

Hallesches Jahrb. Geowiss.	Reihe B	Beiheft 3	1 - 100	Halle (Saale) 1998
----------------------------	---------	-----------	---------	--------------------

Diadochiebeziehungen in Calciumaluminatferraten und deren Hydratationsprodukten

Diadochy in Calcium Aluminoferrates and their Hydration Products

Mit 66 Abbildungen und 35 Tabellen

MICHAEL ECKER

Zusammenfassung

Calciumaluminatferrate der Zusammensetzung $C_2A_{(x)}F_{(1-x)}$ bilden eine der vier Hauptphasen im Portlandzementklinker. Diadochiebeziehungen in diesen Calciumaluminatferraten und ihren laminaren Hydratationsprodukten der Zusammensetzung $3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot Ca(X_2,Y) \cdot nH_2O$ wurden untersucht. Mögliche Zusammensetzungen der ferratischen Phase unter Berücksichtigung der Anwesenheit von TiO_2 und MgO im Portlandzement wurden eingegrenzt. Die laminaren Hydratationsprodukte, die durch Reaktion mit unterschiedlichen Anionen entstehen, wurden charakterisiert. Neben den für die Bauchemie wichtigen Anionen Hydroxid und Sulfat fanden dabei vor allem durch Umwelteinflüsse eingetragenen Anionen wie Carbonat, Sulfit und Chlorid Beachtung.

Die Anwendung der Rietveldmethode bei der Auswertung der anhydrischen Systeme erbrachte zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse. Der gekoppelt diadoche Ersatz von Fe^{3+} durch Si^{4+} und Mg^{2+} ist ebenso wie der Einbau von Si^{4+} oder Mg^{2+} an die Stelle des Fe^{3+} , unter Bildung von Gitterfehlstellen bei den gegebenen Bedingungen (Festkörperreaktion) nicht möglich. Dagegen kann bis zu 40 Mol-% des Fe^{3+} gekoppelt diadoch durch Ti^{4+} und Mg^{2+} ersetzt werden. Das Ausmaß des möglichen Ersatzes steigt mit dem Aluminiumgehalt der Ferratphase. Durch Einbringen von TiO_2 in das Zementrohmehl erhöht sich also die chemische Variabilität der Ferratphase.

Laminare calciumferratische und calciumaluminatferratische Hydratationsprodukte mit den Anionen Carbonat, Sulfat, Sulfit, Thiosulfat, Nitrat, Chlorid, Bromid und Iodid wurden synthetisiert und charakterisiert. Die Synthesen erfolgten durch Reaktion von Eisen- bzw. Aluminium-Hydroxid mit CaO und den Natriumsalzen der entsprechenden Anionen in überschüssigem Wasser. Bei Untersuchungen an pseudobinären Systemen zum Austausch der Zwischenschichtanionen einerseits und der Hauptschichtkationen Al^{3+} und Fe^{3+} andererseits und am pseudoternären System TCAH - 'TCFH'- Monocarbonat - Eisenmonocarbonat zeigte sich eine breite chemische Variabilität der Calciumaluminatferrathydrate. Der Einbau von Hydroxid in die Zwischenschicht von eisenhaltigen laminaren Phasen ist nur in Eisen-Aluminium-Halbcarbonatmischkristallen möglich.

Die Hydratation von Calciumaluminatferraten zusammen mit CaO und Calcit bzw. Gips erbrachte die gleichen laminaren Phasen wie die Reaktion von CaO , Na_2CO_3 bzw. Na_2SO_4 mit Aluminium- und Eisen-Hydroxid. Bei Reaktion der Ferratphasen mit entionisiertem Wasser ohne weitere Zusätze entstanden bei den aluminathaltigen Proben Hydrogrossular - Hydroandradit - Mischkristalle, Dicalciumferrat hydrolysierte vollständig zu Portlandit und Eisen-Hydroxid.

Abstract

Calcium aluminoferrates with a general composition $C_2A_{(x)}F_{(1-x)}$ comprise one of the chief phases present in portland cement clinker. A study has been made of the diadochy relationships in these calcium aluminoferrates and their hydration products, which have a sheet-like structure and a composition $3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot Ca(X_2,Y)nH_2O$. Possible compositions of the ferrate phase in portland cement were determined assuming the presence of TiO_2 and MgO . The sheet-like hydrates formed by reaction with different anions were characterised. Apart from the anions that are important in the chemistry of construction materials, the study specially dealt with anions introduced by environmental influences, such as carbonate, sulphite, and chloride.

Application of the Rietveld method for investigating anhydrous systems produced reliable and reproducible results. The coupled diadochic substitution of Fe^{3+} by Si^{4+} and Mg^{2+} and the accommodation of Si^{4+} or Mg^{2+} instead of Fe^{3+} associated with the formation of lattice defects is not possible under the given conditions (solid-state reaction). However, up to 40 mol% Fe^{3+} can undergo coupled diadochic replacement by Ti^{4+} and Mg^{2+} . Addition of TiO_2 to the cement raw materials increases the compositional range of the ferrate phase.

Sheet-like hydration products of calcium ferrate and calcium aluminoferrate containing the anions carbonate, sulphate, sulphite, thiosulphate, nitrate, chloride, bromide and iodide were synthesised and characterised. Synthesis was by reaction of Fe and/or Al hydroxide with CaO and the Na salts of the selected anions in excess water. Investigations were carried out on pseudo-binary systems for exchanging the anions in the intermediate sheets and those in the main sheets, as well as on the pseudo-ternary system TCAH - 'TCFH' monocarbonate - iron^{II} carbonate. In these experiments, the calcium aluminoferrate hydrates showed a broad chemical variability. It was found that it is only possible to introduce a hydroxide ion into the intermediate sheets of Fe-bearing sheet-like phases in the case of Fe-Al bicarbonate mixed crystals.

Hydration of calcium aluminoferrates together with CaO and calcite and/or gypsum produced the same sheet-like phases as the reaction of CaO, Na_2CO_3 and/or Na_2SO_4 with aluminium hydroxide and iron hydroxide. Reaction of the ferrate phases with no further reactants other than deionised water produced mixed crystals of hydrogrossularite and hydroandradite in the case of Al-bearing samples, and portlandite and iron hydroxide in the case of dicalcium ferrate.

Inhalt

1	Nomenklatur	5
2	Einleitung	6
3	Experimentelle Methoden	8
3.1	Synthesen	8
3.1.1	Synthese wasserfreier Calciumaluminatferrate	8
3.1.2	Synthese laminarer Calciumaluminatferrathydrate	8
3.1.3	Behandlung der wasserhaltigen Proben	9
3.2	Untersuchungsmethoden	9
3.2.1	Röntgenbeugungsanalyse	9
3.2.2	Thermoanalytische Untersuchung der Hydratphasen	10
3.2.3	Infrarot-Schwingungsspektroskopie	10
3.2.4	Polarisationsmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie	10
3.2.5	Chemische Analyse	10
4	Ergebnisse	11
4.1	Dicalciumferrat und Calciumaluminatferrate vom Typ Brownmillerit	11
4.1.1	Einbau von Si und Mg	14
4.1.2	Einbau von Ti und Mg	19
4.1.3	Übersicht über Diadochiebeziehungen an Dicalciumferrat und Calciumaluminatferraten	23
4.2	Laminare Calciumferrathydrate und Calciumaluminat-ferrathydrate	23
4.2.1	Reinphasen	25
4.2.1.1	Eisenmonocarbonat $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	25
4.2.1.2	Eisenmonosulfit $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	28
4.2.1.3	Eisenmonothiosulfat $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	32
4.2.2	Carbonathaltige Calciumferrat- und Calciumaluminatferrathydrate	36
4.2.2.1	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - '3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}'$	37
4.2.2.2	Das System $'3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}' - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	37
4.2.2.3	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	37
4.2.2.4	Das pseudoternäre System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - '3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}' - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	40

4.2.3	Sulfathaltige Calciumferrat- und Calciumaluminatferrathydrate	45
4.2.3.1	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	45
4.2.3.2	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - '3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}'$	47
4.2.3.3	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	47
4.2.4	Sulfithaltige Calciumferrat- und Calciumaluminatferrathydrate	48
4.2.4.1	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	49
4.2.4.2	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - '3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}'$	51
4.2.4.3	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	51
4.2.4.4	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	53
4.2.4.5	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	55
4.2.4.6	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	57
4.2.4.7	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	59
4.2.4.8	Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	61
4.2.5	Übersicht über Diadochiebeziehungen an Calciumferrathydraten und Calciumaluminatferrathydraten	64
4.3	Hydratationsprodukte von Dicalciumferrat und der Calciumaluminatferrate des Typs Brownmillerit	65
4.3.1	Die Hydratationsprodukte von $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ in entionisiertem Wasser	66
4.3.2	Die Hydratationsprodukte von $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ mit Calciumoxid und Calcit	69
4.3.3	Die Hydratationsprodukte von $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ mit Calciumoxid und Gips	70
5	Diskussion	73
	Literatur	80
	Anhang A	85
	Anhang B	86
	Anhang C	92
	Anhang D	100

1 Nomenklatur

In dieser Arbeit werden die in der Zementchemie gebräuchlichen Abkürzungen für die oxidische Schreibweise verwendet:

A = Al_2O_3 C = CaO F = Fe_2O_3 H = H_2O
 M = MgO S = SiO_2 T = TiO_2

Für einige Verbindungen finden anstatt der chemischen Formeln Abkürzungen Verwendung:

TCAH: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
 'TCFH': $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Für einige Verbindungen existieren Trivialnamen:

Brownmillerit	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
Monosulfat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Monocarbonat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Eisenmonocarbonat	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Eisenmonosulfat	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Monosulfit	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Eisenmonosulfit	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Eisenmonothiosulfat	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Unter den gegebenen Bedingungen nicht stabile Endphasen im System werden durch '...' gekennzeichnet.

2 Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland werden derzeit jährlich ca. 34 Mio. t Portlandzement hergestellt. Die Zementindustrie ist damit ein bedeutender Wirtschaftsfaktor. Umfangreiche Forschungsarbeiten trugen in den letzten Jahren dazu bei die Vorgänge beim Brennen und beim Erhärten von Zement sowie beim Verwittern von Zementstein besser zu verstehen. Daneben entwickelte sich aber auch der Bedarf nach immer detaillierteren Informationen über die einzelnen Klinker- und Hydratphasen. Unter anderem ist hier die Ferratphase mit ihrer variablen Zusammensetzung und ihrem komplexen Hydratationsverhalten zu nennen.

In der Umwelttechnik gewann die Zementchemie in neuerer Zeit ein zusätzliches breites Anwendungsfeld durch die Verwertung industrieller Rückstände bei der Zementherstellung, die Immobilisierung von Schadstoffen mit hydraulischen Bindemitteln (BAMBAUER et al. 1988, SPRUNG & RECHENBERG 1988) und die Verwendung von Beton in Anlagen der Umwelttechnik. Dadurch werden zahlreiche zusätzliche Komponenten in das System eingebracht, wodurch sich ein neues breites Forschungsgebiet öffnet. Folgende Möglichkeiten des Einbringens von Fremdionen ergeben sich (Abb. 1):

- Beim Brennen von Portlandzement werden häufig schadstoffbelastete industrielle Rückstände als Brennhilfsmittel oder als Rohmehlersatz zugegeben.
- Zur Herstellung von Spezialzementen (HOZ, FAZ, EPZ) werden in der Klinkermühle Reststoffe zugegeben.
- Bei der Immobilisierung von Schadstoffen mit hydraulischen Bindemitteln erfolgen Reaktionen zwischen reaktiven Schadstoffverbindungen und Zement.
- Besonders im Bereich der Schadstoffimmobilisierung werden hydraulische oder latent hydraulische industrielle Reststoffe verwendet, die selbst in geringem Maße Schadstoffe enthalten.
- Beim Abbinden und beim Verwittern von Beton wirken Schadstoffe aus der Luft ein.
- Beton wird häufig als Baustoff in umwelttechnischen Anlagen (Hausmüll- und Sondermülldeponien, Kläranlagen) gebraucht. Hier ist er besonders stark dem Angriff aggressiver Stoffe ausgesetzt.

Die Beherrschung dieser erweiterten Systeme sollte neben anderem Ziel künftiger Forschung in der Zementchemie sein, denn nur so kann die langfristige Stabilität von Beton in den unterschiedlichen Milieus garantiert werden. Nur durch genaue Kenntnis der Reaktionsmechanismen in den Systemen Zement-Schadstoffe kann die Beständigkeit von Stabilisaten aus der Schadstoffimmobilisierung beurteilt werden.

Zahlreiche Forschungsarbeiten galten vor allem den calciumaluminatischen Hydratationsprodukten. KUZEL (1969) untersuchte laminare Hydroxisalze vom Typ TCAH mit unterschiedlichen Kat- und Anionen. PÖLLMANN (1984) bestimmte die Kristallchemie von Calciumaluminathydraten des Typs TCAH und vom Ettringittyp bei Einbau unterschiedlicher Anionen. KUZEL & STROHBAUCH (1988, 1989) untersuchte den Einfluß von Carbonat auf die Calciumaluminathydrate. MEYER (1992) beschäftigte sich mit der Wirkung von Carbonat bei der Hydratation von Tricalciumaluminat. PÖLLMANN (1989) untersuchte die Möglichkeit des Einbaues organischer Verbindungen in laminare Calciumaluminathydrate. AUER (1992) zeigte die Möglichkeiten der Bindung umweltrelevanter Schadstoffe in Calciumaluminathydraten auf.

In vielen Calciumaluminathydroxisalzen ist der teilweise oder völlige Ersatz des Al^{3+} durch Fe^{3+} möglich. Dadurch erhält man, mit den aluminatischen Hydratphasen strukturisotype oder strukturhomöotype Calciumaluminatferrathydrate bzw. Calciumferrathydrate. Folgende Argumente sprechen für die Erweiterung der Untersuchungen auf ferratische Systeme:

- Zahlreiche industrielle Reststoffe enthalten beträchtliche Mengen Eisen (z.B. Filteraschen, Rot-schlamm etc.).
- Die Verwendung eisenhaltiger Produkte für die Immobilisierung von Schadstoffen ist aus ökonomischer Sicht der Zugabe aluminatischer Bindemittel vorzuziehen.

- Ferratische Hydratationsprodukte verhalten sich gegenüber Umwelteinflüssen anders als aluminatische Hydroxisalze.
- Eisenreiche Zemente (Sulfatbeständige Zemente, Tiefbohrzemente) besitzen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften technische Bedeutung.
- Untersuchungen der ferratischen Phasen können zur weiteren Klärung der komplexen Vorgänge bei der Zementhydratation beitragen.

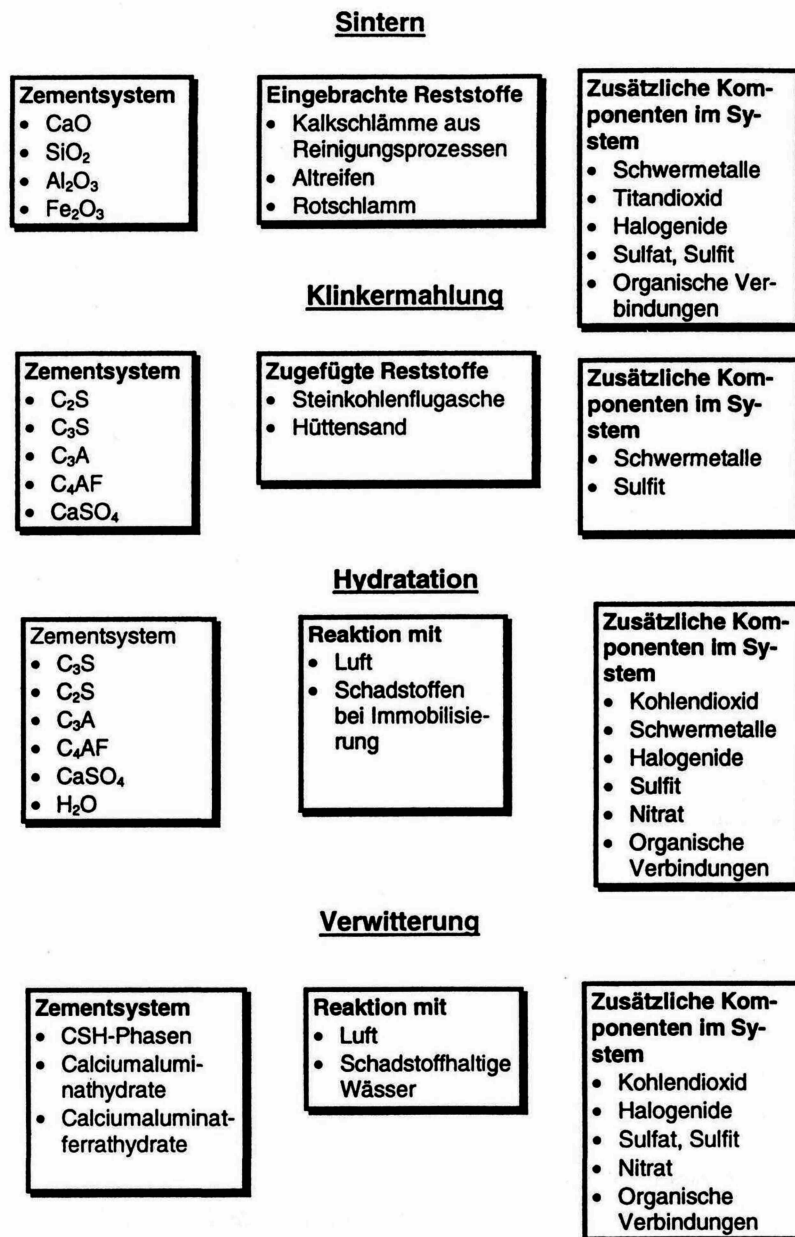


Abb. 1: Einbringung fremder Ionen in das Zementssystem.

Ziel dieser Arbeit ist es einen Überblick über mögliche Zusammensetzungen der ferratischen Phase im Portlandzement zu geben sowie die Produkte ihrer Hydratation in unterschiedlichen chemischen Milieus zu charakterisieren. Im Vordergrund sollten dabei die für die Zementchemie wichtigen Anionen Carbonat, Sulfat und Sulfit stehen. Bei der Untersuchung der wasserfreien Phasen sollte die röntgenographische Charakterisierung der Syntheseprodukte durch Rietveldverfeinerung verbessert werden.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Synthesen

3.1.1 Synthese wasserfreier Calciumaluminatferrate

Bei den Synthesen kamen folgende Substanzen zum Einsatz:

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	p.a. Merck
Fe_2O_3	p.a. Merck
CaCO_3	p.a. Merck
MgO	p.a. Merck
SiO_2	p.a. Merck
TiO_2	p.a. Merck

Die wasserfreien Calciumaluminatferrate wurden durch Brennen stöchiometrischer Mengen CaCO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Fe_2O_3 synthetisiert. Die Reaktionstemperatur betrug 1150°C , die Reaktionsdauer 5 Tage. Als Synthesegeräte dienten Pt-Tiegel mit ca. 10 ml Inhalt. Die Proben wurden täglich zwei Mal in einer Scheibenschwingmühle intensiv aufgemahlen.

Zur Herstellung der Proben in den pseudoternären Systemen wurden entsprechende Mengen weiterer Metalloxide zugefügt.

3.1.2 Synthese laminarer Calciumaluminatferrathydrate

Folgende Substanzen kamen zum Einsatz:

$\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	p.a. Merck
CaO	Glühen von CaCO_3 (p.a. Merck) bei 1000°C
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	p.a. Merck
$\text{C}_2\text{A}_{(x)}\text{F}_{(1-x)}$	siehe unter 3.1.1
$\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	p.a. Merck
Na_2CO_3	p.a. Merck
Na_2SO_4	p.a. Merck
Na_2SO_3	reinst Merck
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	p.a. Merck
NaNO_3	p.a. Merck
NaCl	p.a. Merck
NaBr	p.a. Merck
NaI	p.a. Merck
H_2O	entionisiert, carbonatfrei

Die Synthesen der Reinphasen erfolgten durch Schütteln stöchiometrischer Mengen $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaO und Na_2CO_3 , Na_2SO_3 bzw. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung. Als Probenbehälter dienten 50 ml PE-Fläschchen.

Zur Synthese der Verbindungen in den pseudobinären bzw. pseudoternären Systemen dienten $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bzw. Gemische aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaO und die Natriumsalze der einzubauenden Anionen. Eisen- und Aluminium-Hydroxid wurde aus einer Lösung der Chloride mit Ammoniak gefällt und sorgfältig mit heißem entionisiertem Wasser gewaschen. Gemische $(\text{Al,Fe})\text{OH}_3$ wurden zum Erreichen einer homogenen Verteilung stets gemeinsam gefällt. Die Reaktionszeit betrug 6 Wochen bis 6 Monate.

Phasen in den Systemen TCAH - 'TCFH' - Monocarbonat - Eisenmonocarbonat und Monosulfat - Eisenmonosulfat wurden zusätzlich durch Reaktion von $\text{C}_2\text{A}_{(x)}\text{F}_{(1-x)}$, CaO und CaCO_3 bzw. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

hergestellt. Aufgrund der langsameren Hydratation insbesondere der eisenreichen Calciumaluminatferrate wurden hier zum Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen längere Reaktionszeiten von bis zu 2,5 Jahren gewählt.

Der Reaktionsverlauf ließ sich optisch durch Entfärbung der Proben gut verfolgen.

3.1.3 Behandlung der wasserhaltigen Proben

Um eine Carbonat-Kontamination der Proben zu vermeiden wurde sorgfältig auf den Ausschluß von Luft-CO₂ geachtet. Präparation und Filtration wurden ausschließlich in einer mit Stickstoff gefüllten Glove-Box durchgeführt. Das in der Glove-Box befindliche Gas wurde permanent zur Entcarbonatisierung durch eine 2n Na(OH)-Lsg. gepumpt. Proben und Arbeitsgeräte wurden über ein Schleußensystem in die Box eingebracht. Ein spezieller Klimateinsatz ermöglichte die röntgenographische Untersuchung von Pasten bei 100 % rel. Luftfeuchte unter Stickstoffatmosphäre. Als röntgenstrahlendurchlässige Abdeckung diente eine Folie aus Capton. Die Trocknung der Proben erfolgte über gesättigter CaCl₂-Lösung bei 35 % rel. Luftfeuchte.

3.2 Untersuchungsmethoden

3.2.1 Röntgenbeugungsanalyse

Die Pulverdiffraktometrie diente zur Identifizierung der pulverförmigen Proben und zur Berechnung der Gitterkonstanten. Hierfür stand ein Phillips Pulverdiffraktometer mit vertikalem 17,3 cm Goniometeraufsatz zur Verfügung. Das Gerät wurde mit 35 kV Beschleunigungsspannung und 20 mA Anodenstrom betrieben. Die Aufnahmen erfolgten im Step-Scan-Betrieb. Weiterhin stand ein Siemens Diffraktometer D 5000 zur Verfügung. Die Beschleunigungsspannung betrug bei diesem Gerät 40 kV, der Anodenstrom 30 mA. Hier wurden Röntgendiagramme im Continuous-Scan Betrieb aufgenommen.

Alle wasserhaltigen Proben wurden zusätzlich bei 100 % rel. Luftfeuchte geröntgt. Für Aufnahmen in der Klimakammer war ein Siemens Diffraktometer verfügbar, das mit 35 kV Beschleunigungsspannung und 20 mA Anodenstrom betrieben wurde. Die Aufnahmen an diesem Gerät erfolgten im Step-Scan Betrieb.

Das gleiche Gerät ermöglichte Röntgenaufnahmen mit einer Heizkammer (KUZEL & KIEHNE 1969). Diese dienten in Ergänzung zu thermoanalytischen Untersuchungen der Charakterisierung der Dehydratationsprodukte.

Am Siemens Diffraktometer D 5000 wurde mit dem variablen Blendensystem V 20 gearbeitet. Zur besseren Trennung koinzidierender Interferenzen wurde in speziellen Fällen das Blendensystem V 6 verwendet. Die beiden anderen Geräte arbeiteten mit Festblenden (1/4°, 1/2°, 1°, 4°), die bei Verfeinerungsaufnahmen dem Winkelbereich des Goniometers angepaßt wurden.

Alle Geräte arbeiteten mit einer Cu-Röhre und Ni-Monochromator. Gemessen wurde mit Cu K_{α1,2}-Strahlung. Für die Wellenlänge von Cu K_{α1} wurde 154,051 pm angenommen. Als interner Standard diente Reinstsilizium mit $a_0 = 543,088$ pm.

Die Übersichtsaufnahmen wurden mit 0,02° 2θ Stepweite und 1 Sekunde Zählzeit aufgezeichnet. Für Aufnahmen zur Gitterkonstantenverfeinerung wurde 0,01° 2θ Stepweite und 1 Sekunde Zählzeit gewählt. Die Gitterkonstantenverfeinerungen erfolgte mittels Least-Squares-Berechnung mit Hilfe des Programmes POWD.

Von neuen Substanzen oder solchen, die röntgenographisch nur ungenau charakterisiert waren, wurden ICDD-Karten erstellt.

Die Röntgendiagramme der anhydrischen Syntheseprodukte wurden mit Hilfe der Rietveldmethode ausgewertet. Dazu diente das Programm H 2.0 von HOWARD (1988). Dieses Programm arbeitet nach einem Algorithmus nach DBW 3.2 von WILES & YOUNG (1982). Das verwendete Programm ermöglichte sowohl Quantifizierungen als auch Gitterkonstantenverfeinerungen und Strukturverfeinerungen. Die Röntgendiagramme für Rietveldanalysen wurden am Siemens Diffraktometer D 5000 mit 0,5° Festblende, 2 Sekunden Zählzeit und 0,02° 2θ Stepweite aufgenommen.

3.2.2 Thermoanalytische Untersuchung der Hydratphasen

Calciumferrathydrate und Calciumaluminatferrathydrate zeigen ein komplexes Entwässerungsverhalten. Die Bestimmung des Wassergehaltes der Präzipitate und deren verschiedener Dehydratationsprodukte erfolgte mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG). Dazu stand ein DUPONT 990-Thermoanalyser zur Verfügung. Dieses Gerät ermöglichte gleichzeitig die Aufzeichnung der 1. Ableitung und damit die exakte Bestimmung der Dehydratationstemperaturen. Die Aufnahmen erfolgten üblicherweise mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/min. Zur Auflösung eng beieinanderliegender Entwässerungsstufen wurde 1°C/min als Aufheizgeschwindigkeit gewählt.

Ergänzende Untersuchungen mit Differential Scanning Calorimetrie (DSC) oder Differential Thermo Analyse (DTA) zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TG. Sie dienten außerdem der Bestimmung gravimetrisch nicht erkennbarer thermischer Effekte. Mit Ausnahme von Eisenmonotiosulfat erfolgte die thermoanalytische Untersuchung ohne Spülgas an Luft.

3.2.3 Infrarot-Schwingungsspektroskopie

Die Infrarot-Schwingungsspektroskopie lieferte Informationen über die Art der chemischen Bindung, den Molekülaufbau und die Koordinationsverhältnisse in den hergestellten kristallinen Verbindungen. Sie diente ebenfalls der Ermittlung bereits schwacher Carbonatisierungs- oder Oxidationserscheinungen. Die Aufnahmen wurden an einem BECKMANN-Spektralphotometer 4220 im Wellenzahlbereich von 4000-250 cm⁻¹ gemacht. Eine Geschwindigkeit von 300 cm⁻¹/min. ermöglichte in allen Fällen die ausreichende Auflösung der Absorptionsbanden. Die Untersuchungen erfolgten an KBr Preßtabletten.

3.2.4 Polarisationsmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie

Aufgrund der geringen Größe der Reaktionsprodukte wurde bevorzugt auf das Rasterelektronenmikroskop zurückgegriffen. Tracht und Habitus, sowie Oberflächenbeschaffenheit und eventuelle Verwachsungen der Phasen ließen sich hier ausgezeichnet bestimmen. Ergänzend zur Röntgenbeugungsanalyse diente die Rasterelektronenmikroskopie zur Phasenbestimmung.

Für Untersuchungen standen ZEISS Polarisationsmikroskope und ein CAMBRIDGE Stereoscan Rasterelektronenmikroskop zur Verfügung.

3.2.5 Chemische Analyse

Zur Vervollständigung der Charakterisierung und zur Kontrolle der Zusammensetzung wurden die Reaktionsprodukte stets chemisch analysiert.

Folgende Analysemethoden kamen zum Einsatz:

Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ , TiO ₂	AAS
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Argentometrisch nach Volhard Ionenchromatographisch
CO ₃ ²⁻	Gravimetrisch in Anlehnung an DIN 1164, Thermogravimetrisch
SO ₄ ²⁻	Gravimetrisch als BaSO ₄
SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	Gravimetrisch nach Oxidation
NO ₃ ⁻	Ionenchromatographisch
H ₂ O	Thermogravimetrisch

4 Ergebnisse

4.1 Dicalciumferrat und Calciumaluminatferrate vom Typ Brownmillerit

Eine Ferratphase der Zusammensetzung $C_2A_{(x)}F_{(1-x)}$ (Felit) bildet eine der Hauptphasen des Portlandzementklinkers.

Die Bildung der aluminatischen und ferratischen Klinkerphasen läßt sich vereinfacht im System $CaO - CA - C_2F$ darstellen (Abb. 2).

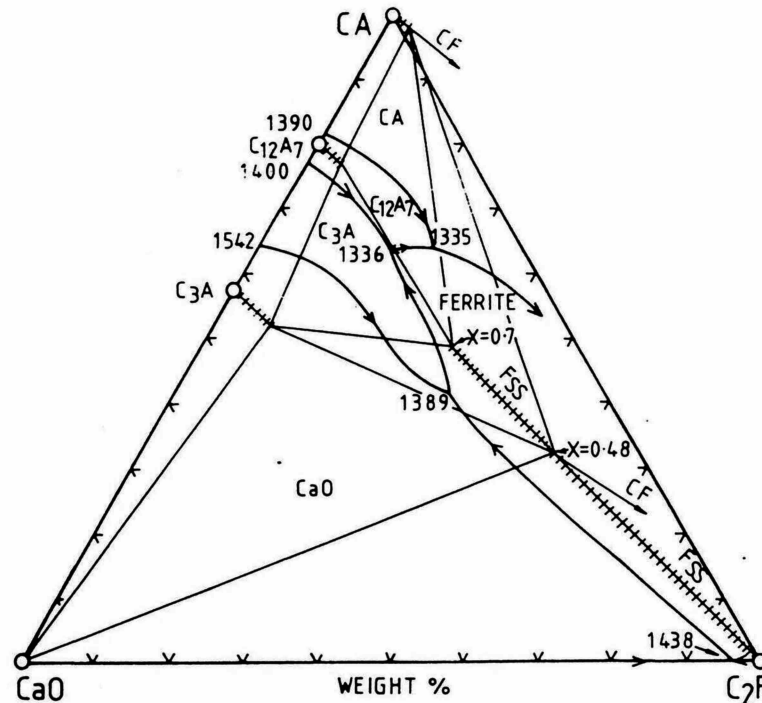


Abb. 2: System $CaO - CA - C_2F$ nach NEWKIRK & THWAITE (1958) und MAJUMDAR (1965).

Aus dem System ist ersichtlich, daß die Calciumaluminatferrate vom Typ Brownmillerit Mischkristalle bilden zwischen C_2F und einem aluminiumreichen Endglied der Zusammensetzung C_6A_2F . Die Synthese von C_2A ist nur unter erhöhtem Druck möglich (AGGARWAL et al. 1972). Die Zusammensetzung des Brownmillerit im Portlandzement liegt, abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Rohmehls und den Brennbedingungen, zwischen C_6AF_2 und C_6A_2F .

Im thermodynamischen Sinn bilden die Calciumaluminatferrate vom Typ Brownmillerit zwei Mischkristallreihen, da eisenreiche Phasen der Raumgruppe $P6_3mm$ und aluminiumreiche Phasen der Raumgruppe $Ibm2$ angehören. Mit der Frage nach der Zusammensetzung der Grenzmischkristalle dieser beiden Mischkristallreihen beschäftigten sich zahlreiche Autoren.

Als erste beschrieben HANSEN, BROWNMILLER & BOGUE (1928) eine Mischkristallreihe zwischen C_4AF und C_2F . Weitere Forschungsarbeiten zu diesem Thema existieren von YAMAUCHI (1937), SWAYZE (1946), CIRILLI & BURDESE (1951), MALQUORI & CIRILLI (1952), PHILLIPS & MUAN (1958), NEWKIRK & THWAITE (1958), SMITH (1962), GELLER, GRANT & GONSER (1971) und COLVILLE & GELLER (1972). Letztere lieferten aus strukturellen Überlegungen den aktuellen Vorschlag. Demnach wechselt die Raumgruppe bei der Zusammensetzung $x = 0,57 \pm 0,03$ in der Formel $Ca_2Fe_{(2-x)}Al_{(x)}O_5$. Die Einbaugrenze für Al liegt abhängig von der Quenchtemperatur zwischen $x = 1,32$ und $x = 1,47$. Die Angaben von COLVILLE & GELLER (1972) konnten in eigenen Untersuchungen (1991) bestätigt werden. Die Struktur von Brownmillerit wurde als erstes von BÜSSEM (1937) beschrieben. Weitere Strukturuntersuchungen zu Calciumaluminatferraten vom Typ Brownmillerit bzw. zu Dicalciumferrat stammen von CIRILLI & BURDESE (1951), BERTRAUT et al. (1959), GRANT (1969), COLVILLE (1970), GELLER, GRANT & FULLMER (1970), GELLER, GRANT & GONSER (1971), COLVILLE & GELLER (1971),

GELLER, GRANT & COLVILLE (1971) und COLVILLE & GELLER (1972). Der heute gültige Strukturvorschlag für C_2F stammt von BERTRAUT et. al. 1959 (Abb. 3) und wurde von COLVILLE (1970) verfeinert.

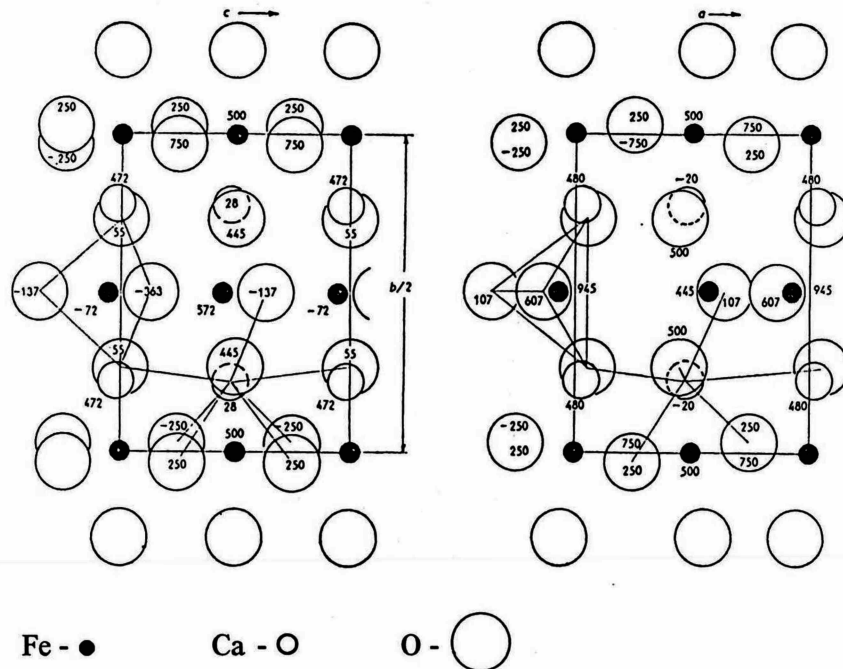


Abb. 3: Projektion der C_2F -Struktur auf (1 0 0) - links und auf (0 0 1) - rechts nach BERTRAUT, BLUM & SAGNIERES (1959).

Die Struktur besteht aus abwechselnden Lagen von über Ecken verknüpften FeO_6 -Oktaedern und über Ecken verknüpften FeO_4 -Tetraedern. Jeder Tetraeder ist jeweils über zwei Sauerstoffe mit 2 benachbarten Oktaedern und mit 2 benachbarten Tetraedern verknüpft. Daraus ergeben sich Tetraederketten, die zickzack entlang der z-Achse verlaufen (Abb. 4). Das resultierende Netzwerk enthält große unregelmäßige Hohlräume. Diese werden von, unregelmäßig mit 8 Sauerstoffen umgebenen, Ca-Ionen besetzt.

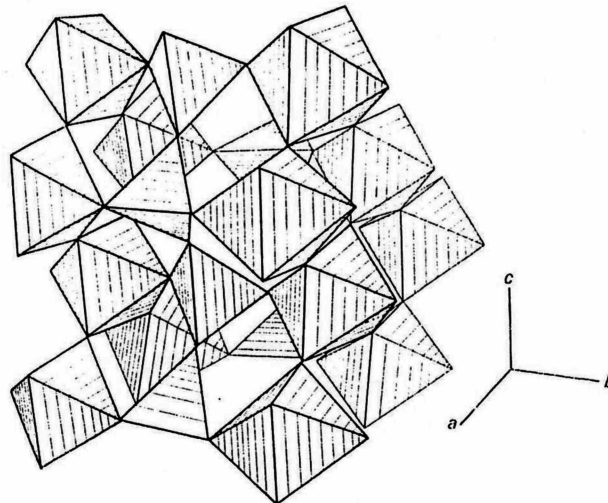


Abb. 4: FeO -Gerüst von C_2F nach COLVILLE (1970).

Der Einbau von Al^{3+} in den Calciumaluminatferraten vom Typ Brownmillerit erfolgt in beide mögliche Positionen des Fe^{3+} , wobei stets das tetraedrisch koordinierte Fe^{3+} bevorzugt ersetzt wird. Nach COLVILLE (1972) hängt das genaue Verhältnis der Besetzung der beiden Lagen von der Quenchtemperatur ab und bleibt im gesamten Mischungsbereich konstant. Die Einbaugrenze ist erreicht, wenn alle Tetraederplätze durch Al^{3+} besetzt sind. Durch den Austausch von Fe^{3+} durch Al^{3+} wird keine wesentliche Strukturänderung bewirkt. Die Symmetriehöhung von Pcmn zu Ibmm wird hervorgerufen durch Erhöhung der Punktsymmetrie der FeO_6 -Oktaeder in (0,0,0) (COLVILLE 1972).

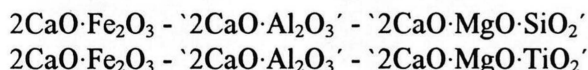
Die Hauptphasen im technischen Produkt Portlandzement sind nicht chemisch rein, sondern zeichnen sich durch Fremdionengehalte aus. TAYLOR (1990) gibt die typische Zusammensetzung der Ferratphase im Portlandzement mit $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_{0,15}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_5$ an. Weitere Angaben zur chemischen Zusammensetzung der Ferratphase im Portland- und Tiefbohrzementen machten YAMAGUCHI & TAKAGI (1969), FLETCHER (1969), SATOU et al. (1970), HORNAIN (1973), REGOURD & GUINIER (1974), KRISTMANN (1978), GHOSE & BARNES (1979), BOIKOVA, ESAYAN & LAZUKIN (1981), UCHIKAWA, OGAWA & UCHIDA (1985), HARRISON, TAYLOR & WINTER (1985), BAIKOVA (1986) und BERGSTROM, HALL & SCRIVENER (1992). Die Autoren beziehen ihre Ergebnisse aus Mikrosondenanalysen und aus naßchemischen Analysen von aus Zementen selektierter Ferratphase.

Im wesentlichen wird das Fe^{3+} in der Struktur durch Fremdionen ersetzt. Dazu bestehen drei verschiedene Möglichkeiten:

- Diadocher Ersatz des Fe^{3+} durch andere dreiwertige Kationen (z.B. Mn^{3+}).
- Ersatz des Fe^{3+} durch zweiwertige oder vierwertige Kationen unter Bildung von Gitterfehlstellen (z.B. Mg^{2+} , Si^{4+}).
- Gekoppelt diadocher Ersatz des Fe^{3+} durch zweiwertige und vierwertige Kationen (z.B. $\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$, $\text{Ti}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$).

Den diadochen Ersatz von Fe^{3+} durch Mn^{3+} beschrieben PARKER (1952), AKATSU & MAEDA (1967) und PUERTAS, BLANCO VARELA & DOMINGUEZ (1990). WOERMANN, EYSEL & HAHN (1969) und MIYAZAWA & TOMITA (1969) berichteten über den Einbau von Mg^{2+} unter Bildung von Gitterfehlstellen. KATO (1958) und (1959) untersuchte sowohl den Ersatz von Fe^{3+} gegen Mg^{2+} oder Si^{4+} als auch den gekoppelt diadochen Ersatz durch Mg^{2+} und Si^{4+} . Nach HARRISON, TAYLOR & WINTER (1985) erfolgt der Austausch des Fe^{3+} im Felit in Portlandzementen stets unter vollständigem Ladungsausgleich durch Mg^{2+} und äquivalente Mengen Si^{4+} und Ti^{4+} .

Eigene Untersuchungen wurden in folgenden Systemen durchgeführt:



Die Syntheseprodukte wurden röntgenographisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Auswertung der Röntgendiagramme erfolgte mit Hilfe der Rietveldmethode. Für C_2F diente dafür als Grundlage der Strukturvorschlag von COLVILLE (1970). Für die Calciumaluminatferrate wurden die Strukturvorschläge von COLVILLE (1971 und 1972) verwendet. Die Struktur von $\beta\text{-C}_2\text{S}$, das als Nebenphase auftrat, wurde einer Beschreibung von JOST, ZIEMER & SEYDEL (1977) entnommen. Für die quantitative Beurteilung des diadochen Ersatzes dienten folgende Methoden:

- Quantifizierung des entstandenen Dicalciumferrates oder Calciumaluminat-ferrates mit eventuell entstandenen Nebenphasen.
- Verfeinerung der Besetzungsdichten von Fe^{3+} und eventuell vorhandener Fremdionen.
- Verfeinerung der Gitterkonstanten.

4.1.1 Einbau von Si und Mg

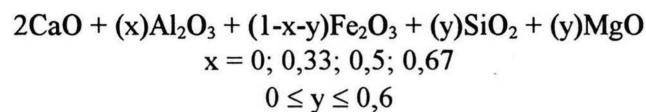
Nach TAYLOR (1990) sind in der Ferratphase im Portlandzement ca. 40 Mol-% des Fe^{3+} gekoppelt diadoch durch Si^{4+} bzw. Ti^{4+} und Mg^{2+} ersetzt. Diese Tatsache besitzt aus folgenden Gründen für die Zementchemie Bedeutung:

- Bei Einbau von Fremdionen erhöht sich der mögliche Anteil von Felit im Zementklinker.
- Bei Einbau von Fremdionen verändern sich die Grundlagen zur Berechnung des Klinkerphasenbestandes aus der chemischen Zusammensetzung (TAYLOR 1989).
- Es ist davon auszugehen, daß sich die hydraulischen Eigenschaften von Felit bei Einbau von Fremdionen ändern.

Zur Quantifizierung des diadochen Ersatzes von Fe^{3+} in der Ferratphase im Portlandzement sollen Untersuchungen im ternären System $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ beitragen.

Die Synthesen wurden entsprechend der Angaben in Kapitel 3.1.1 durch Sinterreaktion durchgeführt. Als Synthesetemperatur wurde 1150°C gewählt, da diese Temperatur häufig der Quenchtemperatur bei der industriellen Zementherstellung entspricht. Im Unterschied zur Zementherstellung jedoch, wo die Calciumaluminatferrate durch Rekristallisation aus der Schmelze entstehen, entstehen bei dieser Temperatur die Reaktionsprodukte durch Festkörperreaktion ohne Beteiligung einer Schmelze.

Für Untersuchungen im System wurden Synthesen folgender Stöchiometrie hergestellt:



Rasterelektronenmikroskopisch konnte aufgrund sehr kleiner, nicht eindeutig identifizierbarer Kristalle, bei keiner der Synthesen eine zuverlässige Aussage über den Phasenbestand gemacht werden (Abb. 5).

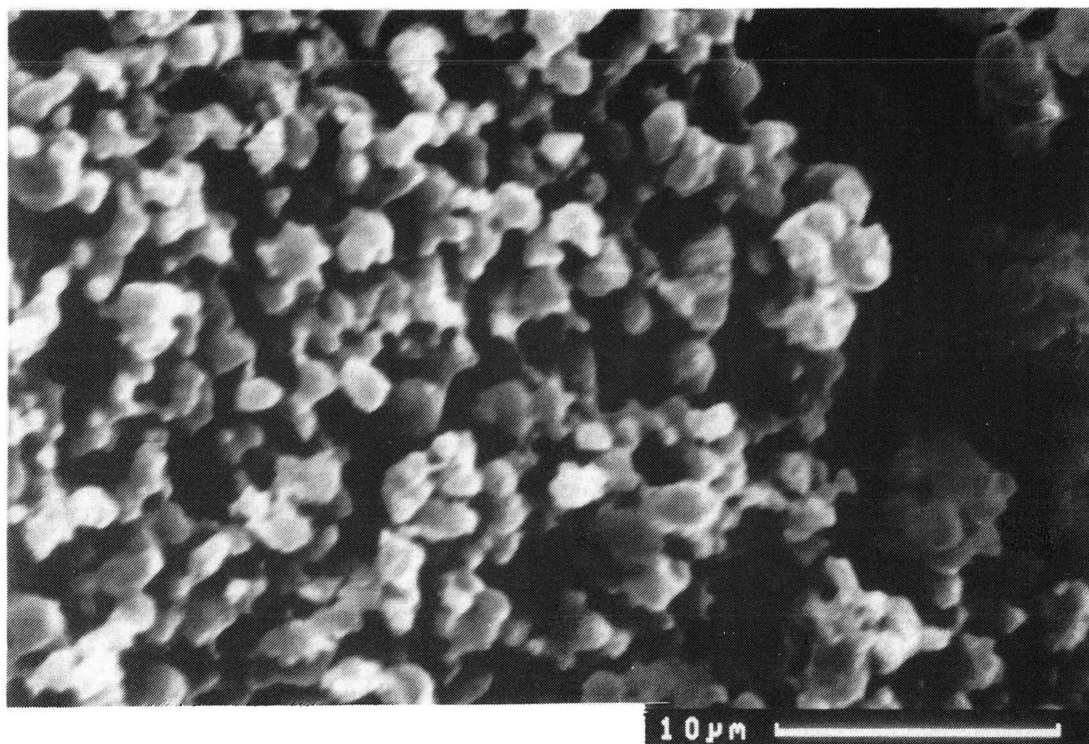


Abb. 5: REM Aufnahme einer Synthese mit der Einwaage $2\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,4\text{MgO} + 0,4\text{SiO}_2$.

Die Röntgendiagramme von mit Mg^{2+} und Si^{4+} dotiertem $\text{C}_2\text{A}_{(x)}\text{F}_{(1-x)}$ erschienen bis zu einem Austausch von 40 Mol-% des Fe^{3+} in der Struktur nebenphasenfrei. Erst bei höherer Dotierung waren Reflexe von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (Larnit) und Periklas eindeutig erkennbar. Bei aluminiumreichen Einwaagen trat zusätzlich Mayenit auf. Zu beachten ist dabei, daß die genannten Nebenphasen wesentlich schwächer streuen, als die Ferratphasen und daß die Hauptreflexe von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ mit denen der Ferratphasen koinzidieren (Abb. 6). Erkennbare Intensitätsverschiebungen, die durch den Ersatz des Eisens durch schwächer streuende Elemente zu erwarten waren (Abb. 7) traten bei keinem der Syntheseprodukte auf.

Die Rietveldverfeinerung an aluminatfreien Syntheseprodukten wurde in folgender Reihenfolge durchgeführt:

1. Quantifizierung von C_2F , $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und Periklas.
2. Verfeinerung der Besetzungsdichten für Fe^{3+} , Si^{4+} und Mg^{2+} in der Ferratphase; dabei erfolgte die Verfeinerung sowohl auf den möglichen Oktaeder- als auch auf den Tetraederplätzen der Struktur.

Diese Reihenfolge mußte eingehalten werden, um auszuschließen, daß durch die Koinzidenzen von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ -Reflexen falsche Besetzungsdichten vorgetäuscht wurden (Abb. 6). Die im Programmablauf verfeinerten Gitterkonstanten wurden mit konventionell verfeinerten Gitterkonstanten verglichen. Die Gitterkonstanten sollten zusätzlich einen eventuellen Ionenaustausch im Kristallgitter belegen.

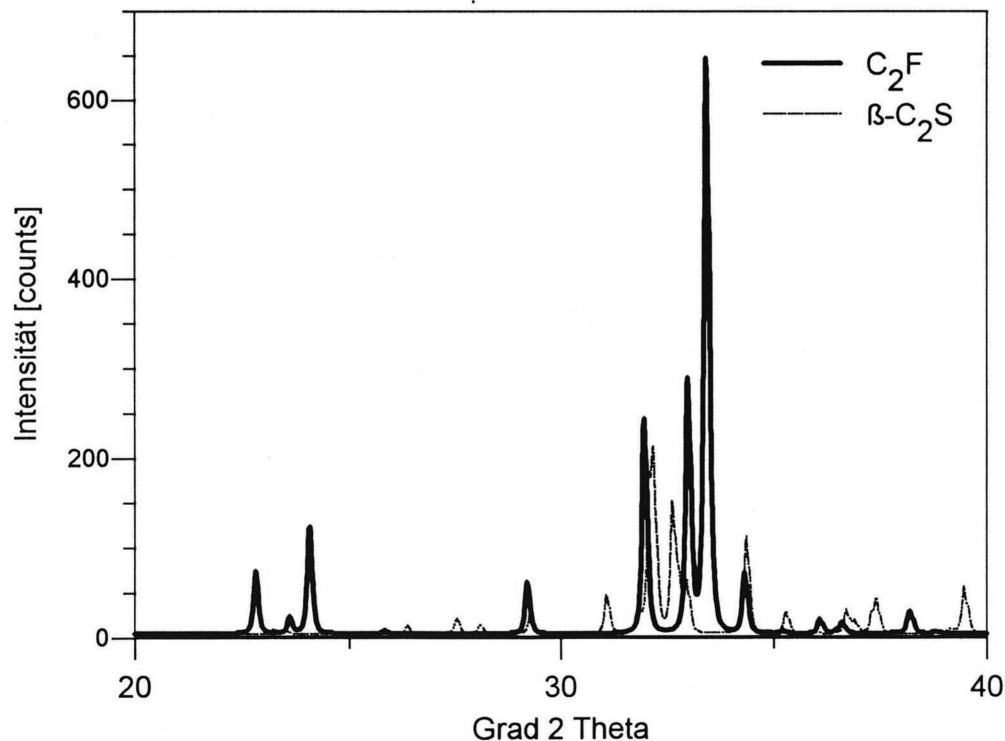


Abb. 6: Berechnete Röntgendiagramme von C_2F und $\beta\text{-C}_2\text{S}$ im Molverhältnis 1 : 1.

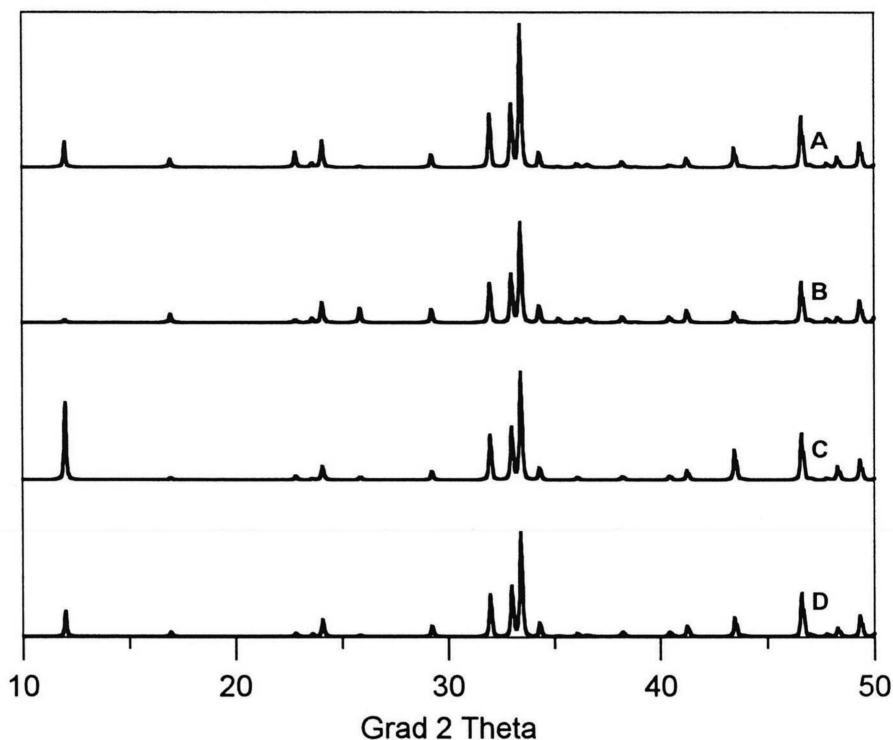


Abb. 7: Berechnete Röntgendiagramme für

A - $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$,B - $2\text{CaO}\cdot 0,6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,4\text{MgO}\cdot 0,4\text{SiO}_2$, in dem das Fe^{3+} ausschließlich in den Oktaederlücken,

C - ausschließlich in den Tetraederlücken und

D - zu gleichen Teilen in Oktaeder- und Tetraederlücken ersetzt ist.

Tabelle 1 gibt die chemische Zusammensetzung der aluminatfreien Syntheseprodukte wieder.

Einwaage	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	MgO
C_2F	41,2	58,7	---	---
$\text{C}_2\text{F}_{0,8}\text{S}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	43,1	49,1	4,6	3,1
$\text{C}_2\text{F}_{0,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	45,2	38,6	9,6	6,6

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der Syntheseprodukte [Masse-%].

Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse zeigt Tabelle 2. Si^{4+} kann praktisch quantitativ, Mg^{2+} teilweise den Nebenphasen zugeordnet werden.

Einwaage	Ferratphase [Masse-%]	Larnit [Masse-%]	Periklas [Masse-%]
C_2F	99,95	0,03	0,02
$\text{C}_2\text{F}_{0,8}\text{S}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	84,95 (83,65)	12,50 (13,25)	2,55 (3,10)
$\text{C}_2\text{F}_{0,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	66,50 (65,74)	28,26 (27,76)	5,25 (6,50)

Tab. 2: Quantifizierung mit Rietveldverfeinerung; die Gehalte in Klammern geben die aus den SiO_2 - und MgO-Gehalten errechneten Werte wieder.

Weitere Phasen außer Dicalciumferrat, Larnit und Periklas wurden nicht identifiziert. Die verfeinerten Besetzungsdichten der Positionen von Fe^{3+} unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des reinen C_2F . Eine Aufstellung der verfeinerten Besetzungsdichten befindet sich in Anhang A.

Beim Vergleich der Gitterkonstanten mit denen von undotiertem C_2F zeigten sich keine signifikanten Unterschiede (Tab. 3).

Einwaage	a_0 [pm]	b_0 [pm]	c_0 [pm]
C_2F	559,8	1476,5	542,9
$\text{C}_2\text{F}_{0,8}\text{S}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	559,5	1477,0	542,7
$\text{C}_2\text{F}_{0,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	559,3	1476,6	542,5

Tab. 3: Vergleich der Gitterkonstanten von unterschiedlich dotiertem C_2F .

Die Rietveldverfeinerung aluminathaltiger Syntheseprodukte erfolgte in folgender Weise:

1. Quantifizierung von Ferratphase, Larnit, Periklas und Mayenit.
2. Verfeinerung der Besetzungsdichten für Al^{3+} und Fe^{3+} auf Oktaeder- und Tetraederplätzen. Dabei wurde in aufeinanderfolgenden Verfeinerungsschritten wie folgt vorgegangen:
 - Austauschen von Fe^{3+} und Al^{3+} zwischen den verschiedenen Positionen ohne Änderung des Verhältnisses Al/Fe .
 - Austausch von Al^{3+} gegen Fe^{3+} gleichzeitig in beiden Positionen.
 - Wiederholen der beiden Schritte bis eine akzeptable Annäherung erreicht war; dabei wurden die Skalierungsfaktoren (Quantifizierung) stets mitverfeinert.

Da sich die Atomformfaktoren für Si^{4+} , Mg^{2+} und Al^{3+} erst bei höheren Winkeln und nur unwesentlich unterscheiden, wurde bei der Verfeinerung für diese leichten Ionen stellvertretend Al^{3+} eingesetzt.

Tabelle 4 zeigt die untersuchten Syntheseprodukte mit chemischer Zusammensetzung.

Einwaage	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	MgO
$\text{C}_6\text{AF}_{1,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	45,8	13,8	34,8	3,2	2,2
$\text{C}_6\text{AF}_{1,2}\text{S}_{0,8}\text{M}_{0,8}$	47,3	14,3	26,9	6,7	4,5
C_4AF	46,2	21,0	32,8	---	---
$\text{C}_4\text{AF}_{0,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	48,6	22,2	20,8	5,2	3,5
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,8}\text{S}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	48,9	29,6	18,6	1,7	1,2

Tab. 4: Chemische Zusammensetzung der Syntheseprodukte [Masse-%].

Die Quantifizierung ergab, daß SiO_2 praktisch quantitativ im Larnit gebunden ist. MgO kann nur zum Teil Periklas zugeordnet werden. Bei der aluminatreichsten Synthese trat zusätzlich Mayenit auf (Tab. 5).

Einwaage	Ferratphase	Larnit	Periklas	Mayenit
$\text{C}_6\text{AF}_{1,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	88,56 (88,41)	9,02 (9,38)	2,41 (2,20)	---
$\text{C}_6\text{AF}_{1,2}\text{S}_{0,8}\text{M}_{0,8}$	77,55 (76,06)	20,00 (19,39)	2,45 (4,45)	---
C_4AF	99,97	0,02	0,01	---
$\text{C}_4\text{AF}_{0,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	83,63 (81,61)	13,05 (14,49)	3,32 (3,90)	---
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,8}\text{S}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	90,84 (89,62)	4,54 (5,01)	0,42 (1,17)	4,20

Tab. 5: Quantifizierung mit Rietveldverfeinerung; die Werte in Klammern geben die aus dem SiO_2 - und MgO-Gehalt ermittelten Werte wieder.

Tabelle 6 zeigt die mittels Rietveldverfeinerung ermittelte Verteilung von Fe^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} und Mg^{2+} in der Struktur. Eine detaillierte Aufstellung befindet sich im Anhang A.

Einwaage	Fe^{3+} gesamt	LI (Al^{3+}) gesamt	LI (Al^{3+}) / Fe^{3+}	LI - Al^{3+}
$\text{C}_6\text{AF}_{1,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	0,60 (0,62)	0,40 (0,39)	0,66 (0,63)	0,01
$\text{C}_6\text{AF}_{1,2}\text{S}_{0,8}\text{M}_{0,8}$	0,55 (0,55)	0,45 (0,46)	0,82 (0,84)	-0,01
C_4AF	0,49 (0,50)	0,51 (0,50)	1,06 (1,00)	0,01
$\text{C}_4\text{AF}_{0,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	0,38 (0,38)	0,62 (0,63)	1,65 (1,67)	-0,01
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,8}\text{S}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	0,29 (0,30)	0,72 (0,70)	2,51 (2,34)	0,01

Tab. 6: Anteile von Fe^{3+} und LI (Al^{3+} , Si^{4+} , Mg^{2+}) in den Calciumaluminatferraten.

Die Vergleichswerte in Klammern sind jeweils aus dem Al_2O_3 / Fe_2O_3 -Verhältnis der Einwaagen ermittelt, in Mayenit enthaltenes Al_2O_3 wurde dabei nicht mitberechnet.

Die Abweichungen zwischen verfeinerten und für fremdionenfreie Calciumaluminatferrate berechneten Werten sind durchwegs nicht signifikant. Auf eine Substitution des Fe^{3+} durch Si^{4+} oder Mg^{2+} kann daraus nicht geschlossen werden.

Beim Vergleich der verfeinerten Gitterkonstanten mit Gitterkonstanten für fremdionenfreie Calciumaluminatferrate (ECKER 1991) zeigt sich eine Verschiebung der Phasen aus den Synthesen mit Si^{4+} und Mg^{2+} in den aluminatreicheren Bereich (Tab. 7).

Zusammensetzung	a_0 [pm]	b_0 [pm]	c_0 [pm]
$\text{C}_6\text{AF}_{1,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	557,9	1456,1	536,9
$\text{C}_6\text{A}_{1,15}\text{F}_{1,85}$	558,0	1456,2	536,7
$\text{C}_6\text{AF}_{1,2}\text{S}_{0,8}\text{M}_{0,8}$	557,3	1454,0	535,6
$\text{C}_6\text{A}_{1,36}\text{F}_{1,64}$	557,1	1453,7	535,5
$\text{C}_4\text{AF}_{0,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	554,6	1451,2	532,8
$\text{C}_6\text{A}_{1,87}\text{F}_{1,23}$	553,5	1449,6	532,2
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,8}\text{S}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	551,5	1448,8	531,1
$\text{C}_6\text{A}_{2,07}\text{F}_{0,93}$	551,3	1448,4	530,9

Tab. 7: Vergleich der Gitterparameter. Die Werte nach ECKER (1991) sind kursiv geschrieben. Die Zusammensetzungen der Vergleichswerte sind aus den Al_2O_3 / Fe_2O_3 -Verhältnissen abgeleitet.

Die vorliegenden Daten zeigen, daß unter den gegebenen Bedingungen (Festkörperreaktion) im gesamten Mischkristallbereich kein gekoppelt diadocher Ersatz von Fe^{3+} durch Si^{4+} und Mg^{2+} stattfindet. Anteile an Mg^{2+} , die bei der Quantifizierung nicht dem Periklas zugeordnet werden konnten, sind möglicherweise in den Ferratphasen enthalten. Partiiell auftretende geringe Abweichungen der Gitterkonstanten in Tabelle 7 sind eventuell auf diese Tatsache zurückzuführen. Es ist jedoch davon auszugehen, daß Mg^{2+} auch teilweise in den Nebenphasen Larnit und Mayenit enthalten ist (TAYLOR 1990).

Für die Berechnung des Aluminatanteiles in Calciumaluminatferraten ist neben der Zuordnung der Gitterkonstanten auch die Anwendung der Rietveldmethode zur Verfeinerung der Besetzungsdichten möglich. Die Intensitätsverteilung der Reflexe im Röntgendiagramm wird dabei vor allem durch die Verteilung des Al^{3+} auf die Oktaeder- und Tetraeder-Plätze der Struktur bestimmt (Abb. 7). Ist diese Verteilung bekannt, kann durch das Intensitätsverhältnis der Reflexe (0 2 0) und (1 4 1) der Aluminatanteil berechnet werden. Die Verteilung des Al^{3+} in der Struktur der oben beschriebenen Ferratphasen zeigt Abbildung 8. Im Gegensatz zu den Angaben von COLVILLE & GELLER (1972), die für Mischkristalle mit $x > 0,29$ eine gleichmäßige Besetzung von Oktaeder- und Tetraederlücken durch Al^{3+} annehmen, erfolgt nach der vorliegenden Kurve der Einbau von Al^{3+} in die Tetraederlücken degressiv und in die Oktaederlücken progressiv. Dadurch kann mehr Al^{3+} in die Kristallstruktur eingebaut werden, als COLVILLE & GELLER (1972) berechneten. Eine Ursache für diese Diskrepanz könnte die um 140°C höhere Synthese- bzw. Quenchttemperatur sein.

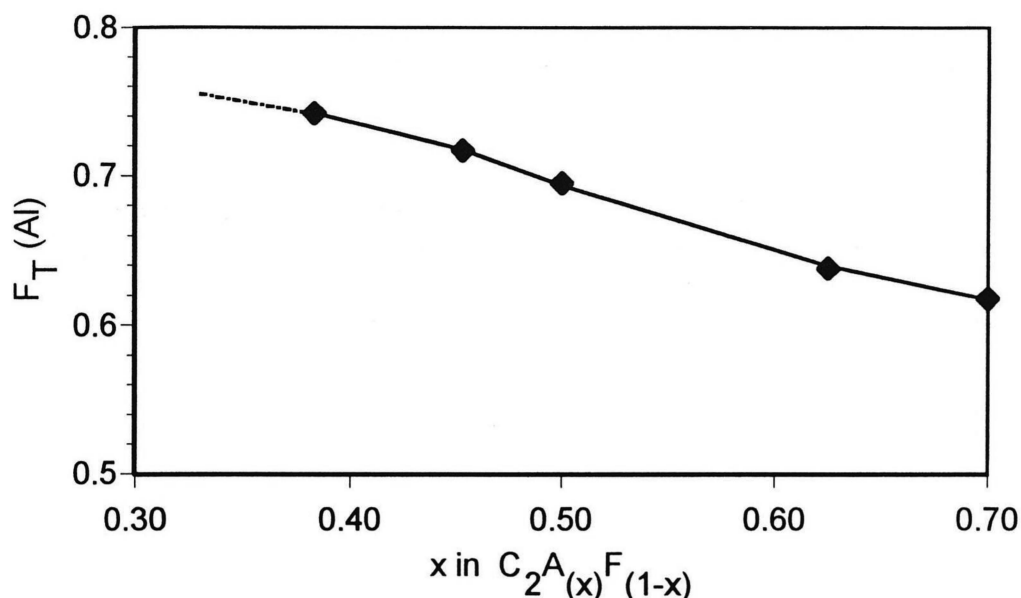


Abb. 8: Verteilung von Al^{3+} auf Tetraeder- und Oktaederlücken in Calciumaluminatferraten.

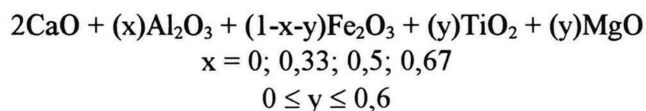
$$F_T(Al) = (Al^{3+} \text{ in Tetraederlücken}) / (Al^{3+} \text{ gesamt}).$$

Im Gegensatz zu den Angaben von COLVILLE & GELLER (1972), die für Mischkristalle mit $x > 0,29$ eine gleichmäßige Besetzung von Oktaeder- und Tetraederlücken durch Al^{3+} annehmen, erfolgt nach obiger Kurve der Einbau von Al^{3+} in die Tetraederlücken degressiv und in die Oktaederlücken progressiv. Dadurch kann mehr Al^{3+} in die Kristallstruktur eingebaut werden, als COLVILLE & GELLER (1972) berechneten. Eine Ursache für diese Diskrepanz könnte die um $140^\circ C$ höhere Synthese- bzw. Quenchttemperatur sein.

4.1.2 Einbau von Ti und Mg

Nach GHOSE & BARNES (1979) enthält Portlandzementklinker stets in Spuren TiO_2 . Dieses TiO_2 ist in der Zwischenphase auf Werte zwischen 0,04 und 0,9 Masse-% angereichert. Durch die Zugabe verschiedener industrieller Reststoffe beim Brennen wird der TiO_2 -Gehalt erhöht. In China ist es ein gebräuchliches Verfahren dem Rohmehl Rotschlamm, der einige Masse-% TiO_2 enthält, beizumischen. Nach REGOURD & GUINIER (1974) wird TiO_2 im Portlandzementklinker ausschließlich in die Ferratphase eingebaut. Untersuchungen im System $2CaO \cdot Fe_2O_3 - '2CaO \cdot Al_2O_3' - '2CaO \cdot MgO \cdot TiO_2'$ sollten der Quantifizierung des möglichen Einbaues von TiO_2 zusammen mit MgO in der Ferratphase dienen. Die Synthesen wurden entsprechend der Beschreibung in Kapitel 3.1.1 durchgeführt.

Einwaagen folgender Zusammensetzung wurden gemacht:



Wie im System



konnten auch hier aufgrund sehr kleiner Kristalle rasterelektronenmikroskopisch keine Aussagen über den Phasenbestand gemacht werden.

Die Rietveldverfeinerungen wurden in folgender Weise durchgeführt:

1. Quantifizierung der Ferratphase und eventuell entstandener Nebenphasen.
2. Berechnung des TiO_2 -Gehaltes in der Ferratphase aus der Quantifizierung.
3. Einsetzen des Berechneten TiO_2 -Gehaltes in die Struktur der Ferratphase; Verfeinerung der Besetzungsdichten.
 - In den aluminatfreien Phasen wurde Besetzungsdichte $\text{Ti}^{4+} = \text{Besetzungsdichte Mg}^{2+}$ gesetzt; beide Ionen wurden anschließend in Oktaeder- und in Tetraederlücken gegen Fe^{3+} ausgetauscht.
 - In den aluminathaltigen Phasen wurde Ti^{4+} zu gleichen Teilen auf Tetraeder- und Oktaederlücken verteilt die anschließende Verfeinerung der Besetzungsdichten erfolgte nur zwischen Fe^{3+} und LI ($\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}$); bei Änderungen in der Quantifizierung wurde der Ti^{4+} -Anteil in der Struktur korrigiert.

Tabelle 8 zeigt die chemische Zusammensetzung der untersuchten Synthesen.

Einwaage	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO
$\text{C}_2\text{F}_{0,8}\text{T}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	42,5	- - -	48,4	6,1	3,1
$\text{C}_6\text{AF}_{1,4}\text{T}_{0,6}\text{M}_{0,6}$	45,8	13,9	30,5	6,5	3,3
$\text{C}_6\text{AF}_{1,2}\text{T}_{0,8}\text{M}_{0,8}$	46,3	14,0	26,4	8,8	4,4
$\text{C}_4\text{AF}_{0,6}\text{T}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	47,6	21,8	20,1	6,7	3,5
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,6}\text{T}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	49,1	29,8	14,0	4,6	2,4

Tab. 8: Chemische Zusammensetzung der Syntheseprodukte [Masse-%].

In höher mit MgO und TiO_2 dotierten Proben traten als Nebenphasen eine Phase der Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$, Periklas und bei aluminatreichen Einwaagen zusätzlich C_3A auf. Weitere Phasen wurden nicht beobachtet. Die Struktur von $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ wurde einer Beschreibung von RODRIGUEZ, VALLET & GONZALEZ (1989) entnommen. Die C_3A -Struktur entstammt einer Beschreibung von MONDAL & JEFFEREY (1975). Die Ergebnisse der Quantifizierung zeigt Tabelle 9.

Einwaage	Ferratphase	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$	Periklas	C_3A
$\text{C}_2\text{F}_{0,8}\text{T}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	79,24	19,60	1,13	- - -
$\text{C}_6\text{AF}_{1,4}\text{T}_{0,6}\text{M}_{0,6}$	76,33	21,31	2,36	- - -
$\text{C}_6\text{AF}_{1,2}\text{T}_{0,8}\text{M}_{0,8}$	69,55	27,29	3,17	- - -
$\text{C}_4\text{AF}_{0,6}\text{T}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	99,11	0,87	0,02	- - -
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,6}\text{T}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	92,33	0,03	0,02	7,62

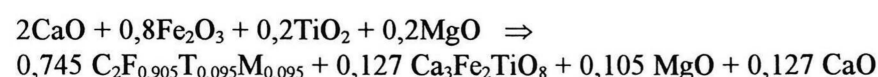
Tab. 9: Quantifizierung mit Rietveldverfeinerung.

Freies CaO, das durch die Bildung von $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ entstanden sein müßte, wurde in keiner der Synthesen identifiziert.

Im Folgenden werden die Zusammensetzungen der aus den einzelnen Einwaagen resultierenden Ferratphasen berechnet:

1. $\text{C}_2\text{F}_{0,8}\text{T}_{0,2}\text{M}_{0,2}$

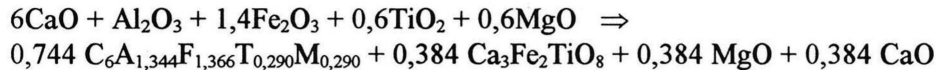
Aus der Quantifizierung leitet sich folgende Reaktionsgleichung ab:



Die Verfeinerung der Besetzungsdichten in der Ferratphase ergab in guter Übereinstimmung mit obiger Gleichung ein Verhältnis: $\text{Fe}^{3+} / (\text{Ti}^{4+} + \text{Mg}^{2+}) = 0,907 / 0,093$ (siehe auch Anhang A).

2. $\text{C}_6\text{AF}_{1,4}\text{T}_{0,6}\text{M}_{0,6}$

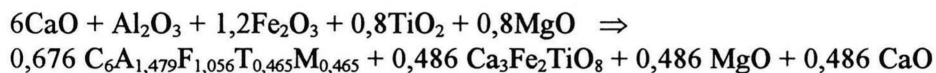
Folgende Reaktionsgleichung ergibt sich aus der Quantifizierung:



Aus den verfeinerten Besetzungsdichten läßt sich folgendes Ionenverhältnis in der Ferratphase errechnen: $\text{Al}^{3+} / \text{Fe}^{3+} / (\text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}) = 1,398 / 1,312 / 0,290$. Das Verhältnis ist etwas in Richtung der leichteren Elemente verschoben.

3. $\text{C}_6\text{AF}_{1,2}\text{T}_{0,8}\text{M}_{0,8}$

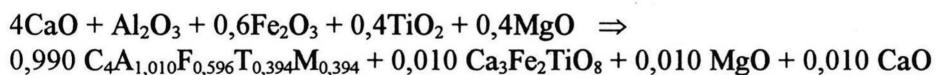
Aus der Quantifizierung folgt folgende Reaktionsgleichung:



Die Verfeinerung der Besetzungsdichten ergab folgendes Ionenverhältnis in der Struktur: $\text{Al}^{3+} / \text{Fe}^{3+} / (\text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}) = 1,377 / 1,158 / 0,465$.

4. $\text{C}_4\text{AF}_{0,6}\text{T}_{0,4}\text{M}_{0,4}$

Folgende Reaktionsgleichung läßt sich aus der Quantifizierung ableiten:

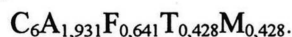


Der Vergleich der oben ermittelten Formel mit dem Ionenverhältnis aus den verfeinerten Besetzungsdichten zeigt eine gute Übereinstimmung:

$$\text{Fe}^{3+} / \text{Al}^{3+} / (\text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}) = 0,577 / 1,026 / 0,394$$

5. $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,6}\text{T}_{0,4}\text{M}_{0,4}$

Hier trat keine titanhaltige Nebenphase auf. Das Auftreten von C_3A neben der Ferratphase verschiebt die Zusammensetzung jener in Richtung höherer Eisengehalte, so daß sich folgende Zusammensetzung ergibt:



Für die Reaktion zu C_3A und Ferratphase fehlen geringe Mengen CaO . Es ist anzunehmen, daß dieser Umstand durch geringe Gehalte an calciumärmeren Phasen wie CA oder CF ausgeglichen wird. Diese Phasen konnten jedoch nicht eindeutig identifiziert werden.

Die Verfeinerung der Besetzungsdichten erschien aufgrund des relativ hohen R-Wertes ($R_{\text{wp}} = 17$) bei der Rietveldverfeinerung dieser Synthese nicht sinnvoll.

Die aus der Quantifizierung errechneten Zusammensetzungen der resultierenden Ferratphasen konnten durch die Verfeinerung der Besetzungsdichten bestätigt werden. Alle auftretenden Ferratphasen sind strukturisotyp zu Dicalciumferrat bzw. Brownmillerit.

Abbildung 9 zeigt den Bereich in dem Mischkristalle der Zusammensetzung $C_2A_{(x)}F_{(1-x-y)}T_{(y)}M_{(y)}$ auftreten. Folgende Gehalte an Al^{3+} bzw. Ti^{4+} und Mg^{2+} sind möglich:

$$0 \leq x \leq 0,70$$

$$0 \leq y \leq 0,20$$

Im Bereich oberhalb und links der gestrichelten Linie traten in den Röntgendiagrammen der Syntheseprodukte starke Reflexverbreiterungen auf, so daß eine zuverlässige quantitative Bearbeitung nicht möglich war. Ti^{4+} und Mg^{2+} besetzen gegenüber Al^{3+} bevorzugt Oktaederlücken (siehe Anhang A). Dadurch können mit der Dotierung eisenärmere Phasen verwirklicht werden.

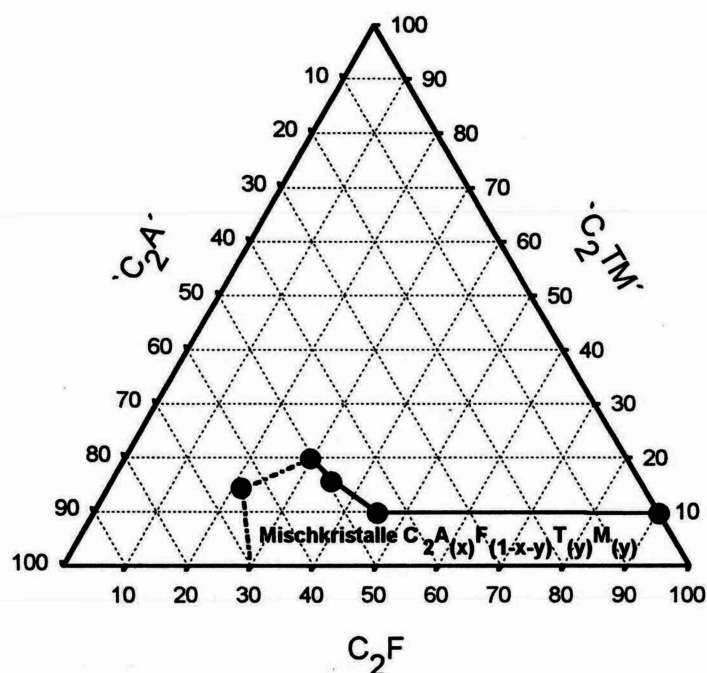


Abb. 9: Chemische Zusammensetzungen für Calciummagnesiumaluminatferrattitanate.

In Tabelle 10 sind die Gitterkonstanten der TiO_2 - und MgO -haltigen Ferratphasen den Gitterkonstanten fremdionenfreier Calciumaluminatferrate gegenübergestellt. Wesentliche Unterschiede treten nur bei b_0 auf.

Zusammensetzung	Mol-% Ersatz	a_0 [pm]	b_0 [pm]	c_0 [pm]
$C_2F_{0,91}T_{0,09}M_{0,09}$	9,5	559,7	1479,1	543,0
C_2F	---	559,7	1476,0	542,6
$C_6A_{1,34}F_{1,37}T_{0,29}M_{0,29}$	17,5	557,1	1462,3	539,1
$C_6A_{1,34}F_{1,66}$	---	557,1	1453,8	535,6
$C_6A_{1,48}F_{1,06}T_{0,46}M_{0,46}$	30,3	557,3	1461,5	539,1
$C_4AF_{0,6}T_{0,4}M_{0,4}$	40,0	557,0	1451,3	536,0
C_4AF	---	556,5	1452,0	534,7
$C_6A_{1,93}F_{0,64}T_{0,43}M_{0,43}$	40,2	552,9	1448,4	532,6
$C_6A_{1,9}F_{1,1}$	---	553,3	1449,5	532,0

Tab. 10: Vergleich der Gitterkonstanten. Mol-% Ersatz = durch Fremdionen ersetzt Fe^{3+} .

4.1.3 Übersicht über Diadochiebeziehungen an Dicalciumferrat und Calciumaluminatferraten

Nach TAYLOR (1990) sind 40 Mol-% des Fe^{3+} in der Ferratphase des Portlandzements durch Si^{4+} , Ti^{4+} und Mg^{2+} ersetzt. Der Ersatz erfolgt gekoppelt diadoch bei vollständigem Ladungsausgleich. TAYLOR bezieht seine Ergebnisse aus Mikrosondenanalysen. Zahlreiche weitere Autoren bestätigten aufgrund von Mikrosondenanalysen und naßchemischen Analysen an selektierten Ferratphasen den Einbau von Fremdionen in die Ferratphase (siehe S. 13 f.).

Phasen in den Systemen $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 - '2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3' - '2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{MgO}'$ und $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 - '2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3' - '2\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}'$ wurden synthetisiert (Tab. 11). Dadurch sollte der mögliche gekoppelt diadoche Ersatz des Fe^{3+} in der Ferratphase bestimmt werden. Die entstandenen Ferratphasen wurden kristallchemisch untersucht und die Gitterplätze auf denen der Austausch erfolgt bestimmt. Zur eindeutigen Festlegung der Reaktionsbedingungen und zur Herstellung gut kristalliner Phasen erfolgten die Synthesen durch Sinterreaktion bei 1150°C. Die Bildung einer Schmelzphase ist bei dieser Temperatur ausgeschlossen.

Einwaage	entstandene Phasen
$\text{C}_2\text{F}_{0,8}\text{S}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	$\text{C}_2\text{F} + \beta\text{-C}_2\text{S (Larnit)} + \text{MgO (Periklas)}$
$\text{C}_2\text{F}_{0,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	$\text{C}_2\text{F} + \beta\text{-C}_2\text{S (Larnit)} + \text{MgO (Periklas)}$
$\text{C}_6\text{AF}_{1,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	$\text{C}_6\text{A}_{1,15}\text{F}_{1,85} + \beta\text{-C}_2\text{S (Larnit)} + \text{MgO (Periklas)}$
$\text{C}_6\text{AF}_{1,2}\text{S}_{0,8}\text{M}_{0,8}$	$\text{C}_6\text{A}_{1,36}\text{F}_{1,64} + \beta\text{-C}_2\text{S (Larnit)} + \text{MgO (Periklas)}$
$\text{C}_4\text{AF}_{0,6}\text{S}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	$\text{C}_6\text{A}_{1,87}\text{F}_{1,23} + \beta\text{-C}_2\text{S (Larnit)} + \text{MgO (Periklas)}$
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,8}\text{S}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	$\text{C}_6\text{A}_{2,07}\text{F}_{0,93} + \beta\text{-C}_2\text{S (Larnit)} + \text{MgO (Periklas)} + \text{C}_{12}\text{A}_7 \text{ (Mayenit)}$
$\text{C}_2\text{F}_{0,8}\text{T}_{0,2}\text{M}_{0,2}$	$\text{C}_2\text{F}_{0,91} + \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8 + \text{MgO (Periklas)}$
$\text{C}_6\text{AF}_{1,4}\text{T}_{0,6}\text{M}_{0,6}$	$\text{C}_6\text{A}_{1,34}\text{F}_{1,37}\text{T}_{0,29}\text{M}_{0,29} + \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8 + \text{MgO (Periklas)}$
$\text{C}_6\text{AF}_{1,2}\text{T}_{0,8}\text{M}_{0,8}$	$\text{C}_6\text{A}_{1,48}\text{F}_{1,06}\text{T}_{0,46}\text{M}_{0,46} + \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8 + \text{MgO (Periklas)}$
$\text{C}_4\text{AF}_{0,6}\text{T}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	$\text{C}_4\text{AF}_{0,6}\text{T}_{0,4}\text{M}_{0,4}$
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,6}\text{T}_{0,4}\text{M}_{0,4}$	$\text{C}_6\text{A}_{1,93}\text{F}_{1,64}\text{T}_{0,43}\text{M}_{0,43} + \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8 + \text{MgO (Periklas)} + \text{C}_3\text{A}$

Tab. 11: Gekoppelt diadocher Ersatz von Fe^{3+} durch Si^{4+} und Mg^{2+} bzw. durch Ti^{4+} und Mg^{2+} .

Die von TAYLOR beschriebene typische Ferratphase der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_{0,15}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_5$ kann durch Sinterreaktion nicht hergestellt werden. Bei der industriellen Herstellung von Portlandzement im Drehrohrföfen entsteht die Ferratphase jedoch durch Rekristallisation aus der Schmelze. Dabei herrschen thermodynamisch vollkommen andere Bedingungen. Erste Untersuchungen deuten darauf hin, daß unter diesen Bedingungen die von TAYLOR beschriebene typische Ferratphase entsteht (NEUBAUER 1996).

4.2 Laminare Calciumferrathydrate und Calciumaluminatferrathydrate

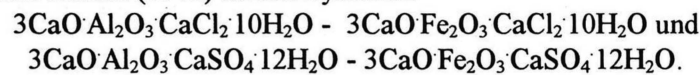
Während der Anfangsphase der Erhärtung von Portlandzement bildet sich durch Reaktion der Aluminatphase bzw. der Ferratphase mit Portlandit, Sulfat und Wasser Ettringit. Ist das gesamte Sulfat aufgebraucht und noch Aluminat- bzw. Ferratphase vorhanden, entstehen Hydroxisalze vom Typ TCAH. Die Bildung dieser Phasen ist entscheidend für das Abbindeverhalten des Zementes und für die Stabilität des Zementsteines gegenüber Umwelteinflüssen. Darüber hinaus haben diese Hydratphasen durch ihre breite chemische Variabilität Bedeutung als Speicherminerale zur Fixierung von Schadstoffen.

Laminare Calciumaluminathydroxisalze vom Typ TCAH bilden nach einem Vorschlag von BUTTLER, DENT GLASSER & TAYLOR (1959) Doppelschichtstrukturen mit positiv geladenen Hauptschichten $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ und negativ geladenen Zwischenschichten $[\text{XnH}_2\text{O}]^-$ (Abb. 10). Dieser Strukturvorschlag ist bis heute in seinen Grundlagen gültig. Er wurde später von AHMED & TAYLOR (1967), ALLMANN (1968), KUZEL (1970) und TAYLOR (1973) bestätigt und verfeinert. Durch Besetzung der Position X mit verschiedenen Anionen erhält man die Vielzahl der heute bekannten Calcium-

aluminathydroxisalze. Genaue Strukturbeschreibungen liegen für Monosulfat (ALLMANN 1968, 1977) und Monochlorid (TERZIS, PHILIPPAKIS, KUZEL & BURZLAFF 1987) vor.

Ersetzt man in den laminaren Calciumaluminathydraten Al^{3+} ganz oder teilweise durch Fe^{3+} erhält man Calciumferrathydrate bzw Calciumaluminatferrathydrate. Über die Existenz einer Phase der Zusammensetzung C_4FH_x berichtete bereits LE CHATELIER (1884). Tetracalciumferrathydrat bzw. Mischkristalle zwischen Tetracalciumaluminathydrat und Tetracalciumferrathydrat wurden später auch von HOFFMANN (1935), FLINT, MC MURDIE & WELLS (1941), MALQUORI & CIRILLI (1952), ZUR STRASSEN & SCHMITT (1962), SCHWIETE & IWAI (1964), ROGERS & ALDRIDGE (1977), NEGRO & STAFFERI (1979) und SIMON (1984) beschrieben. MALQUORI & CARUSO (1938) synthetisierten $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Weitere Calciumferrathydrate mit einwertigen Zwischenschichtanionen wurden von FEITKNECHT, LUDI & STOLL (1963) beschrieben. KUZEL (1969) untersuchte quaternäre laminare Calciumferrathydrate mit den Zwischenschichtanionen SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- und NO_3^- . SIMON (1984) synthetisierte und beschrieb $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Mischkristallbildung zwischen aluminatischen und ferratischen Hydroxisalzen untersuchte KUZEL (1968) an den Systemen



Weiterführende Untersuchungen zu aluminatisch - ferratischen Mischkristallen machte GÖTZ-NEUNHOEFFER (1996) an laminaren Hydroxisalzen mit Cl^- , Br^- , I^- und NO_3^- als Zwischenschichtanionen.

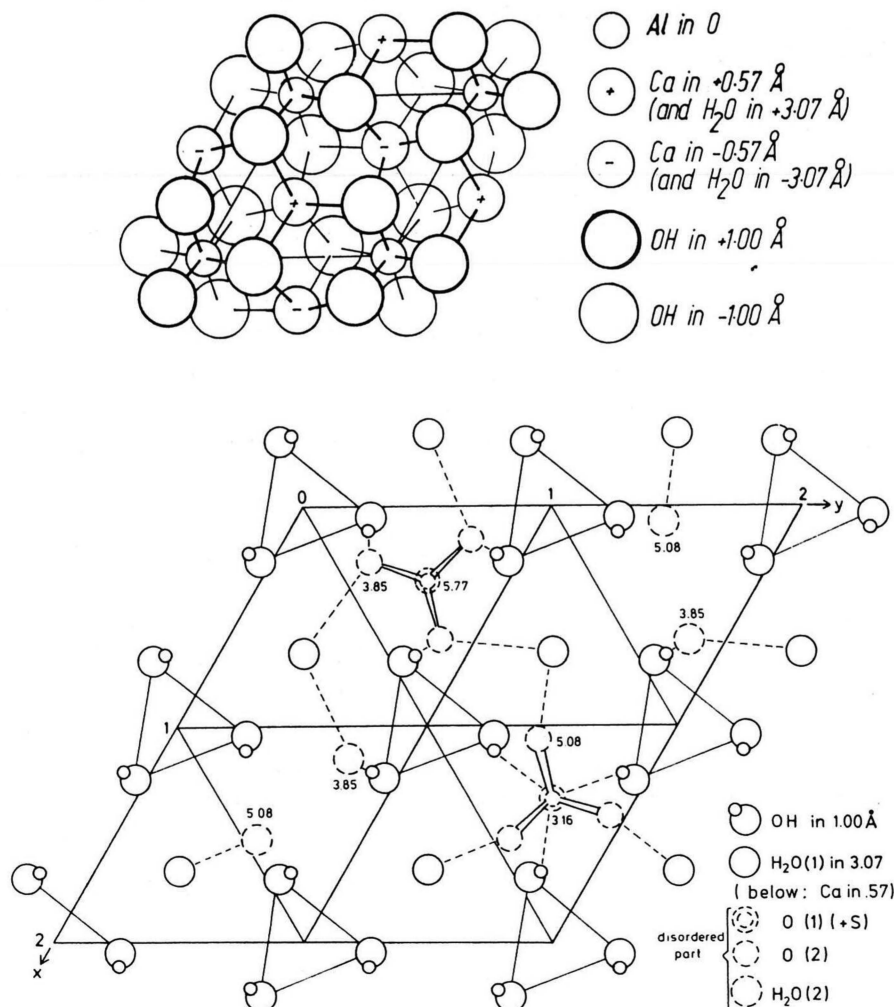
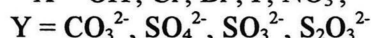
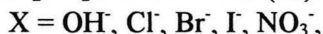


Abb. 10: Struktur der laminaren Phasen vom Typ TCAH nach ALLMANN (1977).

Eigene Untersuchungen wurden an Hydroxisalzen

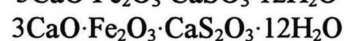
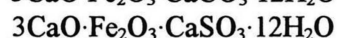


durchgeführt.

4.2.1 Reinphasen

Die Beschreibung der Reinphasen schuf die Grundlage für die Untersuchung der pseudobinären und pseudoternären Systeme. Der Einbau von Thiosulfat in die Zwischenschicht zeigt die Möglichkeit der Fixierung weiterer schwefelhaltiger Anionen auf.

Folgende Reinphasen wurden dargestellt:



4.2.1.1 Eisenmonocarbonat $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Eisenmonocarbonat wurde bereits von SIMON (1984) beschrieben. SIMON gibt für seine Synthesen mit C_2F , CaO und CaCO_3 eine Reaktionszeit von 14 Wochen an. Als deutlicher Vorteil erwies sich bei den eigenen Untersuchungen die Verwendung von Eisen-Hydroxid. Bereits nach 3 Tagen lag das Eisenmonocarbonat als homogene weiße Suspension vor. Für die untersuchte Probe betrug die Syntheszeit 6 Monate.

Im Rasterelektronenmikroskop waren ausschließlich hexagonale Kristalle mit zumeist 3-4 μm Durchmesser zu erkennen (Abb. 11).

Tabelle 12 zeigt einen Vergleich der Gitterkonstanten. Die Gitterparameter bei 100 % und bei 35 % rel. Luftfeuchte sind identisch.

Autor	a_0 [pm]	c_0 [pm]	RG
SIMON (1984)	592,2	4785,2	$R\bar{3}c$
Eigene Werte	591,7	4767,9	$R\bar{3}c$

Tab. 12: Gitterkonstanten von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

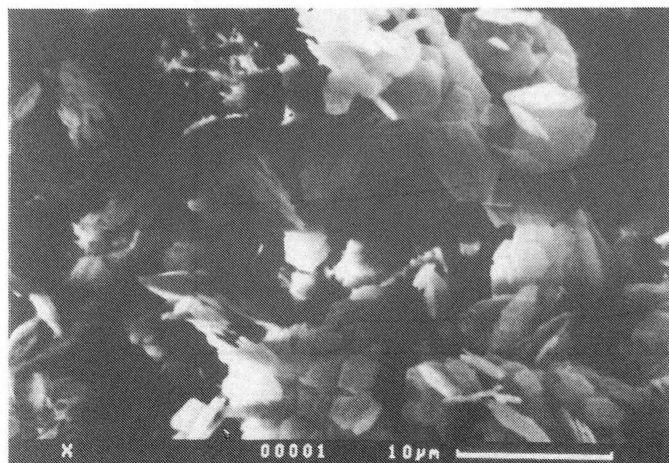


Abb. 11: REM-Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Folgende Tabelle 13 gibt die Ergebnisse der chemischen Analyse des untersuchten Präzipitates wieder.

	CaO	F ₂ O ₃	CO ₂ + H ₂ O
Masse-% gem.	34,1	24,6	40,4
Masse-% ber.	35,5	25,3	39,2

Tab. 13: Chemische Analyse von Eisenmonocarbonat.

Die DSC-Aufnahme von Fe-Monocarbonat zeigt zwei ausgeprägte endotherme Effekte, sowie einen exothermen Peak, der auf die Bildung von C₂F hindeutet.

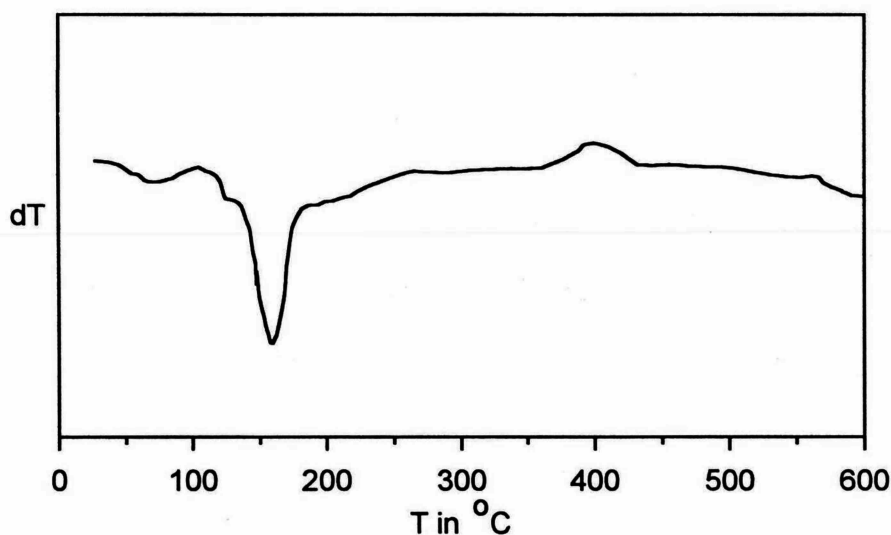


Abb. 12: DSC von Eisenmonocarbonat. Aufheizgeschwindigkeit: 10°C/min.

Genauere Aussagen über das Entwässerungsverhalten liefern TG und DTG.

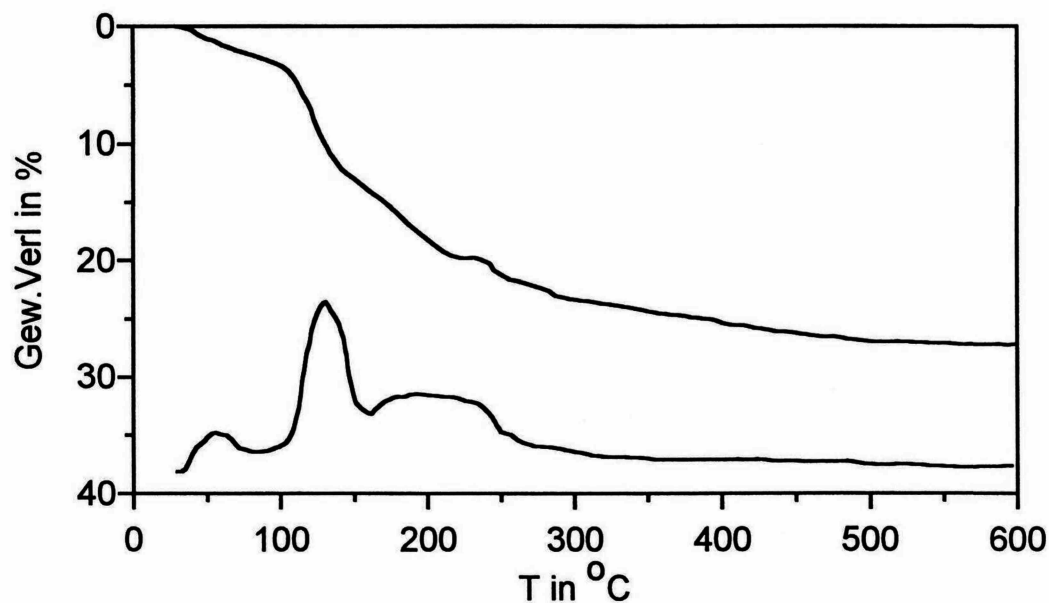


Abb. 13: TG und DTG von 3CaO·Fe₂O₃·CaCO₃·12H₂O.
Aufheizgeschwindigkeit: 10°C/min.

T in °C	Gew.-Verlust in %	Restwassergehalt
25	--	12,0
110	4,2	10,5
135	12,5	Entwässerung des restlichen
500	27,0	Zwischenschichtwassers und der Hauptschicht

Tab. 14: Entwässerungsverhalten von Eisenmonocarbonat.

Bis 110°C entweichen 1,5 H₂O aus der Zwischenschicht. Das 10,5-Hydrat besitzt eine Schichtdicke c' von 753 pm. Bei höheren Temperaturen zeigen starke Peakverbreiterungen die beginnende Zerstörung der Struktur durch die Entwässerung der Hauptschicht an.

Im Bereich zwischen 110°C und 135°C liegen 2 unterschiedliche Hydratstufen mit $d(001) = 724$ pm und 601 pm nebeneinander vor. Von diesen Hydratstufen konnte keine selbständig stabilisiert werden. Eine im Bereich von 55°C bis 90°C auftretende Hydratstufe mit $d(001) = 749,1$ pm wurde ebenfalls nicht isoliert erhalten.

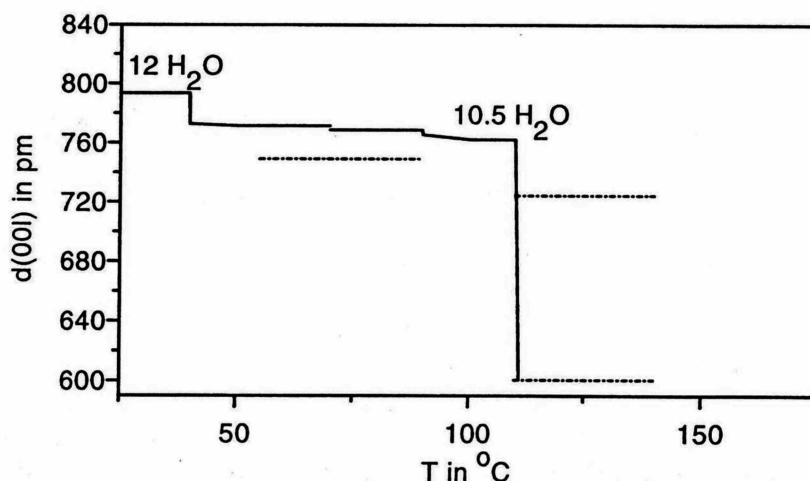
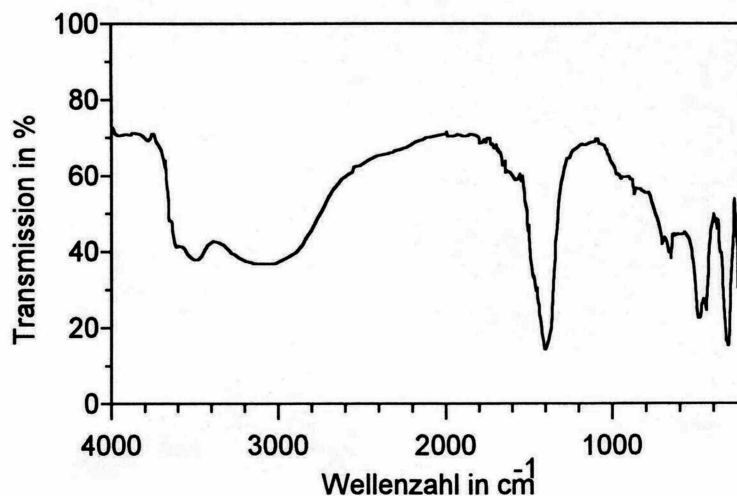
Abb. 14: Verlauf der $d(001)$ -Werte beim Aufheizen von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Abbildung 15 und Tabelle 15 zeigen die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Untersuchung.

Abb. 15: IR-Spektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Registriereschwindigkeit: 300 cm⁻¹/min.

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
290	Ca - O Schwingung
.	
390	
470	
.	Me - O Schwingung und Me - OH Schwingung
.	
950	
.	
1360	$\nu_3\text{-CO}_3^{2-}$ Schwingung
1425	
1625	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ - Deformationsschwingung
3000	
.	Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
3600	
3680	OH-Schwingung der Hauptschicht

Tab. 15: Zuordnung der Schwingungen im IR-Spektrum von $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

4.2.1.2 Eisenmonosulfit $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Das calciumaluminatische Analogon Monosulfit, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ wurde von PÖLLMANN (1984) und MOTZET (1990) beschrieben.

Die Reaktion der Ausgangsprodukte zu Eisenmonosulfit verlief erheblich langsamer als beim Eisenmonocarbonat. Durch Tempern bei 60°C kann jedoch bereits nach 2 Wochen Reaktionszeit ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Die Reaktionszeit für die untersuchte Probe betrug 6 Wochen.

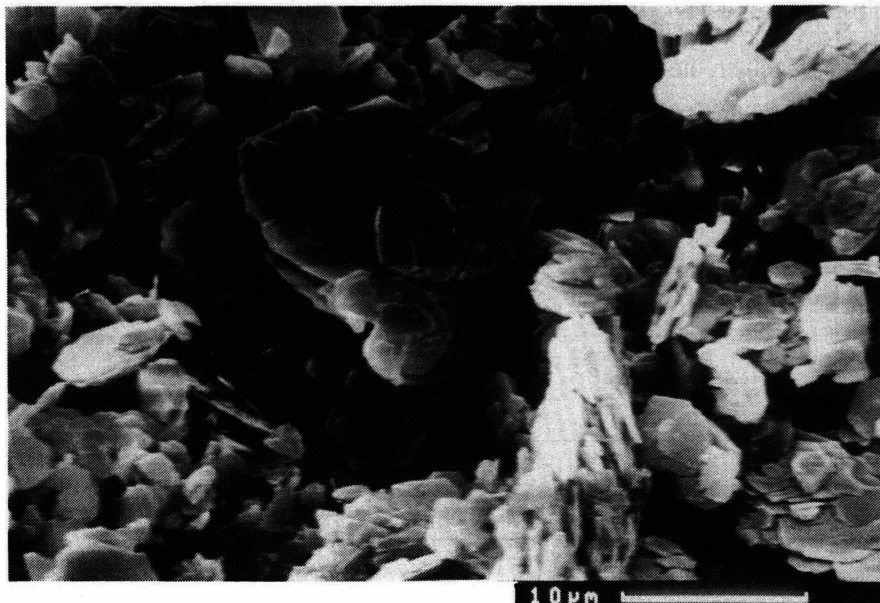


Abb. 16: REM Aufnahme von bei 60°C synthetisiertem $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 16 zeigt einen Vergleich der Gitterkonstanten von Eisenmonosulfit und Monosulfit.

Verbindung	a_0 [pm]	c_0 [pm]	RG
$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	590,3	5053,1	$R\bar{3}c$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ nach MOTZET (1990)	577,1	5128,4	$P3, P\bar{3}$

Tab. 16: Gitterkonstanten von Eisenmonosulfit und Monosulfit bei 35 % rel. Luftfeuchte.

Die Gitterparameter von Eisenmonosulfit bei 100 % und bei 35 % rel. Luftfeuchte sind identisch.

Tabelle 17 gibt die Ergebnisse der chemischen Analyse des Präzipitates wieder.

	CaO	Fe_2O_3	SO_2	H_2O
Masse-% gem.	33,5	23,8	9,6	32,2
Masse-% ber.	34,4	24,5	9,8	31,3

Tab. 17: Chemische Analyse von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Die DSC-Aufnahme von Fe-Monosulfit zeigt neben 2 endothermen Effekten 2 exotherme Peaks die durch die Oxidation von Sulfit zu Sulfat und die Bildung von C_2F hervorgerufen werden.

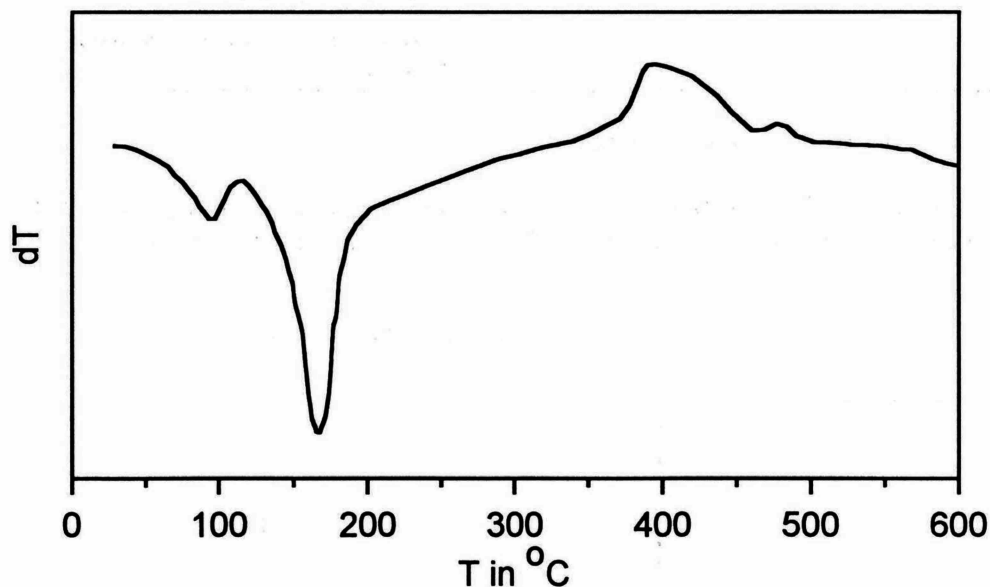


Abb. 17: DSC-Aufnahme von Fe-Monosulfit.
Aufheizgeschwindigkeit $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Genaue Aussagen über das Entwässerungsverhalten liefern TG und DTG.

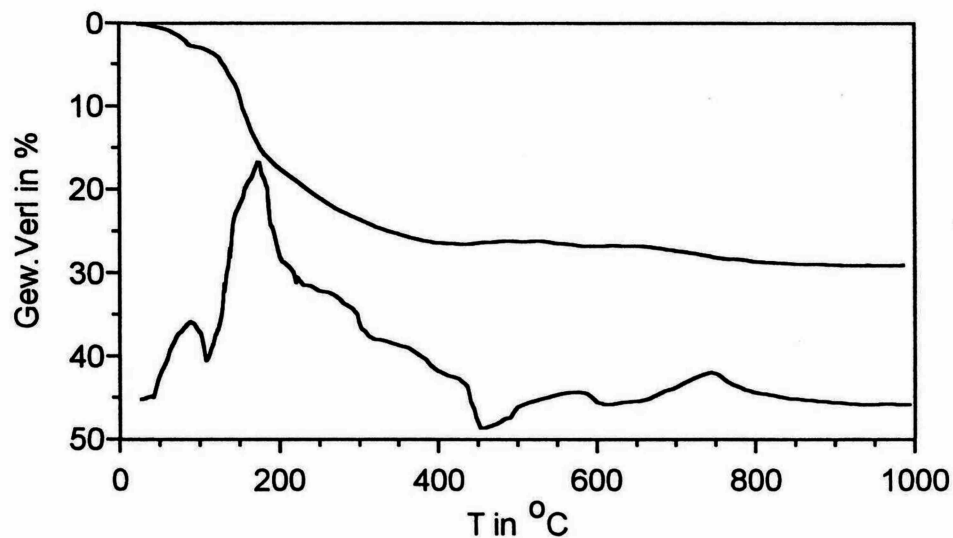


Abb. 18: TG und DTG von Eisenmonosulfit.
Aufheizgeschwindigkeit: 10°C/min.

Bei 470°C erfolgt aufgrund der Oxidation des Sulfites eine Gewichtszunahme, die bei der Berechnung des Wassergehaltes berücksichtigt werden muß.

T in °C	Gew.-Verlust in %	Restwassergehalt
25	--	12,0
110	2,9	11,0
135	6,1	Entwässerung des restlichen
500	26,7	Zwischenschichtwassers und der Hauptschicht

Tab. 18: Entwässerungsverhalten von Eisenmonosulfit.

Das 11-Hydrat besitzt eine Schichtdicke c' von 770 pm. Die Entwässerung erfolgt irreversibel. Ab 135°C zeigt starke Peakverbreiterung die beginnende Entwässerung der Hauptschicht an.

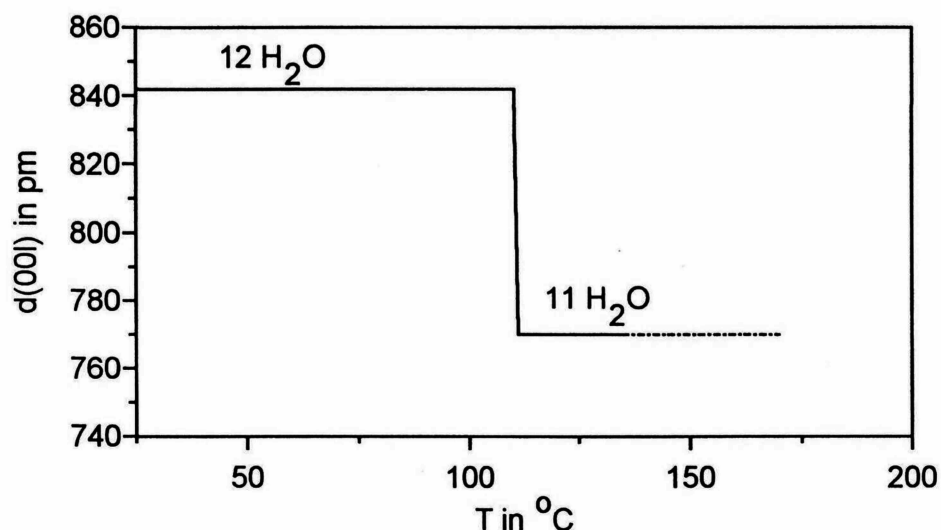


Abb. 19: Verlauf der $d(00l)$ -Werte beim Aufheizen von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie zeigen Abbildung 20 und Tabelle 19.

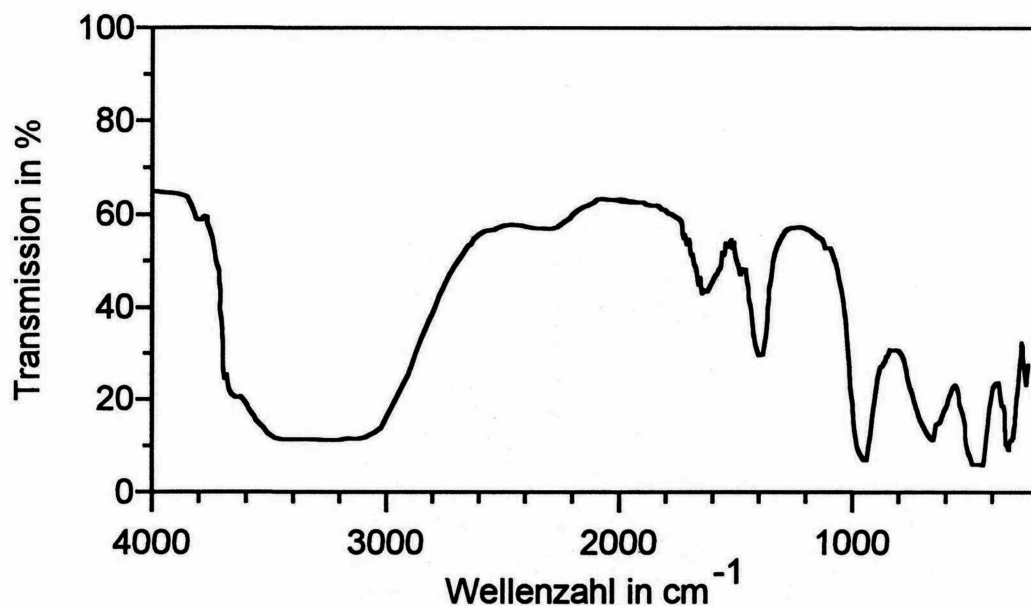


Abb. 20: IR-Spektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
Registriereschwindigkeit: $300 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
280	
.	
.	Ca - O Schwingung
420	
450	
.	
.	Me - O Schwingung
.	und Me - OH Schwingung
960	
1400	$\nu_3\text{-SO}_3^{2-}$ Schwingung
1625	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ - Deformationsschwingung
3000	
.	Valenzschwingung des
.	Zwischenschichtwassers
3600	
3680	OH Schwingung der Hauptschicht

Tab. 19: Zuordnung der Schwingungen im IR-Spektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

4.2.1.3 Eisenmonothiosulfat $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Wie beim Eisenmonosulfat verlief auch die Reaktion der Ausgangsprodukte zum Eisenmonothiosulfat relativ langsam. Zur Erhöhung des Umsatzes wurden die Proben bei 60°C gelagert. Nach 2 Wochen Reaktionszeit lag eine homogene weiße Suspension von Eisenmonothiosulfat vor. Für die untersuchte Probe betrug die Reaktionszeit 6 Wochen. Im Rasterelektronenmikroskop waren 1-3 μm große Plättchen mit hexagonalem Umriß erkennbar.

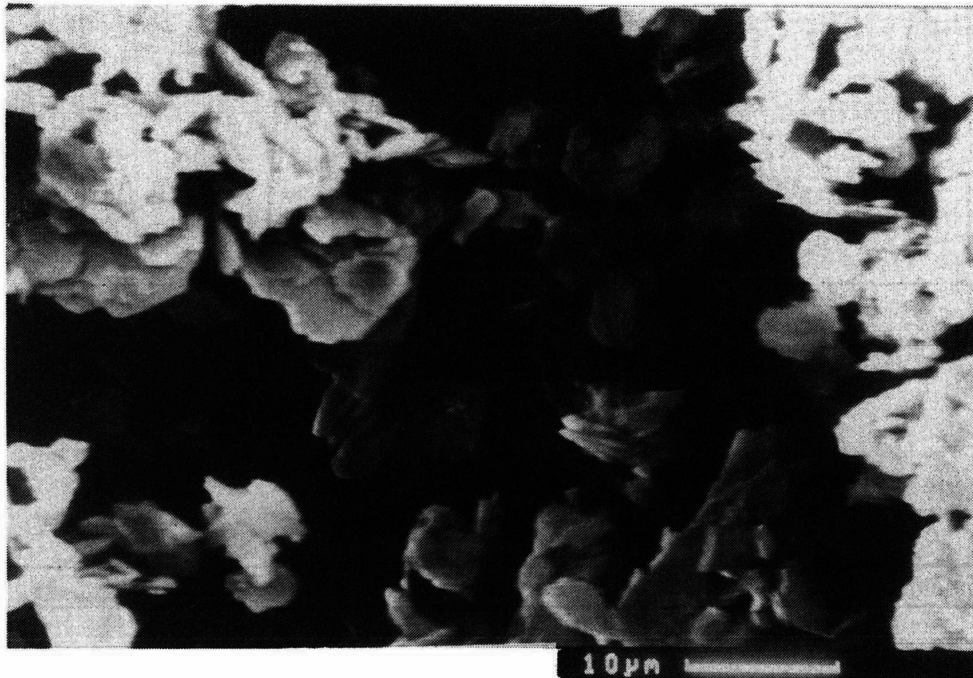


Abb. 21: REM Aufnahme von bei 60°C synthetisiertem $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 20 zeigt das Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung an Röntgenaufnahmen des Präzipitates.

Verbindung	a_0 [pm]	c_0 [pm]	RG
$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	587,9	3073,9	$R\bar{3}$

Tab. 20: Gitterkonstanten von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Die Gitterparameter bei 100 % und bei 35 % rel. Luftfeuchte sind identisch.

Die chemische Analyse des Präzipitates erbrachte die folgenden Werte.

	CaO	Fe_2O_3	S_2O_3	H_2O
Masse-% gem.	32,4	22,9	13,9	31,1
Masse-% ber.	32,8	23,3	14,1	29,8

Tab. 21: Chemische Analyse von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Thermoanalysen an Eisenmonothiosulfat wurden, wegen der starken kalorischen Effekte bei der Oxidation von Thiosulfat, unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Das komplexe Entwässerungsverhalten von $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaS}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ drückt sich im Bereich bis 500°C in 4 endothermen Reaktionen aus. Der exotherme Effekt bei 530°C zeigt die Bildung von C_2F an.

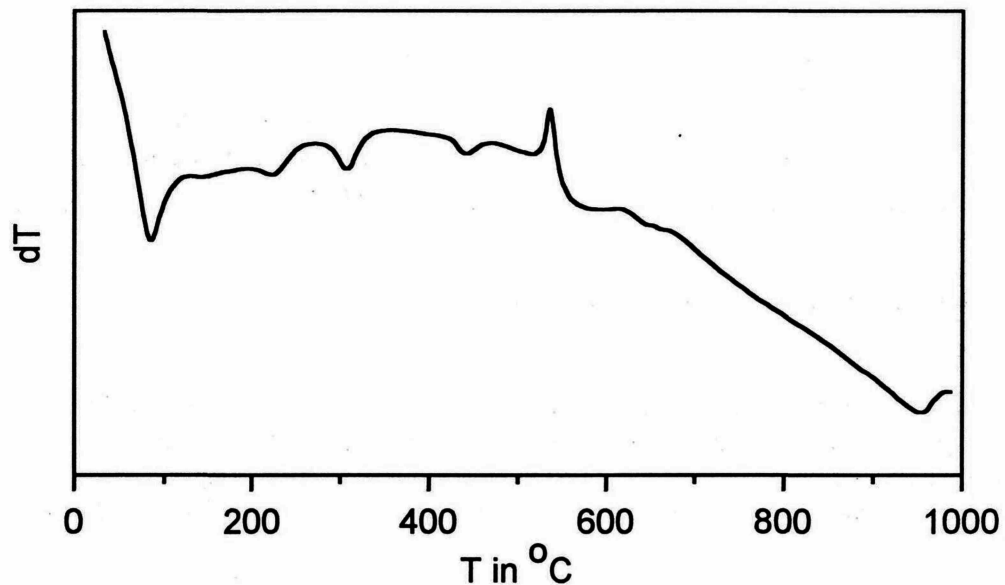


Abb. 22: DTA von Eisenmonothiosulfat.
Aufheizgeschwindigkeit $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
Spülgas: N_2 .

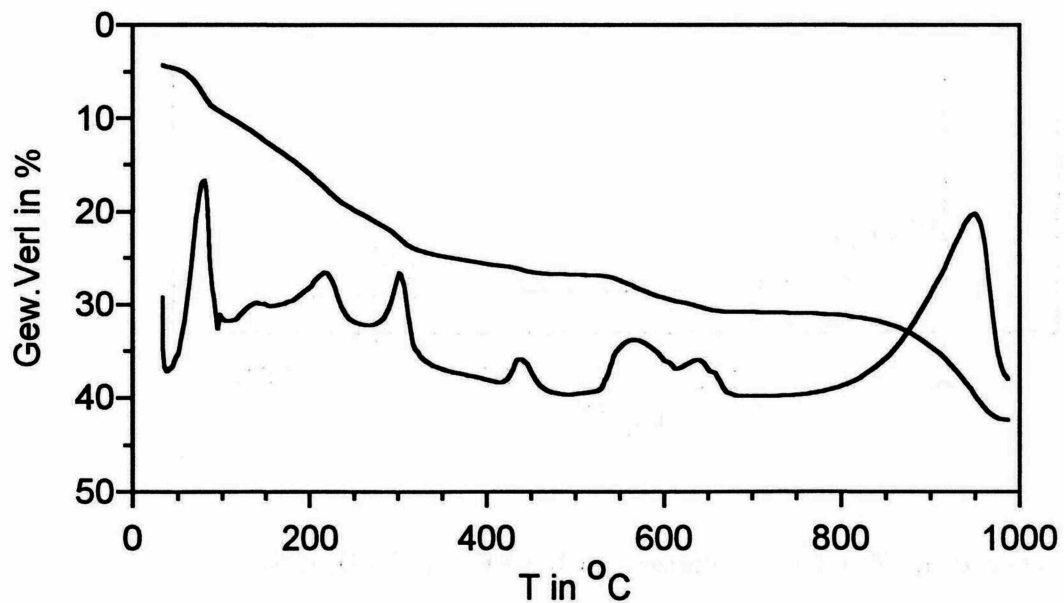
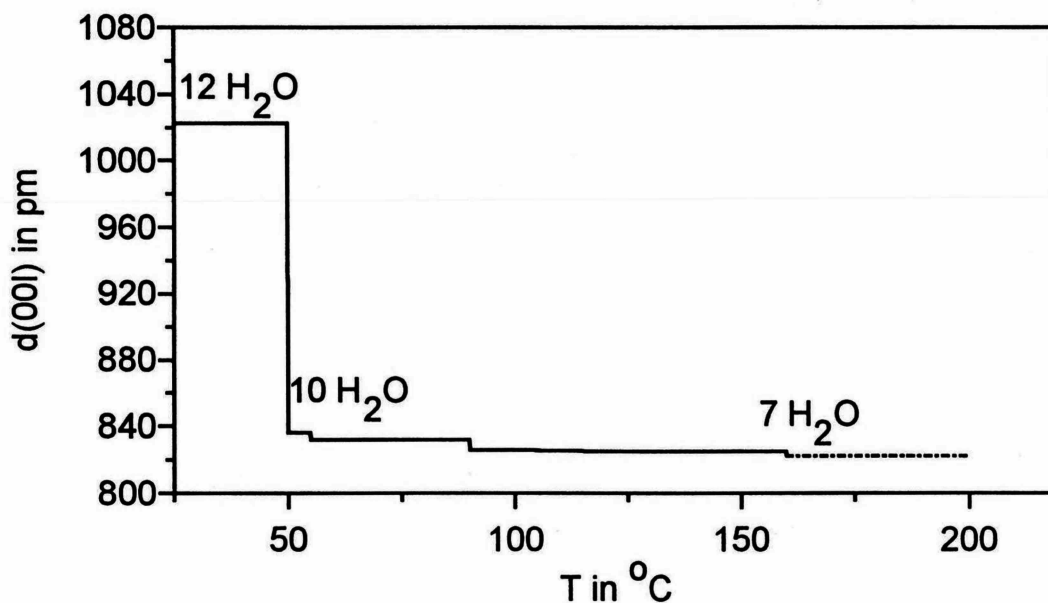


Abb. 23: TG und DTG von $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaS}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
Auheizgeschwindigkeit: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
Spülgas: N_2 .

T in °C	Gew.-Verlust in %	Restwassergehalt
25	--	12,0
50	5,2	10,0
160	13,1	7,0
200	15,9	Entwässerung des restlichen
500	27,0	Zwischenschichtwassers und der Hauptschicht

Tab. 22: Entwässerungsverhalten von Eisenmonothiosulfat.

Eisen-Monothiosulfat gibt bei 50°C zwei Wassermoleküle pro Formeleinheit ab. Die Schichtdicke c' des 10-Hydrates beträgt 836 pm. Im Temperaturbereich zwischen 50°C und 160°C werden weitere 3 Wassermoleküle abgespalten. Die Schichtdicke nimmt dabei auf 825 pm ab. Bei Temperaturen über 160°C zeigt starke Reflexverbreiterung im Röntgendiagramm die beginnende Entwässerung der Hauptschicht an.

Abb. 24: Verlauf der $d(00l)$ -Werte beim Aufheizen von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie zeigen Abbildung 25 und Tabelle 23.

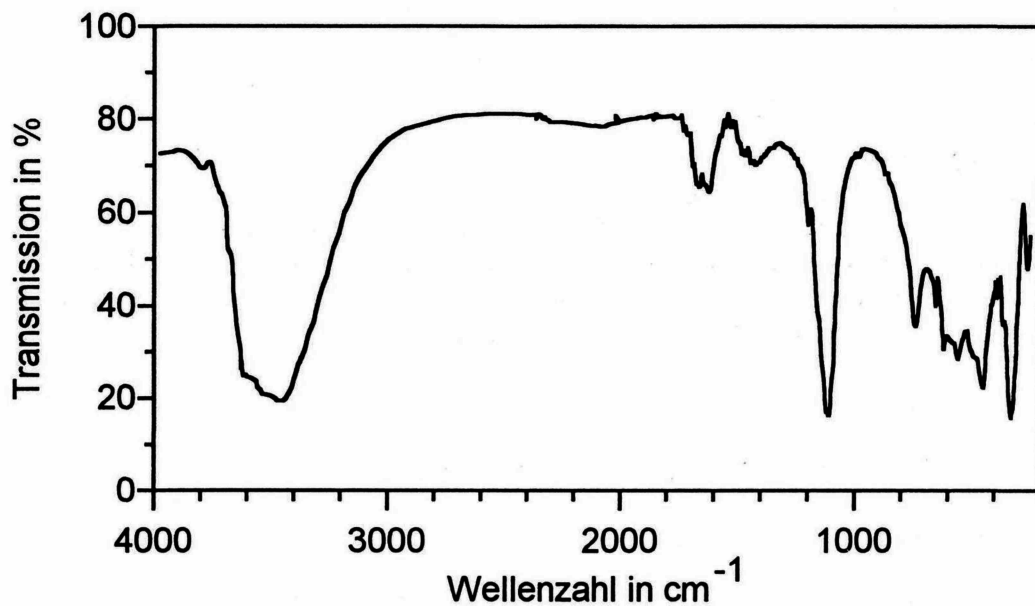


Abb. 25: IR-Spektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
Registriereschwindigkeit: $300 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
280	
.	
.	Ca - O Schwingung
410	
450	
.	
.	Me - O Schwingung
.	und Me - OH Schwingung
870	
980	$\nu_1\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ Schwingung
1105	
1125	$\nu_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ - Schwingung
1200	
1630	$\nu_2\text{-H}_2\text{O}$ - Deformationsschwingung
3000	
.	Valenzschwingung des
.	Zwischenschichtwassers
3600	
3680	OH Schwingung der Hauptschicht

Tab. 23: Zuordnung der Schwingungen im IR-Spektrum von $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

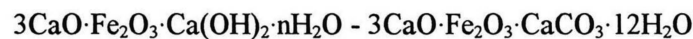
4.2.2 Carbonathaltige Calciumferrat- und Calciumaluminatferrathydrate

Bei der Erhärtung hydraulischer Bindemittel ist in der Regel stets CO_2 vorhanden. Quellen für dieses CO_2 sind die Luft, das Anmachwasser, die Zuschlagstoffe und die Bindemittel selbst. CO_2 verhält sich bei der Zementhydratation nicht inert, sondern beeinflusst vor allem die Hydratation der nichtsilikatischen Phasen erheblich (KUZZEL & PÖLLMANN 1991, MEYER 1992).

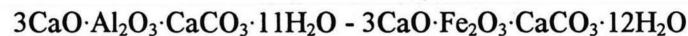
Die Kenntnis carbonathaltiger Calciumaluminatferrate ist daher für das Verständnis, der bei hydraulischen Bindemitteln in der Technik ablaufenden Vorgängen, von Bedeutung.

Bereits SPOHN & LIEBER (1965) untersuchten die Reaktionen zwischen Calciumcarbonat und Portlandzement, bzw. Calciumcarbonat und C_4AF . Sie erhielten dabei eine laminare carbonathaltige Hydratphase, die sie als reines $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ interpretierten. Daneben beschrieben sie einen rotbraunen Niederschlag, den sie als amorphes Eisen-Hydroxid deuteten.

SIMON (1984) untersuchte das System



bei 5°C Raumtemperatur und 45°C und das System



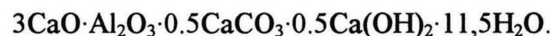
bei 45°C. Nach seinen Angaben gibt es in beiden Systemen keine Mischkristalle.



erhielt er nur bei 5°C. FISCHER (1977) und FISCHER & KUZZEL (1982) beschrieben das System

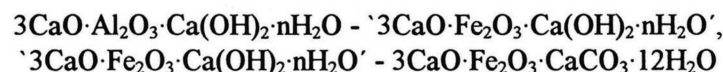


Sie fanden keine Mischkristalle, jedoch eine intermediäre Verbindung der Zusammensetzung



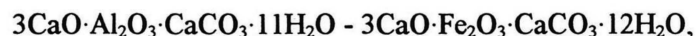
Eigene Untersuchungen wurden an folgenden Systemen gemacht:

Die Randsysteme



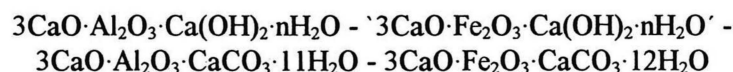
wurden bei Raumtemperatur untersucht.

Das Randsystem



wurde bei Raumtemperatur, 40°C und 60°C untersucht.

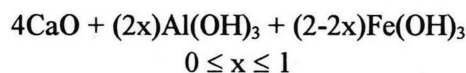
Das pseudoternäre System



wurde bei Raumtemperatur untersucht.

4.2.2.1 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Zur Untersuchung des Systems dienten Einwaagen folgender Zusammensetzung:

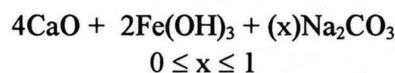


Selbst nach 8 Wochen Reaktionszeit ließ die Färbung der Proben erkennen, daß das Fe-Hydroxid nur unvollständig oder gar nicht an der Reaktion teilgenommen hatte. Im Gegensatz zu ROGERS & ALDRIGE (1977), und NEGRO & STAFFERI (1979) konnte TCFH bei 25°C nicht hergestellt werden. Dagegen wurde festgestellt, daß sich in der Paste aus der Synthese bereits nach wenigen Minuten Lagern an Luft Eisenmonocarbonat bildet. Daher besteht die Möglichkeit, daß die genannten Autoren Eisenmonocarbonat erhalten haben, zumal ROGERS & ALDRIGE für ihr Reaktionsprodukt $c' = 8,0 \text{ \AA}$ angeben, ein Wert, der annähernd dem von Fe-Monocarbonat ($c' = 7,95 \text{ \AA}$) entspricht.

Auch pseudobinäre Mischkristalle der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurden nicht identifiziert. Demnach ist bei Raumtemperatur die einzig stabile laminare Phase im vorliegenden System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4.2.2.2 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Folgende Synthesen wurden gemacht:

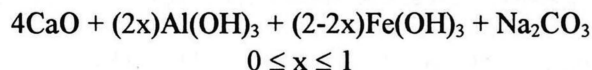


Während der Reaktionszeit von 8 Wochen wurde nur in der Probe mit $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1$ vollständiger Reaktionsumsatz erreicht. Alle anderen Proben enthielten noch unreagierte Anteile an Portlandit und Eisen-Hydroxid. Die röntgenographischen Untersuchungen bei 100 % und bei 35 % rel. Luftfeuchte zeigten, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ die einzig stabile laminare Phase im System ist. Diese Feststellung stimmt mit den Ergebnissen von SIMON (1984) überein.

4.2.2.3 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Bereits SIMON (1984) untersuchte das System Monocarbonat - Eisenmonocarbonat bei Raumtemperatur und 45°C. Er gibt an, daß beide Phasen nicht miteinander mischbar sind. Seiner Beschreibung nach hatten seine Proben nicht vollständig reagiert und er beschränkte sich auf die röntgenographische Analyse bei 100 % rel. Luftfeuchte.

Für eigene Untersuchungen dienten folgende Einwaagen:



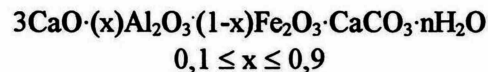
Die Reaktion erfolgte bei 25°C, 40°C und 60°C.

Im Gegensatz zu den Angaben von SIMON konnten bei allen drei Temperaturen kristalline Produkte der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden. Es handelt sich dabei nicht um Mischkristalle von Monocarbonat und Eisenmonocarbonat im thermodynamischen Sinn, da der Wassergehalt pro Formeleinheit der Produkte nicht vom Al/Fe-Verhältnis abhängt. Vielmehr bilden diese Mischphasen im Gegensatz zu den Reinphasen bei Raumtemperatur zwei Hydratstufen aus:

- a - ein rhomboedrisches 12-Hydrat und
- b - ein triklines 11-Hydrat.

Die Stabilität dieser beiden Hydratstufen ist eine Funktion der Luftfeuchtigkeit und des Al/Fe - Verhältnisses und ist von der Bildungstemperatur innerhalb des untersuchten Bereiches unabhängig. In Proben mit hohen Al-Gehalten konnte das 12-Hydrat nicht vollständig stabilisiert werden. So dehydratisierte bereits beim Abfiltrieren und beim Röntgen in der Klimakammer der größte Teil zum 11-Hydrat. Die vollständige Umwandlung zum 11-Hydrat benötigte bei Proben mit Al/Fe > 1 bei Lagerung unter 35 % rel. Luftfeuchte nicht länger als 3 Wochen. Dagegen erstreckte sich die vollständige Entwässerung bei Proben mit höheren Eisengehalten zum Teil auf Zeiträume von mehr als einem Jahr.

Die genauen Grenzen, innerhalb derer beide Hydratstufen ausgebildet werden, wurden nicht bestimmt. Beide Hydratstufen konnten jedoch für Zusammensetzungen



realisiert werden. Die Entwässerung verlief bei allen untersuchten Zusammensetzungen irreversibel.

Abbildung 26 zeigt entwässerte Mischkristalle in einer REM-Aufnahme.

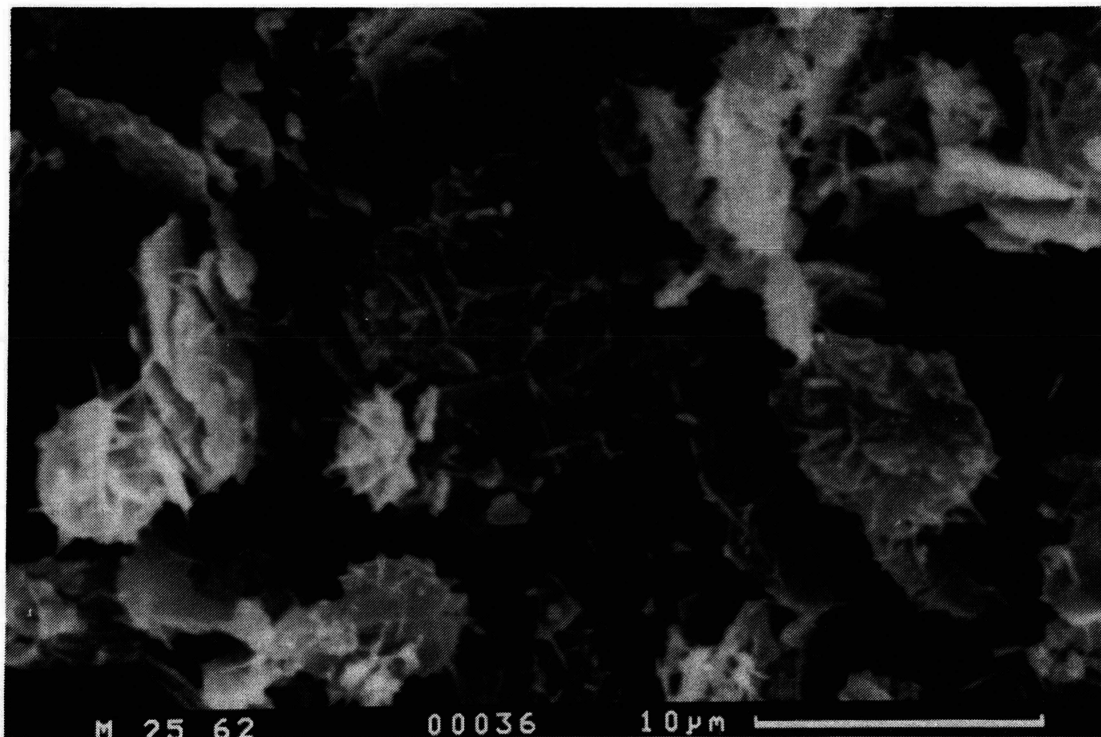


Abb. 26: REM Aufnahme von $3\text{CaO} \cdot 0,4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Die Abbildungen 27 bis 29 zeigen den Verlauf der Schichtdicke c' und der Gitterkonstante a_0 der trigonalen Phase bzw. des Gitterebenenabstandes $d(001)$ der triklinen Phase. Wie bereits früher für andere Al-Fe-Monophasen gezeigt wurde (KUZEL 1969), erfolgt auch hier durch den Einbau von Eisen in die Hauptschicht eine Vergrößerung von a_0 bei gleichzeitiger Abnahme der Schichtdicke.

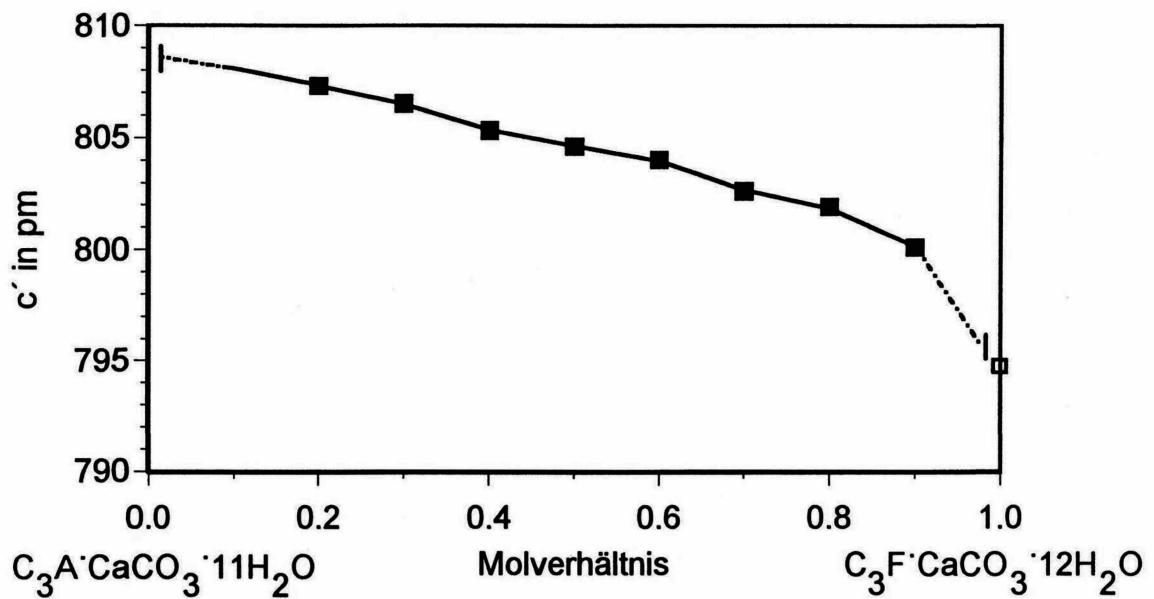


Abb. 27: Verlauf der Schichtdicke c' der rhomboedrischen Phase im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % rel. Luftfeuchte.

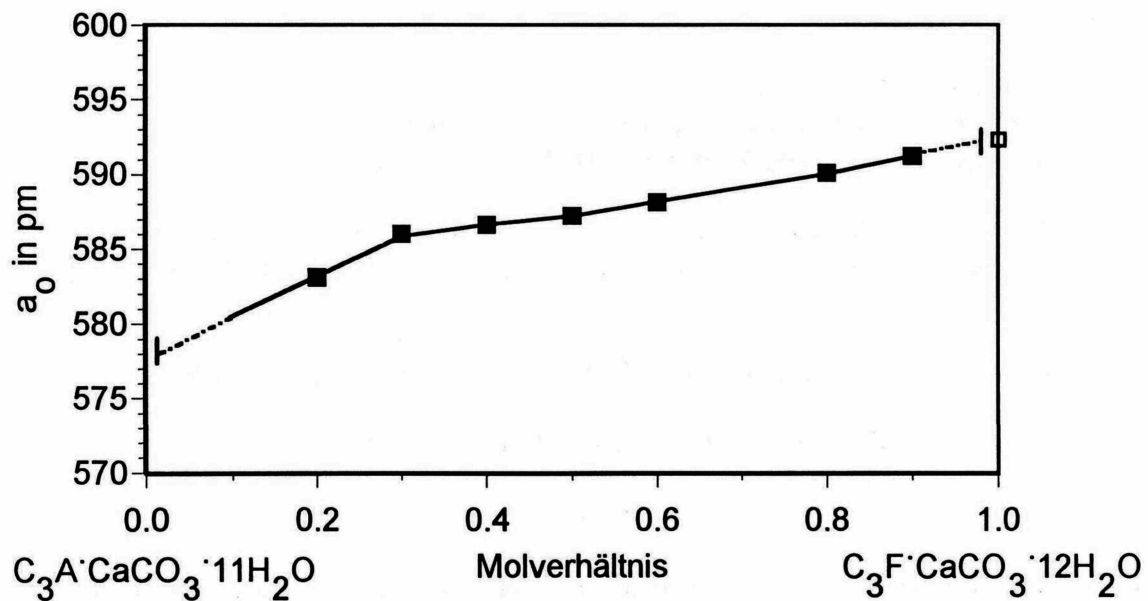


Abb. 28: Verlauf der Gitterkonstante a_0 der rhomboedrischen Phase im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 100 % rel. Luftfeuchte.

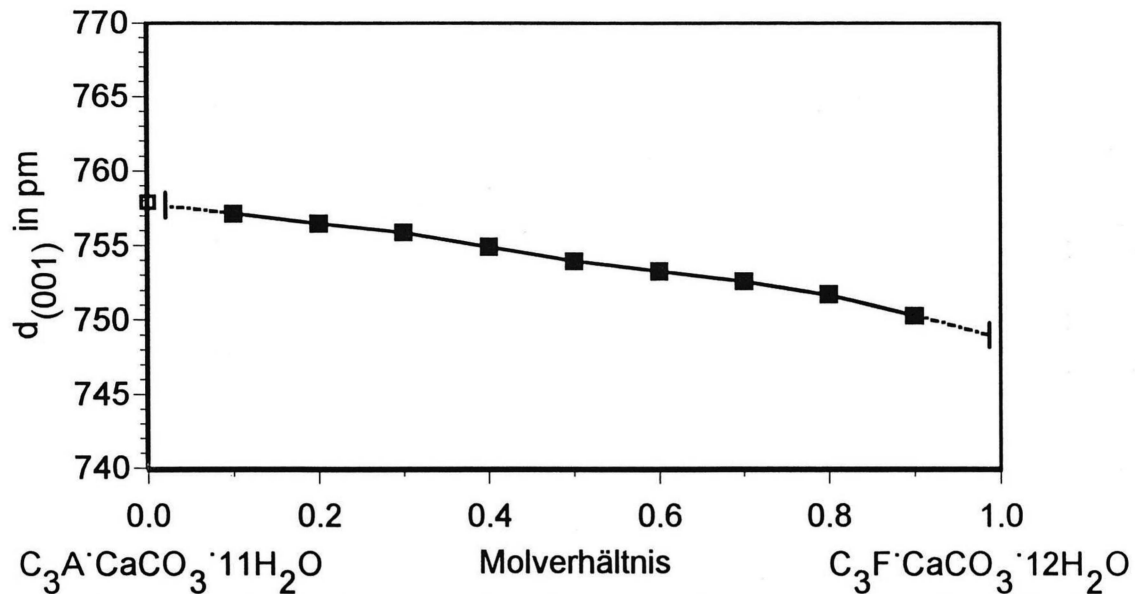
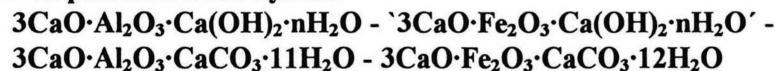


Abb. 29: Verlauf des Netzebenenabstandes $d_{(001)}$ der triklinen Phase im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % rel. Luftfeuchte

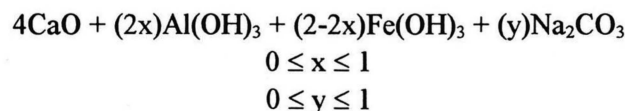
Bei Hochtemperaturrentgenuntersuchungen an Eisenmonocarbonat trat im Temperaturbereich zwischen 55°C und 90°C neben den stabilen Dehydratationsprodukten eine metastabile Phase mit $d_{(001)} = 749,1$ pm auf (Abb. 14). Diese Phase konnte nicht isoliert stabilisiert werden. Es ist zu vermuten, daß es sich dabei um das triklin 11-Hydrat handelt.

4.2.2.4 Das pseudoternäre System

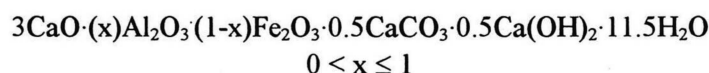


Obwohl dieses System für das Verständnis der Reaktionen hydraulischer Produkte, die sowohl Aluminium als auch Eisen enthalten, bedeutend ist, fehlt bislang eine genaue Beschreibung aus früheren Untersuchungen.

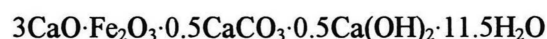
Zur Untersuchung des Systems wurden Einwaagen folgender Zusammensetzung hergestellt:



Außer den aus den Randsystemen bekannten Verbindungen trat zusätzlich eine Phase der Zusammensetzung



auf. Reines Eisen-Halbcarbonat der Zusammensetzung



konnte nicht dargestellt werden. Zur Stabilisierung dieser Phase ist aus kristallchemischen Gründen offenbar ein geringer Anteil Al^{3+} im Kristallgitter erforderlich.

Die Abbildungen 30 und 31 zeigen den Verlauf der Schichtdicke c' und der Gitterkonstante a_0 dieser Mischkristalle.

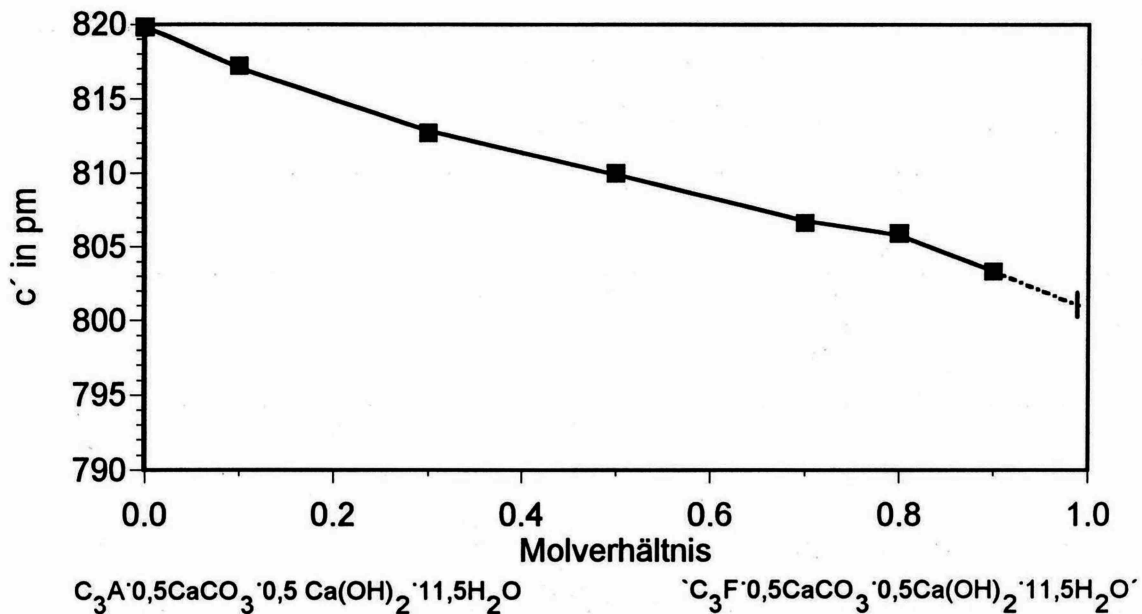


Abb. 30: Schichtdicke c' der Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 0,5\text{Ca(OH)}_2 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O} - \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 0,5\text{Ca(OH)}_2 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % rel. Luftfeuchte.

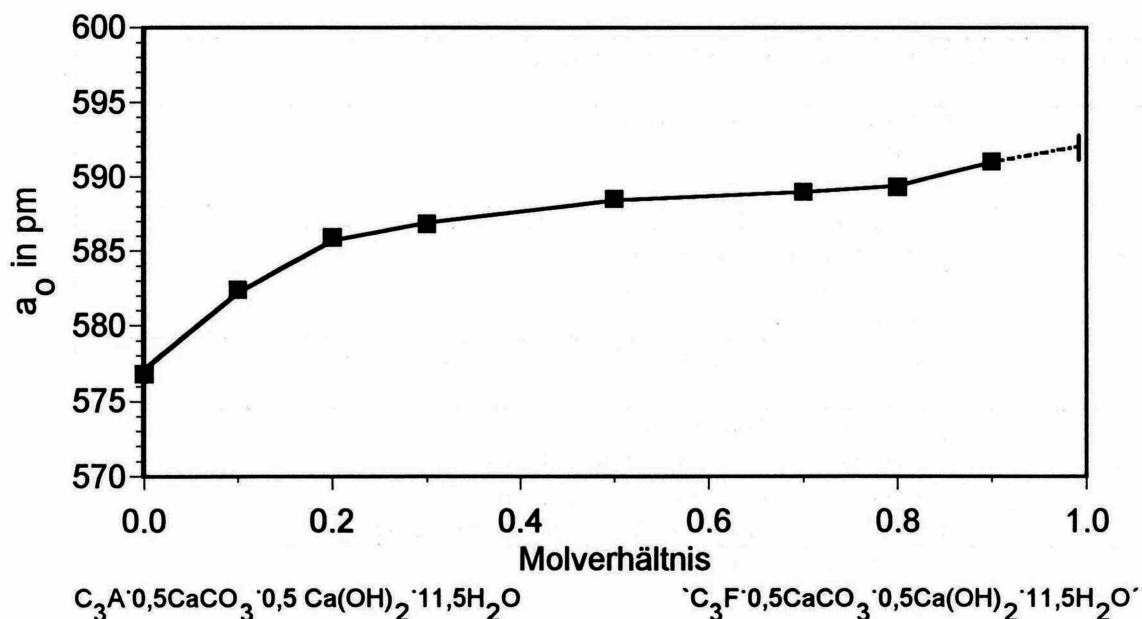
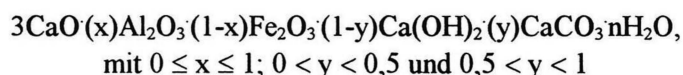


Abb. 31: Gitterkonstante a_0 der Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 0,5\text{Ca(OH)}_2 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 0,5\text{Ca(OH)}_2 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % rel. Luftfeuchte.

Phasen der Zusammenstzung



wurden nicht identifiziert.

Die Tabellen 24 und 25 zeigen den an den Präzipitaten röntgenographisch ermittelten Phasenbestand. Das röntgenamorphe Eisen-Hydroxid wurde durch die Färbung der Proben identifiziert.

Zusammensetzung der Einwaage	Phasenbestand bei 100 % rel. Luftfeuchte
$0 \leq x \leq 1$ $y = 0$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$
$0 < x \leq 1$ $0 < y < 0,5$	$3\text{CaO} \cdot (x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$
$0 < x \leq 1$ $y = 0,5$	$3\text{CaO} \cdot (x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
$x = 1$ $0,5 < y < 1$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
$0 < x < 1$ $0,5 < y < 1$	$3\text{CaO} \cdot (x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot (x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
$x = 0$ $0 < y < 1$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Tab. 24: Phasenbestand der Präzipitate aus den Einwaagen
 $4\text{CaO} + (2x)\text{Al}(\text{OH})_3 + (2-2x)\text{Fe}(\text{OH})_3 + (y)\text{Na}_2\text{CO}_3$
bei 100 % rel. Luftfeuchte.

Zusammensetzung der Einwaage	Phasenbestand bei 35 % rel. Luftfeuchte
$0 \leq x \leq 1$ $y = 0$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$
$0 < x \leq 1$ $0 < y < 0,5$	$3\text{CaO} \cdot (x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$
$0 < x \leq 1$ $y = 0,5$	$3\text{CaO} \cdot (x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
$x = 1$ $0,5 < y < 1$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
$0 < x < 1$ $0,5 < y < 1$	$3\text{CaO} \cdot (x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot (x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
$x = 0$ $0 < y < 1$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Tab. 25: Phasenbestand der Präzipitate aus den Einwaagen
 $4\text{CaO} + 2(x)\text{Al}(\text{OH})_3 + (2-2x)\text{Fe}(\text{OH})_3 + (y)\text{Na}_2\text{CO}_3$
bei 35 % rel. Luftfeuchte.

Folgende Abbildungen zeigen die im System vorliegenden Verbindungen und ihre Stabilitätsfelder.

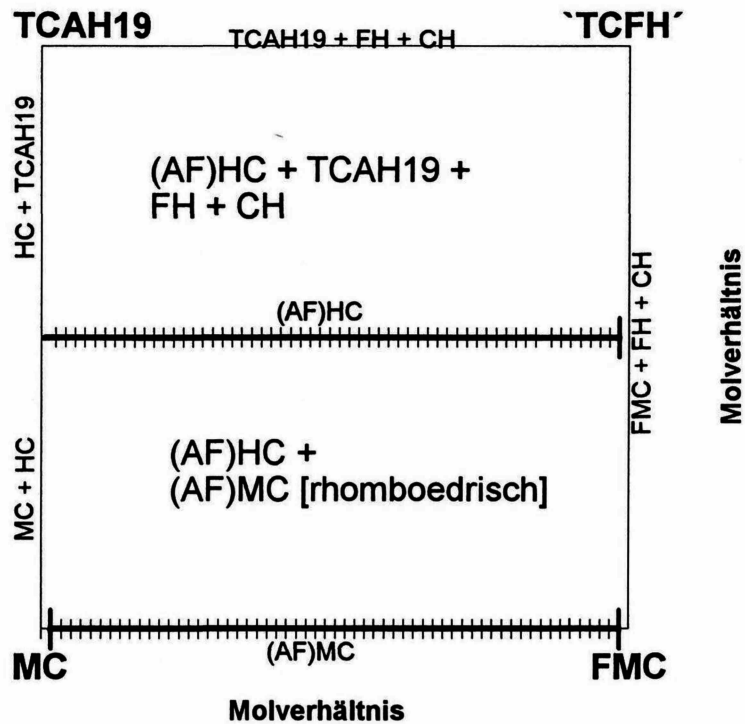


Abb. 32: Stabilitätsbeziehungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - '3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}' -$
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 bei Raumtemperatur und 100 % rel. Luftfeuchte.

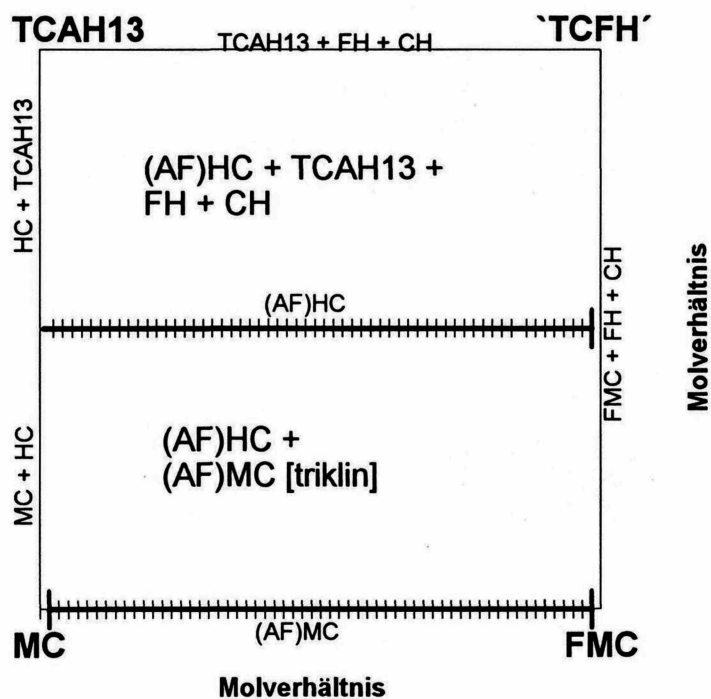


Abb. 33: Stabilitätsbeziehungen im System

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - '3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}' -$
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 bei Raumtemperatur und 35 % rel. Luftfeuchte.

Erläuterungen zu den Abbildungen 32, 33 und 34:

MC	-	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
FMC	-	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
TCAH	-	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
TCAH13	-	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
TCAH19	-	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
'TCFH'	-	$'3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}'$
(AF)MC	-	rhomboedrische Mischkristalle $3\text{CaO} \cdot (\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
(AF)HC	-	Mischkristalle $3\text{CaO} \cdot (\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
CH	-	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
FH	-	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Abbildung 34 zeigt den Verlauf des Gitterebenenabstandes $d(001)$ der bei 35 % rel. Luftfeuchte und Raumtemperatur stabilen laminaren Phasen im System.

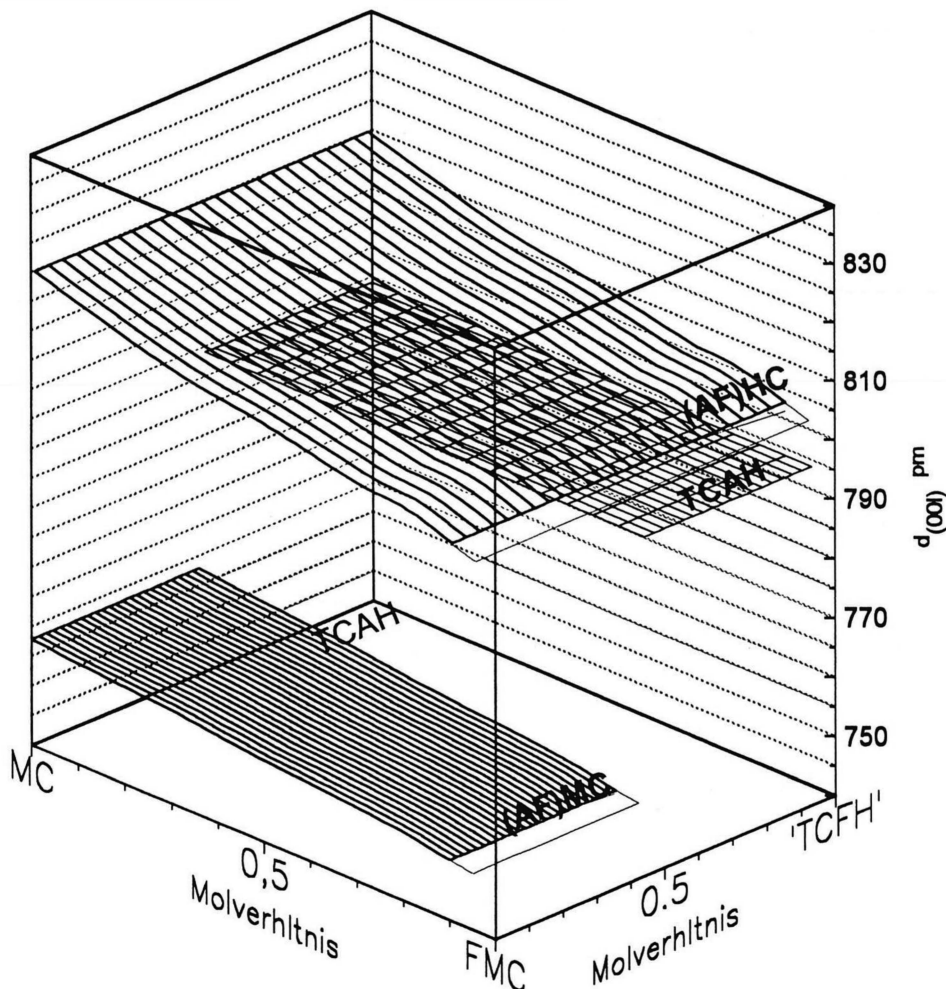


Abb. 34: Verlauf des Gitterebenenabstandes $d(001)$ der bei Raumtemperatur im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $'3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}'$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}'$ stabil auftretenden laminaren Phasen bei 35 % rel. Luftfeuchte.

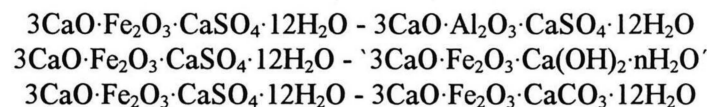
4.2.3 Sulfathaltige Calciumferrat- und Calciumaluminatferrathydrate

Sulfat spielt sowohl in der Bauchemie als auch im Bereich der Umwelttechnik bei der Immobilisierung von Schadstoffen eine wichtige Rolle. Im folgenden werden die wichtigsten Einflußmöglichkeiten von Sulfat auf hydraulische Bindemittel bzw. auf hydraulisch gebundene Systeme genannt:

- Beim Mahlen von Portlandzementklinker wird Gips zugegeben. Dieser Gips dient im Portlandzement als Verzögerer und hat damit einen entscheidenden Einfluß auf die Erstarrung des Zementes.
- Sulfat ist in zahlreichen industriellen Rückständen enthalten. Bei der hydraulischen Verfestigung dieser Rückstände nimmt dieses Sulfat an der Reaktion teil.
- Insbesondere bei der Schadstoffimmobilisierung auf Deponien bietet sich die Verwendung von Sickerwasser als Anmachwasser an. Dieses Sickerwasser enthält in Abhängigkeit von der Art der Deponie unter Umständen erhebliche Mengen Sulfat, das an der Abbindereaktion teilnimmt.

Sulfathaltige Calciumaluminathydrate wurden unter anderem von KUZEL (1969) und von PÖLLMANN (1984) ausführlich beschrieben. Einen Teil der sulfathaltigen Calciumaluminatferrathydrate beschrieb KUZEL (1969). Eisenmonosulfat wurde von KUZEL (1969) und zuletzt von ECKER (1991) beschrieben.

Eigene Untersuchungen wurden an folgenden Systemen ausgeführt:

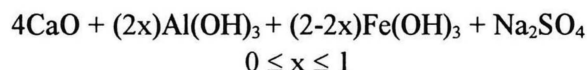


Die Untersuchungen wurden ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt.

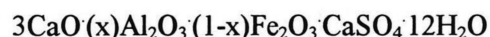
4.2.3.1 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Das System $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits von KUZEL (1968) und (1969) untersucht. Er stellte stöchiometrische Gemische aus Bayerit, Eisen-Hydroxid, CaO und Gips her und schüttelte diese in Portlandit-Lösungen bei 25°C, 50°C und 100°C. KUZEL erhielt nur aus den Synthesen bei 100°C bei allen Zusammensetzungen im System homogene Präzipitate. Bei tieferen Reaktionstemperaturen beschrieb er eine breite Mischungslücke sowie eine intermediäre Verbindung der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot 0,7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Für eigene Untersuchungen wurden folgende Einwaagen gemacht:



In den eigenen Untersuchungen konnten die Ergebnisse von KUZEL nicht bestätigt werden. Bereits bei Raumtemperatur lagen bei allen Einwaagen homogene Mischkristalle der Zusammensetzung



vor. Bei den von KUZEL (1969) beschriebenen Synthesen bei 25°C und bei 50°C lag vermutlich ein Ungleichgewicht vor, das sich durch die Verwendung von Bayerit und Fe-Hydroxid in der Anfangsphase der Reaktion bildete. Die Einstellung eines Gleichgewichtes unter den angegebenen Bedingungen erfolgte dann nicht mehr innerhalb des Versuchszeitraumes. Bei den eigenen Synthesen konnte die Möglichkeit der Bildung eines Ungleichgewichtes durch die gleichmäßige Verteilung der Al- und Fe-Ionen innerhalb des Reaktionsgemenges minimiert werden.

Die Abbildungen 35 bis 37 zeigen der Verlauf der Schichtdicke c' und der Gitterkonstanten.

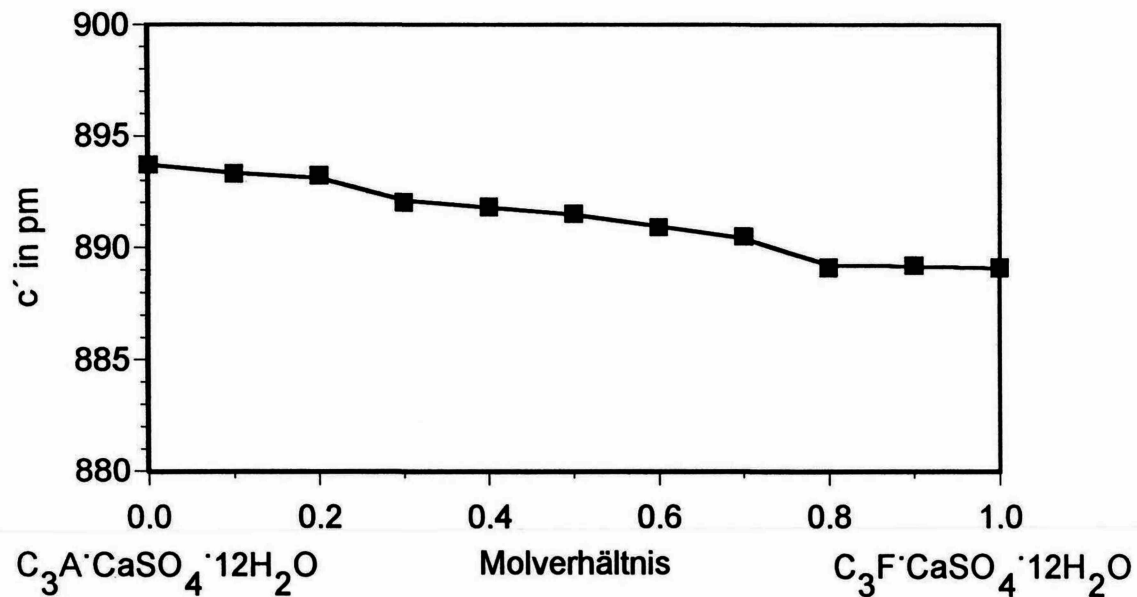


Abb. 35: Schichtdicke c' der Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % rel. Luftfeuchte.

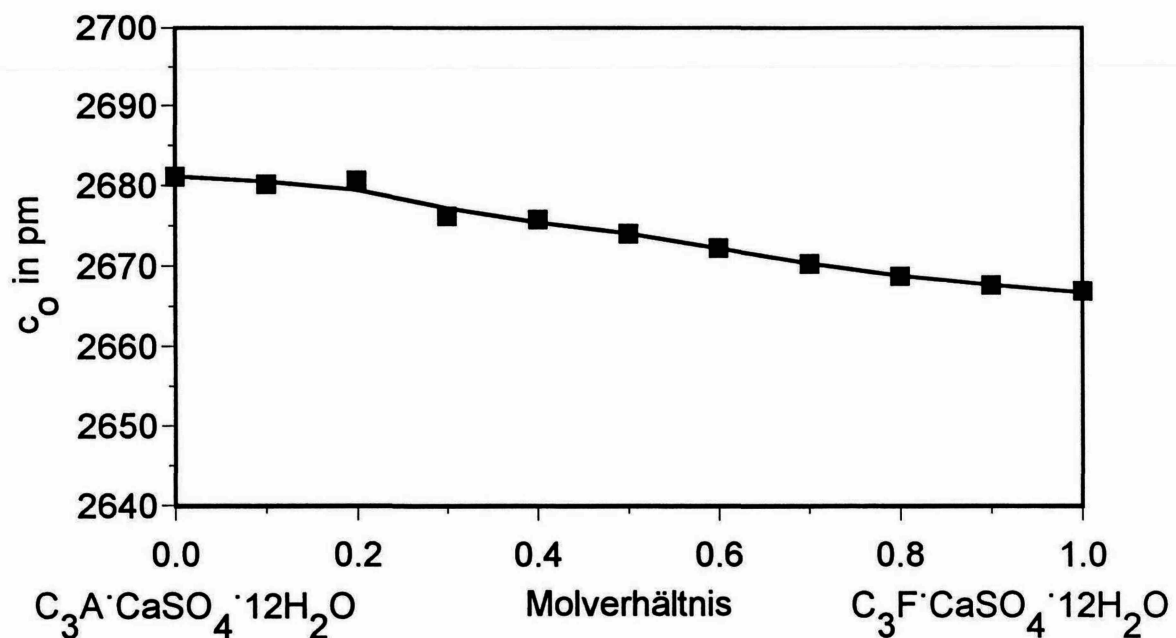


Abb. 36: Gitterkonstante c_0 der Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % rel. Luftfeuchte.

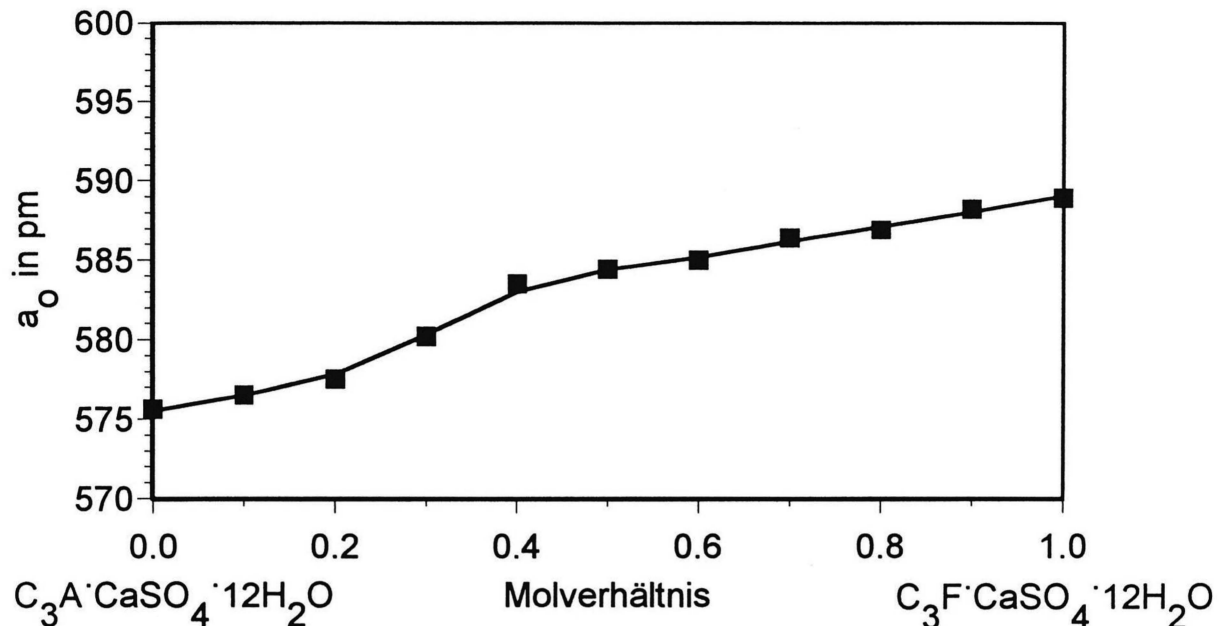
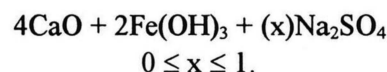


Abb. 37: Gitterkonstante a_0 der Mischkristalle im System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 35 % rel. Luftfeuchte.

4.2.3.2 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Das analoge calciumaluminatische System untersuchte PÖLLMANN (1984).

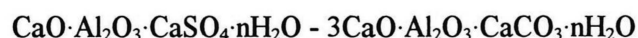
Für eigene Untersuchungen wurden Einwaagen folgender stöchiometrischer Zusammensetzung hergestellt:



Wie bereits in Kapitel 4.2.2.1 beschrieben wurde, existiert eine Verbindung der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur nicht. Auch Mischphasen wie im analogen aluminatischen System, existieren hier nicht, so daß die einzig stabile laminare Phase im System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist. In Synthesen mit einem Verhältnis von $\text{SO}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ lagen neben $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ stets Eisen-Hydroxid und Portlandit vor.

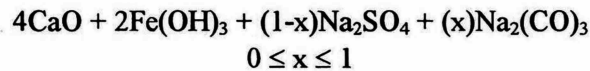
4.2.3.3 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Das analoge calciumaluminatische System



untersuchte PÖLLMANN (1984).

Folgende Einwaagen dienten für eigene Untersuchungen:



Die röntgenographische Untersuchung der Präzipitate nach 8 Wochen Reaktionszeit zeigte bei allen Zusammensetzungen nur die Reinphasen $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Die beiden Phasen sind demnach bei den gegebenen Bedingungen ebenso wie die entsprechenden Calciumaluminathydrate nicht mischbar. Die Abbildung 38 zeigt den Verlauf der Schichtdicken c' der Phasen im System.

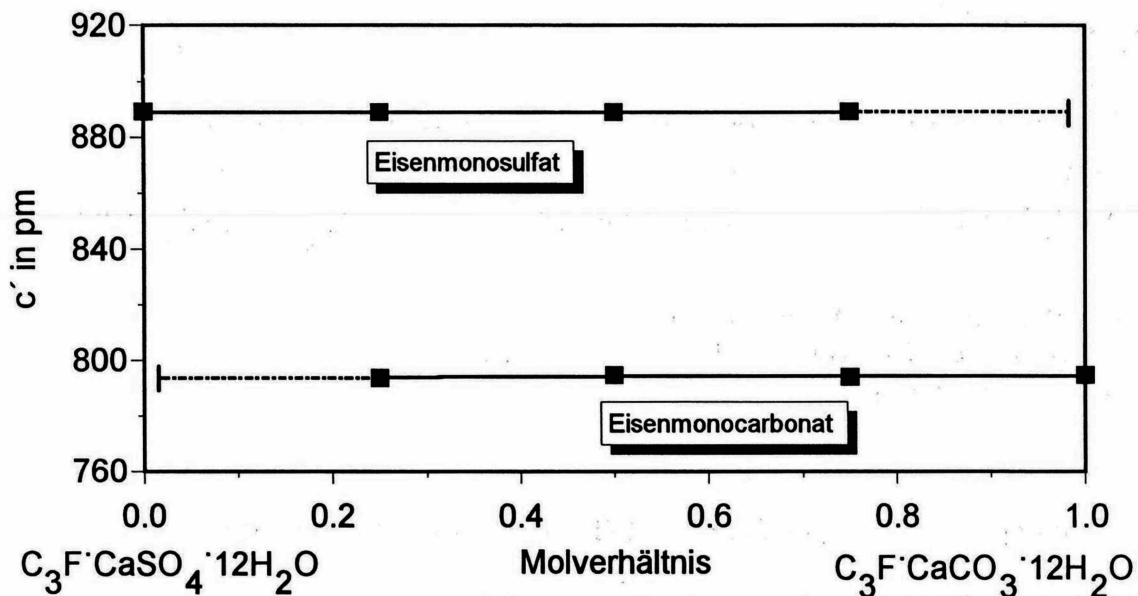


Abb. 38: Schichtdicken c' der Phasen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % rel. Luftfeuchte.

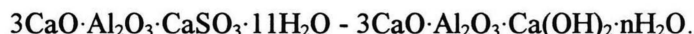
4.2.4 Sulfithaltige Calciumferrat- und Calciumaluminatferrathydrate

Große Mengen industrieller Reststoffe enthalten Sulfid als wesentlichen Bestandteil. Hier sind insbesondere Produkte aus Rauchgasentschwefelungsanlagen von Kohlekraftwerken und Sulfidablaugen aus der Zellstoffherstellung zu nennen. Auch hydraulisch reagierende Reststoffe wie Elektrofilteraschen aus Braunkohlekraftwerken, die im Bereich der Immobilisierung zur Einbindung von Schadstoffen Verwendung finden, enthalten zum Teil erhebliche Mengen Sulfid. Dieses Sulfid reagiert bei der hydraulischen Erhärtung mit den aluminatischen und aluminatferratischen Bestandteilen der Bindemittel zu Hydroxysalzen. Die sichere Einbindung von Sulfid in stabile Mineralphasen wie Monosulfid bei der Verfestigung industrieller Reststoffe ist aus folgenden Gründen von Bedeutung:

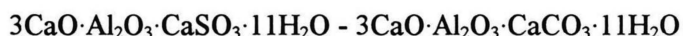
- Nicht in stabile Mineralphasen eingebundenes Sulfid kann freigesetzt und zu Sulfat oxidiert werden. Die Reaktion von Sulfat mit hydraulisch verfestigten Körpern kann zu Ettringittreiben führen.
- Auf Deponien rufen hohe Sulfidgehalte in Sickerwässern einen erhöhten chemischen Sauerstoffbedarf hervor, wodurch das Sickerwassermilieu durch Schaffung anaerober Zustände geschädigt werden kann.

- Verfestigte industrielle Reststoffe werden häufig im Bergbau als Versatzmaterial unter Tage verwendet. Ein entscheidendes Kriterium für die Zulassung der Reststoffe als Versatzmaterial stellt der chemische Sauerstoffbedarf im Eluat dieser Stoffe dar. Im Falle sulfithaltiger Rückstände kann diese Anforderung nur durch Oxidation oder durch sichere Einbindung des Sulfites eingehalten werden.

Monosulfit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) wurde zuerst von MURAKAMI (1959) beschrieben. BLOSS & ODLER (1982) untersuchten das System $\text{CaSO}_3 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ und den Einfluß von Sulfit auf die Erstarrung von Portlandzement. MARUSIN (1986, 1987) beschrieb die hydraulische Verfestigung von Flugaschen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Sulfit:Sulfat und von Sulfit:Calcium. PÖLLMANN (1984) untersuchte das System

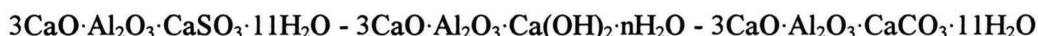


Das System



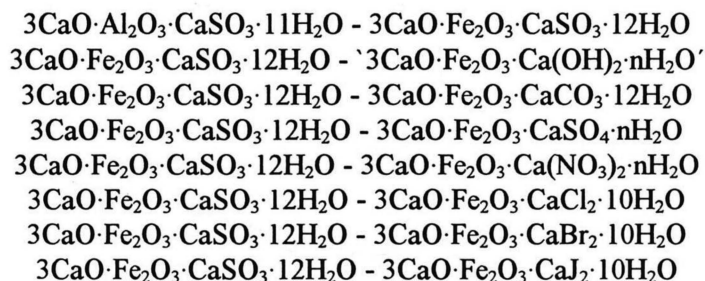
wurde von MOTZET (1990) untersucht.

Zum System



liegen Ergebnisse von MOTZET (1992, 1996) vor. Über sulfithaltige Calciumferrathydrate und Calciumaluminatferrathydrate gab es dagegen noch keine Erkenntnisse.

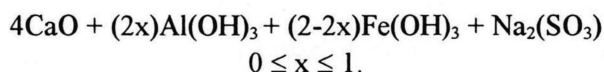
In eigenen Untersuchungen wurden folgende Systeme betrachtet:



Die Synthesen erfolgten ausschließlich bei Raumtemperatur.

4.2.4.1 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Zur Untersuchung des Systems dienten Einwaagen folgender stöchiometrischer Zusammensetzung:



Die beiden Phasen sind vollkommen miteinander mischbar. Die Schichtdicken c' und die Gitterkonstanten a_0 der Mischkristalle sind den Abbildungen 39 und 40 zu entnehmen. Die Gitterparameter bei 100 % und bei 35 % rel. Luftfeuchte unterscheiden sich nicht. Es handelt sich nicht um eine Mischkristallreihe im thermodynamischen Sinn, da die Raumgruppe von P3 bei $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ zu R $\bar{3}$ c bei $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wechselt. Die genaue Zusammensetzung bei der die Änderung der Raumgruppe erfolgt wurde nicht ermittelt.

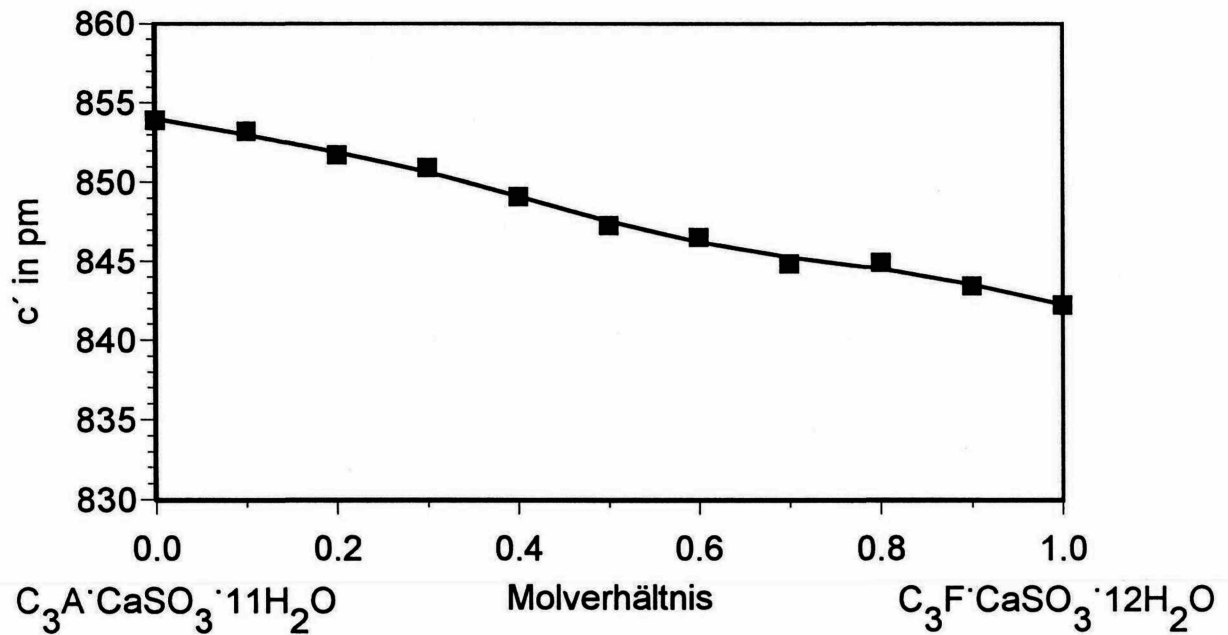


Abb. 39: Verlauf der Schichtdicke c' im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

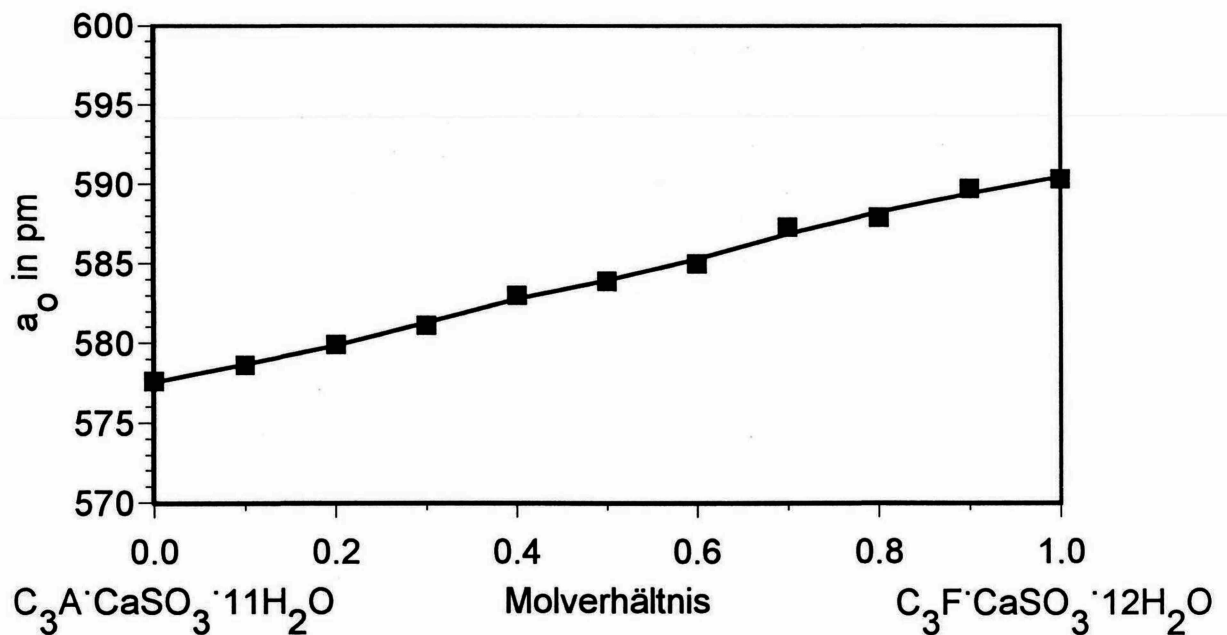


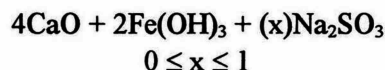
Abb. 40: Verlauf der Gitterkonstante a_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Wie bereits für andere laminare Calciumaluminathydroxisalze festgestellt wurde, bewirkt auch hier der Einbau des größeren Fe^{3+} -Ions eine Vergrößerung von a_0 bei gleichzeitiger Abnahme der Schichtdicke.

4.2.4.2 Das System $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Das calciumaluminatische Analogon dieses Systems untersuchten PÖLLMANN (1984) und MOTZET (1992).

Für eigene Untersuchungen wurden folgende Einwaagen hergestellt:

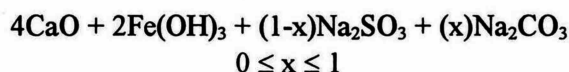


Wie bereits in Kapitel 4.2.2.1 beschrieben wurde, existiert eine Verbindung der Zusammensetzung $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur nicht.

Im Gegensatz zum aluminatischen System existieren hier auch keine Mischphasen. Die einzig stabile laminare Phase im System ist $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. In Synthesen mit einem Verhältnis von $\text{SO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ lagen neben $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ stets Eisen-Hydroxid und Portlandit vor.

4.2.4.3 Das System $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Das analoge aluminatische System untersuchte MOTZET (1990). Für eigene Untersuchungen dienten Synthesen mit folgenden Einwaagen:



Im aluminatischen System fand der genannte Autor keine Mischbarkeit. Statt dessen beschrieb er eine intermediäre Verbindung der Zusammensetzung $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.33\text{CaSO}_3\cdot 0.66\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Im Gegensatz dazu sind im ferratischen System beide Endglieder vollkommen miteinander mischbar. Die Abbildungen 41 bis 43 veranschaulichen den Verlauf der Schichtdicke und der Gitterkonstanten. Die Gitterparameter bei 100 % und bei 35 % rel. Luftfeuchte sind identisch.

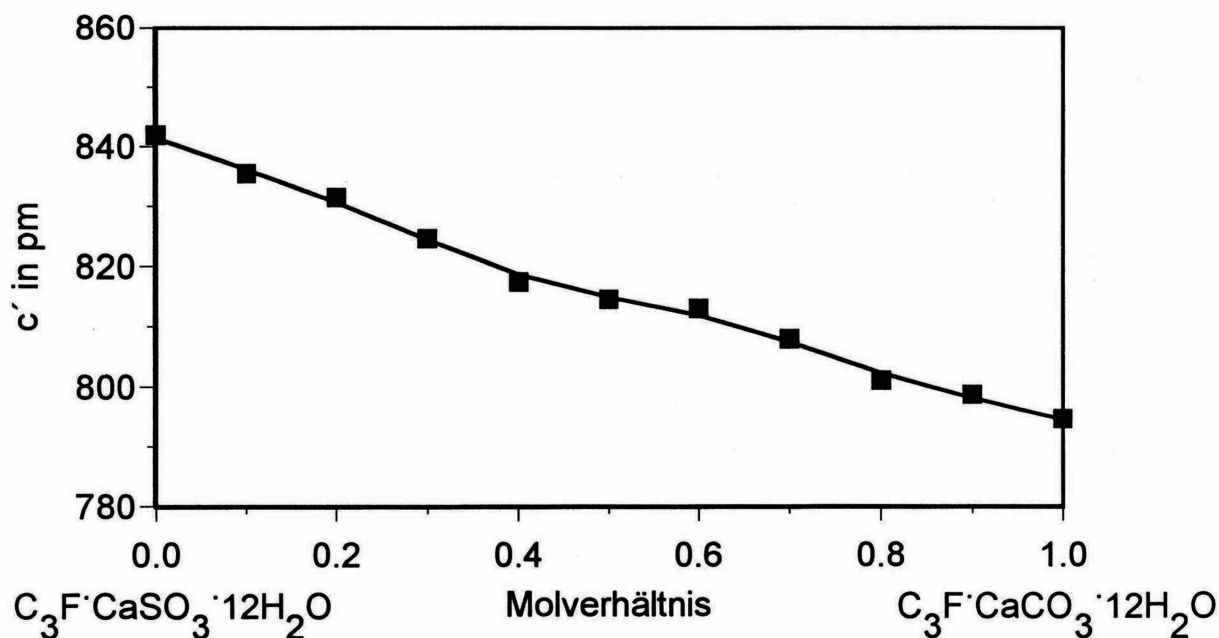


Abb. 41: Verlauf der Schichtdicke c' im System $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

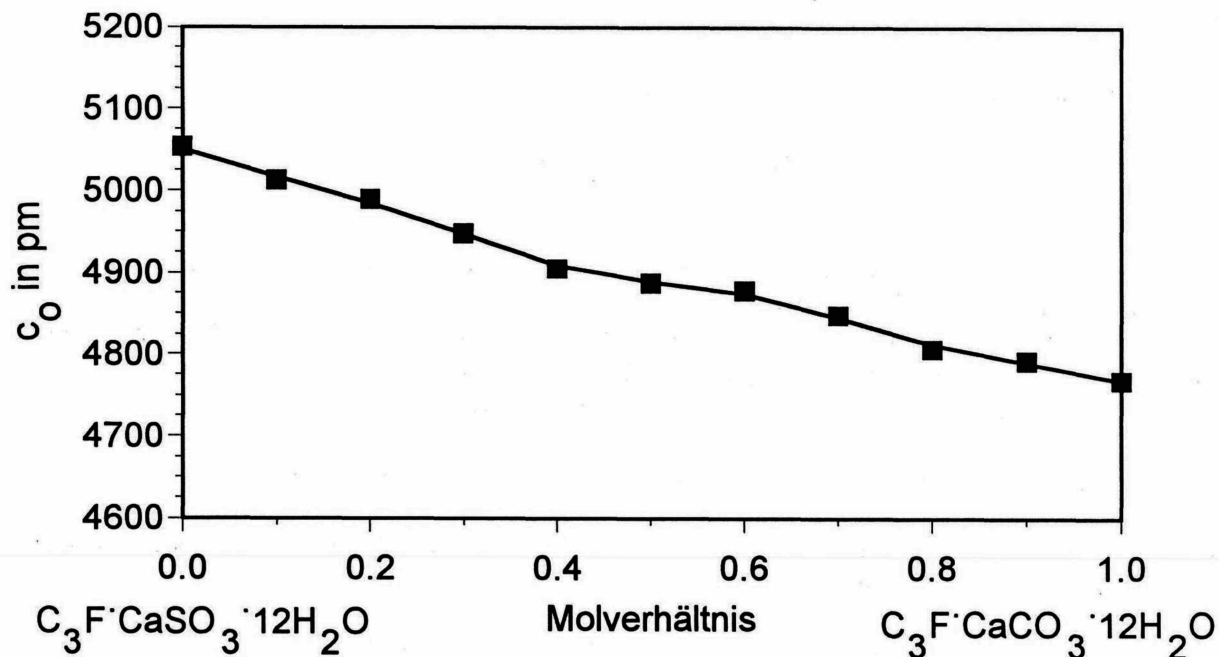


Abb. 42: Verlauf der Gitterkonstante c_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

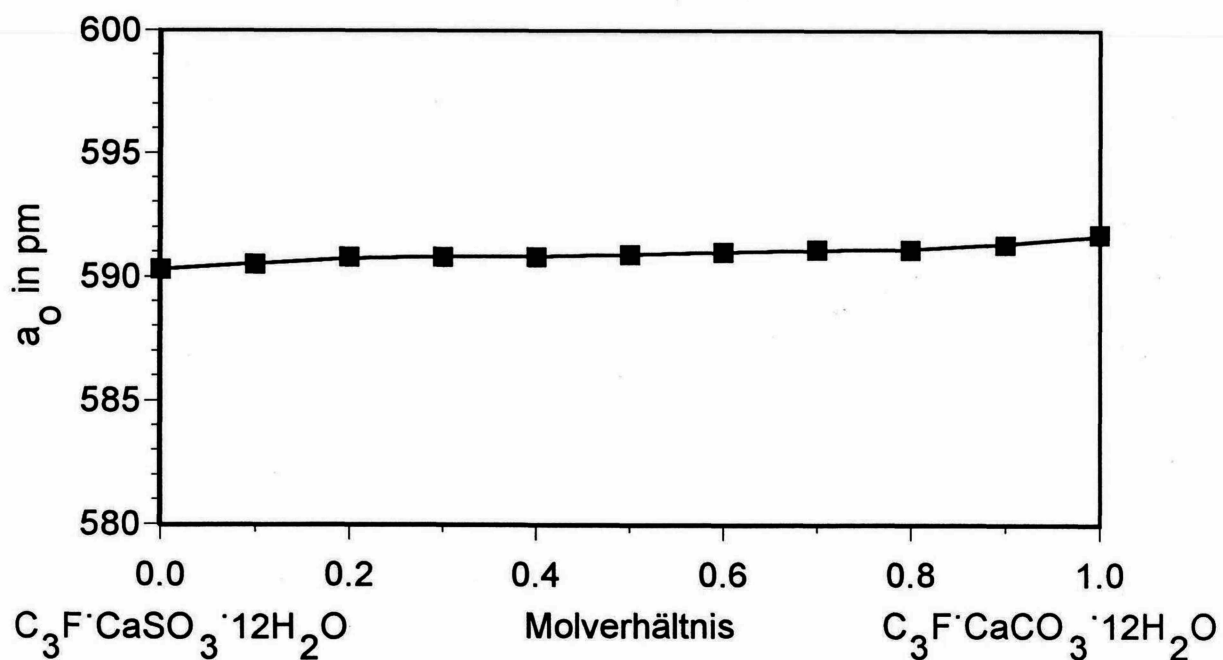
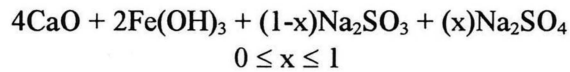


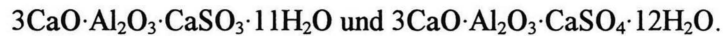
Abb. 43: Verlauf der Gitterkonstante a_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

4.2.4.4 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

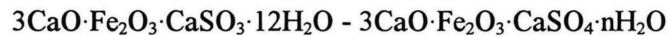
Zur Untersuchung des Systems wurden Einwaagen mit folgender Stöchiometrie gemacht:



Das analoge aluminatische System untersuchte MOTZET (1992). Er beschrieb eine vollständige Mischkristallreihe zwischen



Im Gegensatz dazu existiert im System



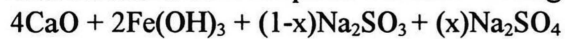
ein Grenzmischkristall der Zusammensetzung



Tabelle 26 zeigt die stabilen Phasen im System.

Einwaage	Phasenbestand bei 100 % rel. Luftfeuchte
$x = 0$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$0 < x < 0,33$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{CaSO}_3 \cdot (x)\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$x = 0,33$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,7\text{CaSO}_3 \cdot 0,3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$0,33 < x < 1$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,7\text{CaSO}_3 \cdot 0,3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
$x = 1$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Einwaage	Phasenbestand bei 35 % rel. Luftfeuchte
$x = 0$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$0 < x < 0,33$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{CaSO}_3 \cdot (x)\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$x = 0,33$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,7\text{CaSO}_3 \cdot 0,3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$0,33 < x < 1$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,7\text{CaSO}_3 \cdot 0,3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$x = 1$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Tab. 26: Phasenbestand der Präzipitate aus den Einwaagen



bei 100 % und bei 35 % rel. Luftfeuchte.

Die Abbildungen 44 bis 46 zeigen die Schichtdicken c' und die Gitterkonstanten a_0 .

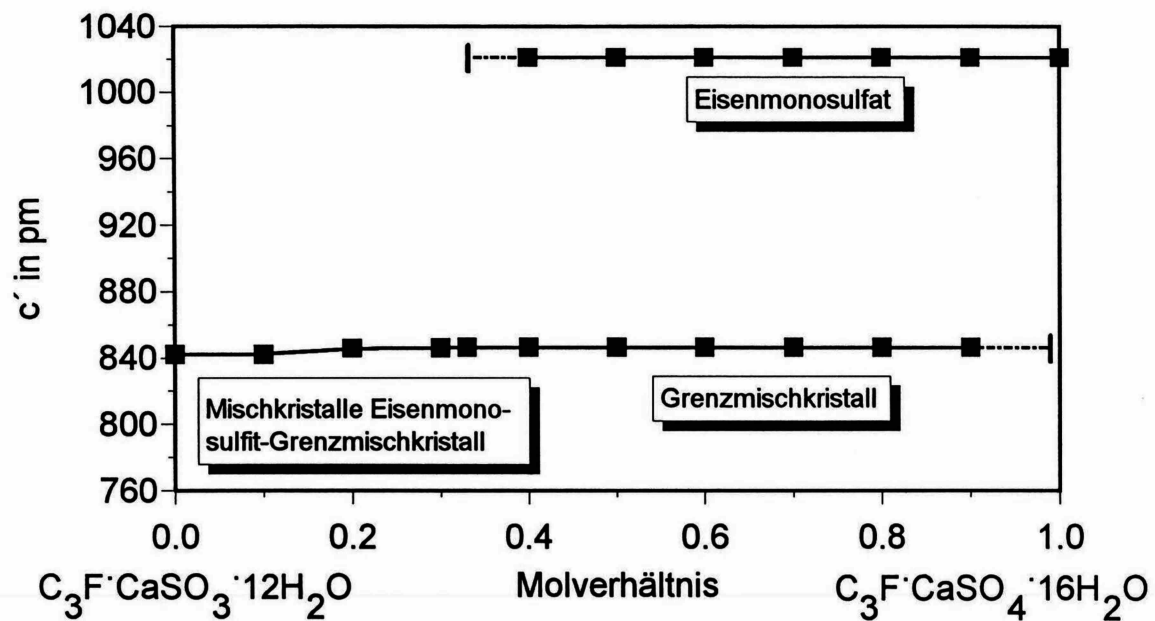


Abb. 44: Schichtdicken c' der Phasen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
 bei 100% rel. Luftfeuchte.

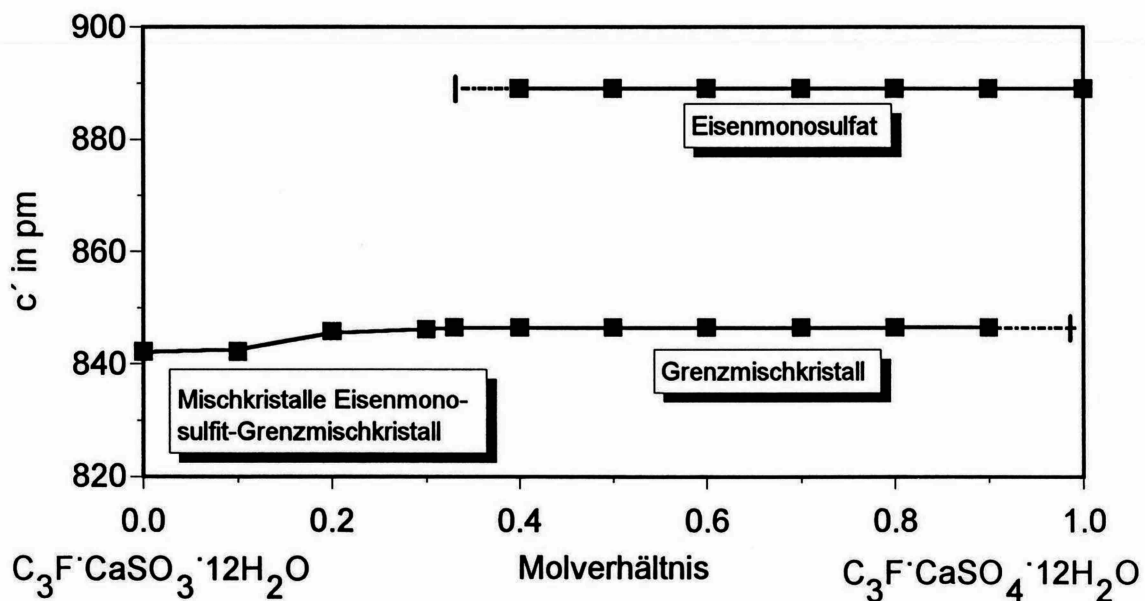


Abb. 45: Schichtdicken c' der Phasen im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % rel. Luftfeuchte.

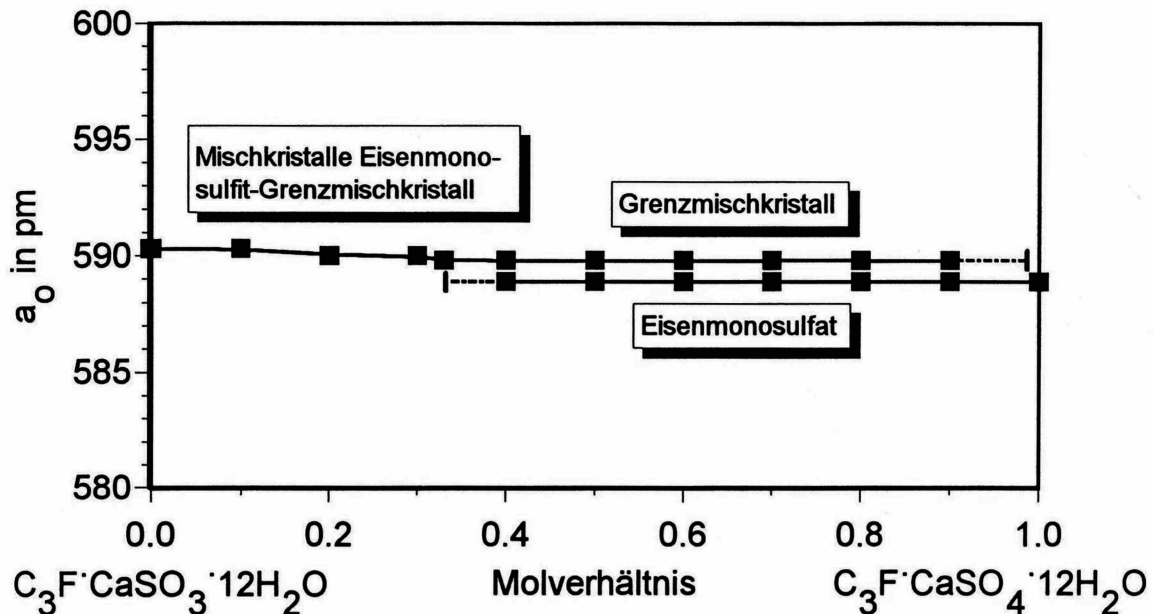
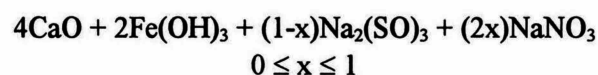


Abb. 46: Gitterkonstanten a_0 der Phasen im System
 $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_3 \cdot 12H_2O - 3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$
bei 35 % rel. Luftfeuchte.

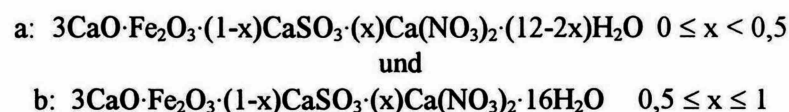
4.2.4.5 Das System $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_3 \cdot 12H_2O - 3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$

Eisen-Mononitrat wurde von KUZEL (1969) und GÖTZ-NEUNHOEFFER (1996) beschrieben.

Für eigene Untersuchungen dienten folgende Einwaagen:



Bei 100 % rel. Luftfeuchte existieren in Abhängigkeit vom Verhältnis SO_2 / NO_2 zwei unterschiedliche Mischkristallreihen:



Bei 35 % rel. Luftfeuchte sind beide Phasen vollständig mischbar. Es handelt sich dabei nicht um Mischkristalle im thermodynamischen Sinn, da beide Phasen unterschiedliche Stapelfolgen besitzen.

Die Abbildungen 47 bis 49 zeigen den Verlauf der Schichtdicke c' bzw. der Gitterkonstante a_0 .

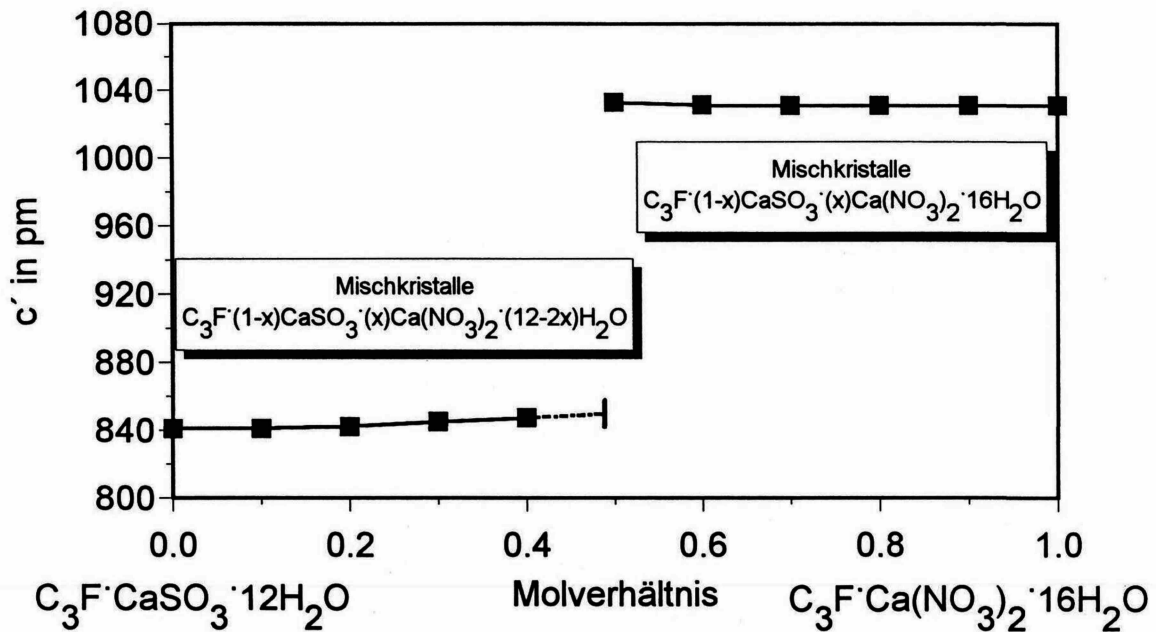


Abb. 47: Schichtdicken c' der Phasen im System
 $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_3 \cdot 12H_2O$ - $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 16H_2O$
 bei 100 % rel Luftfeuchte.

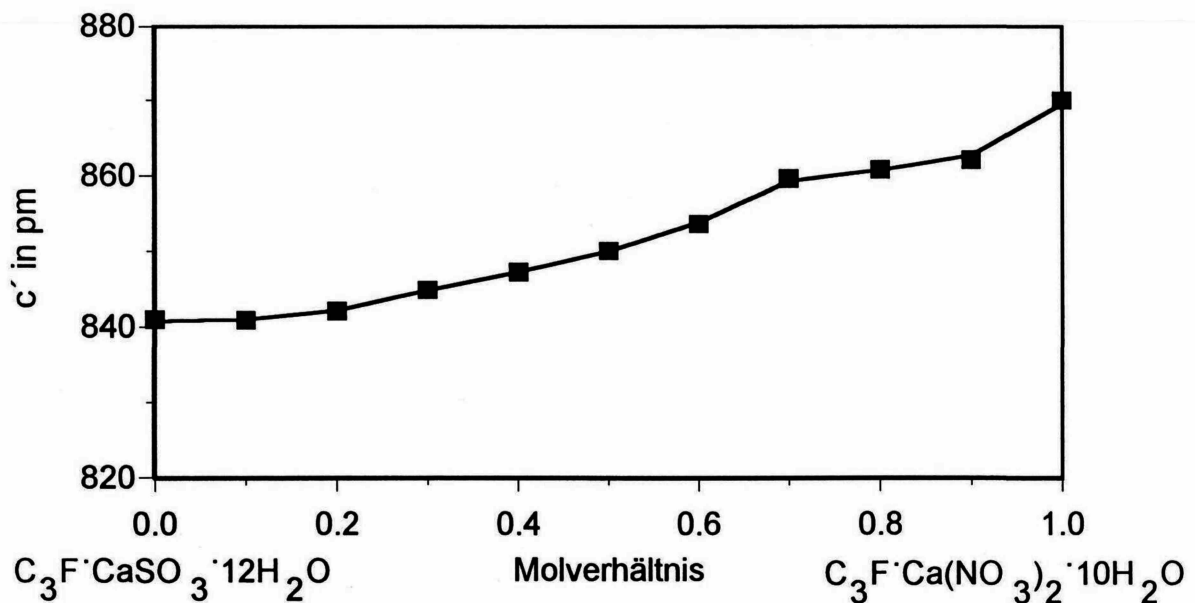


Abb. 48: Verlauf der Schichtdicke c' im System
 $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_3 \cdot 12H_2O$ - $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$
 bei 35 % rel Luftfeuchte.

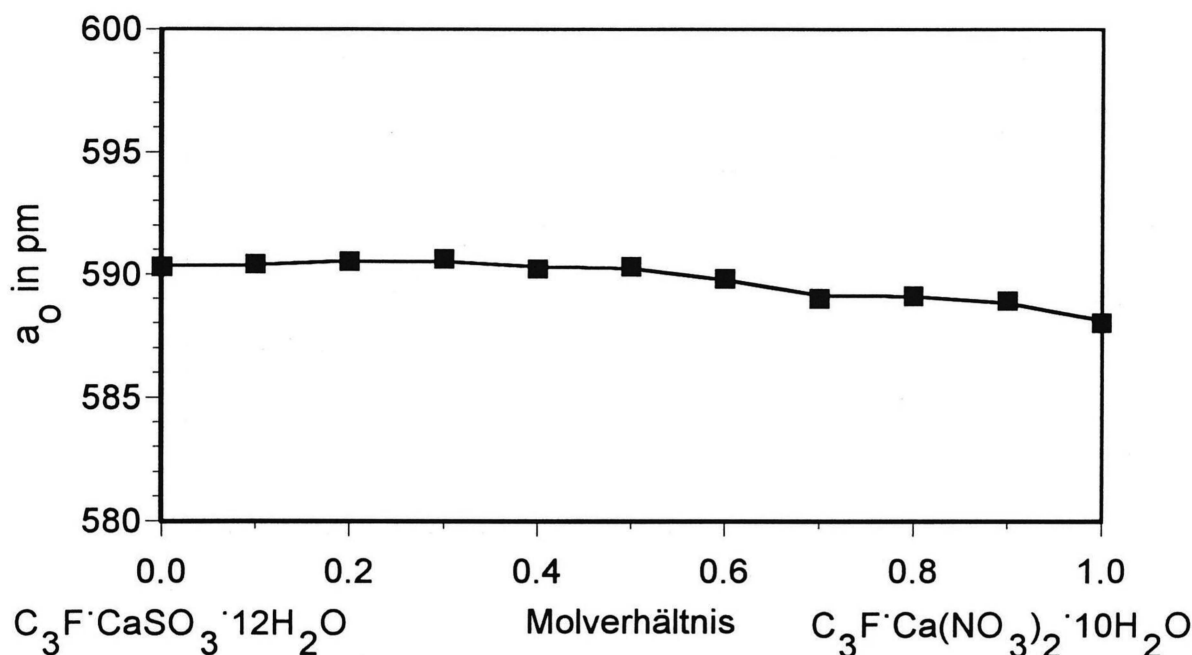


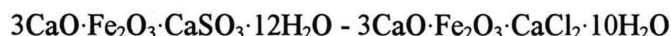
Abb. 49: Verlauf der Gitterkonstante a_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % rel. Luftfeuchte.

4.2.4.6 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

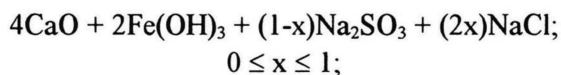
Halogenide sind in zahlreichen technischen Produkten enthalten. Ihr Einfluß ist deshalb bei der geplanten Verfestigung technischer Produkte durch hydraulische Reaktion unbedingt zu berücksichtigen.

Halogenidhaltige laminare Calciumferrathydrate wurden von KUZEL (1969) und zuletzt von GÖTZ-NEUNHOEFFER (1994) untersucht.

Folgende Einwaagen wurden zur Untersuchung des Systems



hergestellt:



Beide Endphasen sind sowohl bei 100 % als auch bei 35 % rel. Luftfeuchte vollkommen miteinander mischbar. Es handelt sich dabei nicht um Mischkristalle im streng thermodynamischen Sinn, da beide Phasen unterschiedlichen Raumgruppen ($R\bar{3}c$ und $R\bar{3}$) angehören.

Während die Endphasen bei 100 % und bei 35 % rel. Luftfeuchte gleiche Gitterparameter besitzen, zeigen die Mischkristalle bei der höheren rel. Luftfeuchte gegenüber getrockneten Proben eine bis zu 5 pm größere Schichtdicke. Die Gitterkonstante a_0 ändert sich mit dem Austausch des Zwischenschichtanions nicht wesentlich.

Die Abbildungen 50 bis 52 zeigen den Verlauf der Schichtdicke c' und der Gitterkonstante a_0 .

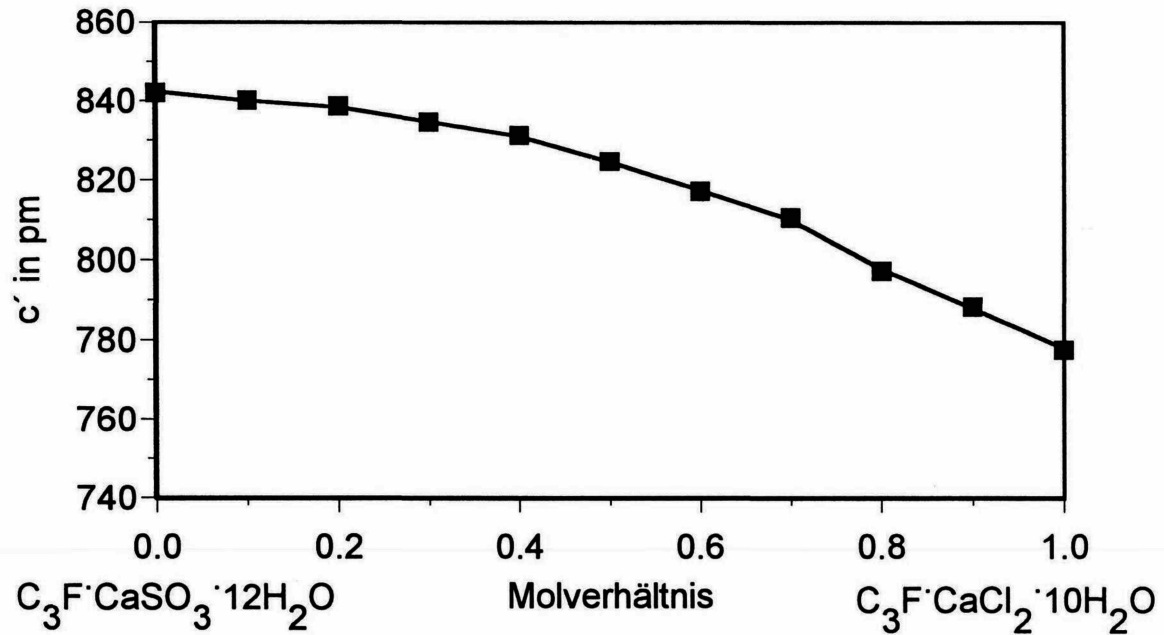


Abb. 50: Verlauf der Schichtdicke c' im System
 $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
bei 100 % rel. Luftfeuchte.

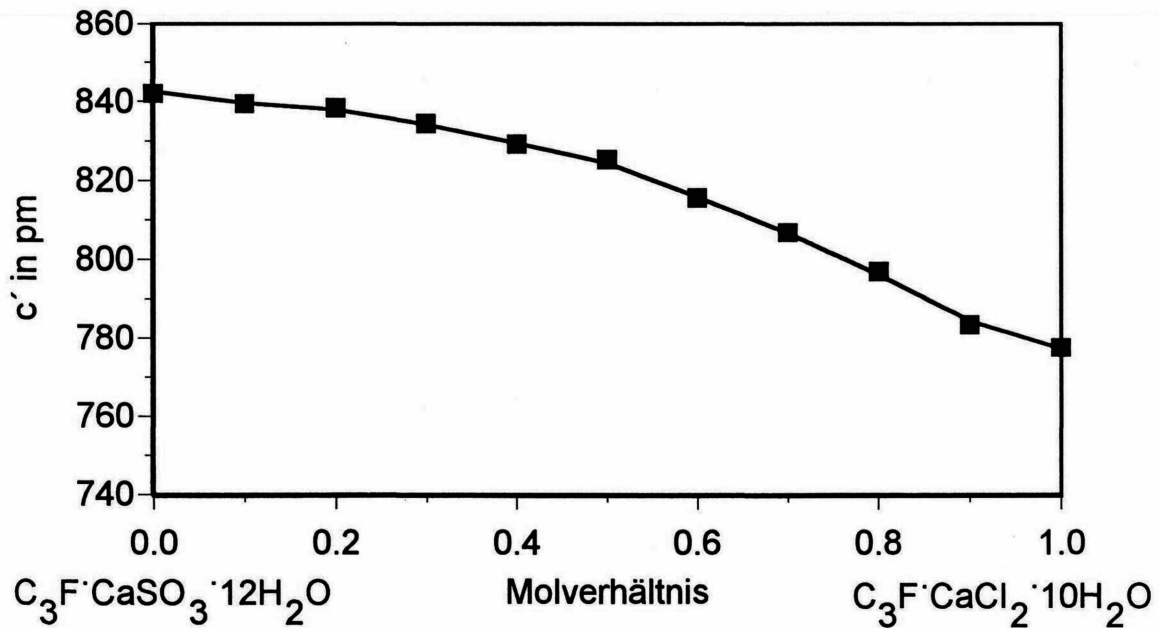


Abb. 51: Verlauf der Schichtdicke c' im System
 $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % rel. Luftfeuchte.

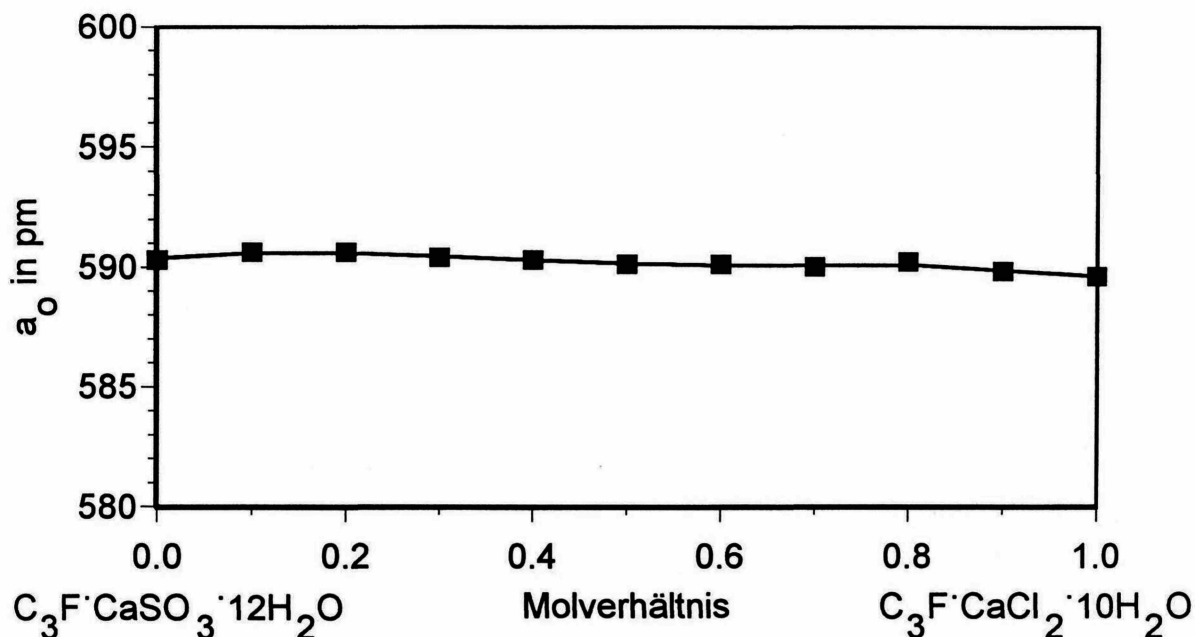
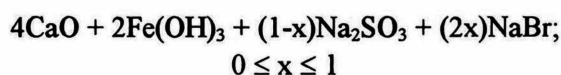


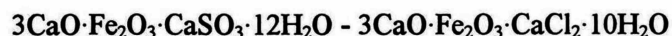
Abb. 52: Verlauf der Gitterkonstante a_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % rel. Luftfeuchte.

4.2.4.7 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Synthesen mit folgenden Einwaagen wurden hergestellt:



Beide Endphasen sind sowohl bei 100 % als auch bei 35 % rel. Luftfeuchte vollkommen miteinander mischbar. Wie beim System



handelt es sich dabei nicht um Mischkristalle im streng thermodynamischen Sinn, da die Endphasen unterschiedlichen Raumgruppen ($R\bar{3}c$ und $R\bar{3}$) angehören.

Den Verlauf der Schichtdicke c' und der Gitterkonstante a_0 zeigen die Abbildungen 53 bis 55.

Auch hier ist wie im System Eisenmonosulfit - Eisenmonochlorid die Schichtdicke der Mischkristalle bei 100 % rel. Luftfeuchte höher als bei 35 % rel. Luftfeuchte. Die Differenz beträgt hier jedoch nur höchstens 2 pm.

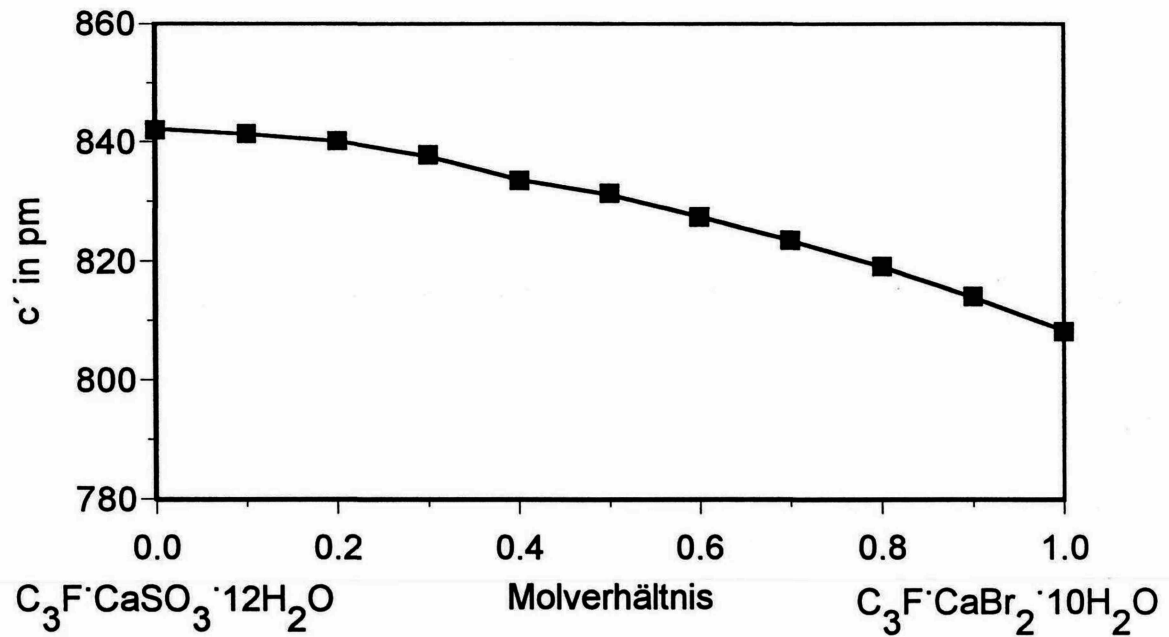


Abb. 53: Verlauf der Schichtdicke c' im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 bei 100 % rel. Luftfeuchte.

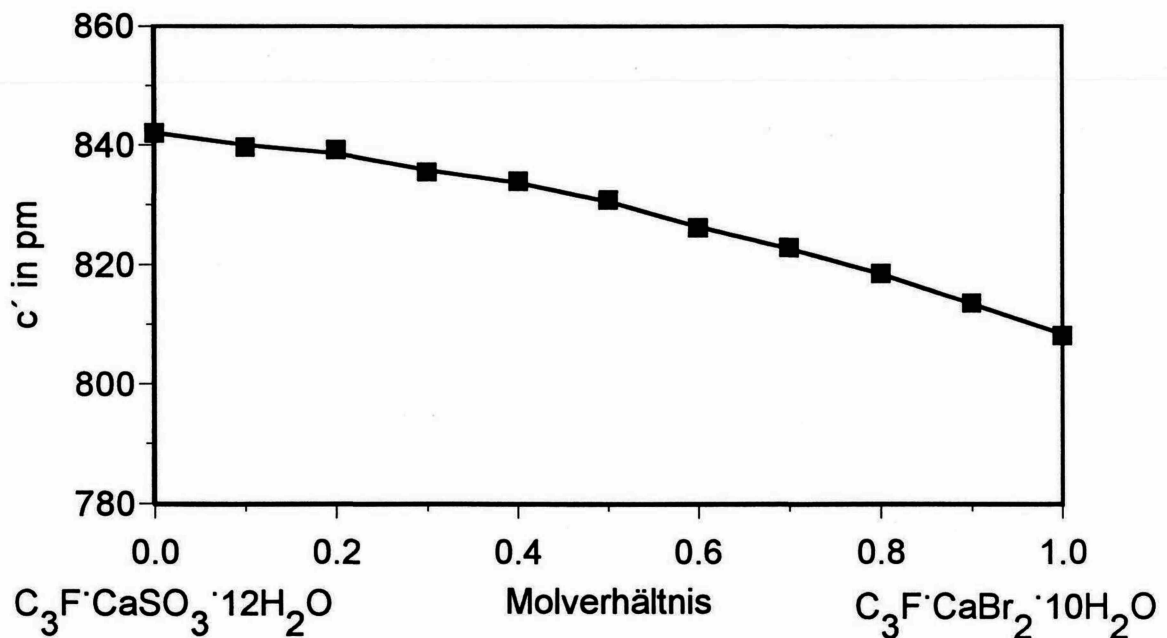


Abb. 54: Verlauf der Schichtdicke c' im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % rel. Luftfeuchte.

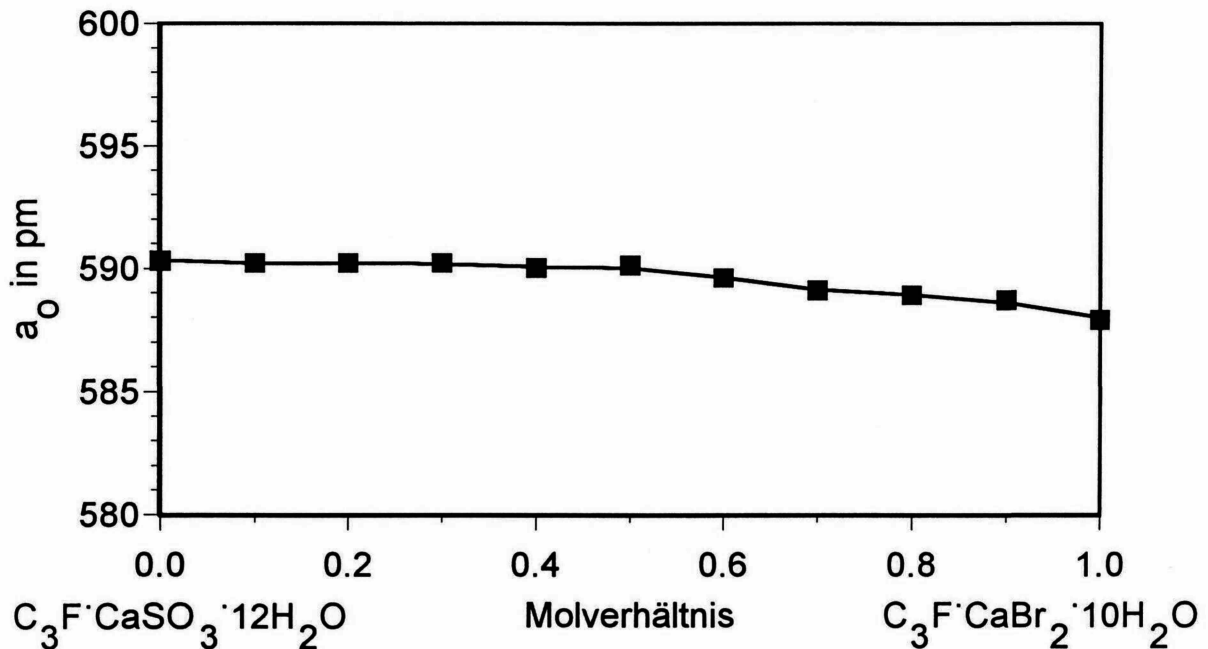
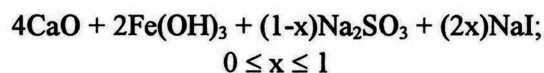


Abb. 55: Verlauf der Gitterkonstante a_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
bei 35 % rel. Luftfeuchte.

4.2.4.8 Das System $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Synthesen mit folgenden Einwaagen wurden hergestellt:



Wie in den Systemen Eisenmonosulfit - Eisenmonochlorid und Eisenmonosulfit - Eisenmonobromid sind auch hier beide Endphasen sowohl bei 100 % als auch bei 35 % rel. Luftfeuchte vollkommen miteinander mischbar. Auch hier handelt es sich aufgrund der unterschiedlichen Raumgruppen, denen die Endphasen angehören (R3 c und R3) nicht um Mischkristalle im streng thermodynamischen Sinn.

Die Abbildungen 56 bis 58 zeigen den Verlauf der Schichtdicke c' und der Gitterkonstante a_0 .

Wie in den beiden vorangehenden Systemen ist bei den Mischkristalle die Schichtdicke bei 100 % rel. Luftfeuchte größer als die Schichtdicke bei 35 % rel. Luftfeuchtigkeit. Die Differenz ist jedoch mit Werten um 1 pm sehr gering.

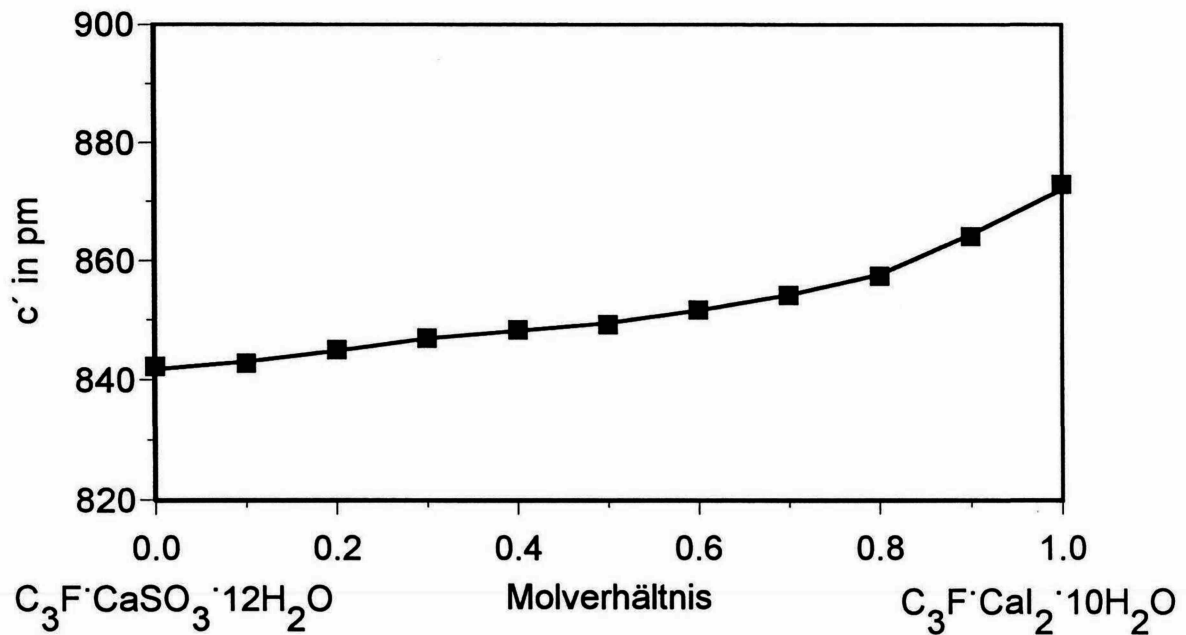


Abb. 56: Verlauf der Schichtdicke c' im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 bei 100 % rel. Luftfeuchte.

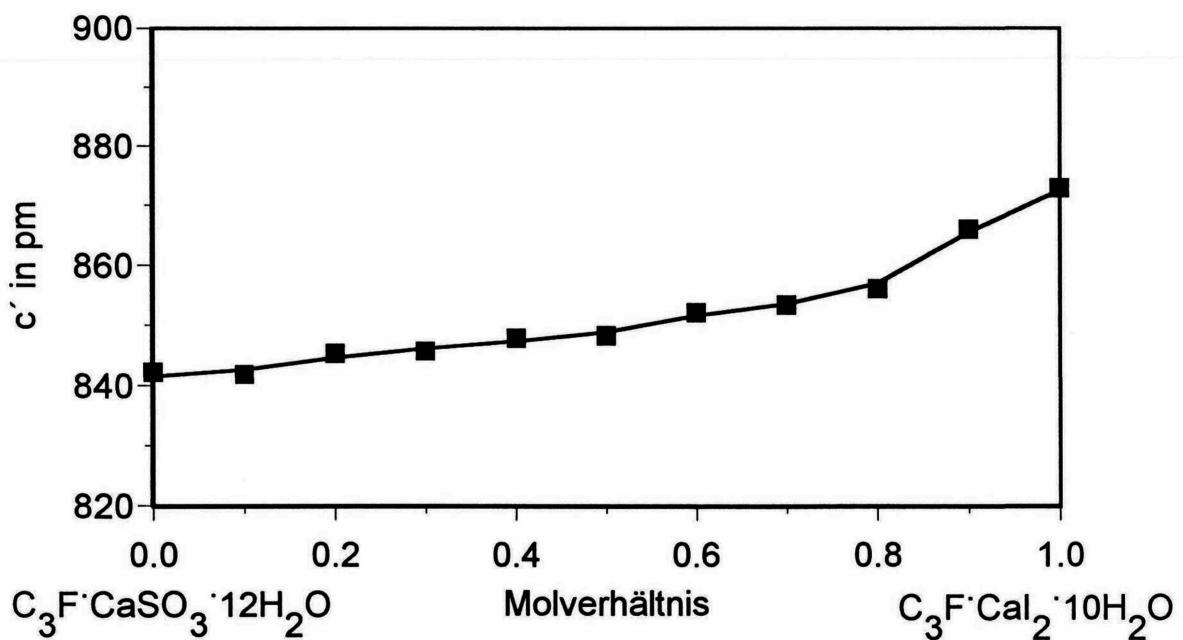


Abb. 57: Verlauf der Schichtdicke c' im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % rel. Luftfeuchte.

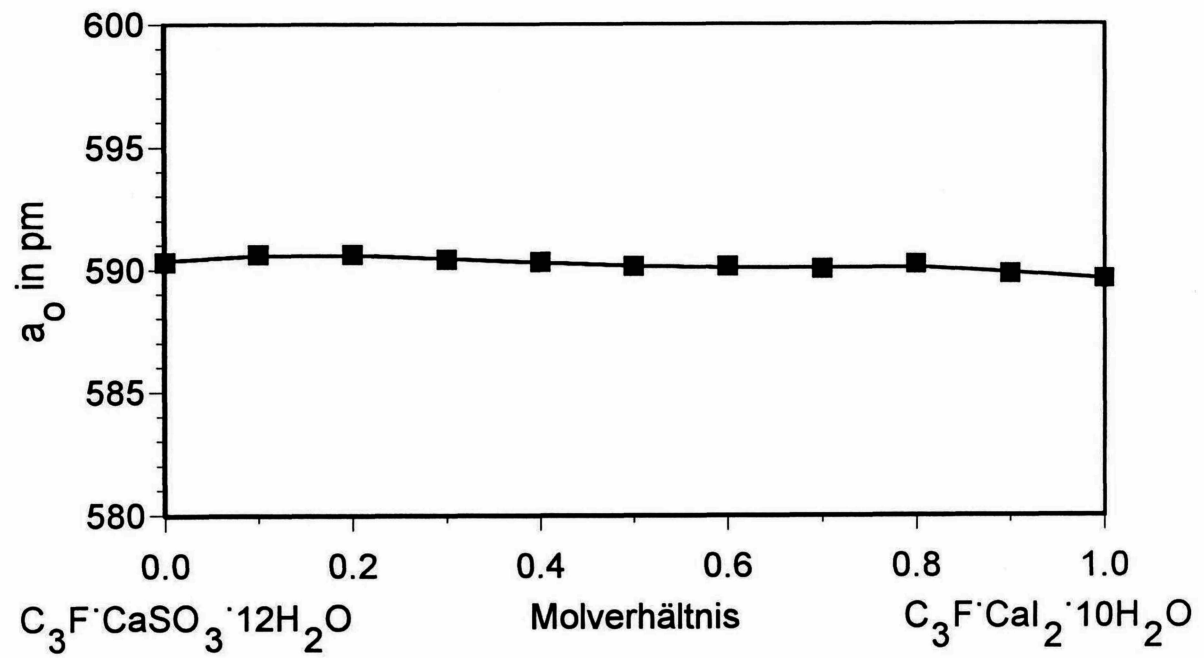


Abb. 58: Verlauf der Gitterkonstante a_0 im System
 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 bei 35 % rel. Luftfeuchte.

4.2.5 Übersicht über Diadochiebeziehungen an Calciumferrathydraten und Calciumaluminatferrathydraten

Calciumaluminathydrate vom Typ TCAH sind aufgrund ihrer Bedeutung für die Zementchemie und für die Immobilisierung von Schadstoffen bereits relativ gut untersucht (KUZZEL 1969, PÖLLMANN 1984, AUER 1992). Eine Ausweitung der Forschung auf ferratische und aluminatferratische Verbindungen dieses Typs sollte dazu dienen die Vorgänge bei der Hydratation von Portlandzement besser zu verstehen bzw. gezielt beeinflussen zu können. Daneben sollte durch die Herstellung neuer Verbindungen die Möglichkeit der Schadstoffimmobilisierung mit calciumferratischen und calciumaluminatferratischen laminaren Phasen aufgezeigt werden. Folgende Calciumferrathydrate und Calciumaluminatferrathydrate wurden hergestellt:

Reinphasen			
Verbindung	a _o [pm]	b _o [pm]	RG
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·12H ₂ O	591,7	4767,9	R $\bar{3}$ c
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₃ ·12H ₂ O	590,3	5053,1	R $\bar{3}$ c
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaS ₂ O ₃ ·12H ₂ O	587,9	3073,9	R $\bar{3}$
Pseudobinäre Calciumferrathydrate			
Einwaagen		Mischkristalle	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaCO ₃ ·(x)Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O		x = 0	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaSO ₄ ·(x)Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O		x = 0	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaSO ₄ ·(x)CaCO ₃ ·nH ₂ O		x = 0	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaSO ₃ ·(x)Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O		x = 0	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaSO ₃ ·(x)CaCO ₃ ·nH ₂ O		0 ≤ x ≤ 1	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaSO ₃ ·(x)CaSO ₄ ·nH ₂ O		0 ≤ x ≤ 0,33	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaSO ₃ ·(x)Ca(NO ₃) ₂ ·16H ₂ O		0,5 ≤ x ≤ 1	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaSO ₃ ·(x)Ca(NO ₃) ₂ ·(12-2x)H ₂ O		0 ≤ x ≤ 1	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaSO ₃ ·(x)Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O		0 ≤ x ≤ 1	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaSO ₃ ·(x)Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O		0 ≤ x ≤ 1	
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·(1-x)CaSO ₃ ·(x)Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O		0 ≤ x ≤ 1	
Pseudobinäre Calciumaluminatferrathydrate			
Einwaagen		Mischkristalle	
3CaO·(x)Al ₂ O ₃ ·(1-x)Fe ₂ O ₃ ·Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O		x = 1	
3CaO·(x)Al ₂ O ₃ ·(1-x)Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·nH ₂ O		0 ≤ x ≤ 1	
3CaO·(x)Al ₂ O ₃ ·(1-x)Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₃ ·nH ₂ O		0 ≤ x ≤ 1	
3CaO·(x)Al ₂ O ₃ ·(1-x)Fe ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·nH ₂ O		0 < x < 1	
Pseudoternäre Calciumaluminatferrathydrate			
Einwaage		Mischkristalle	
3CaO·(x)Al ₂ O ₃ ·(1-x)Fe ₂ O ₃ ·0,5CaCO ₃ ·0,5Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O		0 < x ≤ 1	

Tab. 27: Laminare Calciumferrathydrate und Calciumaluminatferrathydrate.

Carbonat spielt bei praktisch allen hydraulischen Reaktionen eine große Rolle, da es in fast allen hydraulischen Bindemitteln vorhanden ist und zusätzlich während der Hydratation durch CO_2 aus der Luft eingetragen wird. Ein Schwerpunkt wurde deshalb auf carbonathaltige Systeme gelegt.

Produkte aus der Rauchgasentschwefelung stellen einen großen Teil der industriellen Rückstände. Diese Produkte enthalten neben Sulfat je nach Redoxbedingungen weitere schwefelhaltige Anionen. Hier ist vor allem Sulfit zu nennen (PESCHEN 1988), aber auch andere Verbindungen wie Thiosulfat können

entstehen. Ein weiterer Schwerpunkt wurde deshalb auf Systeme mit den schwefelhaltigen Verbindungen Sulfat und Sulfid gelegt, Eisenmonothiosulfat wurde als Reinphase dargestellt.

Chlorid tritt insbesondere in Rauchgasreinigungsrückständen aus Müllverbrennungsanlagen auf. Chlorid und Nitrat sind wesentliche Bestandteile von Deponiesickerwässern. Bromid kommt in Photoabwässern vor. Iodid spielt in Form des radioaktiven Isotops I^{129} eine wichtige Rolle bei radioaktiven Abfällen (BROWN & GRUTZECK 1985).

4.3 Hydratationsprodukte von Dicalciumferrat und der Calciumaluminatferrate des Typs Brownmillerit

Zahlreiche Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Hydratation verschiedener Zemente in unterschiedlichen chemischen Milieus. Das trägt dazu bei, daß durch bessere Kenntnis der Reaktionsmechanismen und der Reaktionsprodukte gezielt Zemente für spezielle Anwendungszwecke entwickelt werden können. Im Bereich der Bauchemie wird die anwendungsorientierte Formulierung von Bindemittelmischungen vereinfacht. Durch das Erkennen der Bedeutung der einzelnen Zementphasen während der Hydratation und für die Hydratationsprodukte, wird eine wirkungsvolle Qualitätskontrolle bei der Zementherstellung ermöglicht.

Die komplexen Reaktionsmechanismen im Multiphasensystem der Zementhydratation lassen dennoch immer zahlreiche Fragen offen. Hierzu zählt auch das Verhalten der ferratischen Phase. Die Calciumaluminatferrate im Zement zeichnen sich gegenüber den Calciumaluminaten durch folgende besondere Eigenschaften aus:

- Höhere Dichte
- Geringere Hydratationsgeschwindigkeit
- Bildung von Hydratationsprodukten, die sich gegenüber Umwelteinflüssen anders verhalten als die rein aluminatischen Hydratphasen.

Dadurch spielt die ferratische Phase trotz ihres relativ geringen Anteiles von zumeist 5 bis 15 Masse-% (TAYLOR 1990) im Portlandzement eine wichtige Rolle beim Erstarren des Zementes und bei der Frage nach der Stabilität der Hydratationsprodukte. Besondere Bedeutung besitzen die Calciumaluminatferrate in Spezialzementen wie sulfatbeständigen Zementen, Tiefbohrzementen und Zementen zur Herstellung von Massebetonen.

Zahlreiche Autoren beschäftigten sich mit der Klärung der Reaktionskinetik der Calciumaluminatferrate bei der Zementhydratation und mit der Frage nach den gebildeten Reaktionsprodukten. So untersuchte bereits LE CHATELIER (1884) die Hydratation von C_2F . Mit der Hydratation von Dicalciumferrat und von verschiedenen Calciumaluminatferraten in Wasser beschäftigten sich FLINT, MC MURDIE & WELLS (1941), JONES & ROBERTS (1945), MAQUORI & CIRILLI (1952), DE KAYSER & TENOUTASSE (1968), ROGERS & ALDRIDGE (1977) und NEGRO & STAFFERI (1979). SCHWIETE & IWAI (1964) berichteten über das Verhalten der ferratischen Phase im Zement während der Hydratation. SPOHN & LIEBER (1965) untersuchten unter anderem die Reaktionen im System $C_4AF - CaCO_3 - H_2O$. CARLSON (1966) und SCHWIETE & LUDWIG (1968) beschrieben die Kristallstrukturen und die Eigenschaften calciumaluminatischer und calciumferratischer Hydratationsprodukte. SCHWIETE, LUDWIG & ALBECK (1969) und ALBECK (1970) untersuchten die Bindung von Calciumchlorid und Calciumsulfat bei der Hydratation aluminatisch - ferratischer Klinkerbestandteile. RAMACHANDRAN & BEAUDOIN (1976) beschrieben den Einfluß des W/Z-Wertes und der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften der Hydratationsprodukte von C_4AF . JAWED, GOTO & KONDO (1976) untersuchten ebenso wie COLLEPARDI, MONOSI & MARICONI (1979) die Hydratation von C_4AF bei Anwesenheit von CaO und Gips. Die Hydratation von C_4AF mit Gips untersuchten FUKUHURA et al. (1981) und BROWN (1993). Über die Hydratationsprodukte der gleichen Reaktion berichteten LIANG & NANRU (1994). PLOWMAN & CABRERA (1984) beschrieben unter anderem die Kinetik der Hydratation von aus Zement extrahiertem C_4AF . HARCHAND, WISHWATER & CHANDRA (1984) untersuchten die Ferratphase und deren Hydrationsverhalten in Tonerdezement. Über die Hydratationsprodukte verschiedener calciumaluminatferra-

tischer Minerale ohne und mit Verzögerern und Verflüssigern berichteten OBERSTE PADTBERG, LAURENT & VIDICK (1990). BEAUDOIN, RAMACHANDRAN & FELDMAN (1992) beschrieben die Identifikation von Hydratationsreaktionen durch volumenänderungsinduzierten Streß bei der Hydratation von C_4AF und C_3A mit Gips bzw. Calciumchlorid. OSOKIN & ODLER (1992) berichteten über Eigenschaften von calciumferratsulfathaltigen Zementen. GOLLOP & TAYLOR (1994) untersuchten unter anderem die Hydratation der ferratischen Phase in sulfatbeständigem Zement.

Die Ergebnisse, zu denen die verschiedenen Autoren gelangen, divergieren beträchtlich. Zum großen Teil kann dieser Umstand durch unterschiedliche Versuchsbedingungen erklärt werden. Aber vor allem in älteren Arbeiten wurden falsche Schlüsse durch ungenügende Beachtung der zugrunde liegenden Systeme gezogen.

Aufgabe dieser Arbeit war es nicht, die bereits durchgeführten Untersuchungen zu wiederholen. Es sollte weder die Reaktionskinetik untersucht werden, noch sollten während der Hydratation entstehende metastabile Phasen beschrieben werden. Vielmehr wurden die stabil sich im Gleichgewicht befindenden Reaktionsprodukte nach ausreichend langer Hydratationszeit in überschüssigem Wasser untersucht. Als Grundlage hierfür dienten die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Systeme. Die Hydratation fand in folgenden technisch wichtigen Systemen statt:

1. $2CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 - H_2O$
2. $2CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 - CaO - CaCO_3 - H_2O$
3. $2CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 - CaO - CaSO_4 \cdot 2H_2O - H_2O$

4.3.1 Die Hydratationsprodukte von $2CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3$ in entionisiertem Wasser

Dicalciumferrat und Calciumaluminatferrate vom Typ Brownmillerit wurden ohne Zugabe weiterer Stoffe in entionisiertem Wasser bei Raumtemperatur hydratisiert. Zur Anwendung kamen C_2F , C_6AF_2 , C_4AF und C_6A_2F , die gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.1.1 hergestellt worden waren. Jeweils 1 g der Ferratphasen wurde mit 10 ml Wasser in einem PE-Fläschchen geschüttelt. Aufgrund der langsamen Hydratationsgeschwindigkeit vor allem der eisenreichen Phasen betrug die Reaktionszeit 30 Monate. Anschließend wurde in der Glove-Box abfiltriert und die Reaktionsprodukte getrocknet und untersucht.

Im Polarisationsmikroskop war in allen Proben amorphes Eisen-Hydroxid zu erkennen. Das Reaktionsprodukt aus der Hydratation von C_2F wies größere Portlanditkristalle auf. Der Bodenkörper aus der Hydratation von C_6A_2F zeigte mikroskopisch erkennbare Hydrogranate. Die braune Farbe der Hydrogranate wies auf deren Eisengehalt hin.

Röntgenographisch wurde in der aluminatfreien Probe nur Portlandit identifiziert. Die Bodenkörper aus der Reaktion mit C_6AF_2 und C_4AF wiesen Portlandit und Hydrogranat auf. Das Produkt der Hydratation von C_6A_2F zeigte röntgenographisch erkennbar nur Hydrogranat. Bei allen Proben wies ein erhöhter Untergrund auf die Anwesenheit von Eisen-Hydroxid hin.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden die mikroskopisch und röntgenographisch ermittelten Phasen bestätigt. Das aluminatfreie Reaktionsprodukt zeigte große hexagonale Plättchen von Portlandit, die teilweise in ein amorphes Gel von Eisen-Hydroxid eingebettet waren (Abb. 59). In den aluminathaltigen Proben waren Hydrogranate erkennbar. Das Produkt der Hydratation von C_6A_2F enthielt davon größere Kristalle, wovon die meistens nach $\{2\ 1\ 1\}$ mit angedeuteten Flächen nach $\{1\ 1\ 0\}$ ausgebildet waren. Wenige Kristalle bildeten nur den Rhombendodekaeder. Daneben war amorphes Gel erkennbar (Abb. 60).

Folgende Tabelle zeigt den ermittelten Phasenbestand.

Die röntgenographisch bei 100 % und bei 35 % rel. Luftfeuchte ermittelten Phasenbestände unterscheiden sich nicht.

Einwaage (H_2O im Überschuß)	Phasenbestand
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Tab. 28: Phasenbestand der Bodenkörper aus den Hydratationsreaktionen von Dicalciumferrat bzw. von Calciumaluminatferraten in entionisiertem Wasser.

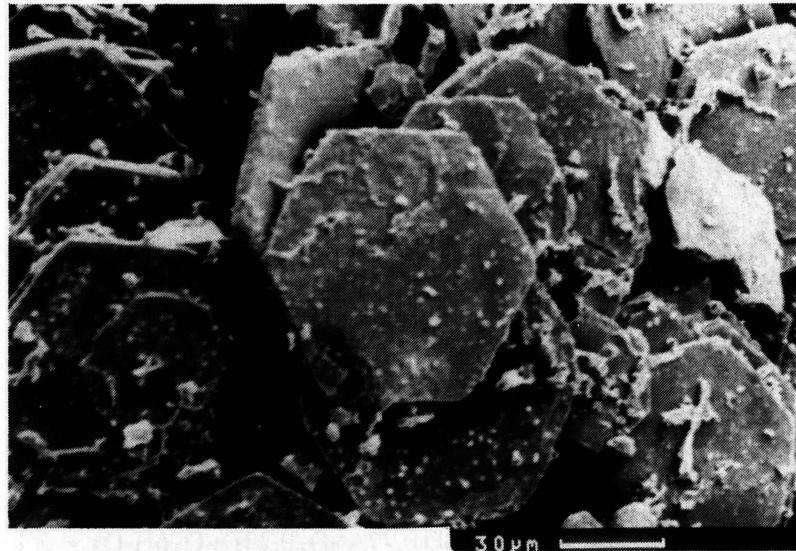


Abb. 59: REM - Aufnahme des Produktes der Hydratation von C_2F in entionisiertem Wasser.

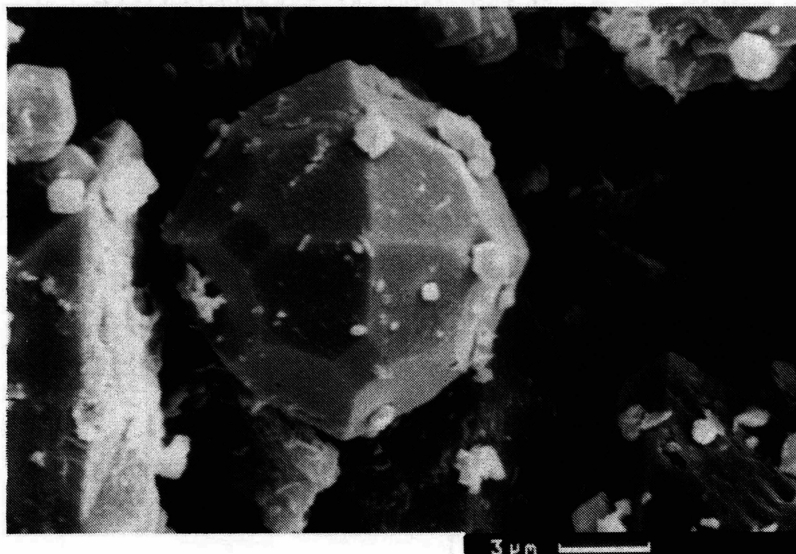


Abb. 60: REM - Aufnahme von Hydrogranaten aus der Hydratation von $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ in entionisiertem Wasser.

Die Gitterkonstantenverfeinerung ergab für den Hydrogranat $a_0 = 1260$ pm. Hydrogrossular-Hydroandradit-Mischkristalle wurden von KUZEL (1969) beschrieben. Bei Interpolation des verfeinerten Wertes für a_0 in das von KUZEL (1969) beschriebene System ergibt sich für den vorliegenden Hydrogranat die Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot 0,77\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,23\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 61).

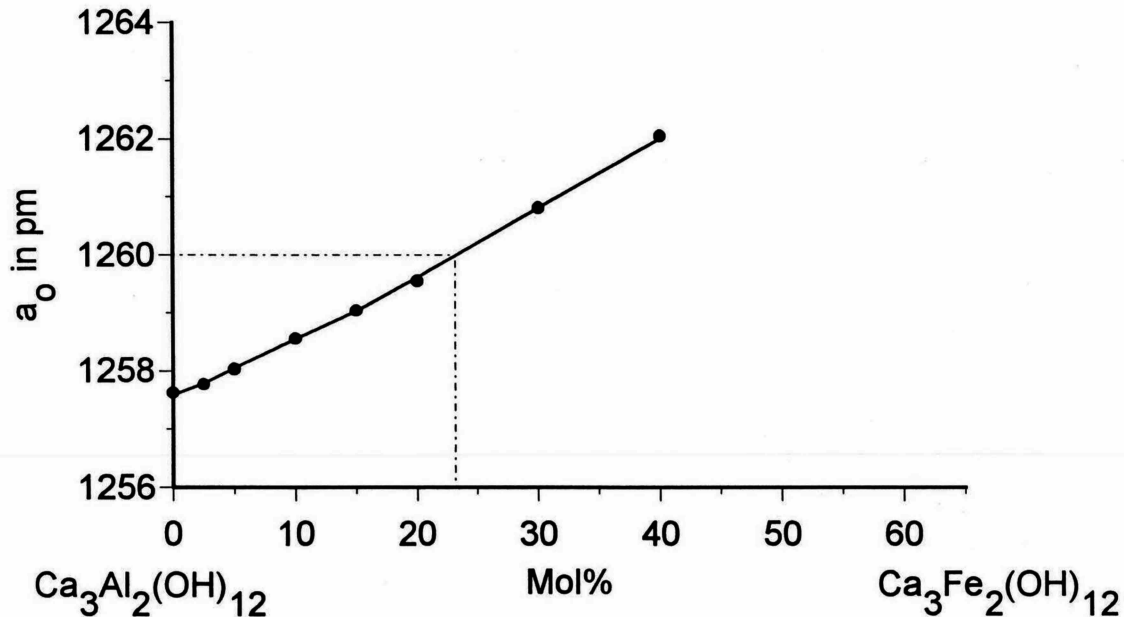
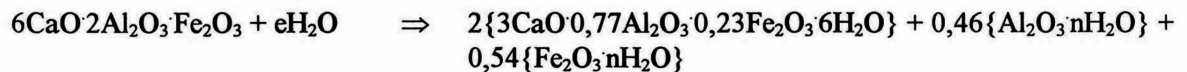
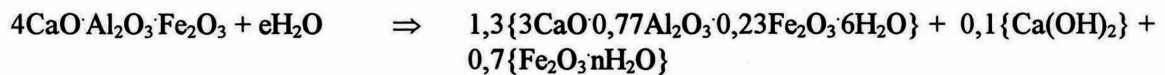
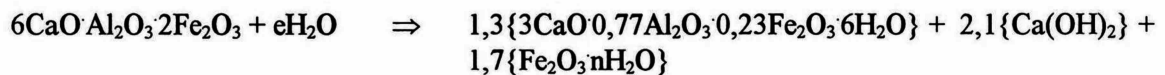
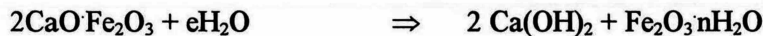
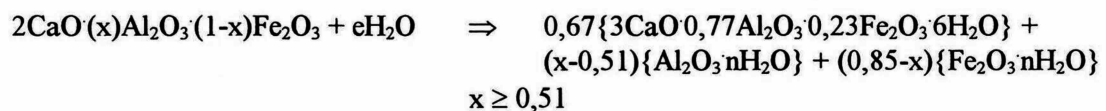
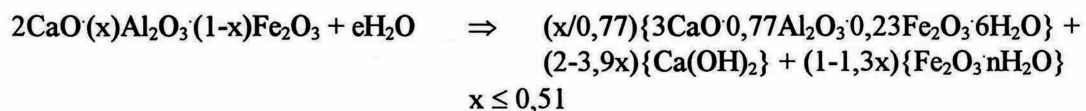


Abb. 61: Gitterkonstanten von $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2[(\text{OH})_4]_3$ -Mischkristallen (nach KUZEL 1969).

Für Dicalciumferrat und die verschieden zusammengesetzten Calciumaluminatferrate ergeben sich daraus folgende theoretische Hydratationsreaktionen:



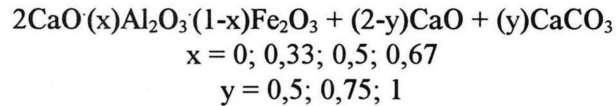
Folgende allgemeine Reaktionsgleichungen beschreiben die Hydratation der Calciumaluminatferrate in entionisiertem Wasser:



4.3.2 Die Hydratationsprodukte von $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ mit Calciumoxid und Calcit

Dicalciumferrat und Calciumaluminatferrate vom Typ Brownmillerit wurden zusammen mit Calciumoxid und Calcit in entionisiertem Wasser bei Raumtemperatur hydratisiert. Zur Anwendung kamen C_2F , C_6AF_2 , C_4AF , $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, CaO und CaCO_3 entsprechend der Beschreibung in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2.

Einwaagen folgender Stöchiometrie wurden hergestellt:



Die Einwaagen wurden so berechnet, daß sich jeweils 2 mmol laminare Phase bilden konnten. Die Hydratation erfolgte mit Wasser im Überschuß in 50 ml PE-Fläschchen. Die Reaktionszeit betrug im Falle der aluminatfreien Proben 2 Jahre, bei den aluminathaltigen Proben 6 Monate. Anschließend wurden die Synthesen in der Glove-Box abfiltriert und die Rückstände bei 35 % rel. Luftfeuchte getrocknet.

Bei den aluminatfreien Proben mit einem Verhältnis $\text{CO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ wies deutliche Rotfärbung auf die Anwesenheit von Eisen-Hydroxid hin. Bei allen anderen Proben lag größtenteils eine homogene weiße Suspension von Halbcarbonat- oder von Monocarbonat-Mischkristallen bzw. von Gemengen aus beiden vor. Aus den Röntgendiagrammen der bei 35 % rel. Luftfeuchte untersuchten Proben, wurden die Schichtdicken c' und die Gitterkonstanten a_0 der trigonalen Phasen sowie die Netzebenenabstände $d(001)$ der triklinen Phasen berechnet (Anhang D). Daraus ließen sich mit den Daten der Systeme aus Kapitel 4.2.2 die Zusammensetzungen der Mischkristalle bestimmen (Tab. 29).

Einwaage (H_2O im Überschuß)	Phasenbestand bei 35 % rel. Luftfeuchte
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5 \text{ CaO} + 0,5 \text{ CaCO}_3$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25 \text{ CaO} + 0,75 \text{ CaCO}_3$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{CaCO}_3$	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$2\text{CaO} \cdot (\text{x})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-\text{x})\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5 \text{ CaO} + 0,5 \text{ CaCO}_3$ $\text{x} = 0,33, 0,5, 0,67$	$3\text{CaO} \cdot (\text{x})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-\text{x})\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
$2\text{CaO} \cdot (\text{x})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-\text{x})\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,25 \text{ CaO} + 0,75 \text{ CaCO}_3$ $\text{x} = 0,33, 0,5, 0,67$	$3\text{CaO} \cdot (\text{x})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-\text{x})\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot (\text{x})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-\text{x})\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
$2\text{CaO} \cdot (\text{x})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-\text{x})\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{CaCO}_3$ $\text{x} = 0,33, 0,5, 0,67$	$3\text{CaO} \cdot (\text{x})\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-\text{x})\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Tab. 29: Phasenbestand der Bodenkörper aus den Hydratationsreaktionen von Dicalciumferrat bzw. von Calciumaluminatferraten zusammen mit Calciumoxid und Calcit.

Die Al/Fe-Verhältnisse der laminaren Mischphasen entsprachen in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen dem jeweiligen Verhältnis in den eingewogenen Calciumaluminatferraten.

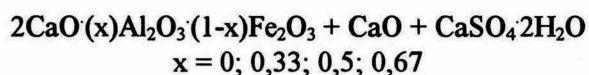
Alle aluminathaltigen Proben enthielten einen geringen Anteil einer relativ harten und festen rotbraunen Masse. Diese Erscheinung wurde bereits von SPOHN & LIEBER (1965) beschrieben. Sie deuteten es als amorphes Eisen-Hydroxid. Diese Masse lag zum Teil kompakt, zum Teil in Körnchen von ca. 1 mm

Durchmesser vor. Der Gehalt an dieser Masse stieg mit dem Aluminiumgehalt der Proben. Die rotbraunen Anteile wurden isoliert und separat geröntgt. Die Pulverdiagramme zeigten schwache Reflexe von Hydrogrossular-Hydroandradit-Mischkristallen.

4.3.3 Die Hydratationsprodukte von $2\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ mit Calciumoxid und Gips

Dicalciumferrat und Calciumaluminatferrate vom Typ Brownmillerit wurden zusammen mit Calciumoxid und Gips in entionisiertem Wasser bei Raumtemperatur hydratisiert. Zur Anwendung kamen C_2F , C_6AF_2 , C_4AF , $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, CaO und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechend der Beschreibung in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2.

Für die Untersuchung wurden Einwaagen folgender Stöchiometrie hergestellt:



Jeweils 2 mmol der Ferratphase wurden zusammen mit 2 mmol CaO , 2 mmol Gips und Wasser im Überschuß in 50 ml PE-Fläschchen geschüttelt. Die Reaktionszeit betrug bei den Einwaagen mit Calciumaluminatferraten 6 Monate, bei der Probe mit C_2F 2 Jahre.

Nach Ablauf der Reaktionszeit lagen alle Proben als homogene weiße Suspensionen vor. Die Synthesen wurden in der Glove-Box abfiltriert und die Reaktionsprodukte bei 35 % rel. Luftfeuchte getrocknet. Im Rasterelektronenmikroskop waren ausschließlich kleine laminare Kristalle mit 1-3 µm Durchmesser erkennbar (Abb. 62).



Abb. 62: REM-Aufnahme des Hydratationsproduktes der Einwaage $\text{C}_4\text{AF} + \text{CaO} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (laminare Phasen).

Die getrockneten Proben wurden geröntgt und die Gitterkonstanten verfeinert (Anhang D). In allen Fällen lagen einphasige laminare Verbindungen vor. Aus den Gitterkonstanten ließen sich zusammen mit den Daten der Systeme aus Kapitel 4.2.3 die Zusammensetzungen der laminaren Phasen ermitteln (Tab. 30).

Einwaage (H ₂ O im Überschuß)	Phasenbestand bei 35 % rel. Luftfeuchte
$2\text{CaO}(x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CaO}(x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$x = 0; 0,33; 0,5; 0,67$	

Tab. 30: Phasenbestand der Bodenkörper aus der Hydratationsreaktion von Dicalciumferrat bzw. von Calciumaluminatferraten zusammen mit Calciumoxid und Gips.

Der Gehalt an Al und Fe entsprach in allen Proben innerhalb der Fehlergrenzen dem Ausgangsverhältnis in den anhydrischen Verbindungen.

Die Probe mit $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ enthielt durch leichte Carbonatisierung neben den Eisenmonosulfat-Monosulfat-Mischkristallen geringe Mengen an Ettringit und Monocarbonat.

Wie in den Synthesen mit Calcit traten auch hier in allen aluminathaltigen Proben kleine Mengen einer braunen Masse auf. Auch hier stieg der Anteil an dieser Masse mit dem Aluminiumgehalt der Proben. Aus der aluminatreichsten Synthese wurde dieser Anteil isoliert und gesondert untersucht. Das Röntgendiagramm zeigte neben kleinen Reflexen von Eisenmonosulfat-Monosulfat-Mischkristallen deutliche Interferenzen von Hydrogrossular-Hydroandradit-Mischkristallen. Die genaue Ermittlung der Zusammensetzung war aufgrund des hohen Untergrundes und der breiten Interferenzen im Röntgendiagramm nicht möglich. Ettringit wurde röntgenographisch nicht identifiziert.

Die chemische Analyse ergab folgende Werte:

	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	GV
Masse-%	27,8	11,9	15,1	44,5

Tab. 31: Chemische Analyse eines 'braunen Körnchens' aus der Hydratation $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ + Calciumoxid + Gips.

Im Rasterelektronenmikroskop waren sehr kleine isometrische Kristalle, bei denen es sich offenbar um Hydrogranat handelte, erkennbar (Abb. 63). Auffälliger aber waren nadelförmige Aufwachsungen auf kugelligen Teilchen in den meisten Bereichen des isolierten Körnchens (Abb. 64).

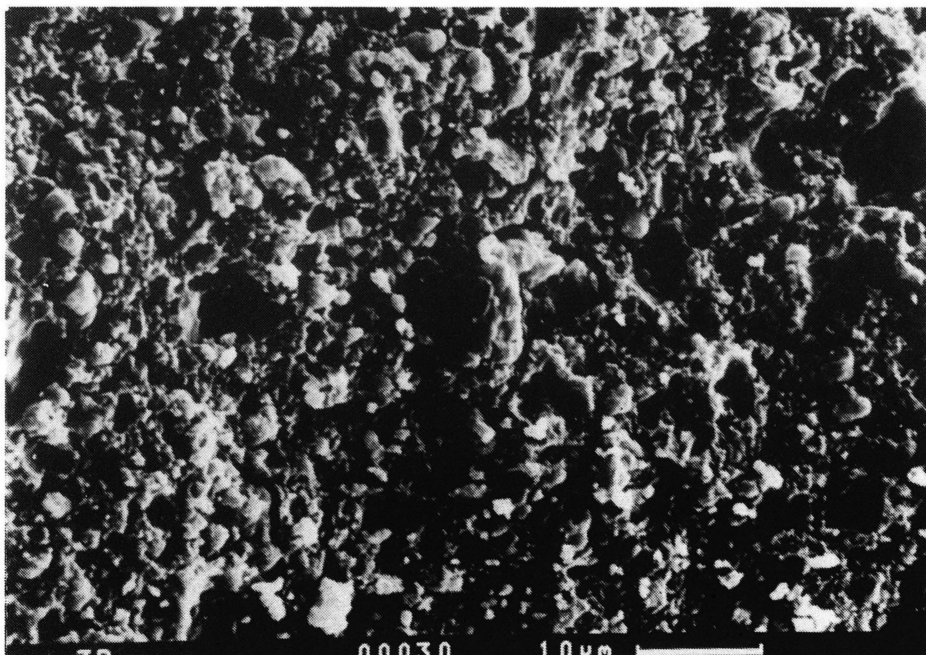


Abb. 63: REM-Aufnahme eines 'braunen Körnchens' aus der Hydratation $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ + Calciumoxid + Gips.

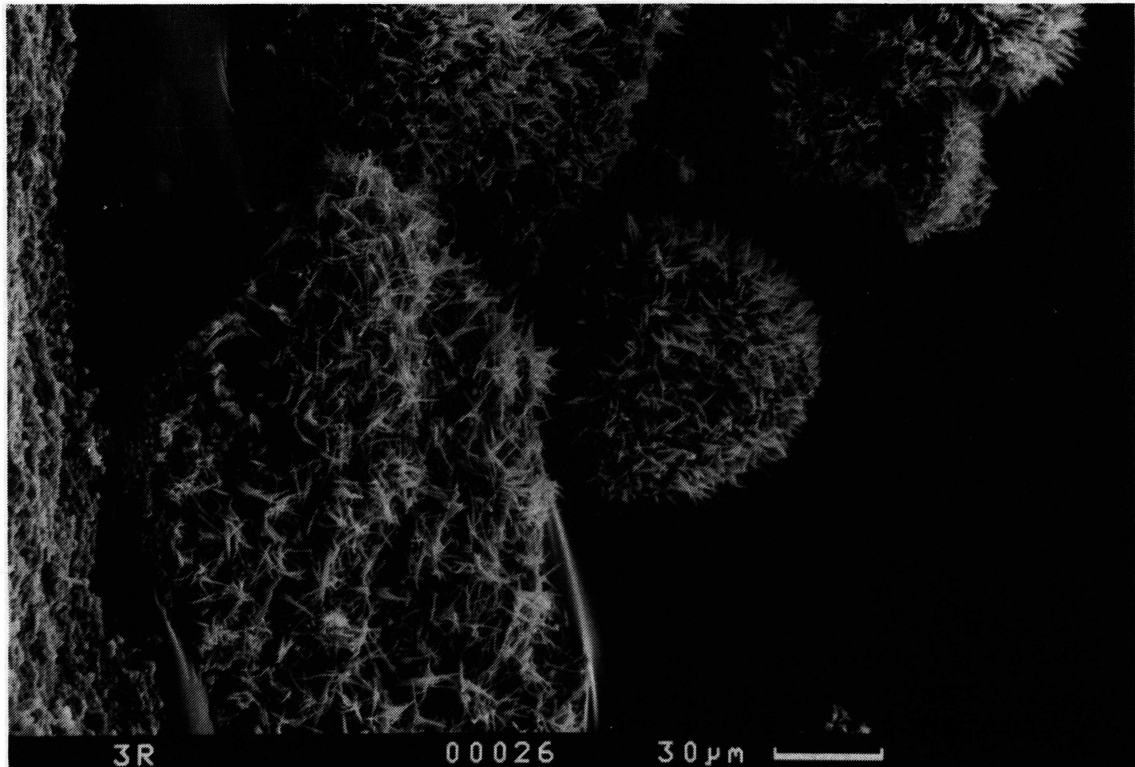


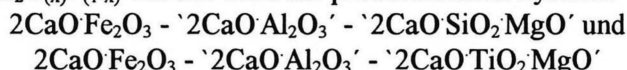
Abb. 64: REM-Aufnahme eines 'braunen Körnchens' aus der Hydratation
 $C_6A_2F + \text{Calciumoxid} + \text{Gips}$.

Die Ursache der Entstehung dieser 'braunen Körnchen' konnte nicht geklärt werden. Fest steht, daß sie offenbar immer bei der Hydratation von Calciumaluminatferraten auftreten und daß daraus mit der Zeit Hydrogranat kristallisiert. Offenbar wird die Entstehung des Hydrogranates durch die Anwesenheit von Fe^{3+} begünstigt. Für die bräunliche Farbe sind der eisenhaltige Hydrogranat und eventuelle Reste von Eisen-Hydroxid verantwortlich. Die Reaktionen lassen sich zusammenfassend mit den Gleichungen in Kapitel 4.3.1 beschreiben.

5 Diskussion

Beim Brennen von Portlandzementklinker, beim Mahlen des Klinkers und bei der Hydratation von Portlandzement sind neben den Hauptkomponenten CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaSO_4 und H_2O zahlreiche weitere Komponenten, die nicht zuletzt durch Umwelteinflüsse eingetragen werden, beteiligt. Es entsteht ein komplexes Multikomponentensystem. Zum Verständnis der Rolle der Ferratphase in diesem System soll die vorliegende Arbeit beitragen.

Zur Prüfung des möglichen gekoppelt diadochen Ersatz von Fe^{3+} durch Si^{4+} und Mg^{2+} bzw. Ti^{4+} und Mg^{2+} in Mischkristallen $\text{C}_2\text{A}_{(x)}\text{F}_{(1-x)}$ wurden Teile der pseudoternären Systeme



untersucht. Die Proben wurden bei 1150°C gebrannt und an Luft abgekühlt. Die Brenntemperatur von 1150°C wurde gewählt, da diese häufig der Quenchtemperatur bei der industriellen Zementherstellung entspricht.

Die Rietveldmethode erbrachte bei der Auswertung der Röntgendiagramme zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse.

Alle Proben, die mit SiO_2 und MgO dotiert waren enthielten als Nebenphasen $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (Larnit) und MgO (Periklas). Bei der aluminatreichsten Synthese trat zusätzlich C_{12}A_7 (Mayenit) auf. Die quantitative Auswertung ergab, daß das eingebrachte SiO_2 vollkommen in Larnit, das eingebrachte MgO zum größten Teil in Periklas enthalten war. Durch die Verfeinerung der Besetzungsdichten von Fe^{3+} und Al^{3+} wurden die Ergebnisse der Quantifizierung bestätigt. Nachweisbare Anteile an Si^{4+} und Mg^{2+} waren in den entstandenen Calciumaluminatferraten nicht vorhanden. Die Gitterkonstanten der entstandenen Ferratphasen stimmten mit denen fremdionenfreier Calciumaluminatferrate überein. Unter den gegebenen Bedingungen (Atmosphärendruck, 1150°C) erfolgt demnach kein gekoppelt diadocher Ersatz von Fe^{3+} durch Si^{4+} und Mg^{2+} in der Ferratphase. Die Anteile an Mg^{2+} , die bei der Quantifizierung nicht dem Periklas zugeordnet wurden, sind möglicherweise zum Teil in den Calciumaluminatferraten unter Bildung von Gitterfehlstellen eingebaut (WOERMANN et al. 1969). Es ist jedoch davon auszugehen, daß der größte Teil des nicht im Periklas gebundenen Mg^{2+} im Larnit enthalten ist.

TAYLOR (1990) gibt unter Berufung auf verschiedene Autoren an, daß in der Ferratphase im Portlandzement ca. 40 Mol-% des Fe^{3+} gekoppelt diadoch durch Si^{4+} , Ti^{4+} und Mg^{2+} ersetzt sind. Die Diskrepanz zu den vorliegenden Ergebnissen kann wie folgt erklärt werden:

Möglicherweise entsteht durch Rekristallisation aus der Schmelze ein Brownmillerit der von TAYLOR angegebenen Zusammensetzung. Dieser ist metastabil und bei niedrigeren Temperaturen entmischen feinverteilt Larnit und Periklas. Dafür sprechen folgende Punkte:

- KRISTMANN (1978) beschreibt, daß eine separate Bestimmung der Aluminate und Ferrate in Portlandzementen schwierig oder unmöglich ist.
- Nach REGOURD & GUINIER (1974) erschweren Verwachsungen von sehr feinkörnigem C_2S mit C_3A und $\text{C}_2\text{A}_{(x)}\text{F}_{(1-x)}$ die mikrosondenanalytische Untersuchung der Ferratphase im Portlandzement.
- Portlandzementklinker zeigen mikroskopisch erkennbar in der Zwischenphase feinverteilten rekristallisierten Belit (GILLE et al. 1965).
- Nach SATOU et. al. (1970) können bis zu 30 Masse-% der Ferratphase in industriell hergestelltem Portlandzement als Glas vorliegen.

Daneben besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß ein durch Rekristallisation aus der Schmelze entstandener Brownmillerit der von TAYLOR angegebenen Zusammensetzung durch schnelles Abkühlen stabilisiert werden und so im Portlandzementklinker vorliegen kann.

Der gekoppelte Einbau von Ti^{4+} und Mg^{2+} anstelle von Fe^{3+} und Al^{3+} in Mischkristalle $\text{C}_2\text{A}_{(x)}\text{F}_{(1-x)}$ ist bis zu einem Ersatz von 20 Mol-% möglich. Die Mischkristalle in Tabelle 32 zeigen die Einbaugrenzen bei verschiedenen Al^{3+} -Gehalten. Die Bestimmung der Einbaugrenze für die aluminatreichsten Grenzmisch-

kristalle war aufgrund auftretender starker Reflexverbreiterungen schwierig. Durch Kombination aus Quantifizierung und Verfeinerung der Besetzungsdichten wurden zuverlässige, reproduzierbare Ergebnisse geschaffen.

Zusammensetzung	a_o [pm]	b_o [pm]	c_o [pm]
$C_2F_{0,91}T_{0,09}M_{0,09}$	559,7	1479,1	543,0
$C_6A_{1,34}F_{1,37}T_{0,29}M_{0,29}$	557,1	1462,3	539,1
$C_6A_{1,48}F_{1,06}T_{0,46}M_{0,46}$	557,3	1461,5	539,1
$C_4AF_{0,6}T_{0,4}M_{0,4}$	556,8	1451,8	535,9
$C_6A_{1,93}F_{0,64}T_{0,43}M_{0,43}$	552,9	1448,4	532,6

Tab. 32: Grenzmischkristalle.

Bei höheren Dotierungen mit TiO_2 und MgO traten als Nebenphasen Calciumferrattitanat ($Ca_3Fe_2TiO_8$), Periklas und bei den aluminatreichsten Einwaagen zusätzlich C_3A auf. $C_{12}A_7$ als Aluminatphase wurde in keinem Fall festgestellt. Möglicherweise ist dies durch eine Stabilisierung des C_3A durch geringe Mengen Ti^{4+} erklärbar.

Beachtlich ist, daß im aluminatreichen Teil des Systems ein höherer Anteil an Ti^{4+} und Mg^{2+} in die Struktur eingebaut werden kann (Abb. 65).

Die TiO_2 - und MgO -haltigen Calciumaluminatferrate sind strukturisotyp mit den fremdionenfreien Phasen. Ein Vergleich der Gitterkonstanten mit undotierten Phasen gleichen Aluminiumgehaltes zeigte nur bei b_o auffällige Unterschiede.

Wie die Untersuchungen zeigen, sind ca. 40 Mol-% des Fe^{3+} in der Ferratphase im Portlandzement durch Ti^{4+} und Mg^{2+} gekoppelt diadoch ersetzbar. Das bedeutet, daß im Portlandzement das gesamte TiO_2 in der Ferratphase gebunden werden kann. Darüber hinaus ist, bei Zugabe TiO_2 -haltiger Reststoffe zum Rohmehl, in der Ferratphase Kapazität zur Aufnahme des zusätzlich eingebrachten TiO_2 vorhanden.

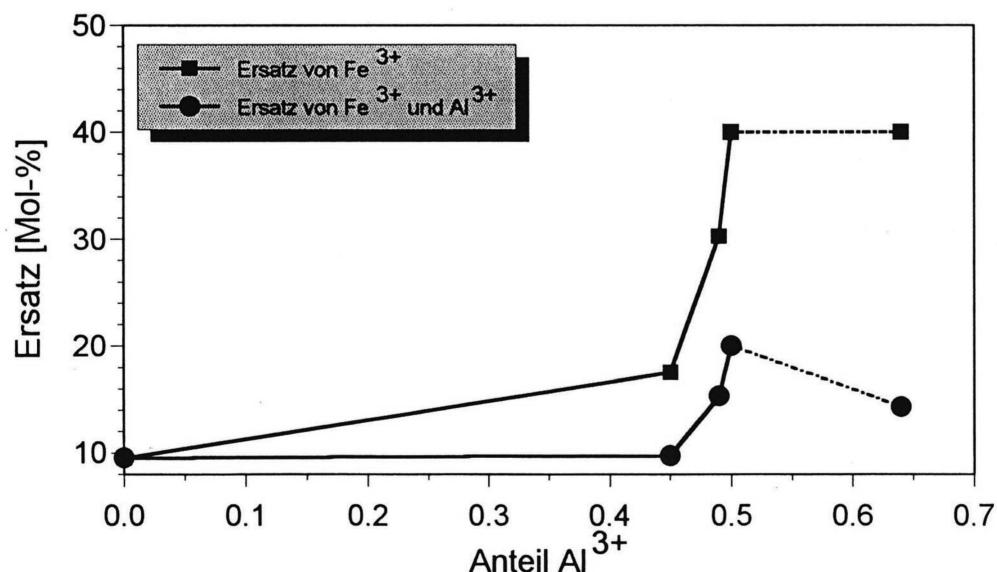


Abb. 65: Abhängigkeit der Einbaugrenzen für Ti^{4+} und Mg^{2+} vom Aluminiumgehalt.

Ersatz = Prozentualer Anteil von Ti^{4+} und Mg^{2+} auf den Gitterplätzen von Fe^{3+} bzw. Fe^{3+} und Al^{3+} .

Zusätzliche Versuche zeigten, daß auch der Einbau von Zn^{2+} und Ni^{2+} zusammen mit Si^{4+} in Brownmil-lerit nicht möglich ist. Die vorliegenden Ergebnisse lassen die Vermutung zu, daß zweiwertige Schwer-metalle zusammen mit Ti^{4+} teilweise in die Ferratphase eingebaut werden können. Die Untersuchung dieser Systeme könnte Aufgabe einer weiterführenden Arbeit sein.

Über das Hydratationsverhalten von mit TiO_2 und MgO dotierten Ferratphasen besteht ebenso Un-klarheit wie über den Verbleib des Ti^{4+} und Mg^{2+} nach der Hydratation. Auch diese Untersuchungen könnten Aufgabe künftiger Arbeiten sein.

Calciumaluminatferrate spielen eine Rolle beim Deponiekonzept der 'Innere Barriere' (PÖLLMANN 1991, NEUBAUER 1992). Das gezielte Einbringen von TiO_2 , z.B. mit Rotschlamm, in die Reststoffgemi-sche kann eine Erhöhung der chemischen Variabilität des beim Brennen entstehenden Calciumaluminat-ferrates bewirken. Positive Einflüsse auf das Elutionsverhalten zweiwertiger Schwermetalle während der Hydratation sind zu erwarten.

Daneben wurden mögliche calciumferratische und calciumaluminatferratische Hydratationsprodukte hergestellt und beschrieben. Laminare Calciumferrathydrate mit den Anionen CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- und I^- und laminare Calciumaluminatferrathydrate mit den Anionen CO_3^{2-} , SO_3^{2-} und SO_4^{2-} wurden hergestellt. Die Möglichkeit des Einbaus von OH^- in die Zwischenschicht von Calciumfer-rathydraten und Calciumaluminatferrathydraten wurde untersucht. Die Synthesen erfolgten durch Re-aktion von Eisen-Hydroxid bzw. Gemischen von Eisen- und Aluminium-Hydroxid mit frisch gebrann-tem Calciumoxid und den Natriumsalzen der entsprechenden Anionen in überschüssigem Wasser. Durch die Verwendung der reaktiven Edukte konnten kurze Reaktionszeiten verwirklicht werden.

Folgende Reinphasen wurden synthetisiert:

Verbindung	a_0 [pm]	b_0 [pm]	RG
Eisenmonocarbonat $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	591,7	4767,9	$R\bar{3}c$
Eisenmonosulfit $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	590,3	5053,1	$R\bar{3}c$
Eisenmonothiosulfat $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaS}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	587,9	3073,9	$R\bar{3}$

Tab. 33: Synthetisierte Reinphasen.

Die Synthese von Eisenmonocarbonat erfolgte bei Raumtemperatur, Eisenmonosulfit und Eisenmonot-hiosulfat wurden durch Reaktion bei 60°C dargestellt. Alle drei Phasen besitzen rhomboedrische Sym-metrie. Eisenmonocarbonat und Eisenmonosulfit kristallisieren in Sechsschichtfolgen, Eisenmonothio-sulfat in einer Dreischichtfolge.

Eisenmonocarbonat wurde bereits von SIMON (1984) hergestellt. Seine Ergebnisse wurden weitge-hend bestätigt. Die in dieser Arbeit ermittelte etwas geringere Schichtdicke ist vermutlich auf einen ge-ringfügig niedrigeren Wassergehalt durch die geänderten Synthesebedingungen oder aufgrund einer anderen Umgebungstemperatur bei der röntgenographischen Untersuchung zurückzuführen. Unterschie-de zeigten sich auch bei Hochtemperaturröntgenuntersuchungen. Hier wurden drei metastabile Dehy-dratationsprodukte gefunden.

Eisenmonosulfit ist eine bisher noch nicht beschriebene Phase. Die entsprechende aluminatische Ver-bindung Monosulfit wurde von PÖLLMANN (1984) und MOTZET (1990) dargestellt. Eisenmonothiosul-fat war bisher noch nicht bekannt, ein aluminatisches Analogon wurde ebenfalls noch nicht beschrieben.

Vergleicht man die vier bisher bekannten laminaren Calciumferrathydrate mit zweiwertigen Zwi-schenschichtanionen (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} ; ECKER 1991)), so lassen sich folgende Parallelen er-kennen:

1. Alle genannten laminaren Calciumferrathydrate mit zweiwertigen Zwischenschichtanionen enthalten bei 25°C und 35 % rel. Luftfeuchte 12 Wassermoleküle pro Formeleinheit.
2. Alle sind rhomboedrisch mit Drei- oder Sechsschichtstrukturen.

3. Bei keiner der genannten Phasen ist die vollständige Entwässerung der Zwischenschicht möglich, da vorher die Entwässerung der Hauptschicht und damit die Zerstörung der Struktur beginnt. Die weitestgehende Dehydratation ist bei Eisenmonothiosulfat möglich, das sich bis auf 1 Wassermolekül pro Formeleinheit in der Zwischenschicht entwässern läßt.
4. Nur für Eisenmonosulfat existiert bei 100 % rel. Luftfeuchte und Raumtemperatur eine Hydratstufe mit mehr als 12 Wassermolekülen pro Formeleinheit. Diese besitzt eine hohe Tendenz zum Entwässern und läßt sich nur unter besonderen Vorkehrungen (Spülen mit feuchter Luft beim Röntgen) nach relativ langen Reaktionszeiten verwirklichen.
5. Trotz relativ langer Reaktionszeiten und höheren Reaktionstemperaturen bilden sich nur kleine Plättchen mit zumeist weniger als 4 µm Durchmesser.
6. Vergleiche zu aluminatischen Phasen mit gleichem Zwischenschichtanion lassen sich nur bedingt anstellen.
7. Die Reaktion zu Eisenmonocarbonat und Eisenmonosulfat verläuft erheblich schneller als die Reaktion zu Eisenmonosulfit und Eisenmonothiosulfat.

Bei darüber hinausgehenden Versuchen zum Einbau der organischen Anionen Acetat, Formiat und Oxalat in die Zwischenschicht von Calciumferrathydraten durch Fällungsreaktionen bildeten sich keine laminaren Phasen.

Diadochiebeziehungen wurden an pseudobinären und pseudoternären Systemen technisch wichtiger Calciumferrathydrate und Calciumaluminatferrathydrate untersucht.

System	Mischkristall-bildung
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O	keine
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O	keine
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·12H ₂ O	keine
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₃ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·Ca(OH) ₂ ·nH ₂ O	keine
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₃ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·12H ₂ O	vollständig
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₃ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O	teilweise (33 %)
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₃ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·Ca(NO ₃) ₂ ·16H ₂ O	2 Mischreihen
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₃ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·Ca(NO ₃) ₂ ·10H ₂ O	vollständig
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₃ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O	vollständig
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₃ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaBr ₂ ·10H ₂ O	vollständig
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₃ ·12H ₂ O - 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaI ₂ ·10H ₂ O	vollständig

Tab. 34: Pseudobinäre calciumferrathydratische Systeme.

In den meisten Fällen handelt es sich nicht um Mischkristallbildung im thermodynamischen Sinn, da sich die Endphasen bezüglich der Raumgruppe oder der Stapelfolge unterscheiden. Eine Ausnahme ist hier das System Eisenmonosulfit - Eisenmonocarbonat.

Tetracalciumferrathydrat konnte entgegen der Angaben von ROGERS & ALDRIDGE (1977) und NEGRO & STAFFERI (1979) bei Raumtemperatur nicht dargestellt werden. Es ist anzunehmen, daß die genannten Autoren aufgrund von Verunreinigungen mit CO₂ Eisenmonocarbonat synthetisierten. Selbst der teilweise Einbau von OH⁻ in die Zwischenschicht von Calciumferrathydraten ist bei den beschriebenen Bedingungen nicht realisierbar.

Die Geometrie und die Größe der Zwischenschichtanionen lassen, wie bereits PÖLLMANN (1984) für die laminaren aluminatischen Phasen beschrieb, nicht zwingend Rückschlüsse auf die Mischbarkeit zu.

Die Mischkristallbildung bei den Calciumferrathydraten unterscheidet sich in den meisten Fällen von der Mischkristallbildung in aluminatischen Systemen mit gleichen Zwischenschichtanionen. Gleiches Verhalten ist bei den oben beschriebenen Systemen nur im Falle von Sulfat und Carbonat als Zwischenschichtanionen gegeben. Die mögliche Mischkristallbildung zwischen laminaren Calciumaluminathydraten und Calciumferrathydraten wurde an technisch wichtigen pseudobinären Systemen bei Raumtemperatur untersucht (Tab. 35).

System	Mischkristallbildung
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - '3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}'$	keine
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	vollständig
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	vollständig
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	teilweise (> 90 %)

Tab. 35: Pseudobinäre calciumaluminatfarrathydratische Systeme.

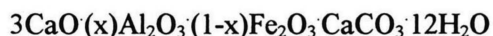
Im System Monohydroxid - 'Eisenmonohydroxid' ist bei Raumtemperatur die einzige stabile laminare Phase TCAH. Auch hier existieren also keine eisenhaltigen Monohydroxidphasen.

KUZEL (1968), der bereits den möglichen diadochen Einbau von Eisen in Monosulfat untersuchte, erhielt nur durch Synthesen bei 100°C eine vollständige Mischkristallreihe, bei Raumtemperatur stellte er eine breite Mischungslücke fest. Es ist wahrscheinlich, daß die Verwendung von Bayerit und Eisen-Hydroxid anfangs zu einem Ungleichgewicht führte. Die Einstellung des Gleichgewichtszustandes erfolgte innerhalb des Versuchszeitraumes erst durch Erhöhung der Synthesetemperatur auf 100°C.

Im System



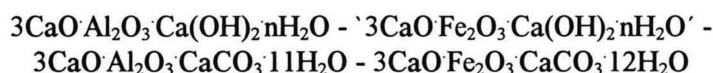
entstehen für $0 < x < 1$ Mischkristalle



mit rhomboedrischer Symmetrie, die bei 35 % rel. Luftfeuchte zu triklinen Mischkristallen mit 11 H₂O-Molekülen pro Formeleinheit entwässern. SIMON (1984), der das gleiche System bei Raumtemperatur und bei 45°C untersuchte, beschreibt, daß in beiden Fällen keine Mischkristallbildung zu beobachten war. Seine Beobachtung kann wie folgt erklärt werden:

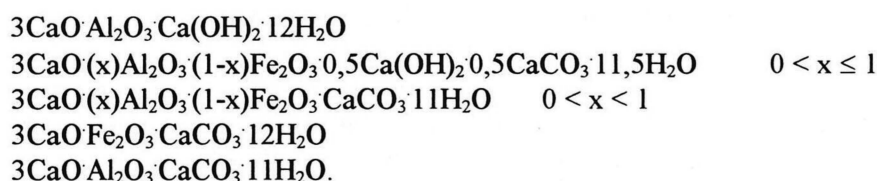
Während des Entwässerns, das zum Teil bereits während des Röntgens der feuchten Proben erfolgt, liegen das rhomboedrische 12-Hydrat und das triklin 11-Hydrat nebeneinander vor. Durch die Ähnlichkeit der Röntgendiagramme mit denen der Endphasen, kann leicht der Eindruck entstehen, es handle sich nicht um Mischkristalle.

Untersuchungen im pseudoternären System



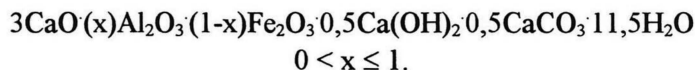
zeigten die möglichen Hydratationsprodukte calciumaluminatferratischer Phasen bei Anwesenheit von Carbonat.

Folgende laminare Phasen sind bei 35 % rel. Luftfeuchte im System stabil:



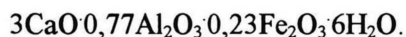
In der carbonatarmen Hälfte des Systems und im pseudobinären Randsystem Eisenmonocarbonat - 'TCFH' treten neben den laminaren Phasen Portlandit und Eisen-Hydroxid auf. Neben den bisher be-

kannten laminaren Calciumaluminatferrathydraten tritt im System eine zusätzlich Mischkristallreihe in Erscheinung:



Es handelt sich dabei um die bislang einzig bekannte, bei Raumtemperatur stabile eisenhaltige laminare Phase, deren Zwischenschicht teilweise durch OH-Ionen aufgebaut wird.

Die Hydratation von Phasen der Zusammensetzung $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ in entionisiertem Wasser ergab nach 2,5 Jahren Reaktionszeit in keinem Fall laminare Phasen. C_2F hydrolysierte vollständig zu Portlandit und Eisen-Hydroxid. Bei den aluminathaltigen Proben bildete sich daneben Hydrogranat. Interpolation der verfeinerten Gitterkonstante des Hydrogranates in die von KUZEL (1969) für Hydrogrossular-Hydroandradit-Mischkristalle ermittelten Daten ergibt für den gebildeten Mischkristall die Zusammensetzung:



Es wird angenommen, daß es sich dabei um den weitgehend stabilen Grenzmischkristall handelt.

Hydratationsversuche mit Dicalciumferrat bzw. Calciumaluminatferraten mit CaO und Calcit bzw. Gips ergaben nach ausreichender Reaktionszeit die gleichen laminaren Phasen wie die Synthesversuche mit den Hydroxiden von Fe und Al. Das Verhältnis Fe/Al in Halbcarbonat-, Monocarbonat- und Monosulfatmischkristallen entspricht also nach vollständiger Hydratation in jedem Fall dem der hydratisierten anhydrischen Phasen. Dem entgegenstehende Angaben in früheren Arbeiten (SPOHN & LIEBER 1965, LIANG & NANRU 1994) resultieren vermutlich aus zu kurzen Reaktionszeiten, anderen Reaktionsbedingungen oder falscher Interpretation der Reaktionsprodukte.

Bei stöchiometrischer Einwaage waren neben den laminaren Phasen weder Ettringit noch Eisen-Hydroxid in nennenswertem Umfang zu beobachten. Bei den Hydratationsprodukten der aluminatreicheren Calciumaluminatferrate lag in geringen Mengen ein rotbrauner Niederschlag vor, der bereits von SPOHN & LIEBER (1965) beobachtet und als amorphes Eisen-Hydroxid gedeutet worden war. Die genaue Untersuchung des separierten Niederschlages ergab, daß es sich vor allem um Hydroagrossular-Hydroandradit-Mischkristalle handelt. Daneben enthält er eventuell sehr geringe Mengen Eisen-Hydroxid. Ein nennenswerter Einfluß auf die Zusammensetzung der gebildeten laminaren Phasen ist dadurch nicht zu erwarten.

Wie bereits von NEGRO & STAFFERI (1979) festgestellt, nimmt die Hydratationsgeschwindigkeit mit steigendem Aluminiumgehalt der Calciumaluminatferrate zu.

Calciumaluminatferrate dürfen bei der Untersuchung der Hydratation von hydraulischen Bindemitteln keinesfalls vernachlässigt werden. Anteil und Zusammensetzung dieser Phase regeln maßgeblich das Erstarrungsverhalten. Die gebildeten Calciumaluminatferrathydrate beeinflussen wesentlich die Stabilität des Zementsteines gegenüber Umwelteinflüssen. Bei ersten Untersuchungen erwiesen sich Calciumaluminatferrathydrate gegenüber reinen Calciumaluminathydraten als resistenter gegenüber Carbonatisierung und Sulfatangriff. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet können zur Verbesserung hydraulischer Bindemittel oder zur Neuentwicklung von Spezialbindemitteln führen.

Die breite chemische Variabilität und die schnelle unproblematische Bildung der laminaren Calciumaluminatferrathydrate macht sie zu möglichen Speichermaterialien für die Immobilisierung von Schadstoffen. Dabei läßt sie nicht zuletzt die gute Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe interessant erscheinen. Weitere Forschungsarbeiten können hier zu einer wirtschaftlich sinnvollen Erweiterung bestehender Immobilisierungssysteme auf der Basis hydraulischer Reaktionen beitragen.

Möglicher Ionenaustausch in Calciumaluminatferraten und deren Hydratationsprodukten

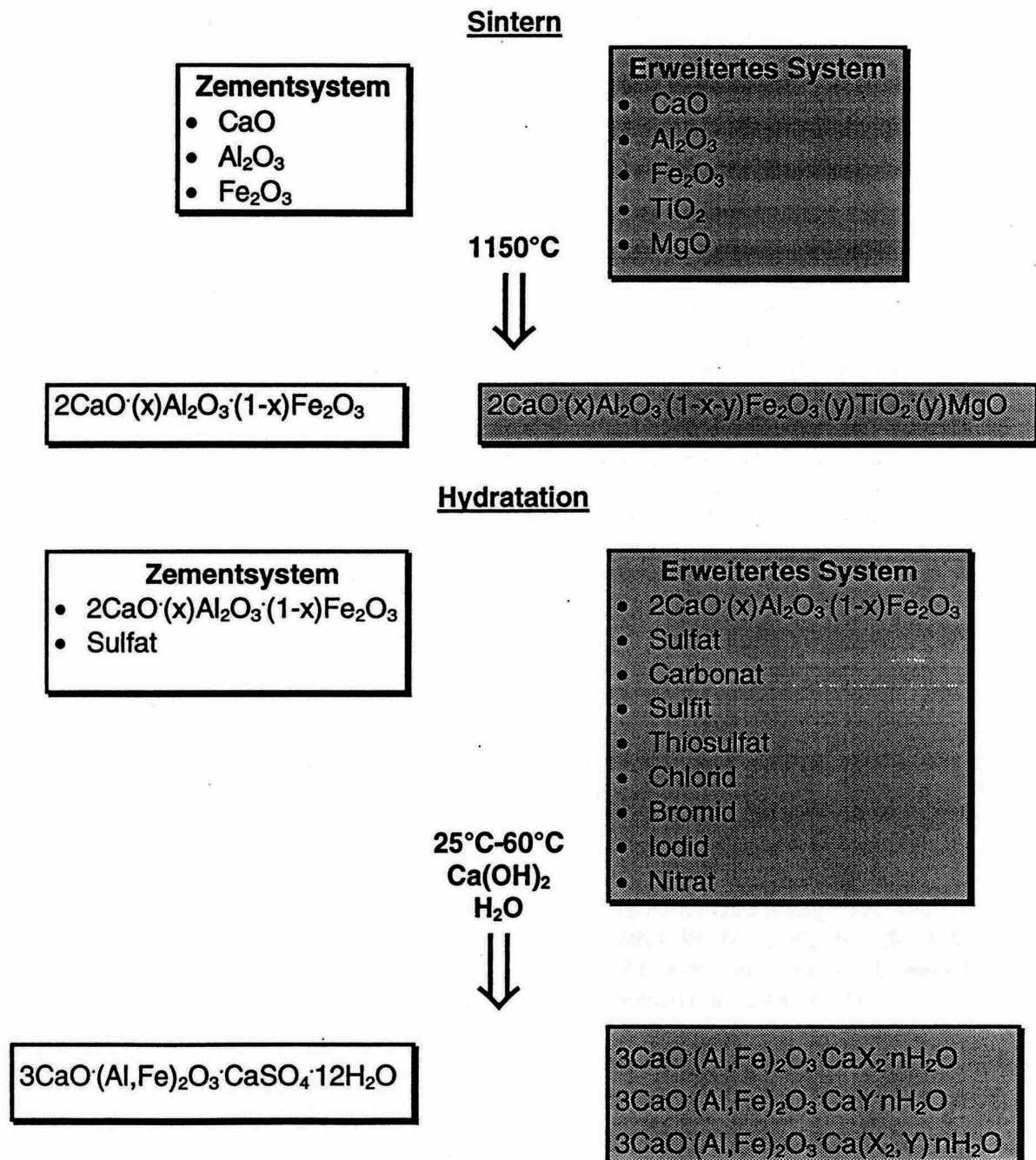


Abb. 66: Einbau von Fremdionen in Calciumaluminatferrate und ihre laminaren Hydratationsprodukte.

Literatur

- AGGARWAL, P. S., GARD, J. A. & GLASSER, F. P. (1972): Synthesis and Properties of Dicalcium Aluminate $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.- *Cem. Concr. Res.*, **2**: 291-297.
- AHMED, S. J. & TAYLOR, H. F. W. (1967): Crystal Structures of the lamellar Calcium Aluminate Hydrates.- *Nature*, **215**: 622-623.
- AKATSU, K. & MAEDA, K. (1967): Effects of manganese on the ferrite phase.- Review of the 21 General Meeting, Japan Cement Engineering Association, Tokyo, 34-37.
- ALBECK, J. (1970): Bindung von CaCl_2 und CaSO_4 bei der Hydratation der aluminatisch-ferritischen Klinkermineralien sowie verschiedener Klinker in Gegenwart von $\text{Ca}(\text{OH})_2$.- Dissertation, Aachen.
- ALLMANN, R. (1968): Die Doppelschichtstrukturen der blättchenförmigen Calcium-Aluminium-Hydroxisalze am Beispiel des $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.- *N. Jb. Miner., Mh.*, **5**: 140-150.
- ALLMANN, R. (1977): Refinement of the hybrid layer structure $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [1/2\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$.- *N. Jb. Min., Mh.*, **7**: 136-144.
- AUER, S. (1992): Bindung Umweltrelevanter Ionen in Ettringit und in Schichtstrukturen vom Typus TCAH.- Dissertation, Erlangen.
- BAMBAUER, H. U., GEBHARD, G., HOLZAPFEL, T. & KRAUSE, C. (1988): Schadstoffimmobilisierung in Stabilisaten aus Braunkohleaschen und REA-Produkten, II. Schwermetallfixierung, Bilanzen.- *Fortschr. Miner.*, **66** (2): 281-290.
- BAMBAUER, H. U., GEBHARD, G., HOLZAPFEL, T., KRAUSE, C. & WILLNER, G. (1988): Schadstoffimmobilisierung in Stabilisaten aus Braunkohleaschen und REA-Produkten, I. Mineralreaktionen und Gefügeentwicklung; Chlorid-Fixierung.- *Fortschr. Miner.*, **66** (2): 253-279.
- BEAUDOIN, J. J., RAMACHANDRAN, V. S. & FELDMAN, R. F. (1992): Identification of Hydration Reactions Through Stress Induced by Volume Change II. C_4AF Systems.- *Cem. Concr. Res.*, **22**: 27-34.
- BERGGREN, J. (1971): Refinement of the Crystal Structure of Dicalcium Ferrite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.- *Acta Chem. Scand.*, **25**: 3616-3624.
- BERGSTROM, T. B., HALL, CH. & SCRIVENER, K. L. (1992): Interstitial Material in Oilwell Cements: Evidence from X-Ray Microanalysis.- *Advances in Cement Research*, 1-25 [in press].
- BERTRAND, E. F., BLUM, P. & SAGNIÈRES, A. (1959): Structure du Ferrite Dicalcique et de la Brownmillerite.- *Acta Cryst.*, **12**: 149-159.
- BLOSS, W. & ODLER, I. (1982): Über die Möglichkeiten des Einsatzes von Calciumsulfat zur Regelung des Portlandzementstarrens.- *TIZ-Fachberichte*, **106** (9): 644 - 647.
- BOIKOVA, A. (1986): *Proc. 8th Int. Symp. on the Chem. of Cement*, **1**: 19.
- BOIKOVA, A. I., ESAYAN, A. & LAZUKIN, V. (1981): *Proc. 7th Int. Symp. on the Chem. of Cement*, **4**: 183.
- BRISI, C. (1969): The System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$.- *Ann. Chim. (Rome)*, **44**: 510.
- BROWN, D. R. & GRUTZECK, M. W. (1985): The Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Monoiodide.- *Cem. Concr. Res.*, **15**: 1068-1078.
- BROWN, P. W. (1993): Kinetics of Tricalciumaluminate and Tetracalcium Aluminoferrite Hydration in the Presence of Calcium Sulfate.- *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**: 2971-2976.
- BÜSSEM, W. (1937): Die Struktur des Tetracalciumaluminatferrits.- *Fortschr. Mineral.*, **22**: 31.
- BUTTLER, F. G., DENT GLASSER, L. S. & TAYLOR, H. F. W. (1959): Studies on $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ and the related natural mineral, Hydrocalumite.- *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**: 121-126.
- CARLSON, E. T. (1966): Some Properties of Calcium-Alumino-Ferrite-Hydrates.- National Bureau of Standards Wash.
- CIRILLI, V. & BURDESE, A. (1951): *Ric. Sci.*, **21**: 1185.
- CIRILLI, V. (1943): I ferriti di calcio idrati e i complessi che dal ferrito tricalcio prendono origine per associazione con sali di calcio.- *La Ricerca Scientifica*, **14**: 27-30.
- COLLEPARDI, M., MONOSI, S. & MORICONI, G. (1979): Tetracalcium Aluminoferrite Hydration in the Presence of Lime and Gypsum.- *Cem. Concr. Res.*, **9**: 431-437.
- COLVILLE, A. A. (1970): The Crystal Structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and its Relation to the Nuclear Electric Field Gradient at the Iron Sites.- *Acta Cryst.*, **B 26**: 1469-1473.

- COLVILLE, A. A. & GELLER, S. (1971): The Crystal Structure of Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.- *Acta Cryst.*, **B 27**: 2311-2315.
- COLVILLE, A. A. & GELLER, S. (1972): Crystal Structures of $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.28}\text{Al}_{0.72}\text{O}_5$.- *Acta Cryst.*, **B 28**: 3196-3200.
- DE KEYSER, W. L. & TENOUTASSE, N. (1968): The hydration of the ferrite phase of cements.- *Proc. 5th Int. Symp. on the Chem. of Cement*, Tokyo Supplementary Paper II-120, 379.
- ECKER, M. (1991): Untersuchungen zu den Calciumaluminathydraten der Mischkristallreihe $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ - ' $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ' und zu den calciumferratischen Hydratationsprodukten.- Diplomarbeit, Erlangen.
- FARMER, V. C. (1974): The infrared spectra of minerals.- *Min. Soc. Monogr.*, **4**; London.
- FEITKNECHT, W., LUDI, A. & STOLL, H. (1963): Structure et spectre d'absorption de l'hydroxide et des Hydroxysels de calcium-fer hexagonaux.- *Gazz. Chim. Italiana*, **93**: 173-180.
- FISCHER, R. (1977): Über den Einbau von CO_3^{2-} in laminare Erdalkalialuminathydrate.- Dissertation, Erlangen.
- FISCHER, R. & KUZEL, H.-J. (1982): Reinvestigation of the system $\text{C}_4\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_4\text{A}\cdot\text{CO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.- *Cem. Concr. Res.*, **12**: 517-526.
- FLETCHER, K. E. (1969): The composition of tricalciumaluminate and ferrite phase in Portland cement determined by the use of an electronprobe microanalyser.- *Mag. Concrete Res.*, **21** (66): 3-14.
- FLINT, W. E., MCMURDIE, H. F. & WELLS, L. S. (1941): *J. Res. N. B. S.*, **26**: 13-33.
- FUKUHURA, M., GOTO, S., ASAGA, K., MASAKI, D. & RENICHI, K. (1981): Mechanisms and Kinetics of C_4AF Hydration with Gypsum.- *Cem. Concr. Res.*, **11**: 407-414.
- GELLER, S., GRANT, R. W. & COLVILLE, A. A. (1971): Magnetic Space Group of Brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.- *Solid State Commun.*, **9**: 1307-1308.
- GELLER, S., GRANT, R. W. & FULLMER, L. D. (1970): *J. Phys. Chem. Solids*, **31**: 793.
- GELLER, S., GRANT, R. W. & GONSER, U. (1971): Crystal Chemistry and magnetic Structures of substituted $\text{Ca}_2\text{Fe}\text{O}_5$.- *Prog. Solid State Chem.*, **5**: 1-26.
- GHOSE, A. & BARNES, P. (1979): Electron Microprobe Analysis of Portland Cement Clinkers.- *Cem. Concr. Res.*, **9**: 747-755.
- GILLE, F., DREIZLER, K., GRADE, K., KRÄMER, H. & WOERMANN, E. (1965): Mikroskopie des Zementklinkers.- Düsseldorf (Beton-Verlag GmbH).
- GOLLOP, R. S. & TAYLOR, H. F. W. (1994): Microstructural and microanalytical Studies of Sulfate Attack. II. Sulfate Resisting Portland Cement: Ferrite Composition and Hydration Chemistry.- *Cem. Concr. Res.*, **7**: 1347-1358.
- GÖTZ-NEUNHOEFFER, F. (1994): Immobilisierung von halogenidhaltigen Rückständen durch Bildung lamellarer Calciumferrathalogenidhydrate.- *Eur. J. Min., Beih.*, **6**: 81.
- GÖTZ-NEUNHOEFFER, F. (1996): Synthese und mineralogische Charakterisierung von Calciumferrathydraten - Speicherminerale für die Anwendung in Reststoffdeponien.- Dissertation, Erlangen.
- GRANT, R. W. (1969): Nuclear electric field gradient at the iron sites in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.- *J. Chem. Phys.*, **51**: 1156-1162.
- HAHN, T., EYSEL, W. & WOERMANN, E. (1969): Crystal Chemistry of Tricalcium Silicate solid solutions.- *Proc. 5th Int. Symp. on the Chem. of Cement*, Tokyo, **1**: 61-66.
- HANSEN, W. C., BROWNMILLER, L. T. & BOGUE, R. H. (1928): The System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$.- *Amer. Chem. Soc.*, **50**: 396.
- HARCHAND, K. S., VISHWAMITTER & CHANDRA, K. (1984): A study of the iron phase and its hydration behaviour in high alumina cement.- *Cem. Concr. Res.*, **14**: 19-24.
- HARRISON, A. M., TAYLOR, H. F. W. & WINTER, N. B. (1985): Electron-optical Analysis of the Phases in a Portland Cement Clinker, with some Observations on the Calculation of quantitative Phase Composition.- *Cem. Concr. Res.*, **75**: 775-780.
- HOFFMANN, H. (1935): Über Calciumferrithydrate.- Dissertation, Berlin.
- HORNAIN, H. (1973): Electron-Probe microanalysis of the ferrite phase in clinker.- *Rev. Matér. Constr.*, **680**: 4-13.
- HOWARD, S. A. (1988): A Program for the Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Data: H 2.0.- Department of Ceramic Engineering, University of Missouri-Rolla Rolla, MO 65401.

- JAWED, I., GOTO, S. & KONDO, R. (1976): Hydration of Tetracalciumaluminoferrite in Presence of Lime and Sulphates.- *Cem. Concr. Res.*, 6: 441-454.
- JONES, F. E. & ROBERTS, M. H. (1945): Hydration of the Calciumaluminates and -ferrites.- *J. Phys. Chem.*, 49: 344-357.
- JOST, K. H., ZIEMER, B. & SEYDEL, R. (1977): Redetermination of the structure of β -dicalcium-silicate.- *Acta Cryst.*, B 33: 1696-1700.
- KATO, A. (1958): *Ann. Rept. Japan. Cement Eng. Assoc.*, 12: 17-25.
- KATO, A. (1959): *Ann. Rept. Japan. Cement Eng. Assoc.*, 13: 27-31.
- KRISTMANN, M. (1978): Portland cement clinker - mineralogical and chemical investigations. Part II Electron microprobe analysis.- *Cem. Concr. Res.*, 8: 93-102.
- KUZEL, H.-J. (1968): Ersatz von Al^{3+} durch Cr^{3+} und Fe^{3+} in $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$.- *ZKG*, 21: 493-499.
- KUZEL, H.-J. (1968): X-ray Investigations of some Complex Calcium Aluminate Hydrates and Related Compounds.- *Proc. 5th Int. Symp. on the Chem. of Cement, Tokyo, Supplementary Paper II-19*, 92-97.
- KUZEL, H.-J. (1969): Beitrag zur Kristallchemie der Calciumaluminathydrate.- *Habilitationsschrift, Frankfurt/M.*
- KUZEL, H.-J. (1970): Über die Hydratstufen der Hydroxisalze $3\text{CaO}\cdot\text{Me}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CaO}\cdot\text{Me}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.- *N. Jb. Min., Mh.*, 363-374.
- KUZEL, H.-J. & KIEHNE, H. (1969): Ein einfacher Heizaufsatz für Pulverdiffraktometer bis 800°C.- *N. Jb. Miner., Mh.*, 5: 235-239.
- KUZEL, H.-J. & PÖLLMANN, H. (1991): Hydration of C_3A in the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 .- *Cem. Concr. Res.*, 21: 885-895.
- KUZEL, H.-J. & STROHBAUCH, G. (1988): Carbonatisierungsreaktionen als Ursache von Schäden an wärmebehandelten Betonfertigteilen.- *ZKG*, 7: 358-360.
- KUZEL, H.-J. & STROHBAUCH, G. (1989): Reaktion bei Einwirkung von CO_2 auf wärmebehandelte Zementsteine.- *ZKG*, 8: 413-418.
- LE CHATELIER, H. (1884): De la decomposition de ciments par l'eau.- *Bull. Soc. Chim.*, 41: 377.
- LIANG, T. & NANRU, Y. (1994): Hydration Products of Calcium Aluminoferrite in the Presence of Gypsum.- *Cem. Concr. Res.*, 24: 150-158.
- MAJUMDAR, A. J. (1965): The ferrite phase in cements.- *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 64: 105-119.
- MALQUORI, G. & CARUSO, E. (1938): Solfo, cloro e nitroferri di calcio. - *Atti X Congr. Intern. Chimica*, 2: 113-118.
- MALQUORI, G. & CIRILLI, V. (1952): The Calciumferrite-Complex-Salts.- *Symp. on the Chem. of Cement London*, 321.
- MARUSIN, S. L. (1986): Microstructure of Fly Ash Concrete Part I: Effects of Calcium Sulfite and Calcium Sulfate.- *8th Int. Conf. on Cem. Micr., Florida*, 52 - 70.
- MARUSIN, S. L. (1987): Microstructure of Fly Ash Concrete Part II: Effects of Calcium Hydroxide and Calcium Sulfite.- *9th Int. Conf. on Cem. Micr., Reno*, 416 - 425.
- MEYER, H. W. (1992): Die Hydratation der Calciumaluminate im Portlandzement in Gegenwart von CO_3^{2-} . - *Dissertation, Erlangen*.
- MIYAZAWA, K. & TOMITA, K. (1969): On the color change of Portland Cement.- *Proc. 5th Int. Symp. on the Chem. of Cement, Tokyo, Supplementary Paper I-64*: 252-261.
- MONDAL, P. & JEFFEREY, J. W. (1975): The crystal structure of tricalciumaluminate $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.- *Acta Cryst.*, B 31: 689.
- MOTZET, H. (1990): Der Einfluß von Calciumsulfit auf das Hydratationsverhalten von Portlandzement unter besonderer Berücksichtigung von Carbonatisierungserscheinungen der sulfithaltigen Calciumaluminathydrate.- *Diplomarbeit, Erlangen*.
- MOTZET, H. (1992): Persönliche Mitteilung.
- MOTZET, H. (1996): Phasenneubildungen beim Einsatz sulfithaltiger Reststoffe in Baustoffsystemen.- *Eur. J. Min., Beih.* 8: 194.
- MURAKAMI, K., TANAKA, H., IKEHATA, T. & SUGA, F. (1959): *Yogyo Kyoga-shi*, 67 (10): 56 - 63 [in japanisch].

- NEGRO, A. & STAFFERI, L. (1979): Über die Hydratation der Calciumferrite und Calciumaluminatferrite.- ZKG, 2: 83.
- NEUBAUER, J. (1992): Realisierung des Deponiekonzeptes der „Inneren Barriere“ für Rauchgasreinigungsrückstände aus Müllverbrennungsanlagen.- Dissertation, Erlangen.
- NEUBAUER, J. (1996): Persönliche Mitteilung.
- NEWKIRK, T. F. & THWAITE, R. D. (1958): Pseudoternary System calcium oxide - monocalcium aluminate ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) - dicalcium ferrite ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).- J. Res. Nat. Bur. Stand., 61: 233.
- OBERSTE-PADTBERG, R., LAURENT, J. P. & VIDICK, B. (1987): Hydration Products of different C_xAF Minerals in the Presence and Absence of Retarders and Superplasticizers.- 9th Int. Conf. on Cem. Micr., Reno.
- OSOKIN, A. P. & ODLER, I. (1992): Eigenschaften von calciumferritsulfathaltigen Zementen.- ZKG, 10: 536-537.
- PARKER, T. W. (1952): The ferrite Phase.- Proc. 3rd Int. Symp. Chem. Cement, London, 143-149.
- PESCHEN, N. (1988): Bedeutung von Kalk in der Rauchgasreinigung und in Reststoffen von Verbrennungsanlagen.- Technische Mitteilungen, 6: 298-306.
- PHILLIPS, B. & MUAN, A. (1958): The System $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, in Air.- J. Am. Ceram. Soc., 41: 448.
- PLOWMAN, C. & CABRERA, J.G. (1984): Mechanism and Kinetics of Hydration of C_3A and C_4AF , Extracted from Cement.- Cem. Concr. Res., 14: 238-248.
- PÖLLMANN, H. (1984): Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel.- Dissertation, Erlangen.
- PÖLLMANN, H. (1989): Mineralogisch-kristallographische Untersuchungen an Hydrationsprodukten der Aluminat-Phase hydraulischer Bindemittel.- Habilitationsschrift, Erlangen.
- PÖLLMANN, H. (1991): Die Bildung von Speichermineralen aus industriellen Reststoffen zur Ablagerung im Deponiekörper.- Europ. J. Min., Beih. 3: 213.
- POWD: Powd Mult- and Interactive Powder Diffraction Data Interpretation and Indexing Program Version 2.2.- by E. Wu School of Physical Sciences Flinders University of South Australia Bedford Park, S. A. 5052 Australia.
- PUERTAS, F., BLANCO VARELA, M. T. & DOMINGUEZ, R. (1990): Characterization of $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$. A comparative study between $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$ and $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$. - Cem. Concr. Res., 20: 429-438.
- RAMACHANDRAN, V. S. & BEAUDOIN, J. J. (1976): Significance of water/solid ratio and temperature on the physico-mechanical characteristics of hydrating $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.- J. Mats. Sci., 11: 1893-1911.
- REGOURD, M. & GUINIER, A. (1974): The Crystal Chemistry of the Constituents of Portland Cement Clinker.- Proc. 6th Int. Symp. on the Chem. of Cement, Moscow, Principal Paper, 3-51.
- RODRIGUEZ, C. J., VALLET, R. M. & GONZALEZ, C. J. M. (1989). Materials Research Bulletin, 24: 423-430.
- ROGERS, D. E. & ALDRIDGE, L. P. (1977): Hydrates of Calciumferrites and Calciumaluminoferrites.- Cem. Concr. Res., 7: 399-410.
- RÖMPP (1995): Chemie Lexikon.- Stuttgart, New York (Thieme).
- SATOU, S., TAMURA, T., TAKAHASHI, Y. & MOTO, H. (1970): Studies on the ferrite phase separated chemically from industrial cement clinkers.- CAJ Review of the 24th General Meeting Tokyo, 8.
- SCHWIETE, H. E. & IWAI, T. (1964): Über das Verhalten der ferritischen Phase im Zement während der Hydratation.- ZKG, 9: 379-386.
- SCHWIETE, H. E. & LUDWIG, U. (1968): Crystal Structures and Properties of Cement Hydration Products (Hydrated Calcium Aluminates and Ferrites).- Proc. 5th Int. Symp. on the Chem. of Cement, Tokyo, Supplementary Paper II-2, 37-78.
- SCHWIETE, H. E., LUDWIG, U. & ALBECK, J. (1969): Bindung von Calciumchlorid und Calciumsulfat bei der Hydratation der aluminatisch-ferritischen Klinkerbestandteile.- ZKG, 5: 225-234.
- SIMON, G. (1984): Untersuchungen im System $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.- Diplomarbeit, Erlangen.
- SMITH, D. K. (1962): Crystallographic changes with the substitution of aluminum for iron in dicalcium ferrite.- Acta Cryst., 15: 1146-1152.
- SORRENTINO, F. P. & GLASSER, F. P. (1975): The System $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.- Trans. Jour. Brit. Ceram. Soc., 74: 253.

- SPOHN, E. & LIEBER, W. (1965): Reaktionen zwischen CaCO_3 und Portlandzement; Beiträge zu den Systemen $\text{C}_3\text{A}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_4\text{AF}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$. - ZKG, 18: 483-485.
- SPRUNG, S. & RECHENBERG, W. (1988): Einbindung von Schwermetallen in Sekundärstoffe durch Verfestigung mit Zement.- Betontechnische Berichte, 5: 193-198.
- SWAYZE, M. A. (1946): A Report on Studies of the Ternary System $\text{CaO}-\text{C}_5\text{A}_3-\text{C}_2\text{F}$.- Am. J. Sci., 244: 1.
- SWAYZE, M. A. (1946): A Report on Studies of the Quaternary System $\text{CaO}-\text{C}_5\text{A}_3-\text{C}_2\text{F}-\text{C}_2\text{S}$.- Am. J. Sci., 244: 65-94.
- TAYLOR, H. F. W. (1973): Crystal structures of some double hydroxyde minerals.- Min. Mag., 39: 377-389.
- TAYLOR, H. F. W. (1989): Modification of the Bogue calculation.- Adv. Cement Res., 2: 73-77.
- TAYLOR, H. F. W. (1990): Cement Chemistry.-, London, San Diego, New York, Boston, Sidney, Tokyo, Toronto (Academic Press).
- TERZIS, A., PHILIPPAKIS, S., KUZEL, H.-J. & BURZLAFF, H. (1987): The Crystal Structure of $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}2\text{H}_2\text{O}$.- Z. Krist., 181: 29-34.
- UCHIKAWA, H., OGAWA, K. & UCHIDA, S. (1985): Influence of the character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste.- Cem. Concr. Res., 15: 561-572.
- WOERMANN, EYSEL & HAHN (1969): Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat.- ZKG, 9: 414-422.
- YAMAGUCHI, G. & TAKAGI, S. (1969): The Analysis of Portland Cement Clinker.- Proc. 5th Int. Symp. on the Chem. of Cement, Tokyo, Principal Paper I-3, 181-225.
- YAMAUCHI, T. (1937): J. Japan. Ceram. Soc., 45: 880.
- YOUNG, R. H. & WILES, D. B. (1982). Journal of appl. cryst., 15: 430-438.
- ZUR STRASSEN, H. & SCHMITT, C. H. (1962): On the stability of C_3FH_6 and C_4FH_{14} .- Congress on the Cemistry of Cement, Washington.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde zum größten Teil am Institut für Mineralogie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. H. PÖLLMANN für die Überlassung des Themas, die stetige Unterstützung, die immer anregenden Diskussionen sowie für die Einführung an das Rasterelektronenmikroskop. Herrn Prof. Dr. H.-J. KUZEL danke dafür, daß er mir das Arbeiten am Institut auch nach meinem Ausscheiden als wissenschaftlicher Mitarbeiter ermöglichte.

Frau F. GÖTZ-NEUNHOEFFER und Herrn Dr. J. NEUBAUER danke ich für die fruchtbaren Diskussionen und für die ständige Motivation.

Dank sei auch Frau K. POST, den Herren A. RISCH, R. SCHMIDT sowie allen Angehörigen des Neben-gebäudes für stete Diskussionsbereitschaft und die sehr angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Bei Herrn H. KOHLER bedanke ich mich für die Unterstützung bei röntgenographischen und geräte-technischen Problemen. Frau S. WOZNIK danke ich für die Hilfe bei chemischer Analytik. Den Herren S. BEER und R. SCHUBERT sei insbesondere für den Bau einer Glove-Box gedankt.

Allen Mitarbeitern und Studenten des mineralogischen Instituts sei für das angenehme Arbeitsklima und das Interesse an meiner Arbeit gedankt.

Der Bilfinger + Berger Umweltverfahrenstechnik GmbH danke ich dafür, daß ich die EDV-Anlage für die Arbeit benutzen konnte.

Anschrift des Autors:

Dr. Michael Ecker
Bilfinger + Berger Umweltverfahrenstechnik GmbH
Rudolf-Diesel-Str. 10
68169 Mannheim

Anhang A

Einwaage	Oktaederposition		Tetraederposition		Rwp [%]
	Fe ³⁺	Mg ²⁺ , Si ⁴⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺ , Si ⁴⁺	
C ₂ F	0,50	0,00	0,50	0,00	3,12
C ₂ F _{0,8} S _{0,2} M _{0,2}	0,48	0,02	0,49	0,01	6,39
C ₂ F _{0,6} S _{0,4} M _{0,4}	0,50	0,00	0,50	0,00	5,18

Tabelle: Verfeinerung der Besetzungsdichten in Oktaeder- und Tetraederlücken.

Rwp = gewichteter R-Wert.

Einwaage	Oktaederposition		Tetraederposition		Rwp [%]
	Fe ³⁺	LI	Fe ³⁺	LI	
C ₆ AF _{1,6} S _{0,4} M _{0,4}	0,398	0,102	0,206	0,294	7,71
C ₆ AF _{1,2} S _{0,8} M _{0,8}	0,373	0,127	0,178	0,322	7,60
C ₄ AF	0,343	0,157	0,143	0,357	7,12
C ₄ AF _{0,6} S _{0,4} M _{0,4}	0,275	0,225	0,103	0,397	6,14
C ₆ A ₂ F _{0,8} S _{0,2} M _{0,2}	0,227	0,273	0,058	0,442	8,86

Tabelle: Verfeinerung der Besetzungsdichten in Oktaeder- und Tetraederlücken.

LI entspricht der Summe aus Al³⁺, Si⁴⁺ und Mg²⁺.

Rwp = gewichteter R-Wert.

Mischkristalle	Oktaederposition			Tetraederposition			Rwp [%]
	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	LI	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	LI	
C ₂ F _{0,91} T _{0,09} M _{0,09}	0,458	0,021	0,021	0,449	0,026	0,026	6,97
C ₆ A _{1,34} F _{1,2} T _{0,8} M _{0,8}	0,287	0,024	0,189	0,150	0,024	0,326	8,97
C ₆ A _{1,48} F _{1,06} M _{0,46} S _{0,46}	0,269	0,039	0,193	0,117	0,039	0,344	9,04
C ₄ AF _{0,6} T _{0,4} S _{0,4}	0,230	0,050	0,220	0,058	0,050	0,392	8,88

Tabelle: Verfeinerung der Besetzungsdichten in Oktaeder- und Tetraederlücken.

LI entspricht der Summe aus Al³⁺ und Mg²⁺.

Rwp = gewichteter R-Wert.

Anhang B

$\text{Ca}_2\text{AlFe}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_5$				
a_0 : 5.570 Å	b_0 : 14.513 Å	c_0 : 5.360 Å	$Z = 4$	$V = 433.26 \text{ Å}^3$ RG: Ibmm2
$F_{25} = 76.0(0.005, 60)$				
2 θ Exp (Degrees)	Int I/I ₁₀₀	d Exp (Å)	h k l	$\Delta 2\theta$ (Degrees)
12.19	19	7.2544	0 2 0	0.003
17.05	2	5.1929	1 1 0	0.014
23.02	1	3.8602	1 0 1	0.012
24.36	12	3.6508	1 3 0	0.011
26.11	<1	3.4099	1 2 1	-0.005
32.11	30	2.7851	2 0 0	-0.001
33.41	39	2.6797	0 0 2	0.003
33.87	100	2.6443	1 4 1	0.000
34.83	13	2.5736	1 5 0	0.006
40.81	12	2.2092	2 4 0	0.000
40.98	7	2.2005	2 3 1	0.006
41.88	12	2.1567	0 4 2	0.007
44.14	27	2.0500	1 6 1	-0.001
47.01	46	1.9313	2 0 2	-0.006
48.75	11	1.8663	2 2 2	-0.006
50.26	24	1.8138	0 8 0	0.009
52.77	9	1.7332	3 3 0	0.006
58.36	18	1.5798	3 4 1	-0.015
60.01	16	1.5410	1 4 3	0.001
60.89	6	1.5201	2 8 0	-0.003
61.38	3	1.5091	2 6 2	-0.001
61.69	10	1.5027	0 8 2	-0.003
64.11	5	1.4513	0 10 0	-0.003
65.68	7	1.4206	3 6 1	-0.010
67.17	7	1.4393	4 0 0	0.006

43-480 3CaO·Fe₂O₃·CaCO₃·12H₂O				
a ₀ : 5.917 Å	c ₀ : 47.679 Å	Z = 3	V = 1445.64 Å ³	RG: R $\bar{3}$ c
F ₃₀ = 40.7(0.008, 90)				
2θ Exp (Degrees)	Int I/I ₁₀₀	d Exp (Å)	h k l	Δ2θ (Degrees)
11.14	100	7.936	0 0 6	0.015
22.36	65	3.973	0 0 12	0.004
22.87	20	3.885	0 1 8	0.002
30.18	23	2.959	1 1 0	-0.002
31.50	2	2.838	0 1 14	-0.015
32.26	15	2.773	1 1 6	0.001
33.80	2	2.650	0 0 18	-0.011
34.71	15	2.582	1 1 9	0.011
35.83	8	2.504	0 2 4	0.013
37.88	23	2.373	1 1 12	-0.003
38.22	8	2.353	2 0 8	0.018
41.75	22	2.162	0 1 20	-0.003
44.20	7	2.047	2 0 14	0.002
45.38	3	1.997	1 0 22	-0.018
45.95	16	1.973	1 1 18	0.002
47.90	3	1.897	1 2 5	0.015
52.37	10	1.746	2 0 20	-0.008
53.00	5	1.726	0 1 26	0.010
53.60	20	1.708	3 0 0	-0.009
54.45	3	1.684	1 2 14	-0.003
54.93	15	1.670	3 0 6	-0.005
55.68	3	1.649	1 1 24	-0.003
58.78	6	1.570	3 0 12	-0.013
61.66	6	1.503	1 2 20	0.012
62.19	4	1.491	2 0 26	-0.010
62.75	6	1.479	2 2 0	-0.009
63.95	6	1.455	2 2 6	-0.014
65.15	4	1.431	0 1 32	0.004
65.79	2	1.418	0 2 28	-0.004
67.50	4	1.386	2 2 12	-0.007

44-448 3CaO·Fe₂O₃·CaSO₃·12H₂O				
a ₀ : 5.903 Å		c ₀ : 50.531 Å	Z = 3	V = 1524.76 Å ³ RG: R $\bar{3}$ c
F ₂₅ = 30.3(0.010, 82)				
2θ Exp (Degrees)	Int I/I ₁₀₀	d Exp (Å)	h k l	Δ2θ (Degrees)
10.51	100	8.410	0 0 6	0.015
21.09	45	4.209	0 0 12	0.010
22.36	27	3.973	1 0 8	0.006
30.26	27	2.951	1 1 0	0.004
32.10	17	2.786	1 1 6	-0.008
34.28	6	2.614	1 1 9	-0.016
35.82	8	2.505	2 0 4	0.007
37.18	26	2.416	1 1 12	0.011
37.96	9	2.368	2 0 8	0.018
39.76	14	2.265	1 0 20	-0.002
40.61	2	2.220	1 1 15	0.005
43.14	3	2.095	1 0 22	-0.001
43.33	3	2.086	2 0 14	-0.011
44.50	15	2.034	1 1 18	-0.003
49.29	4	1.847	2 1 8	0.013
50.19	3	1.816	1 0 26	0.015
50.75	10	1.797	2 0 20	-0.016
53.41	2	1.714	1 1 24	0.001
53.73	17	1.705	3 0 0	-0.018
54.92	12	1.670	3 0 6	-0.008
58.32	5	1.581	1 1 27	-0.012
60.23	4	1.535	2 1 20	-0.017
61.40	3	1.509	1 0 32	0.002
62.94	5	1.475	2 2 0	0.012
63.98	4	1.454	2 2 6	-0.019

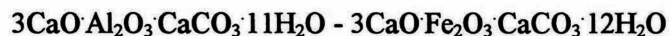
3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaS ₂ O ₃ ·12H ₂ O				
a ₀ : 5.879 Å	c ₀ : 30.739 Å	Z = 1.5	V = 920.12 Å ³	RG: R $\bar{3}$
F ₂₁ = 31.3(0.011, 61)				
2θ Exp (Degrees)	Int I/I ₁₀₀	d Exp (Å)	h k l	Δ2θ (Degrees)
8.63	100	10.237	0 0 3	0.008
17.28	42	5.127	0 0 6	-0.014
20.92	17	4.243	1 0 4	0.010
26.07	19	3.415	0 0 9	0.003
30.38	50	2.940	1 1 0	0.001
31.64	18	2.825	1 1 3	0.003
35.18	37	2.549	1 1 6	0.014
37.19	16	2.416	0 2 4	0.019
40.47	22	2.227	1 1 9	0.020
40.92	11	2.204	0 2 7	-0.020
46.26	9	1.961	0 2 10	-0.003
48.75	11	1.866	2 1 4	0.014
50.74	12	1.798	1 0 16	-0.006
52.81	8	1.732	0 2 13	0.017
53.99	28	1.697	3 0 0	0.011
54.79	25	1.674	3 0 3	0.015
57.13	10	1.611	3 0 6	0.010
62.12	10	1.493	2 1 13	-0.015
63.20	13	1.470	2 2 0	-0.006
66.41	10	1.406	3 1 2	-0.013
67.35	6	1.389	1 3 4	-0.011

6CaO Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₅ ·CaCO ₃ ·Ca(OH) ₂ ·23H ₂ O				
a ₀ : 5.882 Å	c ₀ : 47.934 Å	Z = 1,5	V = 1436.23 Å ³	RG: R $\bar{3}$ c
F ₂₁ = 45.4(0.006, 79)				
2θ Exp (Degrees)	Int I/I ₁₀₀	d Exp (Å)	h k l	Δ2θ (Degrees)
11.06	100	7.9929	0 0 6	-0.005
22.23	30	3.9955	0 0 12	-0.006
22.90	12	3.8801	1 0 8	0.005
30.37	6	2.9406	1 1 0	0.004
32.41	4	2.7600	1 1 6	-0.001
34.81	5	2.5750	1 1 9	-0.007
36.02	3	2.4913	2 0 4	0.001
37.95	7	2.3689	1 1 12	-0.009
38.37	4	2.3439	2 0 8	0.001
41.61	8	2.1686	1 0 20	0.001
44.29	2	2.0434	2 0 14	0.004
45.93	6	1.9742	1 1 18	-0.004
52.37	4	1.7455	2 0 20	-0.003
52.77	3	1.7332	1 0 26	0.011
53.95	4	1.6981	3 0 0	-0.003
55.25	5	1.6612	3 0 6	-0.010
59.06	2	1.5628	3 0 12	-0.004
61.75	3	1.5010	2 1 20	0.001
62.11	3	1.4931	2 0 26	0.013
64.38	2	1.4459	2 2 6	0.017
64.81	2	1.4373	1 0 32	-0.011

Ca ₃ Al _{1.54} Fe _{0.46} [(OH) ₄] ₃				
a ₀ : 12.600 Å	Z = 8	V = 2000.42 Å ³	RG: Ia3d	
F ₁₆ = 69.0(0.008, 28)				
2θ Exp (Degrees)	Int I/I ₁₀₀	d Exp (Å)	h k l	Δ2θ (Degrees)
17.21	56	5.1480	2 1 1	-0.014
19.90	34	4.4578	2 2 0	-0.013
26.45	44	3.3669	3 2 1	0.005
28.29	36	3.1519	4 0 0	-0.017
31.74	57	2.8167	4 2 0	0.008
34.85	24	2.5722	4 2 2	-0.003
36.32	37	2.4714	4 3 1	-0.004
39.11	100	2.3012	5 2 1	-0.014
44.27	98	2.0443	6 1 1	-0.006
			5 3 2	
50.12	18	1.8185	4 4 4	0.005
52.32	44	1.7471	6 4 0	0.007
53.39	23	1.7146	6 3 3	0.003
			7 2 1	
			5 5 2	
54.46	72	1.6834	6 4 2	0.013
57.56	14	1.5999	6 5 1	0.013
			7 3 2	
58.56	13	1.5749	8 0 0	0.004
66.29	20	1.4088	8 4 0	-0.002

Anhang C

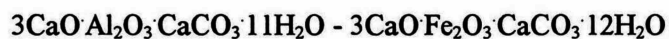
Gitterparameter der Mischkristalle im System



bei 100 % rel. Luftfeuchte (Abb. 27 und 28).

Mol-%	a_0 [pm]	c' [pm]
20	583,1	807,3
30	586,0	806,5
40	586,6	805,3
50	587,2	804,6
60	588,1	804,0
70	---	802,6
80	590,1	801,9
90	591,2	800,1

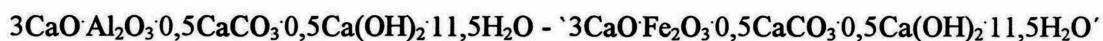
Netzebenenabstand der Mischkristalle im System



bei 35 % rel. Luftfeuchte (Abb. 29)

Mol-%	$d(001)$ [pm]
10	757,1
20	756,5
30	755,9
40	754,9
50	753,9
60	753,3
70	752,6
80	751,7
90	750,3

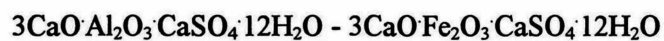
Gitterparameter der Mischkristalle im System



bei 35 % rel. Luftfeuchte (Abb. 30 und 31).

Mol-%	a_0 [pm]	c' [pm]
0	576,8	819,8
10	582,4	817,2
20	585,9	---
30	586,8	812,7
50	588,5	810,0
70	589,0	806,6
80	589,3	805,9
90	591,0	803,3

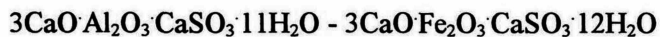
Gitterparameter der Mischkristalle im System



bei 35 % rel. Luftfeuchte (Abb. 34, 35 und 36).

Mol-%	a_0 [pm]	c_0 [pm]	c' [pm]
0	575,6	2681,1	893,7
10	576,5	2680,1	893,3
20	577,5	2680,6	893,2
30	580,2	2676,2	892,0
40	583,5	2675,8	891,8
50	584,4	2674,0	891,5
60	585,0	2672,2	890,9
70	586,4	2670,3	890,5
80	586,9	2668,7	889,7
90	588,2	2667,6	889,2
100	588,9	2666,9	889,1

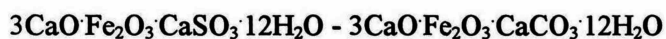
Gitterparameter der Mischkristalle im System



(Abb. 38 und 39).

Mol-%	a_0 [pm]	c' [pm]
0	577,6	853,9
10	578,6	853,2
20	579,9	851,7
30	581,1	850,9
40	583,0	849,1
50	583,9	847,3
60	585,0	846,5
70	587,3	844,8
80	587,9	844,9
90	589,7	843,4
100	590,3	842,2

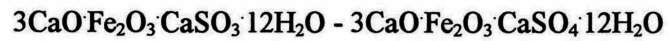
Gitterparameter der Mischkristalle im System



bei 35 % rel. Luftfeuchte (Abb. 40, 41 und 42).

Mol-%	a_0 [pm]	c_0 [pm]	c' [pm]
0	590,3	5053,1	841,9
10	590,5	5012,4	835,4
20	590,8	4989,0	831,5
30	590,8	4947,6	824,6
40	590,8	4904,4	817,4
50	590,9	4887,0	814,5
60	591,0	4877,4	812,9
70	591,1	4847,4	807,9
80	591,1	4806,0	801,0
90	591,3	4791,6	798,6
100	591,7	4767,9	794,6

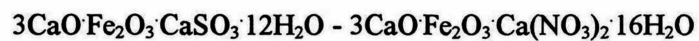
Gitterparameter der Mischkristalle im System



(Abb. 44 und 45).

Mol-%	a_0 [pm]	c' [pm]
0	590,3	842,2
10	590,3	842,2
20	590,0	845,8
30	590,0	846,2
33	589,8	846,5

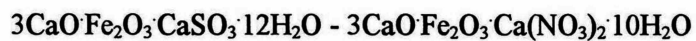
Schichtdicke der Phasen im System



bei 100 % rel. Luftfeuchte (Abb. 46).

Mol-%	c' [pm]
0	841,0
10	840,9
20	842,1
30	844,9
40	847,2
50	1032,6
60	1031,3
70	1030,8
80	1030,8
90	1030,8
100	1030,8

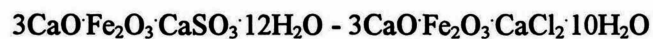
Gitterparameter der Mischkristalle im System



(Abb. 47 und 48).

Mol-%	a_0 [pm]	c' [pm]
0	590,3	841,0
10	590,4	840,9
20	590,5	842,1
30	590,6	844,9
40	590,2	847,2
50	590,3	850,0
60	589,8	853,6
70	589,0	859,6
80	589,1	860,8
90	588,9	862,1
100	588,0	870,0

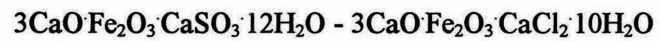
Schichtdicke der Mischkristalle im System



bei 100 % rel. Luftfeuchte (Abb. 49).

Mol-%	c' [pm]
0	842,0
10	840,1
20	838,6
30	834,7
40	831,2
50	824,7
60	817,2
70	810,6
80	797,2
90	788,3
100	777,5

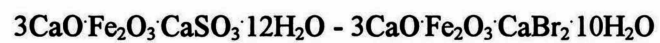
Gitterparameter der Mischkristalle im System



(Abb. 50 und 51).

Mol-%	a_0 [pm]	c' [pm]
0	590,3	842,0
10	590,6	839,4
20	590,6	838,3
30	590,4	834,4
40	590,3	829,2
50	590,1	825,2
60	590,1	815,6
70	590,0	806,8
80	590,2	796,9
90	589,8	783,3
100	589,6	777,5

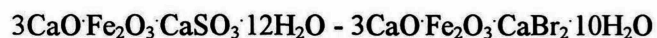
Schichtdicke der Mischkristalle im System



bei 100 % rel. Luftfeuchte (Abb. 52).

Mol-%	c' [pm]
0	842,0
10	841,4
20	840,2
30	837,8
40	833,5
50	831,3
60	827,4
70	823,5
80	819,1
90	814,0
100	808,1

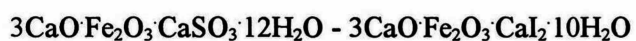
Gitterparameter der Mischkristalle im System



(Abb. 53 und 54).

Mol-%	a_0 [pm]	c' [pm]
0	590,3	842,0
10	590,2	839,7
20	590,2	839,2
30	590,2	835,5
40	590,0	833,9
50	590,1	830,8
60	589,6	826,2
70	589,1	822,9
80	588,9	818,5
90	588,7	813,6
100	587,9	808,1

Schichtdicke der Mischkristalle im System



bei 100 % rel. Luftfeuchte (Abb. 55).

Mol-%	c' [pm]
0	842,2
10	842,7
20	845,0
30	846,9
40	848,3
50	849,2
60	851,7
70	854,1
80	857,4
90	864,0
100	872,9

Anhang D

Gitterparameter von Al-Fe-Halbcarbonatmischkristallen aus der Hydratation von $2\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ mit CaO und CaCO_3 bei 35% rel. Luftfeuchte.

$(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 / \text{CaCO}_3 = 0,5$; Kapitel 4.3.2

$3\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$		
Mol-% Fe_2O_3	a_0 [pm]	c' [pm]
33	587,1	812,4
50	588,7	809,8
67	588,9	807,1
100	---	---

Gitterparameter von Al-Fe-Halbcarbonat- und -Monocarbonatmischkristallen aus der Hydratation von $2\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ mit CaO und CaCO_3 bei 35% rel. Luftfeuchte.

$(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 / \text{CaCO}_3 = 0,75$; Kapitel 4.3.2

$3\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$		$3\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	
Mol-% Fe_2O_3	a_0 [pm]	c' [pm]	$d(001)$ [pm]
33	587,3	812,6	755,7
50	588,6	809,6	753,6
67	588,7	807,2	752,7
100	---	---	794,7 (12H ₂ O)

Gitterparameter von Al-Fe-Monocarbonatmischkristallen aus der Hydratation von $2\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ mit CaO und CaCO_3 bei 35% rel. Luftfeuchte.

$(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 / \text{CaCO}_3 = 1$; Kapitel 4.3.2

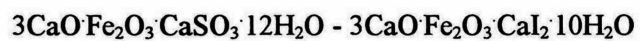
$3\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	
Mol-% Fe_2O_3	$d(001)$ [pm]
33	755,6
50	753,9
67	752,8
100	794,8 (12H ₂ O)

Gitterparameter von Al-Fe-Monosulfatmischkristallen aus der Hydratation von $2\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ mit CaO und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 35% rel. Luftfeuchte.

$(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 / \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1$; Kapitel 4.3.3

$3\text{CaO}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$		
Mol-% Fe_2O_3	a_0 [pm]	c_0 [pm]
33	581,2	2676,1
50	584,4	2673,8
67	585,9	2670,8
100	588,9	2667,1

Gitterparameter der Mischkristalle im System



(Abb. 56 und 57).

Mol-%	a_0 [pm]	c' [pm]
0	590,3	842,2
10	590,6	841,8
20	590,6	845,3
30	590,4	845,7
40	590,3	847,8
50	590,1	848,2
60	590,1	852,1
70	590,0	853,4
80	590,2	856,1
90	589,8	866,0
100	589,6	872,9