403	1.916	0.77
2	-2	1	22.365	3.971	3.05	-1	0	6	35.178	2.549	0.57	2	-4	5	47.434	1.915	0.42
0	2	1	22.608	3.929	2.44	1	2	3	35.526	2.524	3.98	5	-3	0	47.537	1.911	0.34
-2	0	2	22.705	3.913	0.87	-3	3	3	35.650	2.516	1.22	2	2	4	47.731	1.903	0.73
0	-2	2	23.243	3.823	0.73	3	-1	3	35.736	2.510	1.80	0	-1	8	47.828	1.900	0.50
0	0	4	23.301	3.814	8.66	0	-1	6	35.862	2.502	0.36	3	0	5	47.834	1.900	0.42
1	1	2	23.342	3.807	4.82	1	-3	4	35.909	2.498	0.38	2	-5	2	48.317	1.882	0.30
-2	2	2	23.550	3.774	1.66	3	0	2	36.329	2.470	2.06	1	1	7	48.360	1.880	0.51
-2	1	3	23.741	3.744	1.14	-2	3	4	36.608	2.452	2.29	-4	2	6	48.585	1.872	0.31
-1	0	4	24.040	3.698	0.56	2	-1	5	36.878	2.435	2.01	-1	-1	8	48.631	1.870	0.49
0	-1	4	24.670	3.605	0.35	2	-3	4	37.051	2.424	3.03	-2	1	8	48.990	1.857	1.08
1	-2	3	25.123	3.541	0.41	-4	2	1	37.102	2.421	0.82	1	2	6	48.994	1.857	2.67
0	2	2	25.283	3.519	0.86	1	1	5	37.201	2.414	1.37	-4	1	6	49.161	1.851	0.50
-2	0	3	25.434	3.499	2.34	4	-2	0	37.422	2.401	0.84	-2	0	8	49.229	1.849	0.40
2	0	2	26.072	3.415	0.98	1	-1	6	37.596	2.390	0.45	3	-1	6	49.287	1.847	0.35
0	-2	3	26.233	3.394	1.13	-2	-2	2	37.615	2.389	0.96	1	-1	8	49.670	1.834	0.41
1	-1	4	26.274	3.389	0.48	-2	4	1	37.694	2.384	0.95	-5	4	1	49.781	1.830	9.18
-2	2	3	26.667	3.340	0.34	-3	1	5	37.972	2.367	2.02	4	-5	0	49.793	1.829	0.49
2	-1	3	27.132	3.283	0.77	0	-3	4	38.077	2.361	1.48	-4	-1	1	49.813	1.829	4.21
-1	-1	4	27.607	3.228	7.10	-1	-2	5	38.204	2.353	1.48	1	-5	1	49.822	1.828	6.50
-2	-1	1	28.148	3.167	0.88	0	3	3	38.329	2.346	0.53	3	-4	5	49.884	1.826	0.48
-3	1	1	28.167	3.165	1.58	-3	-1	1	38.664	2.326	0.34	1	-5	0	49.898	1.826	3.76
3	-2	0	28.292	3.151	0.34	-1	-3	1	38.674	2.326	0.48	-4	-1	2	49.912	1.825	5.88
1	2	0	28.382	3.142	1.57	-3	3	4	38.691	2.325	0.84	5	-4	0	49.987	1.823	1.72
2	-2	3	28.456	3.134	1.04	1	-4	0	38.744	2.322	0.36	1	4	0	50.153	1.817	0.48
1	-3	1	28.471	3.132	0.52	2	-4	2	38.763	2.321	0.48	-5	4	2	50.337	1.811	0.56
2	-3	1	28.801	3.097	6.21	2	2	1	38.899	2.313	0.66	4	1	0	50.474	1.806	2.18
0	2	3	28.948	3.081	0.69	-2	-2	3	39.072	2.303	0.35	-2	3	7	50.488	1.806	0.49
-1	3	1	29.056	3.070	1.12	-2	4	2	39.219	2.295	0.67	0	-3	7	50.549	1.804	0.32
-3	1	2	29.126	3.063	6.63	-1	-3	2	39.291	2.291	0.50	-1	5	1	50.732	1.798	1.63
-1	-2	2	29.216	3.054	0.52	2	0	5	39.377	2.286	0.31	0	3	6	50.923	1.791	0.40
0	0	5	29.243	3.051	11.85	1	2	4	39.514	2.278	1.52	5	-4	1	50.949	1.790	0.98
-3	2	2	29.421	3.033	1.05	3	0	3	39.552	2.276	1.27	1	-2	8	51.086	1.786	1.22
1	-2	4	29.502	3.025	6.59	3	-1	4	39.757	2.265	1.36	2	-3	7	51.087	1.786	2.03
1	2	1	29.772	2.998	10.56	-3	4	2	40.194	2.241	0.37	-1	-4	3	51.252	1.781	1.00
3	-1	1	29.884	2.987	0.88	1	3	1	40.211	2.240	0.47	1	-4	6	51.529	1.772	0.30
2	1	1	30.009	2.975	0.50	-1	2	6	40.347	2.233	0.35	-5	4	3	51.638	1.768	0.64
-1	2	4	30.078	2.968	1.31	4	-1	1	40.514	2.224	0.97	5	-1	1	51.769	1.764	0.91
0	-2	4	30.120	2.964	0.59	-2	3	5	40.762	2.211	1.26	1	-5	3	51.931	1.759	0.71
-2	3	2	30.374	2.940	1.10	-1	-3	3	40.802	2.209	0.45	-3	1	8	52.316	1.747	1.28
-1	1	5	30.498	2.928	0.72	2	2	2	41.129	2.192	0.55	-4	-1	4	52.360	1.745	0.92
2	-3	2	30.635	2.915	12.83	2	-3	5	41.267	2.185	1.46	-5	1	4	52.480	1.742	0.39
-2	2	4	30.644	2.915	0.81	-1	4	2	41.324	2.183	0.33	-4	5	3	52.509	1.741	1.23
-2	-1	3	31.047	2.878	1.01	0	-3	5	41.687	2.164	0.41	-1	-2	8	52.622	1.737	1.26
-1	3	2	31.085	2.874	0.58	0	3	4	41.987	2.150	0.31	-4	2	7	52.864	1.730	0.62
-3	1	3	31.203	2.864	12.92	-3	1	6	42.311	2.134	1.74	-3	-1	7	53.009	1.726	0.41

10.8 Anhang 8: Rietveldanalyse der Produkte aus hydrothormaler Behandlung von C-S-H-Gel(0.5;2)

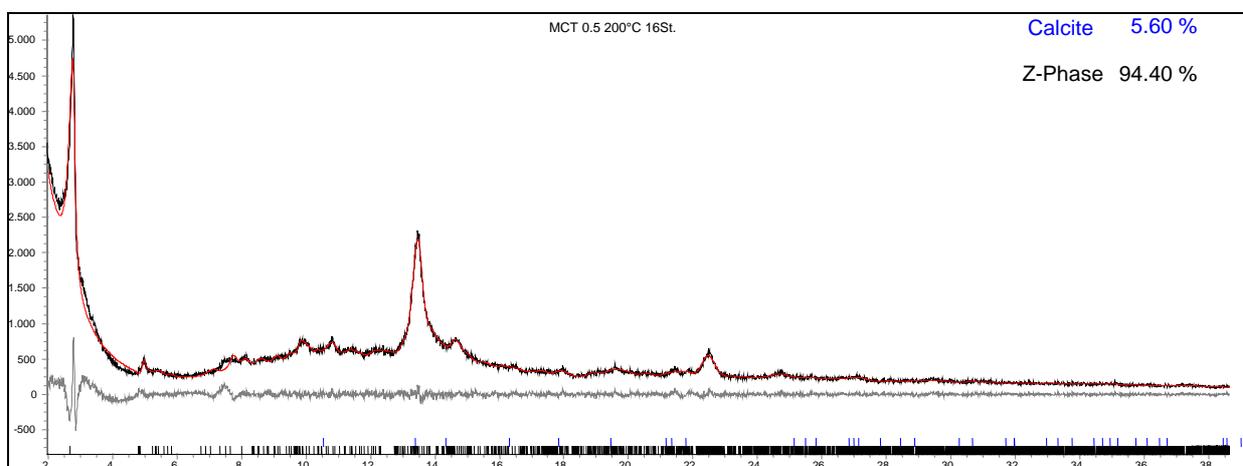
Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Produkte aus hydrothermalen Synthesen der Probe MCT 0.5 bei 180, 190, 200 und 220°C



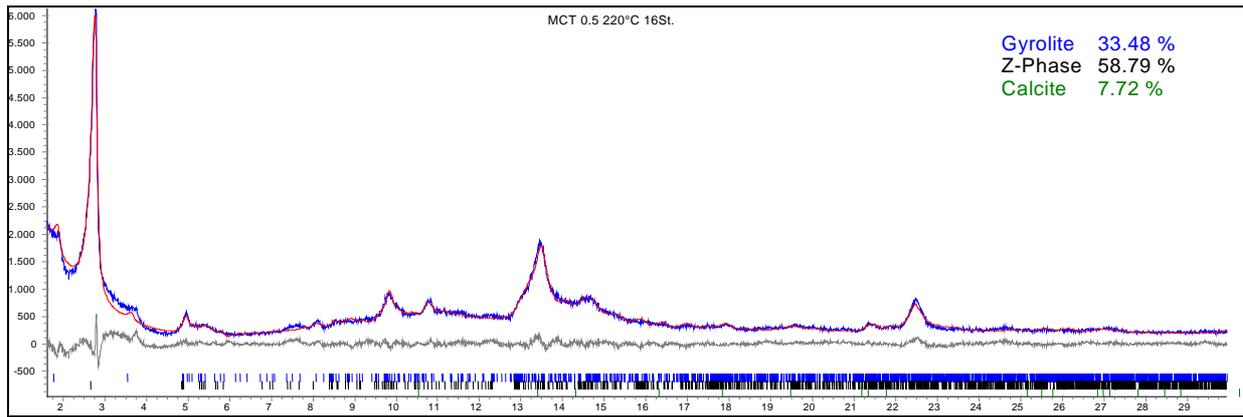
Rietveldplot von C-S-H-Gel(0.5;2) nach hydrothormaler Behandlung (16h) bei 180°C (Scan 2θ, λ=Cu Kα_{1,2}).



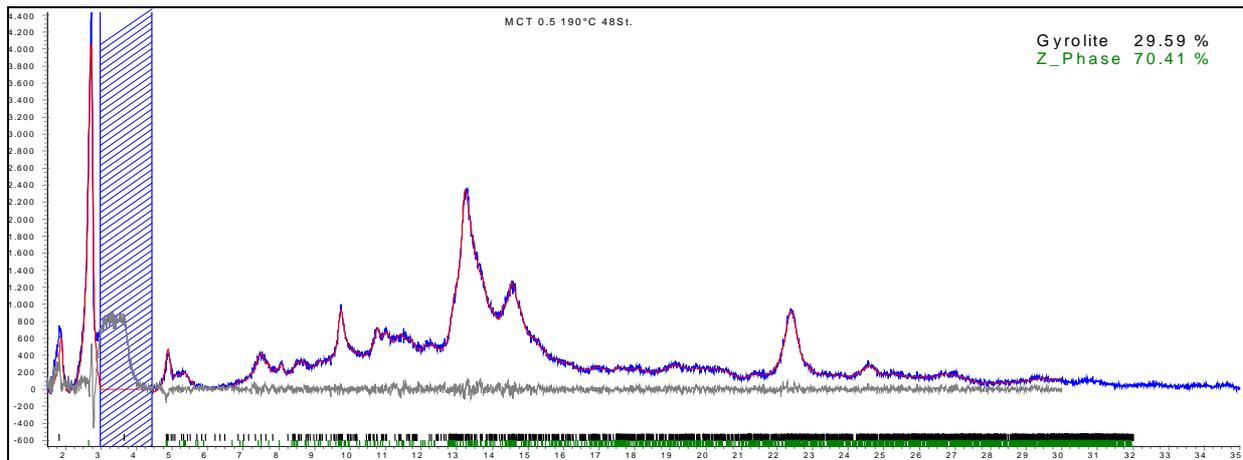
Rietveldplot von C-S-H-Gel(0.5;2) nach hydrothormaler Behandlung (16h) bei 190°C (Scan 2θ, λ=Mo Kα_{1,2}).



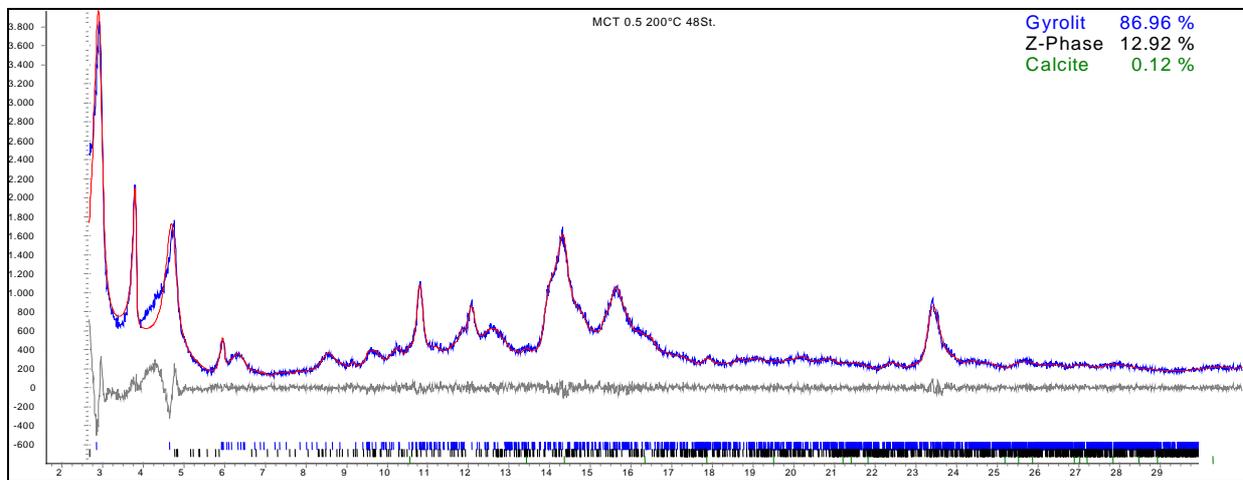
Rietveldplot von C-S-H-Gel(0.5;2) nach hydrothormaler Behandlung (16h) bei 200°C (Scan 2θ, λ=Mo Kα_{1,2}).



Rietveldplot von C-S-H-Gel(0.5;2) nach hydrothormaler Behandlung (16h) bei 220°C (Scan 2 θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).



Rietveldplot von C-S-H-Gel(0.5;2) nach hydrothormaler Behandlung (48h) bei 180°C (Scan 2 θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).



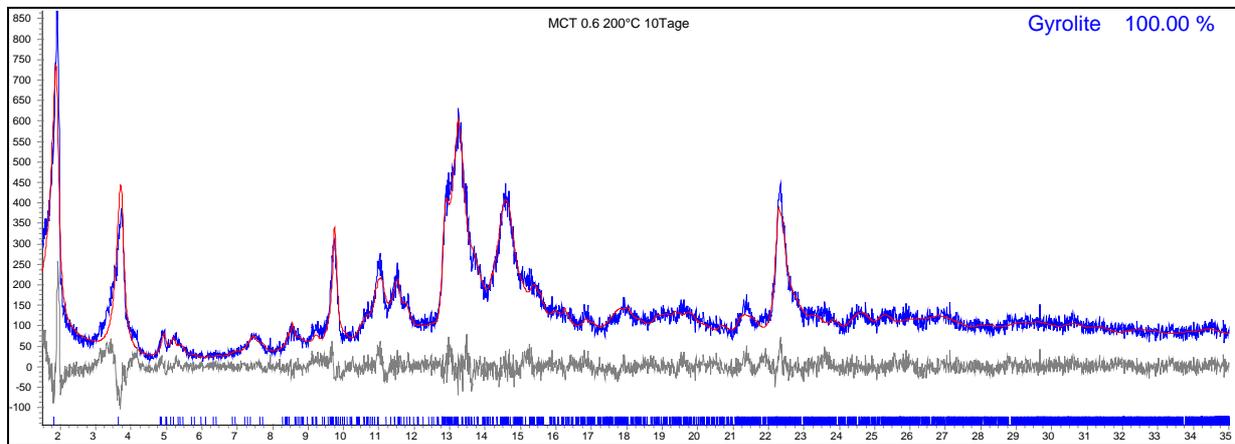
Rietveldplot von C-S-H-Gel(0.5;2) nach hydrothormaler Behandlung (48h) bei 200°C (Scan 2 θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).

Fitkriterien	Rexp	Rwp	Rp	DWS	GOF
Synthese					
MCT 0.5 180°C 16h	6.224	7.060	5.548	1.665	1.134
MCT 0.5 190°C 16h	4.709	8.583	6.203	0.643	1.822
MCT 0.5 200°C 16h	4.744	7.603	5.794	0.844	1.603
MCT 0.5 220°C 16h	4.465	8.899	6.645	0.531	1.993
MCT 0.5 190°C 48h	4.872	16.576	7.075	1.299	3.402
MCT 0.5 200°C 48h	4.445	7.824	5.710	0.754	1.761

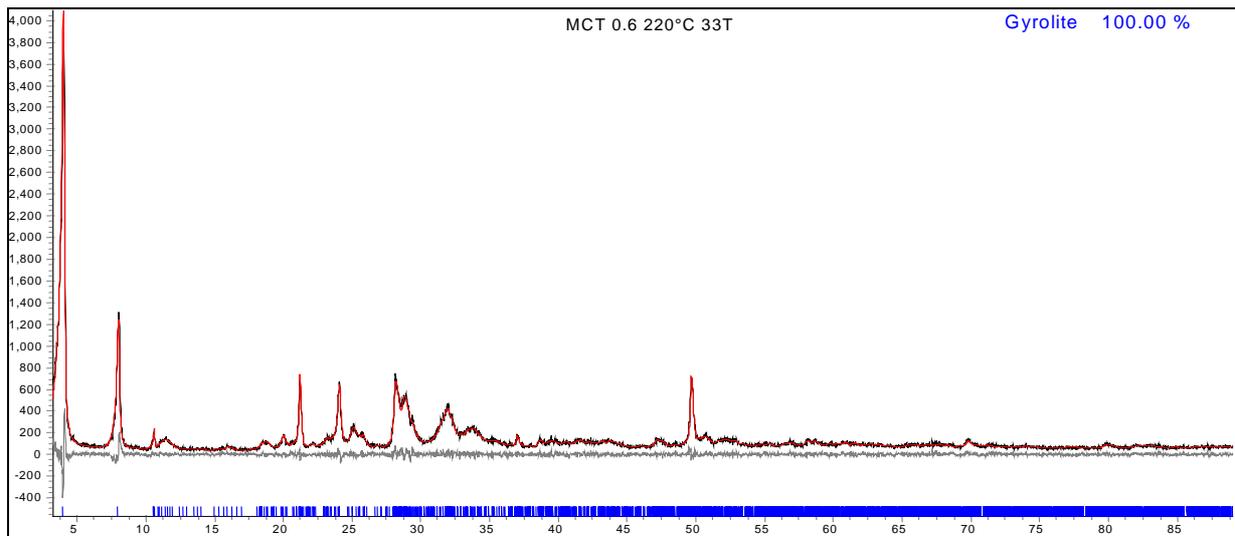
Qualitätskriterien der Rietveldeinerungen der Probe MCT 0.5 (C-S-H-Gel(0.5;2))

10.9 Anhang 9: Rietveldanalyse der Produkte aus hydrothormaler Behandlung von C-S-H-Gel(2/3;2)

Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Produkte aus hydrothormalen Synthesen der Probe MCT 0.66 bei 200 und 220°C



Rietveldplot von C-S-H-Gel(0.66;2) nach hydrothormaler Behandlung (10d) bei 200°C (Scan 2 Θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).



Rietveldplot von C-S-H-Gel(0.66;2) nach hydrothormaler Behandlung (33d) bei 220°C (Scan 2 Θ , λ =Cu K $\alpha_{1,2}$).

Synthese \ Fitkriterien	Rexp	Rwp	Rp	DWS	GOF
MCT 0.6 200°C 10Tage	8.677	12.497	9.491	1.043	1.440
MCT 0.6 220°C 20 Stunden	5.712	10.750	7.687	0.590	1.882
MCT 0.6 220°C 33Tage	8.422	10.153	7.848	1.512	1.206

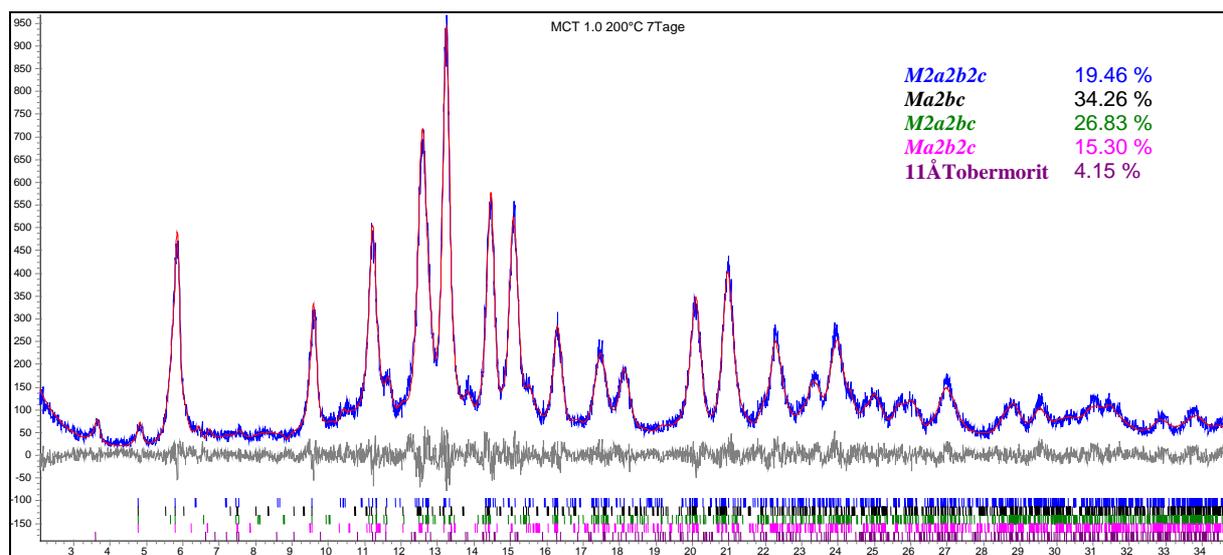
Qualitätskriterien der Rietveldverfeinerungen der Probe MCT 0.6 (C-S-H-Gel(0.66;2)).

Probe	MCT06 200°C 10 Tage	MCT06 220°C 20 St.	MCT05 220°C 33 Tage
Gyrolith			
a 9.74(1)	a 9.743(3)	a 9.715(4)	a 9.716(2)
b 9.74(1)	b 9.743(3)	b 9.715(4)	b 9.716(2)
c 22.40(2)	c 22.47(1)	c 22.56(2)	c 22.387(4)
α 95.7(1)	α 94.6(2)	α 94.7(4)	α 95.52(3)
β 91.5(1)	β 92.3(3)	β 92.3(2)	β 91.32(3)
γ 120.00	γ 120.00	γ 120.00	γ 120.00
ICSD Nr. 68199	R _{Bragg} 5.812	R _{Bragg} 3.556	R _{Bragg} 1.379

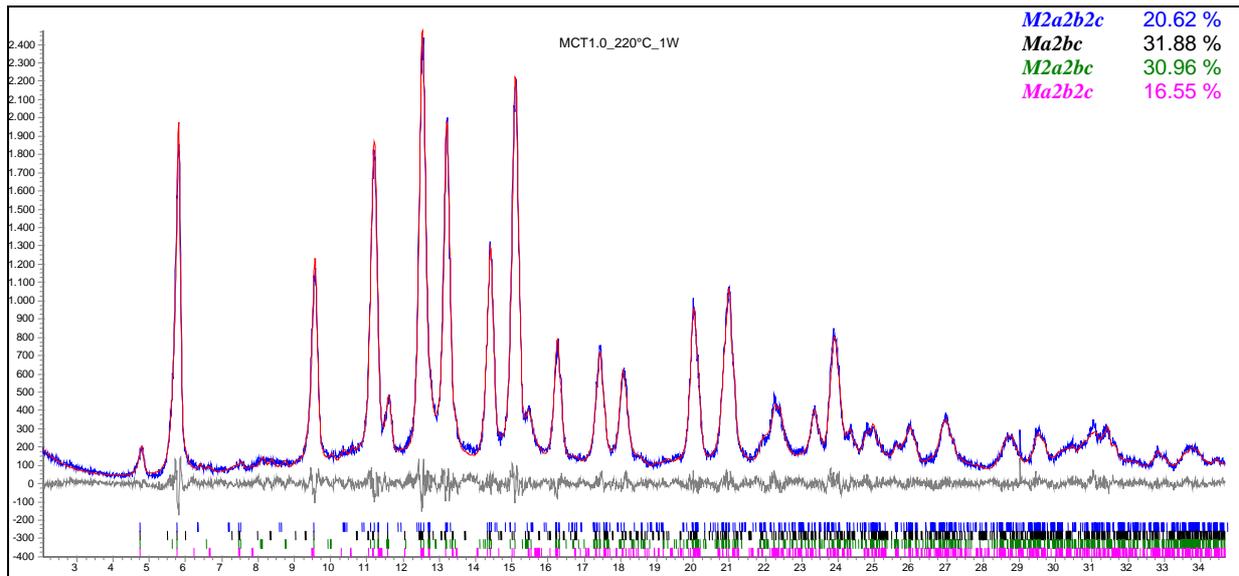
Gitterkonstanten von Gyrolith (in Å) verfeinert mit der Rietveldmethode an Proben MCT 0.66 (C-S-H-Gel(0.66;2)) behandelt bei 200 und 220°C.

10.10 Anhang 10: Rietveldanalyse der Produkte aus hydrothormaler Behandlung von C-S-H-Gel(1.0;3)

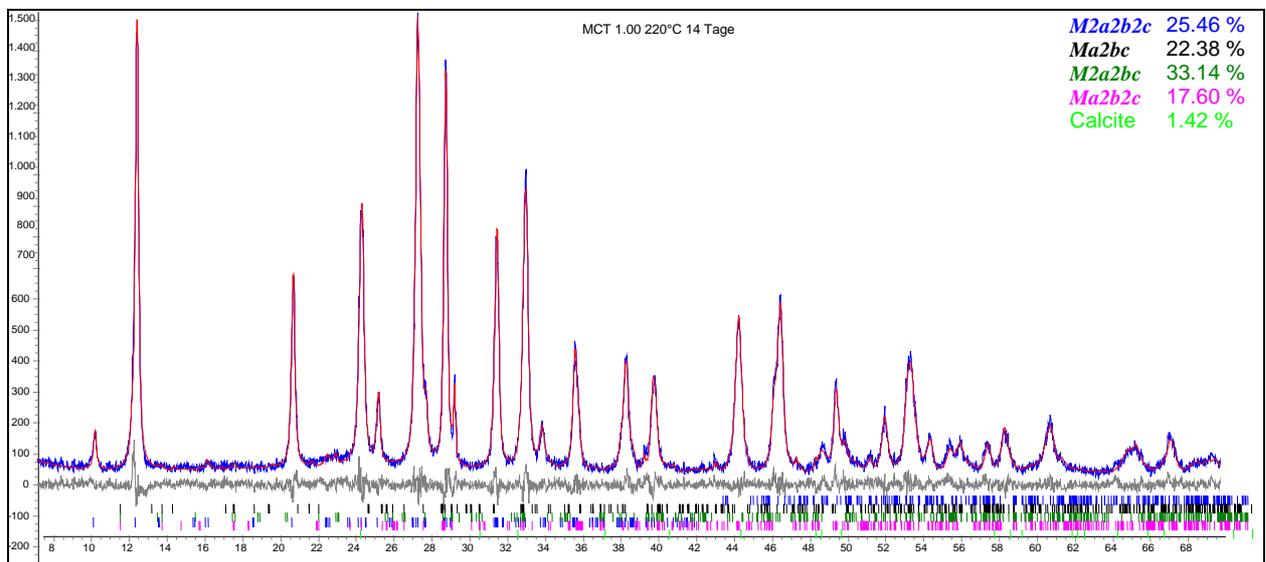
Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Produkte aus hydrothermalen Synthesen der Probe MCT 1.0 bei 200, 220, und 250°C



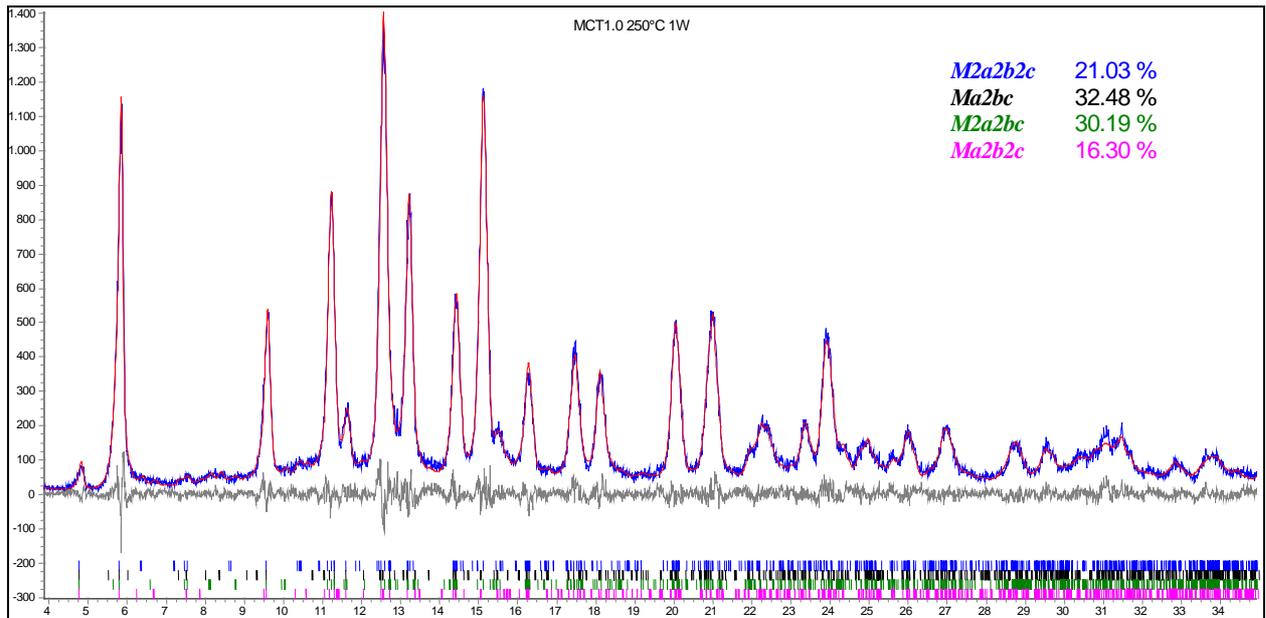
Rietveldplot von C-S-H-Gel(1.0;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 200°C (Scan 2 θ , λ =Mo $K\alpha_{1,2}$).



Rietveldplot von C-S-H-Gel(1.0;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 220°C (Scan 2 θ , λ =Mo $K\alpha_{1,2}$).



Rietveldplot von C-S-H-Gel(1.0;3) nach hydrothormaler Behandlung (14d) bei 220°C (Scan 2 θ , λ =Cu $K\alpha_{1,2}$).



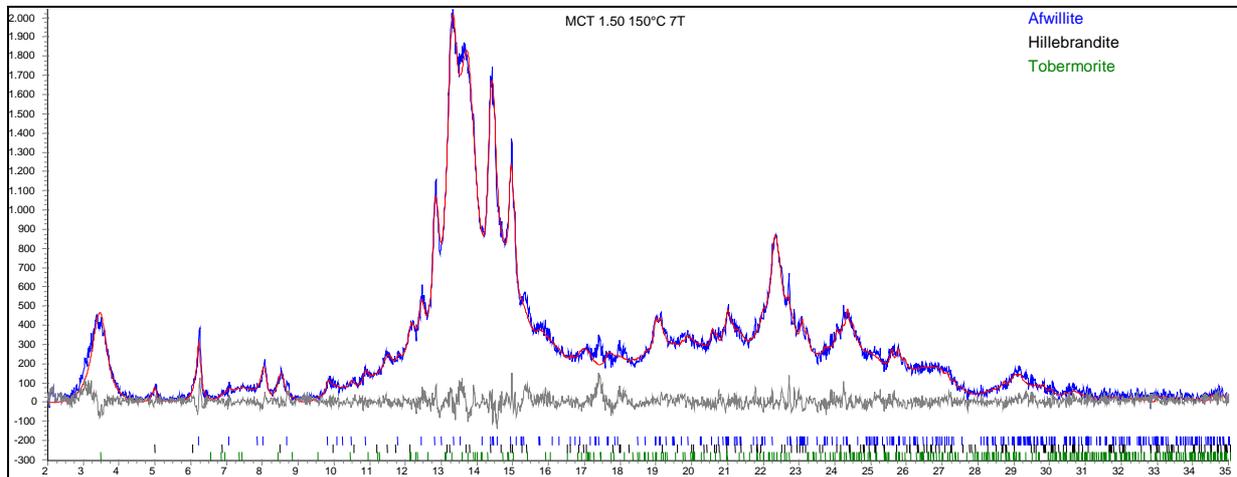
Rietveldplot von C-S-H-Gel(1.0;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 250°C (Scan 2θ , $\lambda = \text{Mo K}\alpha_{1,2}$).

Fitkriterien	Rexp	Rwp	Rp	DWS	GOF
Synthese					
MCT1.00 200°C 7Tage	8.687	10.239	7.837	1.531	1.179
MCT1.00 220°C 7Tage	5.842	7.848	5.790	1.169	1.343
MCT1.00 220°C 14Tage	8.567	10.647	7.916	1.418	1.243
MCT1.00 250°C 7Tage	8.095	10.474	7.774	1.283	1.294

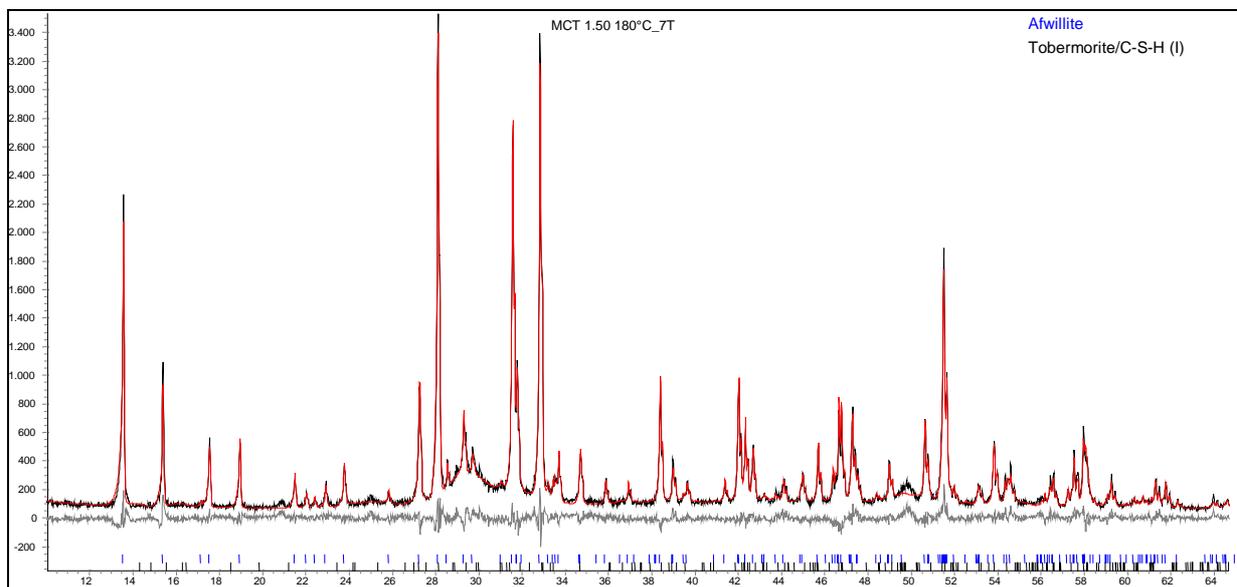
Qualitätskriterien der Rietveldverfeinerungen der Probe MCT 1.0 (C-S-H-Gel(1.0;3))

10.11 Anhang 11: Rietveldanalyse der Produkte aus hydrothormaler Behandlung von C-S-H-Gel(1.5;3)

Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Produkte aus hydrothormalen Synthesen der Probe MCT 1.5 bei 150, und 180°C



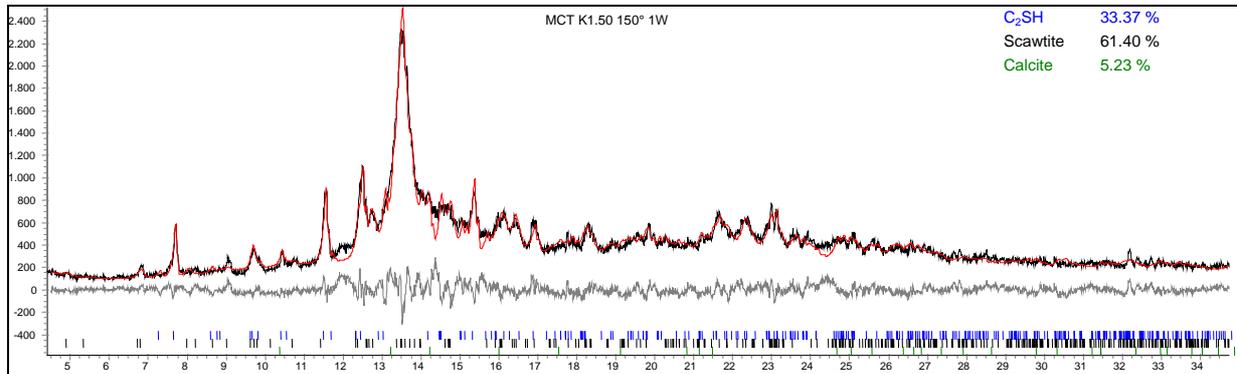
Rietveldplot von C-S-H-Gel(1.5;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 150°C (Scan 2 θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).



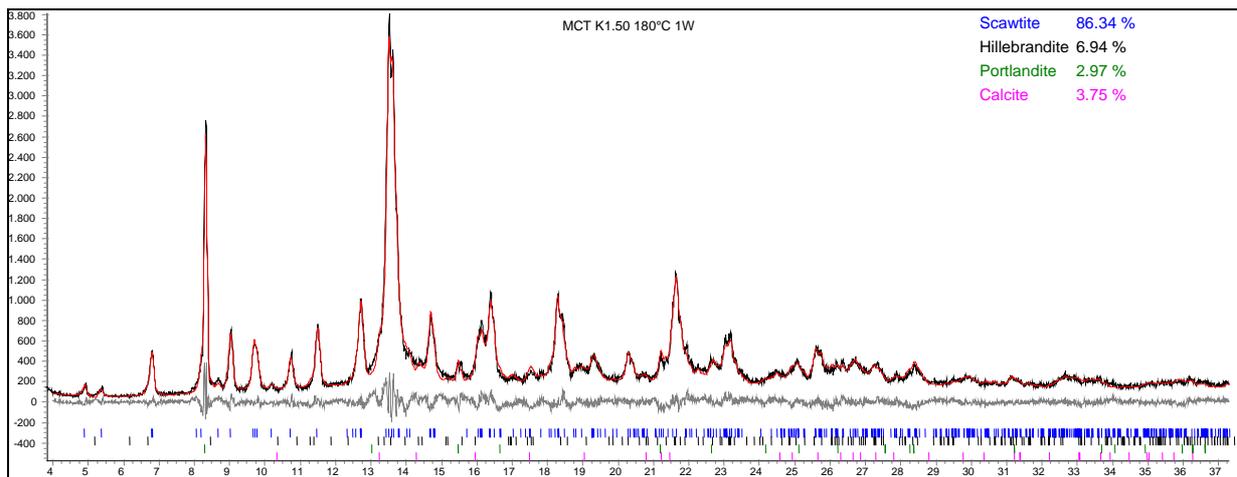
Rietveldplot von C-S-H-Gel(1.5;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 180°C (Scan 2 θ , λ =Cu K $\alpha_{1,2}$).

10.12 Anhang 12: Rietveldanalyse der Produkte aus hydrothormaler Behandlung von karbonatisiertem C-S-H-Gel(1.5;3)

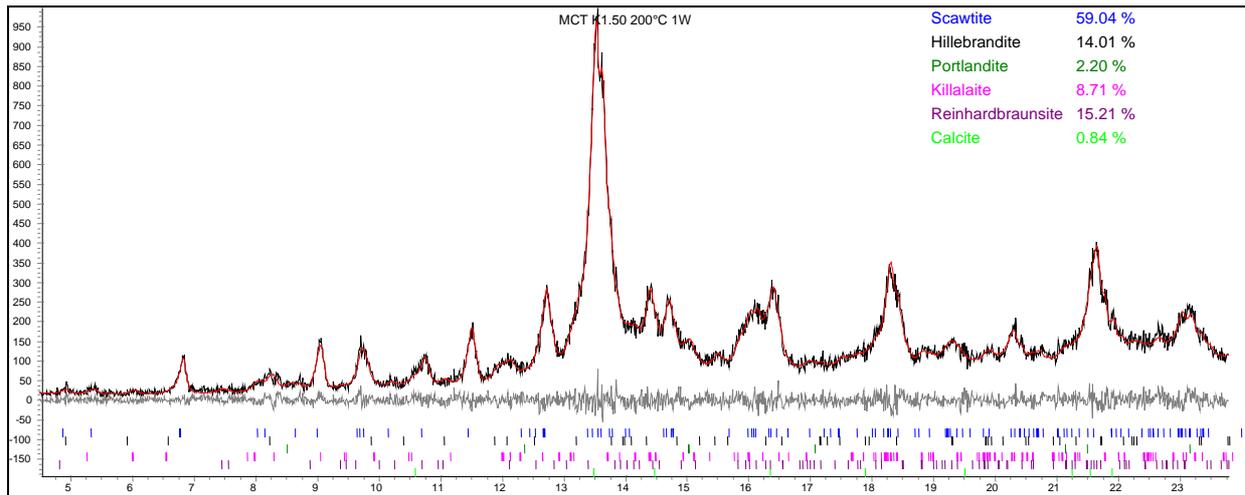
Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Produkte aus hydrothermalen Synthesen der karbonatisierten Probe MCT 1.5 bei 150, 180, 200 und 220°C.



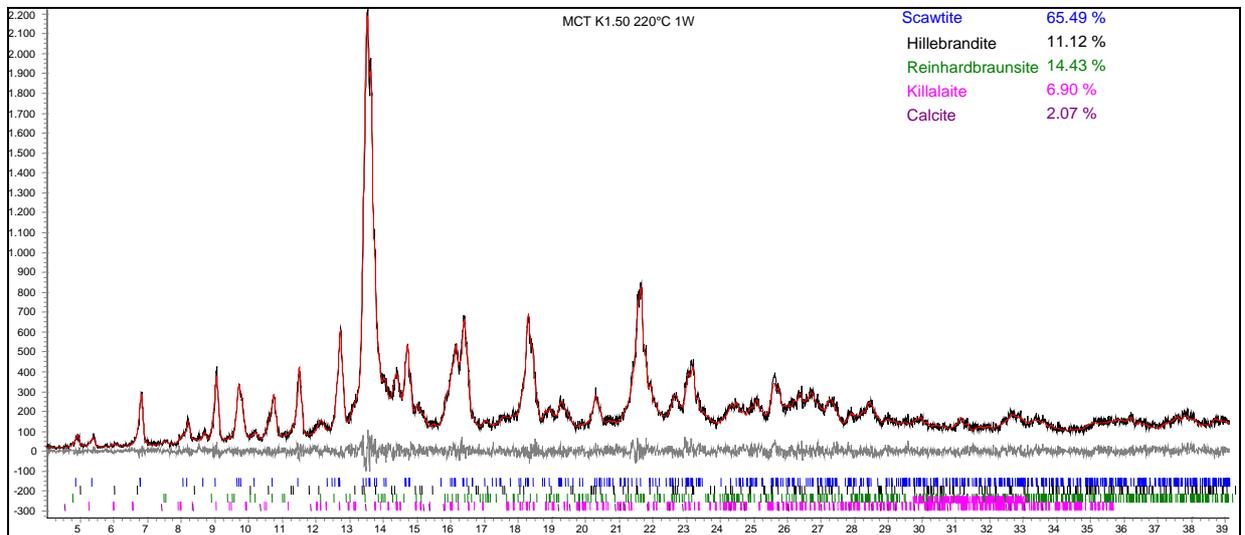
Rietveldplot von karbonatisiertem C-S-H-Gel(1.5;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 150°C (Scan 2 Θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).



Rietveldplot von karbonatisiertem C-S-H-Gel(1.5;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 180°C (Scan 2 Θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).



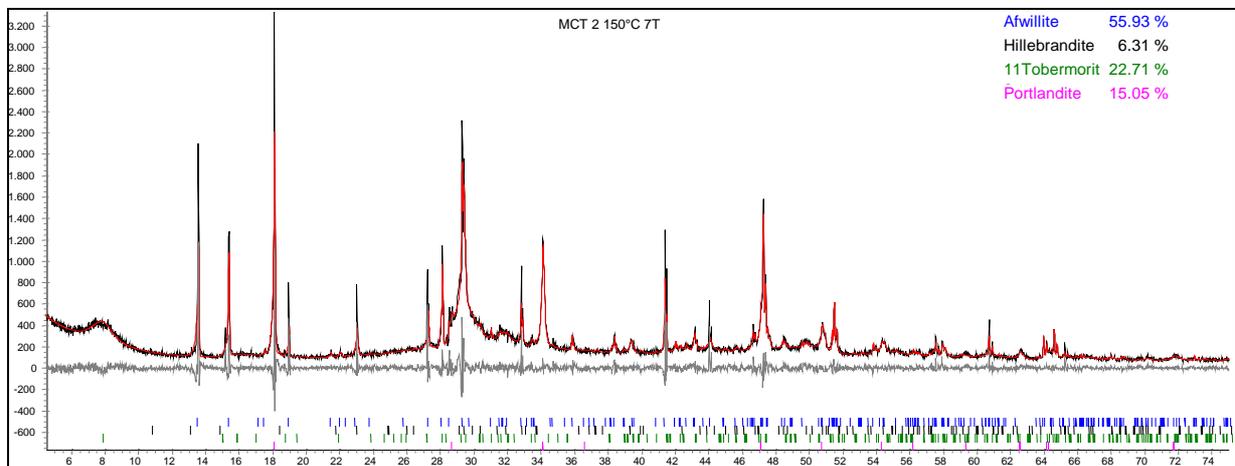
Rietveldplot von karbonisiertem C-S-H-Gel(1.5;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 200°C (Scan 2 Θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).



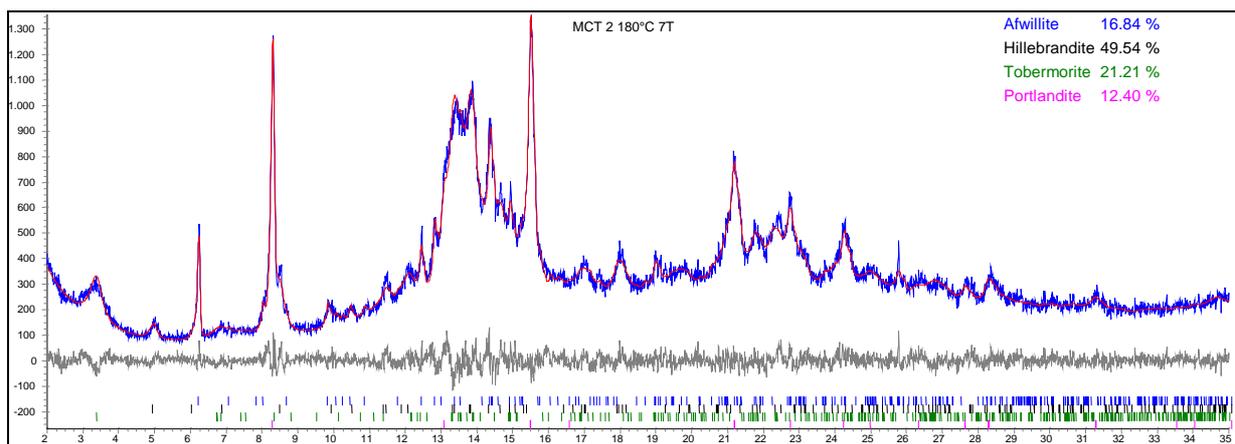
Rietveldplot von karbonisiertem C-S-H-Gel(1.5;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 220°C (Scan 2 Θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).

10.13 Anhang 13: Rietveldanalyse der Produkte aus hydrothormaler Behandlung von C-S-H-Gel(2.0;3)

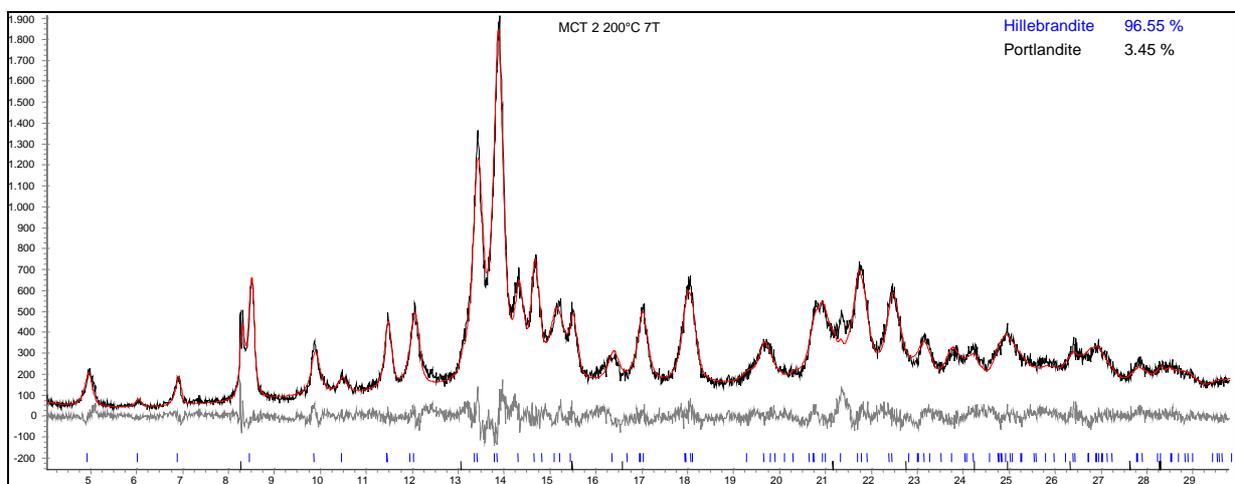
Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Produkte aus hydrothermalen Synthesen der Probe MCT 2.0 bei 150°, 180° und 200°C



Rietveldplot von C-S-H-Gel(2.0;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 150°C (Scan 2 θ , λ =Cu K $\alpha_{1,2}$).

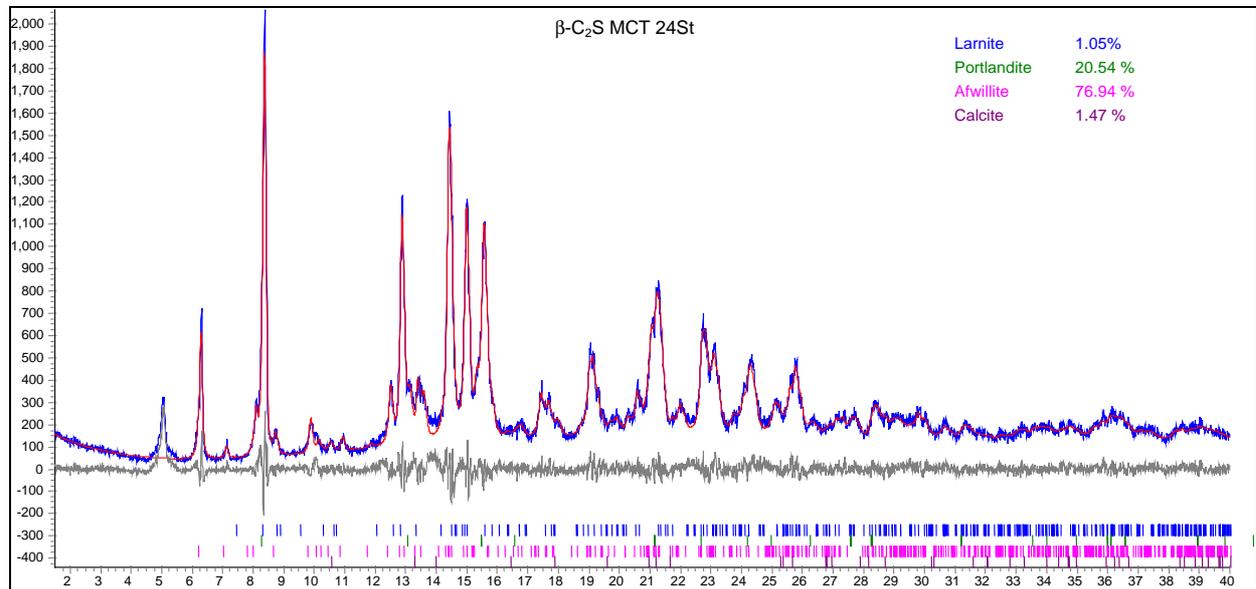


Rietveldplot von C-S-H-Gel(2.0;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 180°C (Scan 2 θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).

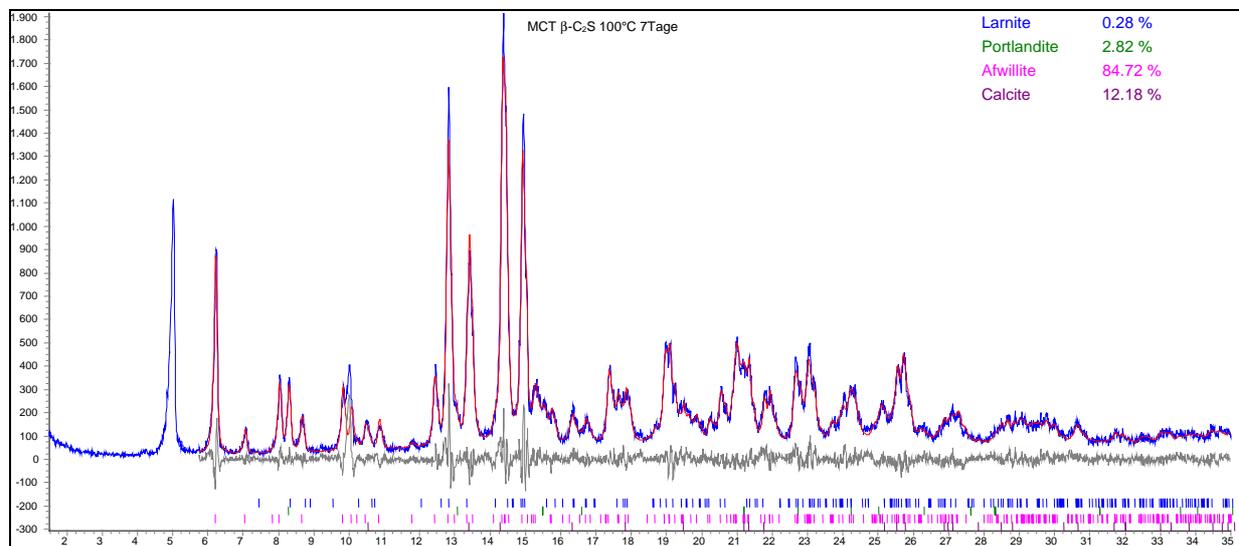


Rietveldplot von C-S-H-Gel(2.0;3) nach hydrothormaler Behandlung (7d) bei 200°C (Scan 2 θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).

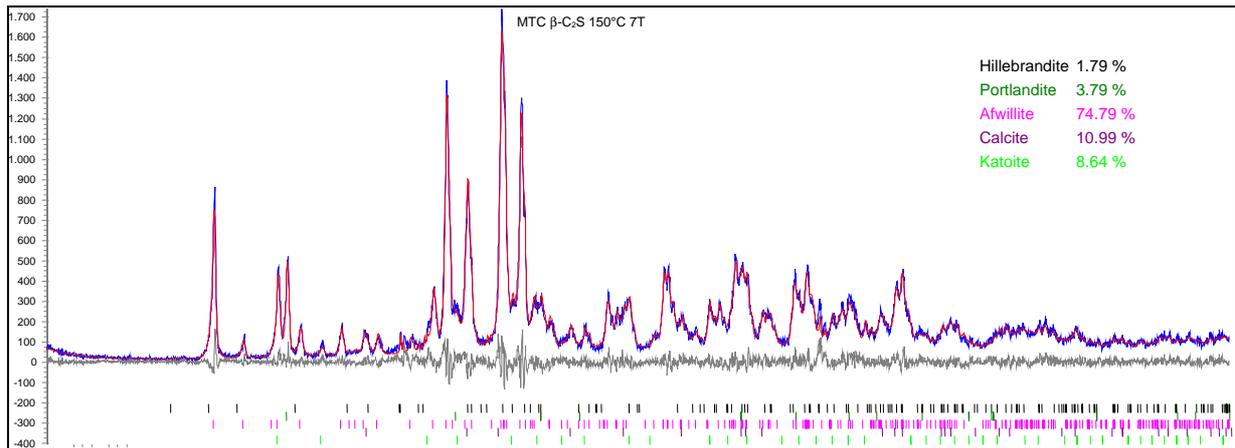
10.14 Anhang 14: Rietveldanalyse der Produkte aus hydrothormaler Behandlung von mechanochemisch vorbehandeltem (24h) β - C_2S



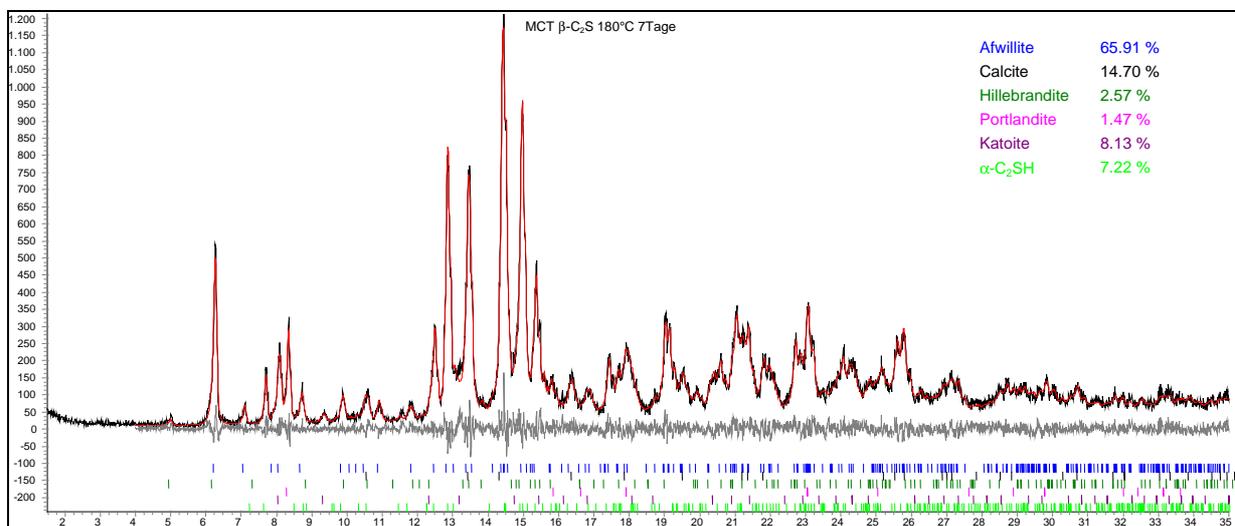
Rietveldplot der Probe β - C_2S (Belit) ($C/S=2.0$) behandelt mechanochemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur (Scan $2\theta, \lambda = Mo\ K\alpha_{1,2}$). Die daraus entstandene lamellare Phase (ICDD Nr. 36-0129, Reflex bei ca. $5^\circ 2\theta$) konnte bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt werden wegen fehlenden Strukturdaten.



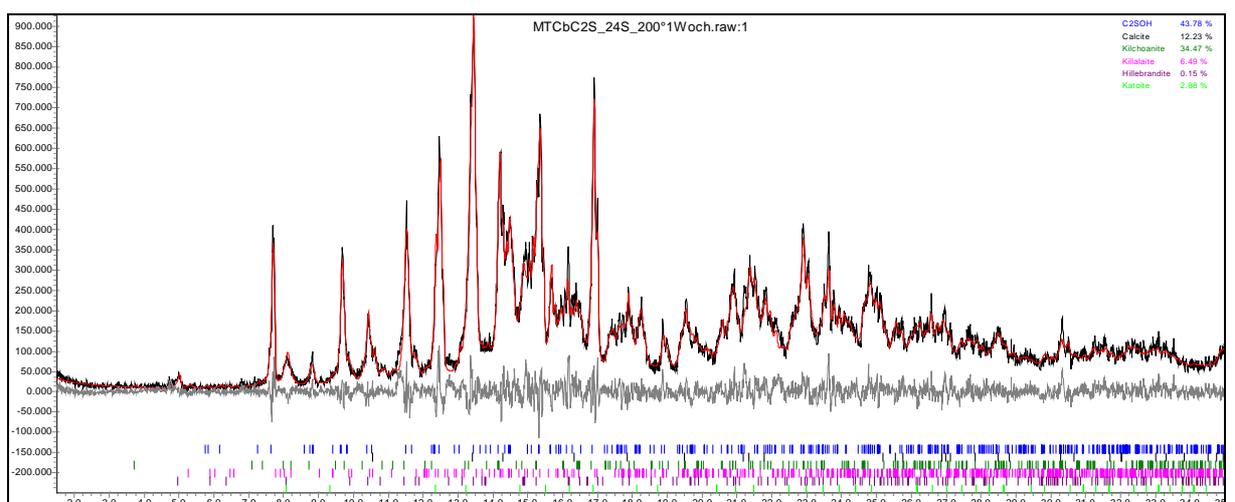
Rietveldplot der Probe β - C_2S (Belit) ($C/S=2.0$) behandelt mechanochemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend hydrothermal bei $100^\circ C$ (1 Woche) (Scan $2\theta, \lambda = Mo\ K\alpha_{1,2}$). Die daraus entstandene lamellare Phase (ICDD Nr. 36-0129, Reflex bei ca. $5^\circ 2\theta$) konnte bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt werden wegen fehlenden Strukturdaten.



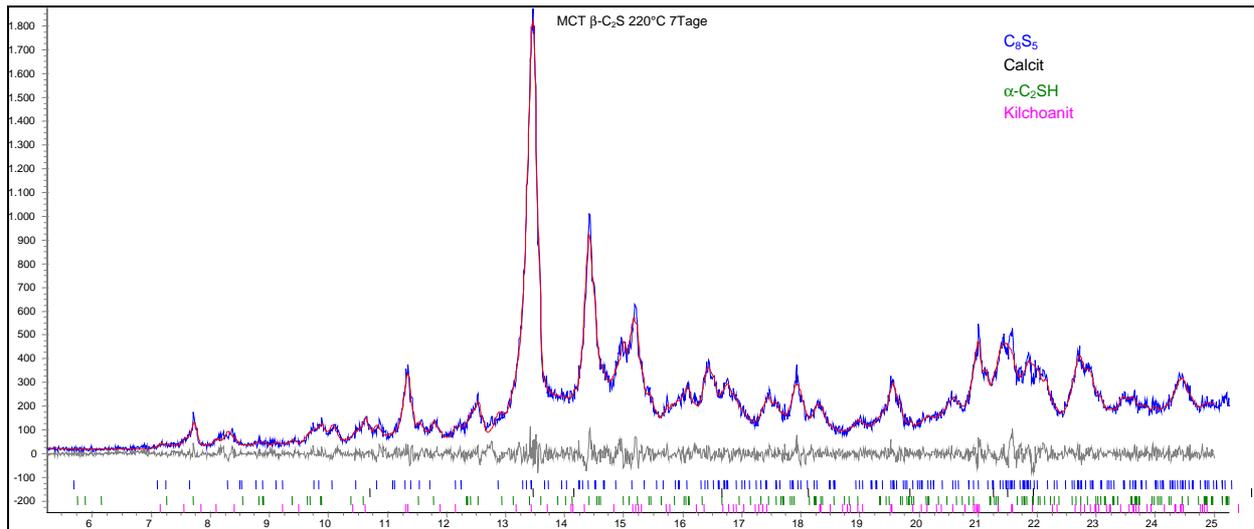
Rietveldplot der Probe β - C_2S (Belit) ($C/S=2.0$) behandelt mechanochemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend hydrothermal bei 150°C (1 Woche)(Scan $2\theta, \lambda=Mo K\alpha_{1,2}$).



Rietveldplot der Probe MCT β - C_2S ($C/S=2.0$) behandelt mechanochemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend hydrothermal bei 180°C für 1 Woche (Scan $2\theta, \lambda=Mo K\alpha_{1,2}$).



Rietveldplot der Probe β - C_2S (Belit) ($C/S=2.0$) behandelt mechanochemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend hydrothermal bei 200°C (1 Woche)(Scan $2\theta, \lambda=Mo K\alpha_{1,2}$).



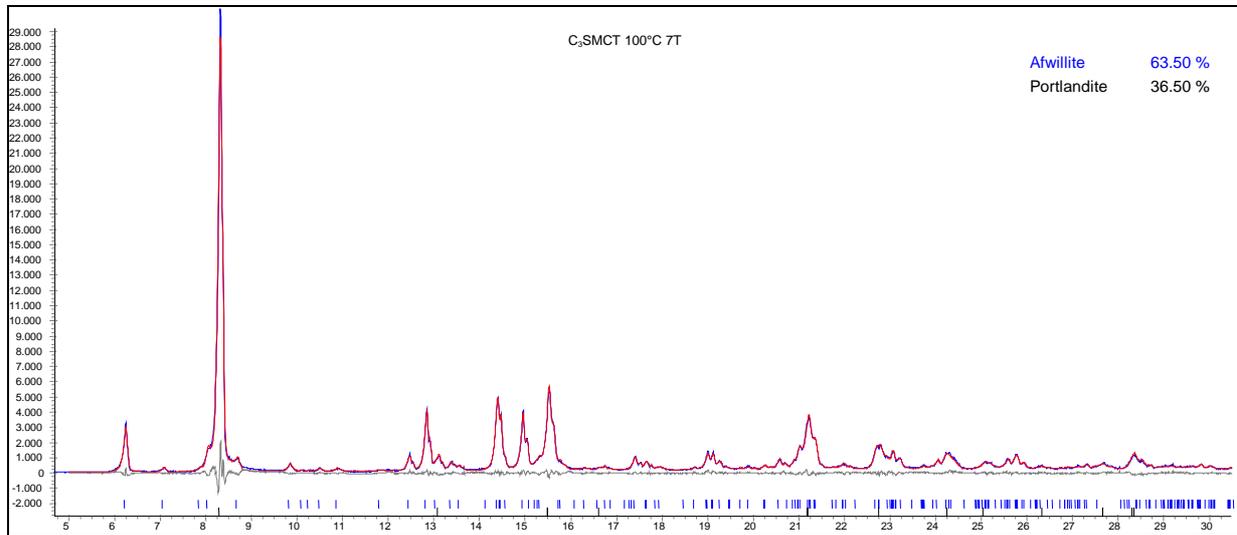
Le Bail-Plot der Probe β -C₂S (Belit) (C/S=2.0) behandelt mechanochemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend hydrothermal bei 200°C (1 Woche)(Scan 2 θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).

Instrumentelle Parameter	
Gerät	D5000 (Drehanode)
Wellenlänge	MoK $\alpha_{1,2}$
Leistung	10 KW
$\Delta 2\theta$	2 – 35° 2 θ
Schrittweite	0.01° 2 θ
Zeit (sec/step)	20
Goniometer Radius	300mm
RS (receiving slit)(mm)	0.1
FDS (fixed div. slit)(deg.)	0.1

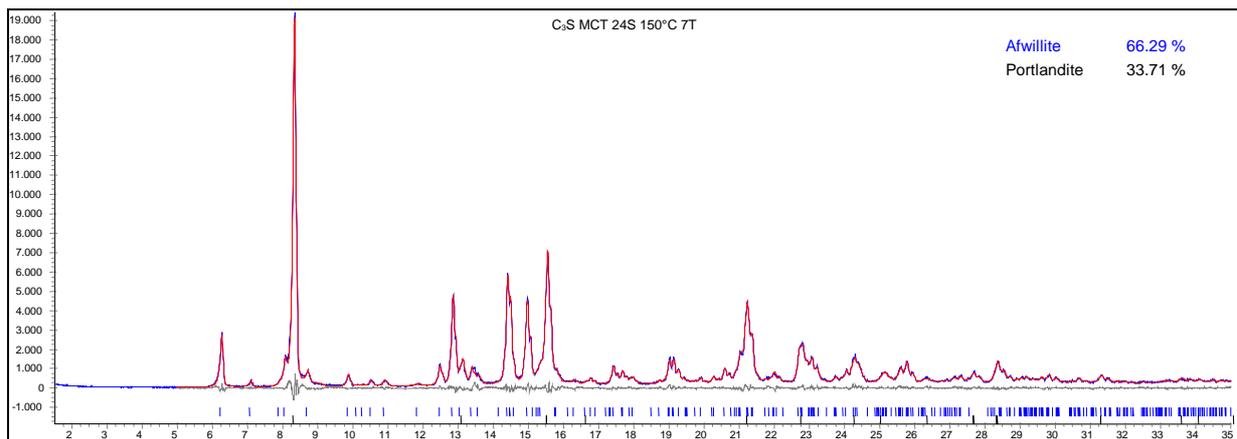
Instrumentelle Parameter und Qualitätskriterien der Rietveldverfeinerungen der Probe MCT β -C₂S (Belit)

Fitkriterien	Rexp	Rwp	Rp	DWS	GOF
Synthese					
MCT β -C ₂ S RT 24St.	6.564	11.473	7.542	0.713	1.748
MCT β -C ₂ S 100°C 7Tage	7.278	12.511	9.059	0.765	1.719
MCT β -C ₂ S 150°C 7Tage	7.806	11.368	8.543	1.086	1.456
MCT β -C ₂ S 180°C 7Tage	8.823	10.831	8.039	1.446	1.228
MCT β -C ₂ S 200°C 7Tage	8.754	12.595	9.460	1.074	1.439
MCT β -C ₂ S 220°C 7Tage	4.371	8.524	6.021	1.546	1.950

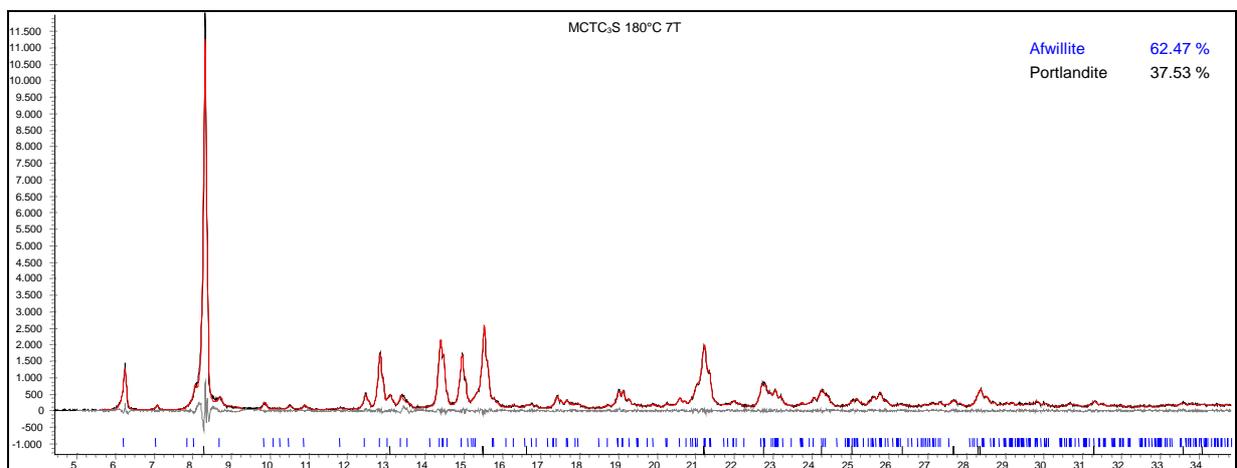
10.15 Anhang 15: Rietveldanalyse der Produkte aus hydrothermaler Behandlung von mechanochemisch vorbehandeltem (24h) C_3S



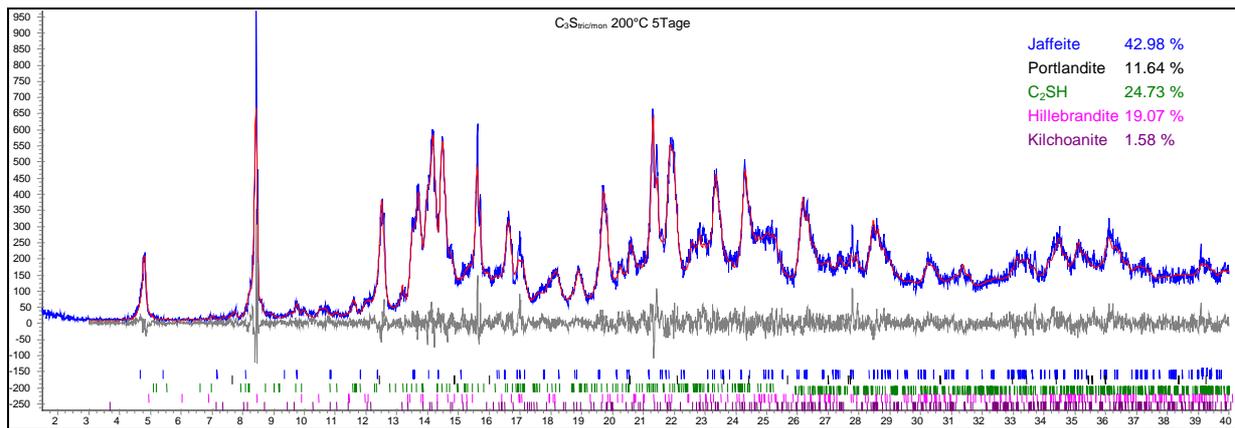
Rietveldplot der Probe MCT C_3S (Alit) (C/S=3.0) behandelt bei 100°C für 1 Woche (Scan 2θ , $\lambda=Mo K\alpha_{1,2}$).



Rietveldplot der Probe MCT C_3S (Alit) (C/S=3.0) behandelt bei 150°C für 1 Woche (Scan 2θ , $\lambda=Mo K\alpha_{1,2}$).



Rietveldplot der Probe MCT C_3S (Alit) (C/S=3.0) behandelt bei 180°C für 1 Woche (Scan 2θ , $\lambda=Mo K\alpha_{1,2}$).



Rietveldplot der Probe C₃S (Alit) (C/S=3.0) behandelt bei 200°C für 1 Woche (Scan 2 Θ , λ =Mo K $\alpha_{1,2}$).

Instrumentelle Parameter		Fitkriterien	Rexp	Rwp	Rp	DWS	GOF
Gerät Wellenlänge Leistung $\Delta 2\Theta$ Schrittweite Zeit (sec/step) Goniometer Radius RS (receiving slit)(mm) FDS (fixed div. slit)(deg.)	D5000 (Drehanode) MoK $\alpha_{1,2}$ 10 KW 2 – 40° 2 Θ 0.01° 2 Θ 20 300mm 0.1 0.1	MCT C ₃ S RT 24St.	4.466	7.384	5.347	0.820	1.653
		MCT C ₃ S 100°C 7Tage	3.864	9.128	6.163	0.445	2.362
		MCT C ₃ S 150°C 7Tage	3.733	6.886	4.939	0.710	1.844
		MCT C ₃ S 180°C 7Tage	5.686	8.628	6.121	0.961	1.517
		C ₃ S 200°C 7Tage	7.612	10.159	7.532	1.342	1.335

Instrumentelle Parameter und Qualitätskriterien der Rietveldverfeinerungen der Probe MCT C₃S (Alit)

11 LITERATUR

1. Agrell, S. O.; Gay P. (1961): Kilchoanite, a polymorph of rankinite.-*Nature*, 189, 743.
2. Aitken, A.; Taylor H. F. W. (1960): *J. Appl. Chem.*, 10, 7-15.
3. Akima, H. (1970): A New Method of Interpolation and Smooth Curve Fitting Based on Local Procedures.-*J. ACM Transactions on Mathematical Software*, 17, 589-602.
4. Alberti, A.; Galli E. (1980): The structure of nekoite, $Ca_3Si_6O_{15} \cdot 7H_2O$, a new type of sheet silicate.-*Amer. Mineral.*, 65, 1270-1276.
5. Anderson, T. (1851): Description and Analysis of Gyrolite, a New Mineral Species.-*Phil. Mag. Sec. IV.*, 1, 111-115.
6. Assarsson, G. O. (1956): Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica in atmospheres of unsaturated steam.-*J. Phys. Chem.*, 60, 1559-1564.
7. Assarsson, G. O. (1957): Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica; The reactions between 180 and 220°.-*J. Phys. Chem.*, 61, 473-479.
8. Assarsson, G. O. (1958): Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica; The reactions between 120 and 160°.-*J. Phys. Chem.*, 62, 223-228.
9. Assarsson, G. O. (1961): Hydrothermale Reaktionen zwischen Calciumhydroxid und kieselsäurehaltigen Stoffen bei 120° - 220°C.-*Zement-Kalk-Gips*, 12, 537-544.
10. Atkins, M.; Glasser, F. P.; Jack J. J. (1995): Zeolite P in Cements: Ist Potential for Immobilizing Toxic and Radioactive Waste Species.-*Waste Management*, 15, 2, 127-135.
11. Atkinson, A.; Hearne, J.; Knights, C. (1989): Aqueous Chemistry and Thermodynamic Modelling of $CaO-SiO_2-H_2O$ Gels.-*J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2371-2379.
12. Azaroff, L. V. (1955): Polarization Correction for Crystal-Monochromatized X-Radiation.-*Acta Cryst.*, 8, 701-704.
13. Azaroff, L.V. (1968): Elements of X-ray crystallography, McGraw-Hill, New York, Chapters 7-11.
14. Baddiel, C. B.; Berry E. E. (1966): Spectra-structure correlations in hydroxyapatite and fluorapatite.-*Spectrochim. Acta*, 22, 1407-1416.
15. Baerlocher, Ch.; Meier, W. M.; Olson, D. H. (2001): Atlas of Zeolite Framework Types, 5th ed., Elsevier: Amsterdam.
16. Bansal, N. P. (1992): Low temperature synthesis of $CaO-SiO_2$ glasses having stable liquid-liquid immiscibility by the sol-gel process.-*J. Mater. Sci.*, 27, 2922-2933.
17. Bonaccorsi, E.; Merlino, S. (2000): Crystal chemistry and structural arrangements of "normal" und "anomalous" tobermorite 11 Å.-*Proceedings of the sixth International Congress on Applied Mineralogy*, v.2, 735-738.
18. Bonafous, L.; Bessada, C.; Massiot, D.; Coutures, J-P.; Rolland, B.; Colombet, P. (1995): ^{29}Si MAS NMR Study of Dicalciumsilicate - The Structural influence of Sulfate and Alumina Stabilisers.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 10, 2603-2608.

19. Brese, N. E.; O'Keefe, M. (1991): Bond-valence parameters for solids.-*Acta Cryst.*, B47, 192-197.
20. Brough, A. R.; Katz, A.; Sun, G.-K.; Struble, L. J.; Kirkpatrick, R.J.; Young, J.F. (2001): Adiabatically cured, alkali-activated cement-based wastefoms containing high levels of fly ash Formation of zeolites and Al-substituted C-S-H.-*Cem. Concr. Res.*, 31, 1437-1447.
21. Bruker AXS (2000): TOPAS V2.0: General profile and structure analysis software for powder diffraction data.-User Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
22. Brunauer, S.; Copeland, L. E.; Bragg R. H. (1956): Stoichiometry of Hydration of Tricalcium Silicate at Room Temperature: I, Hydration in a Ball-Mill; II, Hydration in Paste Form.-*J. Phys. Chem.*, 60, 112-120.
23. Brunauer, S.; Kantro, D. L. (1964): The Hydration of Tricalcium Silicate and β -Dicalcium Silicate from 5°C to 50°C. in "*The Chemistry of Cements*" edited by H. F. W. Taylor, Academic Press, London and New-York. 287-308.
24. Büchler, K. (1959): Untersuchungen über das Bindemittel in Kalksandsteinen.-*Dissertation Techn. Hochsch. Karlsruhe*.
25. Buckle, E. R.; Gard, J. A.; Taylor, H. F. W. (1958): Tricalcium silicate hydrate.- *J. Chem. Soc.*, 1351-1355.
26. Buckle, E. R.; Taylor, H. F. W. (1958): A calcium analogue of chondrodite.-*Amer. Mineral.*, 43, 818-823.
27. Buckner, D.; Roy, D. M.; Roy, R. (1960): Studies in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: II The System CaSiO₃-H₂O.-*Amer. J. Sci.*, 258, 132-147.
28. Caglioti, G.; Paoletti, A.; Ricci, F. P., (1958): Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction.-*Nucl. Instrum. Methods*, 3, 223-228.
29. Carpenter, A. B.; Chalmers, R. A.; Gard, J. A.; Speakman, K.; Taylor, H. F. W. (1966): Jennite, A New Mineral.- *Amer. Mineral.*, 51, 56-74.
30. Chalmers, R. A.; Farmer, V. C.; Harker, R. I.; Kelly, S.; Taylor, H. F. W. (1964): Reyerite.-*Mineral. Mag.*, 33, 821-840.
31. Chalmers, R. A.; Nicol, A. W.; Taylor, H. F. W. (1962): The composition of nekoite.- *Mineral. Mag.*, 33, 70-71.
32. Cheary, R. W.; Coelho, A. A., (1992): A fundamental parameters approach of X-ray line-profile fitting.-*J. Appl. Cryst.*, 25, 109-121.
33. Cheary, R. W.; Coelho, A. A. (1994): Synthesising and Fitting Linear Position-Sensitive Detector Step-Scanned Line Profiles.-*J. Appl. Cryst.*, 27, 673-681.
34. Chung, F. H. (1974^a): Quantitative interpretation of X- ray diffraction patterns of mixtures: I. Matrix flushing method for quantitative multicomponent analysis.-*J. Appl. Cryst.*, 7, 526.
35. Chung, F. H. (1974^b): Quantitative interpretation of X- ray diffraction patterns of mixtures: II. Adiabatic principle of X- ray diffraction analysis of mixtures.-*J. Appl. Cryst.*, 7, 519-525.
36. Chung, F. H. (1975): Quantitative interpretation of X- ray diffraction patterns of mixtures: III. Simultaneous determination of a set of reference intensities.-*J. Appl. Cryst.*, 8, 17-19.

37. Cliff, G.; Gard, J. A.; Lorimer, G. W.; Taylor, H. W. F. (1975): Tacharanite.-*Mineral. Mag.*, 40, 113-126.
38. Coelho, A. A.; Cheary, R. W. (1997): X-ray Line Profile Fitting Program, XFIT.-*User Manual*.
39. Cohen, J. B. (1966): *Diffraction Methods in Materials Science*. New York, The McMillan Company.
40. Cong, X.; Kirkpatrick, R. J. (1995^a): ¹H-²⁹Si CPMAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate.-*Adv. Cem. Res.*, 27, 103-11.
41. Cong, X.; Kirkpatrick, R. J. (1995^b): Effects of the Temperature and Relative Humidity on the Structure of C-S-H Gel.-*Cem. Concr. Res.*, 25, 1237-45.
42. Cong, X.; Kirkpatrick, R. J. (1996^a): ²⁹Si and ¹⁷O NMR Investigation of the Structure of Some Crystalline Calcium Silicate Hydrates.-*Adv. Cem. Based Mater.*, 3, 133-143.
43. Cong, X.; Kirkpatrick, R. J. (1996^b): ²⁹MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate.-*Adv. Cem. Based Mater.*, 3, 144-156.
44. Cornu, F.; Himmelbauer A. (1906): Reyerit.-*Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.*, 25, 519.
45. Cornu, F.; Himmelbauer A. (1907): Untersuchungen am Apophyllit und den Mineralen der Glimmerzeolithgruppe I Untersuchungen am Gyrolith.-*Sitz. Ber. Math-Naturw. Kl. Akad. Wiss. Wien*, 116, 1213.
46. Dai, Y.; Post, J.E. (1995): Crystal structure of hillebrandite: a natural analogue of calcium silicate hydrate CSH phases in Portland cement.-*Amer. Mineral.*, 80, 841-844.
47. Davis, R. W.; Young, J. F. (1975): Hydration and strength development in tricalcium silicate pastes seeded with afwillite.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 67-70.
48. De La Torre, A. G.; Bruque, S.; Campo, J.; Aranda, M. A. G. (2002): The superstructure of C₃S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses.-*Cem. Concr. Res.*, 32, 9, 2002, 1347-1356.
49. Dent, L. (1957): Crystallographic studies on the dehydration of hydrates of calcium silicates and aluminates.-*Ph.D. Thesis*, University of Aberdeen.
50. Dent, L.; Roy, D. M. (1954): Further Studies on 6CaO.3SiO₂.H₂O.-*Amer. Mineral.*, 44, 447-451.
51. Dent, L. S.; Taylor, H. F. W. (1956): The dehydration of xonotlite.-*Acta Cryst.*, 9, 1002-1004.
52. Dollase, W. A. (1986): Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model.-*J. Appl. Cryst.*, 19, 267-272.
53. Dornberger-Schiff, K. (1956): On the order-disorder (OD-structures).-*Acta Cryst.*, 9, 593-601.
54. Dornberger-Schiff, K. (1964): Grundzüge einer Theorie von OD-Strukturen aus Schichten.-*Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Klasse für Chemie, Geologie und Biologie*, 3, 1-107.
55. Dornberger-Schiff, K. (1966): *Lehrgang über OD-Strukturen*, Akademie-Verlag, Berlin.

56. Dwiggings, C. W. (1972): Analytical solution for the X-ray absorption factor for cylinders in two special cases.-*Acta Cryst.*, A28, 219-220.
57. Eakle, A. S. (1917): Minerals associated with the crystalline limestone at Crestmore, Riverside County, California.-*Bull. Dep. Geol. Univ. California*, 10, 327-360
58. Eakle, A. S. (1925): Foshagite, a new silicate from Crestmore, California.-*Amer. Mineral.*, 10, 97-99.
59. El-Hemaly, S. A. S.; Mitsuda, T.; Taylor, H. F. W. (1977): Synthesis of normal and anomalous tobermorite.-*Cem. Concr. Res.*, 7, 429-432.
60. Esteoule, J. ; Jauberthie, R. (1984): Synthèse directe de la tobermorite a 10\AA par la réaction chaux sur de la silice amorphe.-*Comptes rendus, Academie des Sciences*, 298, serie II, Paris, pp 207-210.
61. Esteoule, J. ; Jauberthie, R. (1987): Sur la genèse de la gyrolite.-*Comptes rendus, Academie des Sciences*, 304, serie II, Paris, 349-354.
62. Farmer, V. C. (1974): The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society, Monograph 4, London.
63. Faucon, P.; Charpentier, T.; Nonat, A.; Petit, J. C. (1998): Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminium incorporation in calcium silicate hydrates.-*J. Am. Chem. Soc.*, 120 12075-12082.
64. Faucon, P.; Delaye, J. M.; Virlet, J., (1996^b): Molecular Dynamics Simulation of the Structure of Calcium Silicate Hydrates (I): $\text{Ca}_{4+x}\text{Si}_6\text{O}_{14+2x}(\text{OH})_{4-2x}(\text{H}_2\text{O})_{(0.4-x)}$.-*J. Solid State Chem.*, 127, 92-97
65. Faucon, P.; Delaye, J. M.; Virlet, J.; Jacquinet, J. F.; Adenot F. (1997): Study of the Structural Properties of the C-S-H (I) by Molecular Dynamics Simulation.-*Cem. Concr. Res.*, 27, 1581-1590.
66. Faucon, P.; Jacquinet, J. F.; Delaye, J. M.; Virlet, J. (1996^a): Molecular Dynamics Simulation of Al^{3+} and Na^+ Substitutions in the Tobermorite Structure.-*Philos. Mag.*, B, 75 769-783.
67. Faucon, P.; Petit, J.C.; Charpentier, T.; Jacquinet, J.F.; Adenot, F. (1999): Silicon substitution for aluminum in calcium silicate hydrates.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 82(5), 1307-1312.
68. Fischer, R.; Kuzel, H.-J. (1982): Reinvestigation of the system $\text{C}_4\text{A.nH}_2\text{O} - \text{C}_4\text{A.CO}_2\text{nH}_2\text{O}$.-*Cem. Concr. Res.*, 12, 517-526.
69. Funk, H. (1958): Über Produkte der Wassereinwirkung auf verschiedene Formen des Ca_2SiO_4 bei 120° bis 350° und ihre Bildungsbedingungen.-*Z. anorg. Chem.*, 297, 103-120.
70. Funk, H. (1961): Über Calciumsilikathydrate mit der Zusammensetzung $\text{CaO}_2\text{SiO}_2.0.5-2\text{H}_2\text{O}$ und die Synthese des Reyerit (=Truscottit) ($\text{CaO}.2\text{SiO}_2.0.5\text{H}_2\text{O}$).-*Z. anorg. allgem. Chem.*, 313, 1-13.
71. 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. allgem. Chem.*, 278, 237-248.
72. Gabrovsek, R.; Kurbus, B.; Mueller, D.; Weiker, W. (1993): Tobermorite formation in the system $\text{CaO,C}_3\text{S}-\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ under hydrothermal conditions.-*Cem. Concr. Res.*, 2 23, 321-328.

73. Ganiev, R. M.; Kharitonov, Y. A.; Ilyukhin V. V.; Belov N. V. (1969): The crystal structure of calcium chondrodite $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$.-*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 188, 1281-1283.
74. Gard, J. A.; Luke, K.; Taylor, H. F. W. (1981): The crystal structure of K-phase $\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{40}\text{H}_2$.-*Kristallografiya*, 26, 1218-1223.
75. Gard, J. A.; Mitsuda, T.; Taylor H.F.W. (1975): Some observations on Assarsson's Z-phase and its structural relations to gyrolite, truscottite, and reyerite.-*Mineral. Mag.*, 40, 325-333.
76. Gard, J. A.; Taylor H. F. W. (1956): Okenite and nekoite (a new mineral).-*Mineral. Mag.*, 31, 5-20.
77. Gard, J. A.; Taylor H. F. W. (1960): The Crystal Structure of Foshagite.-*Acta Cryst.*, 13, 785-93.
78. Gard, J. A.; Taylor H. F. W. (1976): Calcium Silicate Hydrate (II) (C-S-H(II)).-*Cem. Concr. Res.*, 6, 667-78.
79. Gard, J. A.; Taylor, H. F. W.; Cliff G.; Lorimer G. W. (1977): A Re-examination of Jennite.-*Amer. Mineral.*, 62, 365-68.
80. Golovastikov, N. I.; Matveeva, R. G.; Belov, N. V. (1975): Crystal structure of the tricalcium silicate $(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) = \text{C}_3\text{S}$.-*Kristallografiya*, 20, 721-729.
81. Groves, G. W.; LeSueur P. J.; Sinclair, W. (1986): Transmission electron microscopy and microanalytical studies of ion-beam-thinned sections of tricalcium silicate paste.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 353-356.
82. Grutzeck, M.; Benesi, A.; Fanning, B. (1989): Silicon-²⁹ Magic Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Calcium Silicate Hydrates.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 665-68.
83. Grutzeck, M.; Kwan, S.; Thompson, J. L.; Benesi, A. (1999): A sorosilicate model for calcium silicate hydrate (C-S-H).-*J. Mater. Sci. Letters*, 18, 217-220.
84. Guangren, Q.; Guangliang, X.; Heyu, L.; Aimei, L. (1997): Mg- Xonotlite and its Coexisting Phases.-*Cem. Concr. Res.*, 27, 3, 315-320.
85. Guinier, A. (1966): *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. San Francisco, WH Freeman.
86. Hamid, S. A. (1981): The crystal structure of the 11Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.-*Z. Kristallogr.*, 154, 189-198.
87. Hamm, H. M.; Hentschel, G. (1983): Reinhardbraunsite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2$, equivalent of synthetic calcio-chondrodite.-*Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 119-129.
88. Hansma, H. G.; Prater, C. B.; Massie, J.; Fukunaga, L.; Gurley J.; Elings, V. (1994): Tapping mode atomic force microscopy in liquids.-*Appl. Phys. Lett.*, 64, 1738.
89. Hara, N.; Chan, C.; Mitsuda, T. (1978): Formation of 14 Å Tobermorite.-*Cem. Concr. Res.*, 8, 113-16.
90. Hara, N.; Inoue, N. (1980): Formation of Jennite from Fumed Silica.-*Cem. Concr. Res.*, 10, 677-82.
91. Harker, R. I. (1964): Dehydration series in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 521-529.

92. Hayashi, T.; Saito, H. (1980): Preparation of $CaO-SiO_2$ glasses by the gel method.-*J. Mater. Sci.*, 15, 1971-1977.
93. Heddle, M. F. (1880): Preliminary notice of substances which may prove to be new minerals.-*Mineral. Mag.*, 4, 119-123.
94. Hejny, C.; Armbruster, T. (2000): Structure modeling and identification of xonotlite polytypes.-*Proceedings of the sixth International Congress on Applied Mineralogy*, 795-797.
96. Heller, B. A. (1953): X-ray investigation of hillebrandite.-*Mineral. Mag.*, 30, 150-154.
97. Heller, B. A. (1954): *Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement*, London, 237.
98. Heller, L. (1952): The Structure of Dicalcium Silicate α -Hydrate.-*Acta. Cryst.*, 5, 724-728.
99. Heller, L.; Taylor, H. F. W. (1951): Hydrated Calcium Silicates. Part II Hydrothermal Reactions: Lime :Silica Ratio 1:1.-*J. chem. Soc.*, 2397.
100. Heller, L.; Taylor, H. F. W. (1952): Hydrated Calcium Silicates. Part IV Hydrothermal Reactions: Lime :Silica Ratios 2:1 and 3:1.-*J. chem. Soc.*, 2535-2541.
101. Heller, L.; Taylor, H. F. W. (1956): Crystallographic data for the calcium silicates. H.M. Stationary Office, London, 50-53.
102. Henmi, C.; Kusachi, I. (1989): Monoclinic tobermorite from Fuka, Bitchu-cho, Okayama Prefecture, Japan.-*J. Min. Petr. Econ. Geol.*, 84, 374-379.
103. Henmi, C.; Kusachi, I. (1992): Clinotobermorite, $Ca_5Si_6(O,OH)_{18} \cdot 5H_2O$, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan.-*Mineral. Mag.*, 56, 353-358.
104. Henning, O. (1974): Cements; the hydrated silicates and aluminates. In: Farmer, V.C. Ed. , *Infrared Spectra of Minerals*. Mineral Society, London, 445-463.
105. Henning, O.; Gerstner, B. (1972): Zur Infrarot- und Röntgenanalytischen Charakterisierung natürlicher und synthetischer Kalziumsilikathydrate.-*Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar*, 19, 3, 287-293.
106. Hill, R. J.; Howard, C. J. (1987): Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveldmethod.-*J. Appl. Cryst.*, 20, 467-474.
107. Hill R. J.; Madsen, I. C. (1986): The effect of profile step width on the determination of crystal structure parameters and estimated standard deviations by X- ray Rietveld analysis.-*J. Appl. Cryst.*, 19, 10-18.
108. Hirljac, J.; Wu, Z.-Q.; Young J. F. (1983): Silicate polymerization during the hydration of alite.-*Cem. Concr. Res.*, 13, 877-886.
109. Hoffman, C.; Armbruster, T. (1997): Clinotobermorite, $Ca_5[Si_3O_8(OH)]_2 \cdot 4H_2O - Ca_5[Si_6O_{17}] \cdot 5H_2O$, natural C-S-H (I) type cement mineral: determination of the substructure.-*Z. Kristallogr.*, 212, 864-873.
110. Hovestreydt, E. R. (1983): FINAX: a computer program for correcting diffraction angles, refining cell parameters and calculating powder patterns.-*J. Appl. Cryst.*, 16, 651-653.

111. Hövig, P. (1914): De Goudertsen van de Lebondstreek (Benkoelen).-*Jaarboek van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-India*, Batavia, 41 (for 1912), 202.
112. Howard, C. J. (1982): The Approximation of Asymmetric Neutron Powder Diffraction Peaks by Sums of Gaussians.-*J. Appl. Cryst.*, 15, 615-620.
113. Howard, C. J.; Hunter, B. (1998): Rietica 1.37: a computer program for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns.-*IUCR Commission on Powder Diffraction Newsletter*, 20, 21.
114. Hunt, C. M. (1959): The Infrared Absorption Spectra of Some Silicates, Aluminates, and Other Compounds of Interest in Portland Cement Chemistry.-*Dissertation University of Maryland*.
115. Ishida, H.; Mabuchi, K.; Sasaki, K.; Mitsuda, T. (1992^a): Low-temperature synthesis of β -CaSiO from hillebrandite.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2427-2432.
116. Ishida, H.; Sasaki, K.; Mitsuno, A.; Okada, Y.; Mitsuda, T. (1992^b): High reactivity beta-dicalcium silicate-IV, ball milling and static hydration by room temperature.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2779.
117. Ishida, H.; Yamazaki, S.; Sasaki, K.; Okada, Y.; Mitsuda, T. (1993): α -Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and its Hydration.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1707-1712.
118. Jauberthie, R. (1985): Étude comparée des Tobermorites à 10 et 11 Å obtenues par synthèse directe.-*Comptes rendus, Academie des Sciences*, 300, série II, Paris, 341-344.
119. Jauberthie, R.; Temimi, M.; Laquerbe, M. (1996): Hydrothermal transformation of tobermorite gel to 10 Å tobermorite.-*Cem. Concr. Res.*, 26, 1335-1339.
120. Jennings, H. M. (1986): Aqueous Solubility Relationships for two Types of Calcium Silicate Hydrate.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 614.
121. Jennings, H. M. (2000): A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste.-*Cem. Concr. Res.*, (30) 101-116.
122. Jennings, H. M.; Dalgleish, B. J.; Pratt, P. L. (1981): Morphological Development of Hydrating Tricalcium Silicate as Examined by Electron Microscopy Techniques.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 567-71
123. Kalousek, G. L.; Logiudice, J. S.; Dodson, V. H. (1954): Studies on the Lime Rich Crystalline Solids in the System Lime-Silica-Water.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 7-13.
124. Kalousek, G. L.; Mitsuda, T.; Taylor, H. F. W. (1977): Xonotlite: Cell Parameters, Thermogravimetry and Analytical Electron Microscopy.-*Cem. Concr. Res.*, 7, 3, 305-312.
125. Kalousek, G. L.; Roy, R. (1957): Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: II, Characterization of interlayer Water.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 40 [7] 236-239.
126. Kantro, D. L.; Brunauer S.; Weise, C.H. (1959): The Ball-Mill Hydration of Tricalcium Silicate at Room Temperature.- *J. Colloid. Sci.*, 14, 363-376.
127. Kantro, D. L.; Brunauer S.; Weise, C.H. (1962): Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration.- *J. Phys. Chem.*, 66, 1804-1809.
128. Kantro, D. L.; Weise, C. W., (1979): Hydration of Various β -Dicalcium Silicate Preparations.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 62 [11/12] 621-26.

129. Kashihara, S.; Yamanaka, S.; Inoue, T.; Komatsu, T.; Toyoshima, H. (1994): Quantum Chemical Determination of the Al-Substituted Site in Tobermorite.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [11] 3023-3026.
130. Kazak, V. F.; Blinov, V. A.; Ilyukhin, V. V.; Belov, N. V. (1974): Crystal structure of hydrated tricalcium silicate (TSH).-*Sov. Phys. Dokl.*, 19, 11, 730-732.
131. Kirfel, A.; Hamm, H.-M.; Will, G. (1983): The crystal structure of reinhardbraunsite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH}; \text{F})_2$; a new mineral of the calcio-chondrodite type.-*Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.*, 31, 137-150.
132. Kirkpatrick, R. J.; Yarger, J. L.; McMillan, P. F.; Yu, P.; Cong, X. D. (1997): Raman Spectroscopy of C-S-H, Tobermorite, and Jennite.-*Adv. Cem. Bas. Mater.*, 5, 93-99.
133. Klug, H. P.; Alexander, L. E., (1974): *X-ray Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley and Sons, New York, (Chapter 9).
134. Komarneni, S.; Roy, D. M. (1983^a): Tobermorites: A new family of cation exchangers.-*Science*, 221, 4611, 647-648.
135. Komarneni, S.; Roy, R.; Roy, D.M.; Fyfe, C.A.; Kennedy, G.J.; Bothner-By, A.A.; Dadok, J.; Chesnick, A.S. (1985): ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites.-*J. Mater. Sci.*, 20, 4209-4214.
136. Komarneni, S.; Roy, R.; Roy, D. M. (1986): Pseudomorphism in Xonotlite and Tobermorite with Co^{2+} and Ni^{2+} Exchange for Ca^{2+} at 25°C.-*Cem. Concr. Res.*, 16, 1, 47-58.
137. Komarneni, S.; Tsuji, M. (1989): Selective Cation Exchange in Substituted Tobermorites.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1668-74.
138. Kraus, W.; Nolze, G. (1996): *POWDER CELL* - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns.-*J. Appl. Cryst.*, 29, 301-303.
139. Kudoh, Y.; Takeuchi, Y. (1979): Polytypism of xonotlite: 1 Structures of an A-1 polytype.-*Mineral. J.*, 9, 349-373.
140. Kusachi, I.; Henmi, C.; Henmi, K. (1984): An oyelite-bearing vein at Fuka, the town of Bitchu, Okayama Prefecture, Japan.-*J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, 79, 267-275.
141. Kusachi, I.; Henmi, C.; Henmi, K. (1989): Afwillite and jennite from Fuka, Okayama Province.-*Japan. Mineral. J. (Japan)*, 14, 279-292.
142. Kuznetsova, T. P.; Nevskii, N. N.; Ilyukhin, V. V.; Belov, N. V. (1980): Refinement of the crystal structure of calcium chondrodite $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)_2$.-*Kristallografiya*, 25, 159-160.
143. Lachowski, E. E.; Murray L. W.; Taylor H. F. W. (1979): Truscottite: composition and ionic substitutions.-*Mineral. Mag.*, 43, 333-336.
144. La Rosa, J. L.; Kwan, S.; Grutzeck, M. W. (1992): Zeolite formation in Class F fly ash blended cements.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1574-1580.
145. Lazarev, A. N. (1972): Vibrational spectra and structure of silicates. Transl. Editor V. C. Farmer, Consultants Bureau, New York.

146. Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. (1988): – *Ab initio* Structure Determination of LiSBWO_6 by X-Ray-Powder Diffraction.-*Mat. Res. Bull.*, 23, 3, 447-452.
147. Levien, L.; Prewitt, C T. (1981): High-pressure structural study of Diopside.-*Amer. Mineral.*, 66, 315-323.
148. Libowitzky, E. (1999): Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H \cdots O Hydrogen Bond Lengths.-*Monatshefte für Chemie*, 130, 1047-1059.
149. Liebau, F. (1956): Bemerkungen zur Systematik der Kristallstrukturen von Silikaten mit hochkondensierten Anionen.-*Physikal. Chem.*, 206, 73-92.
150. Mackay, A. L.; Taylor, H. F. W. (1953): Gyrolite.-*Mineral. Mag.*, 30, 80-91.
151. Mackay, A. L.; Taylor, H. F. W. (1954): Truscottite.-*Mineral. Mag.*, 30, 450-457.
152. Madsen, I. C.; Scarlett, N. V. Y.; Cranswick, L. M. D.; Lwin, T. (2001): Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1a to 1h.-*J. Appl. Cryst.*, 34, 409-426.
153. Malik, K.; Jeffery, J. (1976): A Re-investigation of the Structure of Afwillite.-*Acta Cryst.*, B32, 475-480.
154. Mamedov, K. S.; Belov, N. V. (1955): Structure of xonotlite.-*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 104, 615-618.
155. Mamedov K. S., Belov, N. V., (1956): The crystal structure of wollastonite.-*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 107, 463-466.
156. Mamedov, K. S.; Belov, N. V. (1958^a): Crystal structure of mica-like hydrous calcium silicates: okenite, nekoite, truscottite and gyrolite. New silicate radical $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$.-*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 121, 713-716.
157. Mamedov, K. S.; Belov, N. V. (1958^b): On the Crystal Structure of Tobermorite(s).-*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 123, 163-65.
158. Mamedov, K. S.; Belov, N. V. (1958^c): Structure of Foshagite.-*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 121, 901.
159. Marquardt, D. W. (1963): An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters.-*J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 431-331.
160. Marsh, R. E. (1994): A revised structure for α -dicalcium silicate hydrate.-*Acta Cryst.*, C 50, 996-997.
161. Maslen, E. N.; Streltsov, V. A.; Streltsova, N. R. (1993): X-ray study of the electron density in calcite CaCO_3 .-*Acta Cryst.*, 49, 636-641.
162. McConnell, J. D. C. (1954): The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite and plombierite.-*Mineral. Mag.*, 30, 293-305.
163. McConnell, J. D. C. (1955): The hydration of larnite (β - Ca_2SiO_4) and bredigite γ - Ca_2SiO_4) and the properties of the resulting gelatinous mineral plombierite.-*Mineral. Mag.*, 30, 672-680.
164. McIver, E. J. (1963): The structure of bultfonteinite, $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{F}_2\text{H}_6$.-*Acta Cryst.*, 16, 551-558.
165. McMurdie, H. F.; Flint, E. P. (1943): X-ray Patterns of Hydrated Calcium Silicates.-*J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 31, 225-228.

166. Megaw, H. D. (1952): The Structure of Afwillite: $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.-*Acta. Cryst.*, 5, 477-491.
167. Megaw, H. D.; Kelsey, C. H. (1955): *Mineral. Mag.*, 30, 569.
168. Megaw, H. D.; Kelsey, C. H. (1956): Crystal structure of tobermorite.-*Nature*, 177, 390-391.
169. Merlino, S. (1983): Okenite, $\text{Ca}_{10}\text{Si}_{18}\text{O}_{46} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: the first example of a chain and sheet silicate.-*Amer. Mineral.*, 68, 614-622.
170. Merlino, S. (1988^a): The structure of reyerite, $(\text{Na},\text{K})_2\text{Ca}_{14}\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.-*Mineral. Mag.*, 52, 247-256.
171. Merlino, S. (1988^b): Gyrolite: its crystal structure and crystal chemistry.-*Mineral. Mag.*, 52, 377-387.
172. Merlino, S.; Bonaccorsi, E.; Armbruster, T. (1999): Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character.-*Amer. Mineral.*, 84, 1613-1621.
173. Merlino, S.; Bonaccorsi, E.; Armbruster, T. (2000^b): The real structures of clinotobermorites and tobermorite 9Å: OD character, polytypes, and structural relationships.-*Eur. J. Mineral.*, 12, 411-429.
174. Merlino, S.; Bonaccorsi, E.; Armbruster, T. (2001): The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications.-*Eur. J. Mineral.*, 13, 577-590.
175. Merlino, S.; Bonaccorsi, E.; Kampf, A. R. (2000^a): Tobermorite 14Å: Crystal structure and OD character.-*Proceedings of the sixth International Congress on Applied Mineralogy*, v.2, 859-861.
176. Mi, G.; Saito, F.; Hanada, M. (1997): Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill.-*Powder Technology*, 93, 77-81.
177. Midgley, H. G. (1976): Quantitative determination of phases in high alumina cement clinkers by X- ray diffraction.-*Cem. Concr. Res.*, 6.
178. Minato, H.; Kato, A. (1967): Truscottite from the Toi mine, Shizuoka Prefecture.-*Mineral. J. (Japan)*, 5, 144-156.
179. Mitsuda, T.; Taylor, H. F. W. (1978): Normal and anomalous tobermorites.-*Mineral. Mag.*, 42, 229-235.
180. Mohan, K.; Taylor, H. F. W. (1982): A trimethylsilylation study of tricalcium silicate pastes.-*Cem. Concr. Res.*, 12, 25-31.
181. Murdoch, J. (1961): Crestmore, past and present.-*Amer. Mineral.*, 46, 245.
182. Nawaz, R. (1974): Killalaite, a new mineral from Co. Sligo, Ireland.-*Mineral. Mag.*, 39, 544-548.
183. Nawaz, R. (1977): A second occurrence of killalaite.-*Mineral. Mag.*, 41, 546-548.
184. Nettleship, I.; Slavick, K. G.; Kim, Y. J.; Kriven, W. M. (1992): Phase transformations in dicalcium silicates: I, Fabrication and phase stability of fine-grained β -phase.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2400-2406.
185. Neubauer, J. (2000): Quantitative Röntgenbeugungsanalyse zur Prozessoptimierung bei der PZ-Produktion. Abstrakts von Seminar „Quantitative Analyse in der Zement, Kalk,- und Gipsindustrie“, 03.04-05.04.2000, Halle, Bruker-AXS.

186. Neubauer, J; Kuzel, H.-J.; Sieber R. (1996): Rietveld quantitative XRD analysis of Portland cement: II Quantification of synthetic and technical Portland cement clinkers, 18th International Conference on Cement Microscopy, Houston, 100-111.
187. Nicol, A. W. (1971): Nekoite. I. Composition and thermal dehydration.-*Acta Cryst.*, B27, 469-476.
188. Nischi, F.; Takeuchi, Y.; Maki, I.; (1985): Tricalcium silicate Ca_3SiO_5 : The monoclinic superstructure.-*Z. Kristallogr.*, 172, 297-314.
189. Okada, Y.; Ishida, H.; Mitsuda, T. (1994): ^{29}Si NMR Spectroscopy of Silicate Anions in Hydrothermally Formed C-S-H.- *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 765-68.
190. Okada, Y.; Ishida, H.; Sasaki, K.; Young, J. F.; Mitsuda, T. (1994): Characterization of C-S-H from Highly Reactive β -Dicalcium Silicate Prepared from Hillebrandite.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [5] 1313-18.
191. Okada, Y.; Sasaki, K.; Zhong, B.; Ishida, H.; Mitsuda, T. (1994): Formation processes of β - C_2S by the decomposition of hydrothermally prepared C-S-H with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 5, 1319-1323.
192. Pampuch, H.; Swiderski, M. (1980): Infrared Spectroscopical Study of the C_2S α Hydrate.-*Ceramika*, 30, 37-45.
193. Parrish, W.; Huang, T. C.; Ayers, G. L. (1976): Profile fitting: A powerful method of computer X-ray ans instrumentation analysis.-IBM Research Rpt. RJ1761.
194. Parry, J.; Wright, F. E. (1925): Afwillite, a new hydrous calcium silicate, from Dutoitspan Mine, Kimberley, South Africa.-*Mineral. Mag.*, 20, 277-285.
195. Parry, J.; Williams, A.F.; Wright, F.E. (1932): On bultfonteinite, a new fluorine-bearing hydrous calcium silicate from South Africa.-*Mineral. Mag.*, 23, 145-162.
196. Pawley, G. S. (1981): Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans.-*J. Appl. Cryst.*, 14, 357-361.
197. Pease, R. S. (1952): An X-ray study of boron nitride.-*Acta Cryst.*, 5, 356-361.
198. Peppler, R. (1955): The System of Lime, Silica, and Water at 180°C .-*J. of Res. of the Nat. B. of Stand.*, 54, 4, 205-211.
199. Petch, H. E.; Sheppard, N.; Megaw, H D. (1956): The Infra-red Spectrum of Afwillite, $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in Relation to the Proposed Hydrogen Positions.-*Acta Cryst.*, 9, 29-34.
200. Peterson, V. K.; Ray, A.; Hunter, B. A.; Aldridge, L. P. (2001): Rietveld Refinement of Neutron, Synchrotron and Combined Powder Diffraction of Cement Clinker.-International Conference on Neutron Scattering 2001.
201. Pluth, J. J.; Smith, J. V. (1973): The crystal structure of scawtite, $\text{Ca}_7\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$.-*Acta Cryst.*, B, 29, 73-80.
202. Rammelsberg, C. F. (1866): *Z. dtsh. Geol. Ges.*, 18, 33.
203. Remy, C.; Reynard, B.; Madon, M. (1997): Raman spectroscopic investigations of Dicalcium silicate: Polymorphs and High-temperature phase transformations.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 2, 413-423.
204. Richardson, I. G.; Brough, A. R.; Brydson, R.; Groves, G. W.; Dobson, C. M. (1993): The location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H)

- gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2285-2288.
205. Richardson, I. G.; Brough, A. R.; Groves G. W.; Dobson, C. M. (1994): The characterization of hardened alkali activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase.-*Cem. Concr. Res.*, 24, 813-829.
 206. Richardson, I. G.; Groves, G. W. (1992): The microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag.-*J. Mater. Sci.*, 27, 6204-6212.
 207. Richardson, I. G.; Groves, G. W. (1993): Microstructure and microanalysis of hardened ordinary cement paste.-*J. Mater. Sci.*, 28, 265-277.
 208. Richardson, I. G.; Groves, G. W. (1997): The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/ blast-furnace slag blends.-*J. Mater. Sci.*, 32, 4793-4802.
 209. Rietveld, H. M. (1967): Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.-*Acta Cryst.*, 22, 151-152.
 210. Rietveld, H. M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.-*J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
 211. Rinaldi, R.; Vezzalini, G. (1985): Gismondine: the detailed x-ray structure refinement of two natural samples.-*Studies in Surface Science and Catalysis*, 24, 481-492.
 212. Rodenhorst, U. (1993): Struktur und Kristallchemie von Gyrolith.-Diplomarbeit, Universität Hanover.
 213. Roy, D. M. (1958^a): Studies in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: III, New Data on Polymorphism of Ca_2SiO_4 and its Stability in the System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.-*J. Amer. Ceram. Soc.*, 41, 293-299.
 214. Roy, D. M. (1958^b): Studies in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: IV, Phase Equilibria in High-Lime Portion of the System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.-*Amer. Mineral.*, 43, 1009-1028.
 215. Roy, D. M.; Harker, R. I. (1962): Chemistry of cement, Proceedings of the 4th International Symposium, Washington 1960, 196. National Bureau of Standards Monograph 43. U.S. Department of Commerce.
 216. Ryskin, Y. I. (1974): The Vibrations of Protons in Minerals: Hydroxyl, Water and Ammonium.-in *The Infrared Spectra of Minerals*. Edited by V. C. Farmer. Mineralogical Society, London, U.K, 137-181.
 217. Ryskin, Y. I.; Stawitskaya, G. P. (1962): Исследование роли воды при образовании высококонденсированных силикатов и германатов.-*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 793-797.
 218. Ryskin, Y. I.; Stawitskaya, G. P.; Mitropolskii, N. A. (1969): The infrared and proton magnetic resonance spectra of Xonotlite.-*Izvest. Akad. Nauk. SSSR, neorg. Mat.*, 5, 577-581.
 219. Sabine, T. M.; Hunter, B.; Sabine, W. R.; Ball, C. J. (1998): Analytical Expressions for the Transmission Factor and Peak Shift in Absorbing Cylindrical Specimens.-*J. Appl. Cryst.*, 31, 47-51.

220. Saito, F.; Mi, G.; Hanada, M. (1997): Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding.-*Solid State Ionics*, 101-103, 37-43.
221. Sarp, H.; Deferne, J.; Sarman, E. (1982): Second occurrence of killalaite in a skarn from the Guneyce-Ikizdere region(eastern Pontids, Turkey).-*Arch. Sci.*, 35(3), 275-278.
222. Sarp, H.; Peacor, D. R. (1989): Jaffeite, a new hydrate calcium silicate from the Kombat mine, Namibia.-*Amer. Mineral.*, 74, 1203-1206.
223. Sasaki, K.; Masuda, T.; Ishida, H.; Mitsuda, T. (1996^a): Synthesis of Calcium Silicate Hydrate with Ca/Si=2 by Mechanochemical Treatment.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 472-476.
224. Sasaki, K.; Masuda, T.; Ishida, H.; Mitsuda, T. (1996^b): Structural degradation of tobermorite during vibratory milling.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 6, 1569-1574.
225. Scarlett, N. V. Y.; Madsen, I. C.; Manias, C.; Retallack, D. (2001): On-line X-ray diffraction for quantitative phase analysis: Application in the Portland cement industry.-*Powder Diffraction*, 16, 2, 71-80.
226. Shaw, S. (1999): Hydrothermal formation and high temperature dehydration of calcium silicate hydrate (C-S-H) phases: an *in situ* synchrotron study.-*Dissertation*, University of Manchester.
227. Shaw, S.; Clark, S. M.; Henderson, C. M. B. (2000^a): Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates tobermorite and xonotlite: an *in situ* synchrotron study.-*Chemical Geology*, 167, 129-140.
228. Shaw, S.; Henderson, C. M. B.; Clark, S. M. (2002): In-situ synchrotron study of the kinetics, thermodynamics, and reaction mechanisms of the hydrothermal crystallisation of gyrolite, Ca₁₆Si₂₄O₆₀(OH)₈.14H₂O.-*Amer. Mineral.*, 87, 533-541.
229. Shaw, S.; Henderson, C. M. B.; Komarschek, B. U. (2000^b): Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an *in situ* TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study.-*Chemical Geology*, 167, 141-159.
230. Shrivastava, O. P.; Glasser, F. P. (1985): Ion-exchange properties of Ca₅Si₆O₁₈H₂.4H₂O.-*J. Mater. Sci. Letters*, 4, 9, 1122-1124.
231. Shrivastava O. P.; Glasser, F. P. (1986): Ion-exchange properties of 11-Å tobermorite,-*Reactivity of Solids*, 2, 3, 261-268.
232. Shrivastava, O. P.; Komarment, S.; Breval, E. (1991): Mg²⁺ uptake by synthetic tobermorite and xonotlite.-*Cem. Concr. Res.* 21, 1, 83-90.
233. Shrivastava, O. P.; Verma, T. (1995): Intrinsic Sorption Potential of Aluminium-substituted Calcium Silicate Hydroxy Hydrate for Cesium-137.-*Advn. Cem. Bas. Mat.*, 2, 119-124.
234. Shrivastava, O. P.; Verma, T.; Wattal, P. K. (1995): Sr²⁺ Sorption and Leach Rate Studies on Synthetic Calcium Silicate Hydroxy Hydrate.-*Advn. Cem. Bas. Mat.*, 2, 80-83.
235. Smith, D. K. (1962): Crystallographic changes with the substitution of aluminum for iron in dicalcium ferrite.-*Acta Cryst.*, 15, 1146-1152.
236. Sokolova, G. V.; Kashaev, A. A.; Drits, V. A.; Ilyukhin, V. V. (1983): The crystal structure of Fedorite.-*Kristallografiya*, 28, 170-172.

237. Speakman, K.; Taylor, H. F. W.; Bennet J. M.; Gard J. A. (1967): Hydrothermal Reactions of β -Dicalcium Silicate.-*J. Chem Soc.*, 1052-1060.
238. Struble, L. J., (1991): Quantitative phase analysis of clinker using X- ray diffraction.-*Cem. Concr. Aggregates*, 13, (2) 97-102.
239. Strunz, H. (1982): Mineralogische Tabellen. 8 Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest&Portig K.-G. Leipzig.
240. Sweet, J. M.; Bothwell, D. I.; Williams, D. L. (1961): Tacharanite and other hydrated calcium silicates from Portree, Isle of Skye.-*Mineral. Mag.*, 32, 745-753.
241. Switzer, G.; Bailey, E.H. (1953): Afwillite from Crestmore, California.-*Amer. Mineral.*, 38, 629-633.
242. Taylor, H. F. W., (1950): Hydrated Calcium Silicates. Part I. Compound Formation at Ordinary Temperatures.-*J. Chem. Soc.*, 30, 3682-90.
243. Taylor, H. F. W. (1955): The dehydration of afwillite.-*Acta. Cryst.*, 8, 440.
244. Taylor, H. F. W. (1957): The dehydration of tobermorite.-*Clays and Clay Minerals*, 6, 101-109.
245. Taylor, H. F. W. (1958): The transformation of tobermorite into xonotlite.-*Mineral. Mag.*, 32:110-116
246. Taylor, H. F. W. (1964^a): The calcium silicate hydrates. In H. F. W. Taylor, Ed., *The Chemistry of Cements*, p. 167-232. Academic Press, London.
247. Taylor, H. F. W. (1964^b): The Steam Curing of Portland Cement Products. in “*The Chemistry of Cements*” edited by H. F. W. Taylor, Academic Press, London and New-York. 417-430.
248. Taylor, H. F. W. (1971): The crystal structure of kilchoanite, $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$; with some comments on related phases.-*Mineral. Mag.*, 38, 26-31.
249. Taylor, H. F. W. (1977): The crystal structure of killalaite.-*Mineral. Mag.*, 41, 363-369.
250. Taylor, H. F. W. (1986): Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 464-67.
251. Taylor, H. F. W. (1990^a): *Cement Chemistry*.-Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London San Diego New York Boston Sydney Tokyo Toronto, S. 62-63.
252. Taylor, H. F. W. (1990^b): *Cement Chemistry*.-Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London San Diego New York Boston Sydney Tokyo Toronto, S. 128-129.
253. Taylor, H. F. W. (1990^c): *Cement Chemistry*, Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London San Diego New York Boston Sydney Tokyo Toronto, S. 142-152.
254. Taylor, H. F. W. (1990^d): Hydrated aluminate, ferrite and sulphate phases. In *Cement Chemistry*, Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London San Diego New York Boston Sydney Tokyo Toronto, S. 167-198.
255. Taylor, H. F. W. (1990^e): Hydration of Portland cement. In *Cement Chemistry*, Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London San Diego New York Boston Sydney Tokyo Toronto, S. 199-241.

256. Taylor, H. F. W. (1992): Tobermorite, jennite, and cement gel.-*Z. Kristallogr.*, 202, 41-50.
257. Taylor, H. F. W., (1993): Nanostructure of C-S-H: Current Status.-*Adv. Cem. Bas. Mater.*, 1, 38-46.
258. Taylor, H. F. W.; Bessey, G. E. (1950): A review of hydrothermal reactions in the system CaO-SiO₂-H₂O.-*Mag. of Concr. Res.*, 2, 15.
259. Tennis, P. D.; Jennings, H. M. (2000): A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes.-*Cem. Concr. Res.*, (30) 855-863.
260. Tsuji, M.; Komarneni, S. (1989): Alkali metal ion exchange selectivity of Al-substituted tobermorite.-*J. Mater. Res.*, 4, 3, 698-703.
261. Tsuji, M.; Komarneni, S.; Malla, P. (1991): Substituted tobermorites: ²⁷Al and ²⁹Si NMR, cation exchange, and water sorption studies.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 274-279.
262. Tsurumi, T.; Hirano, Y.; Kato, H.; Kamiya, T.; Daimon M. (1994): Crystal structure and hydration of belite.-*Ceramic Transactions, 13 (Supercond.Ceram.Supercond.)* 40, 19-25.
263. Turkdogan, E. T.; Rice, B. B.; Vinters, J. V. (1974): Sulfide and sulfate solubility in lime, magnesia, and calcinated dolomite. I. Calcium sulfide and calcium sulfate solubility in calcium oxide.-*Metall. Trans.*, 5 [7], 1527-1535.
264. Viehland, D.; Yuan, L. J.; Xu, Z.; Cong, X. D.; Kirkpatrick, R. J. (1997): Structural Studies of Jennite and 1.4-nm Tobermorite: Disordered Layering along [100] of Jennite.- *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, [12] 3012-3028.
265. Wieker, W. (1968): Silikatanionenstruktur des 14Å Tobermorits von Crestmore und seiner Entwässerungsprodukte.-*Z. Anorg. Allg. Chem.*, 360, 307-316.
266. Wieker, W.; Grimmer, A. R.; Winkler, A.; Magi, M.; Tarmak, M.; Lipmaa, E. (1982): Solid-state high-resolution ²⁹Si NMR spectroscopy of synthetic 14Å, 11Å and 9Å tobermorites.-*Cem. Concr. Res.*, 12, 333-339.
267. Wiles, D. B.; Young, R. A. (1981): A new computer program for Rietveld analysis of X- ray powder diffraction patterns.-*J. Appl. Cryst.*, 14, 149-151.
268. Winkler, A.; Wieker, W. (1979): Über Synthese, Aufbau und thermisches Verhalten von 11Å-Tobermorit.-*Z. anorg. allgem. Chem.*, 451, 45-56.
269. Wright, F. E. (1908): *Amer. J. Sci.*, 4, 26, 545.
270. Xu, H.; Buseck, P. R. (1996): TEM investigation of the domain structure and superstructure in hillebrandite, Ca₂SiO₃(OH)₂.-*Amer. Mineral.*, 81, 11-12, 1371-1374.
271. Yamnova, N. A.; Sarp, Kh.; Egorov-Tismenko, Yu. K.; Pushcharovskii, D. Yu. (1993): Crystal structure of jaffeite.-*Kristallografiya*, 38, 73-78.
272. Yano, T.; Urabe, K.; Ikawa, H.; Teraushi, T.; Ishzawa, N.; Udagawa S. (1993): Structure of α-Dicalcium Silicate Hydrate.-*Acta Cryst.*, C49, 1555-1559.
273. Young, J. F. (1988): Investigations of calcium silicate hydrate structure using ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy.-*J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 118-120.
274. Young, R. A. (1993): Editor. *The Rietveld Method*. Oxford University Press.

275. 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), 724-748
276. Zadov, A. E. ; Chukanov, N. V.; Organova, N. I.; Belakovsky, D. I.; Fedorov, A. V.; Kartashov, P. M.; Kuzmina, O. V.; Litzarev, M. A.; Mokhov, A. V.; Loskutov, A. B.; Finko, V. I. (1995): The new findings and study of the tobermorite group minerals.-*Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 124, 36–54.
277. Zevin, L. S.; Kimmel G. (1995): *Quantitative X-Ray Diffractometry*. Edited by Inez Mureinik, ISBN 0-387-94541-5, Springer-Verlag New York.