Feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie - Entwicklung und Anwendung zur Untersuchung verwitterungsrelevanter Salze und Salzsysteme -

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Anke Zeunert aus Hamburg

Hamburg 2000

- 1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker
- 2. Gutachter: Prof. Dr. R. Kramolowsky

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 07.08.2000

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom Juli 1995 bis November 1999 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker danke ich sehr herzlich für das entgegengebrachte Vertrauen und die wohlwollende Förderung und Unterstützung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Michael Steiger, der diese Arbeit mit großem Interesse verfolgt hat und mir stets mit konstruktiver Kritik und wissenschaftlichen Ratschlägen beiseite stand.

Ich danke meinem Onkel Helmuth Neben von Herzen für die großzügige Hilfe durch Fertigung der Feuchtekammer. Für zusätzliche Spezialanfertigungen gebührt nicht nur Frau M. Zeise aus der technischen Werkstatt, sondern auch dem Glasbläser-Duo Herrn T. Roth und Herrn J. Köster mein spezieller Dank. Herrn Prof. Dr. J. Kopf danke ich sehr für Rat und Tat um die Röntgendiffraktometrie herum.

Ohne Teamarbeit wäre auch diese Promotion nicht möglich gewesen: vielen Dank an alle Arbeitskreismitglieder, insbesondere den fleißigen Helfern gegen alltägliche Widrigkeiten Frau Torborg Krugmann, Frau Katrin Brügmann und Herrn Rüdiger Harmel, ohne die so mache (verwaltungs-) technische oder EDV-Hürde nicht zu nehmen gewesen wäre. Herrn Roland Beyer möchte ich meinen Dank für das nette "Laborklima" und rege Diskussionsbereitschaft aussprechen.

Für die Möglichkeit der Nutzung des Rasterelektronenmikroskops danke ich Herrn Prof. Dr. G. F. Tietz vom FB Geowissenschaften der Universität Hamburg.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), welches die Bereitstellung des Röntgendiffraktometers gewährleistet hat, und der finanziellen Förderung durch die Europäische Kommission (EC) bin ich zu Dank verpflichtet.

Meiner Familie und meinen Freunden sei recht herzlich für liebevolle Unterstützung während der gesamten Studienzeit gedankt. Herrn Andreas Röhrl danke ich sehr für seine geduldige und unermüdliche Hilfe und Motivation.

Für Issi

Inhaltsverzeichnis

1	Einle	Einleitung und Problemstellung									
2	Feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie (RHXRD)										
	- Me	ethode und Anwendung im historischen Kontext	5								
3	Modifizierung eines herkömmlichen Röntgendiffraktometers zum										
	feucl	htekontrollierten Gerät	14								
	3.1	Die Feuchtekammer	15								
	3.2	Feuchteerzeugung und -messung									
	3.3	Steuerung und Regelung der Apparatur	21								
	3.4	Durchführung einer Messung	22								
	3.5	Charakterisierung der Apparatur									
		3.5.1 Statische Güte der Feuchteapparatur	27								
		3.5.2 Das dynamische Verhalten	32								
		3.5.3 Fehlerbetrachtung	34								
4	Rönt	Röntgendiffraktometrie									
	4.1	Einflussgrößen auf die röntgendiffraktometrische Messung	35								
		4.1.1 2θ-Verschiebung durch Änderung der Probenoberflächenhöhe	36								
		4.1.2 Änderung des Massenschwächungskoeffizienten	38								
		4.1.3 Fenstermaterial und "air scattering"	39								
	4.2	Auswertung der Diffraktogramme für die kinetischen Untersuchung									
		unter Berücksichtigung der genannten Einflussgrößen	40								
	4.3	Probenpräparation	43								
5	Theo	oretische Aspekte der Deliqueszenz, Hydratation und Dehydratation	44								
	5.1	Deliqueszenz und Kristallisation									
	5.2	Festkörperkinetik	54								
6	Wasseraktivitätsbestimmung durch Feuchtemessung										
	über	r gesättigten Lösungen	58								
	6.1	Experimentelles	58								
		6.1.1 Aufbau	59								
		6.1.2 Probenvorbereitung und Durchführung	60								
		6.1.3 Überprüfung der Lösungszusammensetzung	61								
	6.2	Das System Ca ²⁺ -Na ⁺ -Cl ⁻ -NO ₃ ⁻ -H ₂ O	61								
	6.3	Das reziproke Salzpaar NaCl/KNO ₃	65								
	6.4	4 Schlussfolgerungen									

7	Das S	Das System Na_2SO_4 -H ₂ O - Kinetische Untersuchung der Hydratation										
	und	der Dehy	ydratation/ Deliqueszenzeigenschaften	68								
	7.1 Natriumsulfat und das System Na ₂ SO ₄ -H ₂ O											
	7.2 Probenpräparation und Durchführung											
	7.3	Ergebnisse										
		7.3.1	Dehydratation und Hydratation durch Temperaturveränderung	70								
		7.3.2	Hydratation, Dehydratation und Rehydratation bei einer									
			konstanten Temperatur von 298,15 K	72								
		7.3.3	Deliqueszenzeigenschaften des Systems Na ₂ SO ₄ -H ₂ O									
			bei 298,15 K	74								
	7.4	Diskus	ssion	75								
8	Das]	Multikor	mponentensystem Na ⁺ -K ⁺ -Mg ²⁺ -NO ₃ ⁻ -SO ₄ ²⁻ -H ₂ O	85								
	8.1	Prober	npräparation und Durchführung der Messung	85								
	8.2	Ergebr	nisse und Diskussion	87								
9	Zusa	mmenfa	ssung	93								
10	Liter	atur		99								
11	Anha	Anhang										

1 Einleitung und Problemstellung

"laterem lavare"

(Ter. Phorm. 1; 4, 9)

..."einen Ziegelstein waschen" oder "sich vergeblich bemühen", die Übersetzung, aber auch die Bedeutung dieses Zitates, hat an dieser Stelle ihre Berechtigung. Gelänge es, einen Ziegelstein bzw. Baumaterialien wirklich zu waschen, sie von schädigendem Salz kostengünstig und vollständig zu befreien, wäre die vorliegende Arbeit zumindest im Kontext der Verwitterung von Natursteinbauten nicht notwendig. Doch obgleich sehr viele Verfahren der Mauerwerksentsalzung zur Anwendung gelangen (FICHTNER, 1994; FRIESE und PROTZ, 1994), gibt es kaum eines, welches wirklich befriedigende Ergebnisse liefert.

Die Salzverwitterung ist ein seit langer Zeit bekanntes Schadensphänomen (EVANS, 1970; ARNOLD und ZEHNDER, 1989; DUTTLINGER und KNÖFEL, 1993; STEIGER et al., 1992; STEIGER et al. 1998). Grundlegend kann sie als ein zyklischer Prozess beschrieben werden (Abb. 1-1). Trockene oder nasse Deposition - also der Eintrag von Schadstoffen aus der Luft in Form von Gasen, Aerosolen oder Niederschlägen - auf dem Baumaterial, eindringendes Grundwasser mit gelösten Salzanteilen, Stoffwechselprodukte von Bakterien oder auch die Materialien selbst dienen als Eintragsquelle der Salze. Das Bauwerk muss dabei immer als Teil der Umwelt und deren Bedingungen gesehen werden. Temperatur, Druck und relative Luftfeuchte stellen die wechselnde Umgebung für das zumeist poröse System der Baustoffe dar. Ein ständiger Austausch zwischen der äußeren Luftfeuchte und dem Feuchtehaushalt des Gesteins ist die Ursache für das Vorhandensein von Elektrolytlösungen im Porenraum, gebildet durch das Lösen der Salze bzw. durch ihren Eintrag in gelöster Form - z. B. durch nicht abgeleitetes Regen-, Tau- oder Grundwasser. In dieser Form kann ein Transport und die Verteilung durch Kapillarkräfte oder Diffusion in dem gesamten System erfolgen. Ändern sich nun die äußeren Bedingungen, also die Temperatur oder die relative Luftfeuchtigkeit, so kommt es zur fraktionierten Kristallisation der Einzelsalze aus der Lösung, die korrespondierende relative Luftfeuchte wird die Effloreszenzfeuchte genannt. Bei der Kristallisation entsteht ein Kristallisationsdruck, welcher mechanische Spannungen in dem Baumaterial erzeugt. Steigt die relative Luftfeuchte wieder auf einen bestimmten Wert, so zerfließen die in den Poren und als Ausblühungen vorhandenen Kristallite spontan, die sogenannte Deliqueszenzfeuchte des Salzes oder Salzsystemes ist erreicht. Der Zyklus beginnt erneut. Dieser ständige Wechsel des Kristallisierens und der Deliqueszenz zermürbt das Material im Laufe der Zeit. Risse, Abschalungen und Abplatzungen sind die Folge, welche denn auch an vielen erhaltungswürdigen Baudenkmälern zu beobachten sind (NEU-MANN, 1994).



Abb. 1-1 Schadenszyklus der Salzverwitterung

Gelingt es, Temperatur und relative Luftfeuchte in einem konstanten Bereich zu halten, auf einem Niveau, bei dem dieser Schadenszyklus nicht erfolgen kann, so ist dem schädigenden Einfluss des Salzes Einhalt geboten, obgleich es sich noch im Material befindet. Diese konservatorische Maßnahme ist nur für den Innenraumbereich praktikabel, doch ist hiermit schon ein sehr großer Anteil an Bausubstanz geschützt.

Die Erscheinungsform dieser Verwitterungsart, welche neben dem Frost-Tau-Wechsel (EVE-RETT, 1961) und der biologischen Verwitterung (BOCK *et al.*, 1992; KRUMBEIN, 1992) die bedeutendste Rolle bei der Zerstörung von Baumaterialien spielt (ARNOLD, 1992), ist hinreichend bekannt und beschrieben; hingegen ist weder eine detaillierte thermodynamische Beschreibung der Deliqueszenz und insbesondere der Kristallisation noch der Mechanismus hinter dem so plakativ bezeichneten "Kristallisationsdruck" erklärt.

Die Untersuchungen zum Kristallisationsdruck sind häufig makroskopisch erfolgt, so wurde die bevorzugte Wachstumsrichtung eines Kristalls verfolgt (CORRENS und STEINBORN, 1939) oder der Druck, der durch Volumenänderung bei der Hydratation von Salzen entsteht, gemessen bzw. rechnerisch erfasst (MORTENSEN, 1933; KNACKE und VON ERDBERG, 1975). Die zugrundeliegenden molekularen Vorgänge sind jedoch bisher nicht eingehend verstanden (STEI-GER, 2000). "*Kinetic correlations are the cloth from which molecular mechanistics are fashioned"* stellten TANAKA *et al.* (1995) einem Übersichtsartikel zur Festkörperkinetik von Dehydratationsreaktionen voran. Neben dem Verständnis der thermodynamischen Eigenschaften eines Systems ist die Erfassung der Kinetik der Einzelreaktionen von erheblicher Bedeutung, um molekulare Prozesse erklären zu können und damit die Tür zum Verständnis der Salzverwitterung zu öffnen.

Deliqueszenzeigenschaften reiner Salze können bereits zuverlässig bestimmt werden; bei komplexen Elektrolytlösungen, welche im Bauwerk durchaus vorkommen, ist dieses jedoch nicht ohne weiteres möglich, da dazu benötigtes Datenmaterial nur sehr rudimentär zur Verfügung steht (TANG, 1976; TANG und MUNKELWITZ, 1993). Ein Ansatz zur Berechnung der Deliqueszenzen verwitterungsrelevanter Salzsysteme wird durch STEIGER (1998) sowie PRICE und BRIMBLECOMBE (1994) auf der Basis des PITZER-Modells gemacht (PITZER, 1973, 1991). Doch gerade, da es sich um ein semiempirisches Modell handelt, sind durch den Mangel an Daten und das Wissen um auftretende Phasen im Bereich binärer und ternärer Systeme den Berechnungen Grenzen gesetzt, wie das durch die Europäische Kommission geförderte Projekt "ECOS" in dem Abschlussbericht deutlich macht (Contract No. ENV4-CT95-0135, STEIGER *et al.*, 2000). Auch gab es bisher zur Verifizierung der parametrisierten Systeme keine adäquate Methode, die erlaubte, schnell Deliqueszenzpunkte und Phasen mehrkomponentiger Gemische gleichzeitig zu erfassen.

Zwingend notwendig ist eine analytische Methode, welche es erlaubt, Phasen zu detektieren, feuchte- und temperaturkontrolliert zu arbeiten und zudem kinetische Untersuchungen durchzuführen. Für die *in situ*-Beobachtung von Phasenänderungen ist die Röntgendiffraktometrie die Methode der Wahl. So sind bereits Untersuchungen zur zeitaufgelösten temperaturkontrollierten Röntgendiffraktometrie und zur kinetischen Verfolgung von Reaktionen mit dieser Methode gemacht worden (EPPLE, 1994, 1995a, 1995b). Eine feuchtekontrollierte Apparatur war bis zu Beginn dieser Arbeit jedoch nicht kommerziell erhältlich und in den wenigen Publikationen zu dem Thema gab es zu den technischen Details keine weiteren Angaben.

Die Konstruktion einer Apparatur zur feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie, welche in der Lage ist, *in situ* das Deliqueszenz- und Kristallisationsverhalten sowie feuchteabhängige Reaktionen zu verfolgen, war ein Ziel der vorliegenden Arbeit. Dabei sollten Temperatur- und Feuchtebedingungen kontrolliert werden können, welche die Umweltbedingungen am Bauwerk wiedergeben. Die Veränderung der relativen Luftfeuchte sollte demnach kontinuierlich einzustellen sein, eine Automatisierung war wünschenswert.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Methode waren anhand von kinetischen Untersuchungen an verwitterungsrelevanten Salzen wie dem als Hauptschadenskomponente eingestufte Natriumsulfat aufzuzeigen. Weiterhin war die Verifizierung von nach dem PITZER-Modell im Kontext des bereits oben erwähnten EC-Projektes berechneten Deliqueszenzdaten durchzuführen. Dabei blieben zusätzlich noch andere Verfahren der Bestimmung von Deliqueszenzeigenschaften, die oftmals wegen ihrer Einfachheit sehr unreflektiert angewandt werden, zu diskutieren. Letzt-endlich sollte die Beschreibung des komplexen Na⁺-K⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻-H₂O-Systems in Abhängigkeit von der Temperatur und relativen Luftfeuchte hinsichtlich oben genannter Eigenschaften das Potential der hier entwickelten Untersuchungsmethode aufzeigen.

2 Feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie (RHXRD) - Methode und Anwendung im historischen Kontext

Mit Beginn des Interesses an der Kinetik von Zersetzungsreaktionen der Metallsalzhydrate begann die Suche nach geeigneten Methoden, diese zu verfolgen. Der Verlauf derartiger Reaktionen, welche zunächst nur thermisch initiiert wurden, ist sehr bald durch die Röntgendiffraktometrie untersucht worden. Die temperaturkontrollierte zeitaufgelöste Röntgendiffraktometrie (TXRD) war zunächst das Mittel der Wahl (EPPLE 1994, 1995a). Als phasendetektierende Methode ist sie in der Lage, im Reaktionsverlauf die entstehenden Zwischenverbindungen zu erfassen und zu charakterisieren.

Das Vorhandensein von Hydratwasser in einer Verbindung legte nahe, diese nicht nur Temperaturveränderungen auszusetzen, sondern vielmehr den Einfluss verschiedener Wasserdampfpartialdrücke mit einzubeziehen. SMITH und TOPLEY stellten bereits 1931 fest, dass die Reaktionskinetik der Dehydratation stark durch den um die Probe herrschenden Wasserdampfdruck beeinflusst wird. Jedoch waren ihre Untersuchungen nicht mit der Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt worden. GÉRARD *et al.* (1963, 1967) griffen diesen Ansatz bei der Untersuchung von Oxalsäuredihydrat auf. Die Erstellung eines Temperatur-Wasserdampfdiagramms mit den jeweils zugehörigen Phasen - dem Dihydrat und den beiden wasserfreien Phasen α und β - und deren röntgenographische Charakterisierung gelang dabei mit einer Kombination aus Röntgendiffraktometer, Thermowaage und Feuchteerzeuger (GÉRARD, 1974). Als Ergebnis der Untersuchungen konnte neben dem Phasendiagramm ein Mechanismus für den Verlauf der Dehydratation bzw. der Rehydratation vorgestellt werden. In gleicher Weise wurden von LALLEMENT *et al.* (1967a, 1967b) Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von MgSO₄ · 7 H₂O durchgeführt.

Arbeiten mit der oben erwähnten Apparatur sind von BARRET *et al.* (1968) fortgeführt worden. Die Stabilität und das Phasendiagramm von Calciumoxalat-Monohydrat sind das Thema dieser Publikation. MUTIN *et al.* (1972) ergänzten die Untersuchungsobjekte um ein gemischtes Oxalat der Zusammensetzung $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4 , $2 H_2O$. Schließlich wurden durch BERTRAND *et al.* (1974) sehr genaue kinetische Messungen anhand der Zersetzungsreaktionen verschiedener Metallsalzhydrate gemacht. Ein Beispiel der Nutzung der feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie (RHXRD) zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen wurden durch GOÑI-ELIZALDE *et al.* (1986) gegeben: Sie widmeten sich der Reaktion von CdO-V₂O₅-Gemischen zu α -CdV₂O₆ unter wassergesättigter Atmosphäre und dessen Phasenumwandlung zur β -Form. Das Eduktgemisch wurde unter feuchten Bedingungen solange gelagert, bis eine vollständige Umsetzung stattgefunden hatte. Die Verfolgung der Reaktion geschah u. a. mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie. Der Mechanismus konnte aufgrund der Beobachtung der Änderung des (001)-Basisabstandes in V₂O₅ in Abhängigkeit der Feuchtesituation aufgeklärt werden. Wassereinlagerung in das V₂O₅, also die Bildung der Metavanadiumsäure, welche damit das Intermediat der Gesamtreaktion darstellt, wird dafür verantwortlich gemacht.

"The role of water in biological systems can hardly be overemphasized", stellen SALUNKE *et al.* (1985) ihren Forschungsergebnissen voran. Proteine und andere Biomoleküle existieren und wirken nämlich genau in diesem Medium. Die Untersuchung von pankreatischer Rinder-Ribonuclease, Eiweiß-Lysozym und Schweineinsulin unter verschiedenen Luftfeuchten ist somit folgerichtig. Durch Anwendung eines einfachen Prinzips der Feuchteerzeugung, der Verwendung einfacher Salzlösungen, welche eine definierte relative Luftfeuchte im Dampfraum über der Lösung aufweisen (ROCKLAND 1960; GREENSPAN 1977), gelingt es SALUNKE *et al.* (1985), die Transformationen dieser Moleküle zu verfolgen und Mechanismen dafür vorzuschlagen. Diese Art und Weise, einen Kammerraum mit definierter relativer Luftfeuchte auszufüllen, ermöglicht jedoch lediglich statische Messungen. Das gilt ebenso für die von PICKFORD



Abb. 2-1 Feuchteerzeuger nach PICKFORD *et al.* 1993, A: Glaskapillare, B: Gefäß für gesättigte Salzlösung, C: Vakuum-Anschluss, D: Probe

et al. (1993) dargestellte Konstruktion einer Feuchtekammer für Diffraktometer, bei welcher sich die Salzlösung nicht direkt in der als Probenhalter dienenden Glaskapillare befindet, sondern in einem Kunststoffbehälter, in welchem die an einer Seite offene Kapillare eingeführt wird (Abb. 2-1). Die Autoren verfeinern damit eine Methode, die bereits 1953 von HUXLEY und KENDREW im Zusammenhang der feuchtekontrolierten Untersuchung des Hämoglobins publiziert wurde. In neuerer Zeit betonten STEINER und KO-ELLNER (1994) sowie NAGENDRA *et al.* (1996) die Wichtigkeit, Biomoleküle bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken zu beobachten. Von den erst genannten Autoren wird β -Cyclodextrinhydrat, welches als Modellsystem für die dynamischen Eigenschaften des Wasserstoffbindungsnetzwerkes und Wasserclustern eines biologischen Systems dient, untersucht. Die Befeuchtung ist ebenfalls durch Salzlösungen in Glaskapillaren gelöst worden (Abb. 2-2). Von der anderen Autorengruppe sind die Strukturen von nativem Lysozym bei einer Luftfeuchte von über 90 % r. F. aufgeklärt worden. Die geometrischen Änderungen der Strukturen, die dabei stattfinden, werden in unmittelbaren Zusammenhang mit den durch Enzyme bewirkten Transformationen an Proteinen betrachtet. Leider beschreiben die Autoren nicht die Methode der Feuchteerzeugung. Eine genaue Charakterisierung eines Feuchtegenerators hingegen findet sich bei WATANABE und SATO (1988), ein Arbeitsbereich von $0-100 \pm 3$ % r. F. bei einer Temperatur von $25 \pm 0.5^{\circ}$ C ist angegeben. Das Prinzip der Apparatur ist die Mischung zweier Stickstoffgasströme, wobei weitere Angaben zu dem Gerät nicht gemacht werden. Das Anwendungsgebiet dieser Autoren befindet sich im Bereich der Mineralogie. Tonmineralien, z. B. Montmorillonit und Saponit bieten einen strukturellen Aufbau, um Wasser ein- und anlagern zu können. Die Schichtstruktur, bei der Silikattetraeder und -oktaeder jeweils im Wechsel angeordnet sind, ist dafür verantwortlich. Die Erfassung des Basisabstandes, d. h. des Abstandes zwischen zwei Tetraederschichten, in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte ist eine vielversprechende Arbeit hinsichtlich weiterer Charakterisierungsmöglichkeiten dieser Mineralien. Eine weitere Publikation, die sich mit dem Thema befasst, sollte an dieser Stelle erwähnt werden. Auf die technische Seite der Feuchteerzeugung wird jedoch auch dort nicht eingegangen (BRIGATTI et al., 1994).

HASHIZUME *et al.* (1996) untersuchen mit einem technisch ausgereiften Gerät ebenfalls Tonmineralien. Die Erzeugung des Luftstroms mit definierter relativer Luftfeuchte wird durch die Mischung zweier Stickstoffströme realisiert. Der an Wasser gesättigte Gasstrom, gebildet durch Wasserdampf über einem Verdampfer, welcher die gewünschte Temperatur hält, wird zur Vermischung senkrecht auf den trockenen Strom geleitet; die Regelung auf eine bestimmte Feuchte geschieht dabei durch Ansteuerung von Magnetventilen. Die Kenndaten dieses Feuchteerzeugers sind mit 0 - 95 % r. F. \pm 0,2 % r. F. und einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 60°C \pm 0,1°C benannt. Doch die hier angegebene Messunsicherheit wird bei der in der Publikation nachfolgend vorgestellten Anwendung nicht genutzt. Die feuchteabhängige Untersuchung von NaCl bei 30°C wird nicht etwa mit schrittweiser Erhöhung der relativen Luftfeuchte durchgeführt, sondern bei einer konstanten Luftfeuchte von 95 % r. F. Die Bestimmung des Deliqueszenzpunktes, also dem Punkt auf der Feuchteskala, bei welchem ein Salz spontan in Lösung geht, ist damit nicht möglich, da dieser weit überschritten ist. Er wird für diese Temperatur mit 75,09 % r. F. angegeben (GREENSPAN, 1977).

Im Gegensatz zu diesem technisch hoch entwickelten Gerät zeigt LI (1997) eine sehr einfache Möglichkeit der Feuchtekontrolle. Zum Erhalt der herrschenden Materialfeuchte deckte er die Probe mit einer Folie ab, welche mit einem Ring über den Probenhalter gestülpt und mit Nagellack versiegelt wird. So gelang es ihm, hygroskopische Substanzen, wie CaCl₂ oder MgCl₂ und dessen Hydrate bis zu vier Tage ohne Veränderungen im Diffraktogramm bei konstanter Feuchtigkeit zu halten.

Große Beachtung findet die RHXRD ebenfalls im Bereich der neueren Materialien. Wasserdampf in der Umgebungsluft übt einen bedeutenden Einfluss auf die Supraleitfähigkeit von z.B. YBa₂Cu₃O_{7-y} aus (HOROWITZ *et al.*, 1988). Dieser Hochtemperatursupraleiter weist nach 48 Stunden Lagerung bei über 50 % r. F. eine Änderung im Diffraktogramm auf, welches deutlich den Zerfall des Materials in einzelne Oxide zeigt. Aber auch einfache Sauerstoff- und Protonenleiter wie das Ba₂In₂O₅, welches Hydratformen zu bilden vermag, sind Untersuchungsobjekte unter feuchten Bedingungen (SCHOBER *et al.*, 1997; FISCHER *et al.*, 1999). Die Durchleitung eines Stickstoffstromes durch eine mit Wasser befüllte Waschflasche und Einleitung in den Probenkammerraum eines Diffraktometers genügt FISCHER *et al.* (1999), um bei 310°C die Strukturänderung der Verbindung nachzuvollziehen und einen Mechanismus für die Umwandlung in die Hydratform vorzuschlagen.

Der Hydratationsgrad von schichtartigen Doppelhydroxiden, also kationischen Schichtverbindungen, deren Struktur durch Anionen im Schichtzwischenraum elektronisch und geometrisch stabilisiert ist, sind Gegenstand der Arbeit von EL MALKI *et al.* (1993). Bei diesen Verbindungen der Form $[M^{II}_{1-x} - M^{III}_{x}(OH)_{2}]^{x+} [X^{m-}_{x/m}, n H_{2}O]^{x-}$ - mit M: einem Metallatom, zwei oder dreiwertig, X: einem Anion und x: bestimmten stöchiometrischen Faktoren sowie m: der Ladungszahl - hängt die Anzahl der Wassermoleküle n von der Temperatur und relativen Luftfeuchte ab. Durch Lagerung der Proben bei 21°C und Verwendung von Phosphor- und Schwefelsäure als Trocknungsmittel wurden die verschiedenen relativen Luftfeuchten erzeugt, um Cu - Cr -SO₄ (M^{II} - M^{III} - X)- sowie Zn - Al - SO₄-Phasen bei diesen Bedingungen zu erfassen und Strukturen zu verfeinern. BOEYENS *et al.* (1991) wiederum beobachteten Phasentransformationen von Ammoniumnitrat als Funktion der Temperatur und der relativen Luftfeuchte. Die gewünschte Feuchte erreichten die Autoren durch entsprechende Salzlösungen bzw. Trocknungsmittel. Die Befeuchtung selbst fand außerhalb des Diffraktometers statt, indem die Probe unter den bestimmten atmosphärischen Bedingungen zu Pulver gemahlen wurde. Eine ebensolche Aufarbeitung der Proben bei voreingestellter Luftfeuchte nutzen OTSUKA *et al.* (1999) bei der Untersuchung der Feuchteeffekte während des Mahlens auf die Transformationswege polymorpher Modifikationen des Carbamazepin, eines Antiepileptikums.

Neue Wege zur Nutzung der RHXRD sind von KLAUE und DANNECKER (1994) beschritten worden. Im Bereich der Aerosolchemie steht immer die Frage im Vordergrund, ob bei der Aerosolprobenahme bestimmte Partikel erst gebildet wurden, nachdem sie auf dem Filter abgeschieden worden sind, oder ob die Bildung bereits unter atmosphärischen Bedingungen möglich war. Derartige Partikel sind die Ammoniumnitratsulfate $[(NH_4NO_3)_2(NH_4)_2SO_4]$ und $(NH_4NO_3)_3(NH_4)_2SO_4]$. Anhand der Deliqueszenzeigenschaften dieser Spezies konnte von den Autoren geklärt werden, dass unter den herrschenden Probenahmebedingungen nicht unbedingt ein Artefakt vorliegen muss, sondern vielmehr bei den gemessenen Deliqueszenzfeuchten auch eine Bildung der Doppelsalze in der Atmosphäre möglich war. Die Untersuchung der mit einem Aerosolgenerator hergestellten Filterproben wurde mit einer Feuchterampe von 2 % r. F. pro Stunde in einem Bereich von 40 - 80 % r. F. bei Raumtemperatur durchgeführt.

Es zeigte sich, dass die Arbeiten über die feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie sehr breit gefächert sind und eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Methode, wie bei anderen Analyseverfahren, nicht nachzuvollziehen ist. Die Anwendung steht deutlich im Vordergrund, die Methode als solche wird hinsichtlich analytischer Charakterisierung - anders als bei der temperaturkontrollierten Röntgendiffraktometrie (EPPLE, 1994) - nicht betrachtet. Um einen Überblick der bis jetzt veröffentlichten Arbeiten zu geben, ist in Tab. 2-1 eine vergleichende Aufstellung über den jeweiligen Untersuchungsgegenstand, über die Art der Feuchteerzeugung, die Bedingungen und die allgemeine Einordnung in ein Forschungsgebiet gemacht worden. Aus dieser Tabelle geht hervor, dass 13 von 20 Abhandlungen zwar *in situ*-Methoden darstellen, eine kontinuierliche Veränderung der Feuchtesituation aber nur bei sieben gegeben ist. Lediglich eine Arbeit hebt sich dabei durch ausführliche technische Darlegungen der Feuchteerzeugung ab (HASHIZUME *et al.*, 1996), zwei weitere erwähnen zwar das Prinzip der Apparatur, gehen aber

darauf nicht detaillierter ein (WATANABE und SATO, 1988) oder weisen lediglich darauf hin, dass sie durch eine schwer zugängliche Ingenieursarbeit bereits beschrieben ist (BARRET *et al.*, 1968). Überwiegend bevorzugten die Autoren gesättigte Salzlösungen zur Einstellung der gewünschten relativen Luftfeuchte, welche jedoch nur statische Messungen erlauben. Ein Großteil der angegebenen Literaturzitate befassten sich mit Festkörperreaktionen, welches im wesentlichen Zersetzungsreaktionen von Hydraten sind, jedoch sind sehr viele Veröffentlichungen der 60er und 70er Jahre aus diesem Bereich einer einzelnen Forschergruppe zuzuordnen. In jüngerer Zeit finden sich in diesem Rahmen nur zwei Arbeiten, dafür erscheinen aber auf dem Gebiet der Biochemie deutlich mehr Publikationen als zur Mitte des Jahrhunderts. KLAUE und DANNECKER (1994) schließlich zeigen die Anwendung der Methode im Bereich der Umweltanalytik. Die vorliegende Arbeit ist sowohl diesem Bereich als auch dem der Festkörperchemie zuzuordnen.

Forschungs- gebiet	Gegenstand der Untersuchung	in situ	r. F. Scan⁺	Feuchteerzeugung / Bedingungen	Proben- präparation	Literaturzitat
	Oxalsäuredihydrat	~	V	Wasserverdampfer / 20-100°C; p(H ₂ O): 0 - 180 mm Hg	20 µm Pulver	GÉRARD et al. (1963, 1967)
	MgSO ₄ • 7 H ₂ O	•	~	Wasserverdampfer /10 ⁻³ - 50 torr, 0 - 275°C	20 - 40 µm Pulver	LALLEMENT et al. (1967a, 1967b)
nen	Calciumoxalat	~	✓	Wasserverdampfer	k. A.	BARRET (1968)
eaktio	$H_2C_2O_4$, BaC_2O_4 , 2 H_2O	•	~	Wasserverdampfer / p(H ₂ O): 20 torr, 18 - 100°C	50 - 100 μ Pulver	MUTIN et al. (1972)
erre	versch. Metallsalzhydrate	~	~	Wasserverdampfer	k. A.	BERTRAND et al. (1974)
stkörp	α -Cadmiummetavanadat, V_2O_5			gesättigte H ₂ O-Atmosphäre	k. A.	GOÑI-ELIZALDE et al. (1986)
Fes	Ammoniumnitrat			Salzlösungen, Trocknungsmittel / 0-60 % r. F., 25 - 85±1°C während des Mahlens der Probe	Pulver	BOEYENS et al. (1991)
	Calciumchlorid, Magnesiumchloridhydrate	~		Folien zur Erhaltung der Feuchtigkeit der Probe	Pulver	LI (1997)
lemie	Pferdehämoglobin*	~		CaCl ₂ -Lösungen in verschiedenen Konzentrationen / $p(H_2O)$: 9 - 15,3 mm Hg, 18 ± 0,05°C	Kristall in Glaskapillare	HUXLEY und KENDREW (1953)
Bioch	Ribonuclease A, Eiweiß Lysozym, Schweineinsulin*	~		Salzlösungen (9)/ 60-100 % r. F., 24 h Equilibrierzeit	Kristall in Glaskapillare	SALUNKE et al. (1985)

Tab. 2-1: Literaturübersicht zur feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie

Tab. 2-1: Fortsetzung

Forschungs- gebiet	Gegenstand der Untersuchung	in situ	r. F. Scan⁺	Feuchteerzeugung / Bedingungen	Proben- präparation	Literaturzitat
nie	keine Anwendung	~		Salzlösungen / Evakuuierung möglich	k. A.	PICKFORD et al. (1993)
Biocher	β-Cyclodextrin Hydrate*	V		Salzlösungen (7) / 15 - 78 % r. F., 18 ± 2°C	Kristall auf Glasfaser geklebt, in Glaskapillare	STEINER und KOELLNER (1994)
	Carbamazepin			k. A. / 17 % und 90 % r. F. während des Mahlens der Probe	Pulver	OTSUKA et al. (1999)
Q	Montmorillionit, Saponit	V	V	Feuchteerzeuger / 0 -100 ± 3 % r. F., 25±0,5°C	auf Glasträgern eingetrocknete Probe	WATANABE und SATO (1988)
ralogi	Montmorillionit			k. A. / 60 % und 90 % r. F., 22 °C	k. A.	BRIGATTI et al. (1994)
Mine	Montmorillionit, NaCl	V	V	Mischung zweier N₂-Gasströme, feucht und trocken / 0 - 95±0,2 % r. F., RT - 60±0,1°C	k. A.	HASHIZUME et al. (1996)
llien	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-y}			k. A.	Pulver	HOROWITZ et al. (1988)
Materia	Schichtartige Dop- pelhydroxide: Cu - Cr - SO ₄ u. Zn - Al - SO ₄			Schwefel- und Phosphorsäure als Trocknungsmittel / 10 - 90 % r. F., 21°C	k. A.	EL MALKI et al. (1993)
Neue	$Ba_2In_2O_5$	V		N_2 -Gasstrom durch Waschflasche geführt (25°C) / p(H ₂ O): 30 hPa, 300 - 350°C	Pulver auf Pt- Heizblech	FISCHER et al. (1999)

Tab. 2-1: Fortsetzung

Forschungs- gebiet	Gegenstand der Untersuchung	in situ	r. F. Scan⁺	Feuchteerzeugung / Bedingungen	Proben- präparation	Literaturzitat
	$Ba_2In_2O_5$			feuchte Luft wird durch Destillationskolonne von definierter Temperatur geleitet	Pulver	SCHOBER <i>et al.</i> (1997)
Umwelt- chemie	Ammoniumnitratsulfate	V	V	k. A. / 40 - 80 % r. F.	Filterproben durch Aerosolgenera- tor hergestellt	KLAUE und DANNECKER (1994)

k. A.: keine Angaben, *: Einkristall-Röntgendiffraktometrie, *r. F. Scan: eine kontinuierliche Veränderung der relativen Luftfeuchte ist möglich

3 Modifizierung eines herkömmlichen Röntgendiffraktometers zum feuchtekontrollierten Gerät

Der Überblick in Kap. 2 hat gezeigt, dass bis zu Beginn dieser Arbeit keine technisch ausgereifte Apparatur zur Verfügung stand, deren Leistung die Umgebungsbedingungen an Bauwerken einen Temperaturbereich von unter 273,15 K bis ca. 333,15 K und Feuchtebereich von 0 bis 100 % r. F. - wiederzugeben vermochte. Die Konstruktion bestimmter Komponenten, die ein herkömmliches Röntgendiffraktometer ergänzen, war notwendig und soll im Folgenden erläutert werden.



Abb. 3-1 Prinzip der feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie

Das Grundprinzip der Apparatur ist die Kombination aus Feuchteerzeuger, einer entsprechenden Messkammer und einem herkömmlichen Röntgendiffraktometer der Firma SIEMENS, Typ D5000. Dabei wird die Feuchtekammer im θ -Kreis des nach BRAGG-BRENTANO fokussierten $\theta/2\theta$ -Goniometers angebracht (Abb. 3-1). Der Feuchteerzeuger befindet sich in unmittelbarer Nähe des Goniometers, um eine verlässliche Regelung der Feuchte zu gewährleisten und Kondensation in den Leitungen sowie Temperaturschwankungen zu vermeiden. Die Empfindlichkeit der relativen Luftfeuchte gegen geringe Temperaturveränderungen stellt besondere Anforderungen an die Gestaltung der einzelnen Komponenten. Der Einfluss der Temperatur auf die relative Luftfeuchte kann analog der Dampfdruckkurve beschrieben werden (SAUL und WAGNER, 1987). Im niedrigen Temperaturbereich (273,15 K bis 283,15 K) der exponentiell verlaufenden Kurve bewirkt eine Temperaturänderung um 1 K eine Änderung der relativen Luftfeuchte um ca. 1%, in höheren Temperaturbereichen um 298,25 K beträgt die Änderung bereits 2,5 %, um dann bei Bereichen ab 332, 15 K auf über 3,5 % r. F. anzusteigen.

3.1 Die Feuchtekammer

Probenkammern für den Einbau in Röntgendiffraktometern sind gängige Zubehörteile. Sie sind jeweils für eine bestimmte Anwendung konzipiert. Tief- und Hochtemperaturkammern finden beispielsweise bei der zeitaufgelösten temperaturkontrollierten Röntgendiffraktometrie Verwendung. Der Einsatz einer solchen Zelle bei der RHXRD verbietet sich aber insofern, als dass die Temperierung zumeist direkt an der Probe stattfindet und der Luftraum um die Probe herum nicht bedacht wird. Die Konstruktion eines Probenhalters, zumeist ein aus Platin, Tantal, Molybdän oder Wolfram bestehender Metallstreifen, welcher als Heizung dient und die separate Kühlung - häufig nur in der Rückwand der Kammer - erzeugen ein Temperaturgefälle im Kammerraum. Somit ist die Gewährleistung der Feuchtekonstanz auch in der Umgebungsluft über der Probe nicht möglich. Diese ist aber für die Gleichgewichtseinstellung zwischen Probe und relativer Luftfeuchte, welche unter Umständen bis zu einer Stunde dauern kann, und eine verlässliche Messung der relativen Luftfeuchte unabdingbar.

Geringe Abmessungen des Kammerinnenraums waren aufgrund der gleichen Erwägungen zu fordern. Dabei war jedoch ein Kompromiss einzugehen, um alle erforderlichen Messgeräte integrieren zu können. Die aus diesen Überlegungen heraus konstruierte Messkammer ist in Abb. 3-2 dargestellt.

Der aus Edelstahl bestehende Grundkörper der Kammer (2) wird spiralförmig von einem Kanal umwunden, durch den die Temperierflüssigkeit fließen kann. Der gefedert gelagerte Probenhalter aus Messing (4) wird durch die von unten einfließende Flüssigkeit temperiert. Dabei gewährleisten drei Justierschrauben (4a) die korrekte Einstellung auf den Messkreis des Diffraktometers. Die Fensteröffnung über einen 2 θ -Winkel von 220° und 20 mm Breite ermöglicht sowohl Messungen über diesen Bereich als auch die Probenausleuchtung des gesamten Probentöpfchens eines üblichen Probenhalters des Herstellers. Das Fenster selbst wird durch eine 6 µm dicke Mylar-Folie (Fa. CHEMPLEX Industries Inc.) gebildet. Anschlüsse zur Einleitung der Temperierflüssigkeit (2a/b) und des Luftstromes (2c/d) befinden sich auf der Rückseite der Kammer. Der ungehinderte Zugang zum Probenraum ist damit ermöglicht. Messfühler können durch zwei Öffnungen (5a/b) des auf der Vorderseite anschraubbaren Deckels in die Kammer eingeführt werden. Zur Drei-Punkt-Befestigung im θ -Kreis des Röntgendiffraktometers dient der Flansch (1) mit den Schraubenlöchern (1a).



Abb. 3-2 Feuchtekammer, A: Frontalsicht ohne Deckel, B: Längsschnitt, 1: Flansch mit 1a: Befestigungslöchern, 2: Gehäuse mit Temperierkanälen, 2a und 2b: Luft Ein-/Ausgang, 2c und 2d: Wasser Ein-/Ausgang, 2e: Gewinde Deckelverschluss, 3: Innenwand, 4: gefederter Messing-probenhalter, 4a: Justierschrauben, 5: Deckel, 5a: Einschub Feuchtefühler, 5b: Einschub Temperaturfühler, Angaben in mm

3.2 Feuchteerzeugung und -messung

Die in der Literatur bisher verwendeten Methoden zur Feuchteerzeugung (s. Kap. 2) waren aufgrund ihres Prinzipes nicht für die Anwendungen in dieser Arbeit geeignet. So erwies sich die Herstellung definierter Luftfeuchten über Salzlösungen als unpraktikabel in einer bewegten Messkammer. Eine kontinuierliche Änderung der relativen Luftfeuchte in dem Probenraum wäre ebenfalls nicht zu bewerkstelligen. Der von DÜWEL und DANNECKER (1984) beschriebene Blockverdampfer, bei welchem die feuchte Luft über auf einen heißen Aluminiumblock dosiert aufgetropftes Wasser erzeugt wird, ermöglicht zwar die kontinuierliche Regelung der Luftfeuchte, erwies sich aber in der Handhabung als ungenügend. So sind die Feuchteschwankungen mit $\pm 3 \%$ r. F. aufgrund des Pulsens der Dosierpumpe zu stark, um die hier gestellten Ansprüche zu erfüllen.

Die Erzeugung definierter relativer Luftfeuchten über die Einstellung der Badtemperatur eines beheizbaren Gefäßes und das Weiterleiten der entstandenen feuchten Luft in die Messzelle, zeigte bereits im Vorfeld Schwächen im Bereich hoher relativer Luftfeuchten über 80 % r. F., ebenso wie bei der Verwendung unterschiedlicher Kammertemperaturen (ZEUNERT, 1995).

Das hier verwendete Prinzip zweier zu mischender Luftströme - eines feuchten und eines trockenen - zeigte in allen Anforderungen den gewünschten Erfolg. Abb. 3-3 stellt den genauen Aufbau des Feuchteerzeugers dar. Dabei sind die grafischen Symbole nach DIN 28004, Teil 3 in Anlehnung an Rohrleitungs- und Instrumentenfließbilder verfahrenstechnischer Anlagen gewählt (D.I.N., 1988). Die Mess- und Regelstellen sind mit Bildzeichen und Kurzbezeichnungen nach DIN 19227 und DIN 19228 dargestellt (D.I.N., 1993; siehe auch Anhang B).



Abb. 3-3 Schema der Feuchteerzeugung, 1: Pressluftanschluss, 2: Adsorptionstrockner, 3: Reduzierventil, 4a u. b: Thermische Massendurchflussregler (TMDR)
5: Waschflasche, 6: beheizte Waschflasche (353,15 K), 7: peristaltische Pumpe,
8a: Kondensatableiter, 8b: Mischkammer, 8c:Auffangbehälter für Kondensat,
9: Vorratsflasche, 10: Kammer mit Feuchtesensor und Temperaturfühler,
11: Thermostat.

Durch den Adsorptionstrockner (2) vorgetrocknete und durch den Druckminderer (3) voreingestellte Pressluft (1) wird bei A in zwei Luftströme aufgeteilt, welche durch jeweils einen thermischen Massendurchflussregler (4, Fa. BROOKS) eingeregelt werden können. Ein Luftstrom wird durch eine mit Wasser gefüllte und mit einer Heizsschnur (Fa. HORST) auf 353,15 K beheizte Waschflasche (6) geleitet. Waschflasche (5) dient als Sicherheitsbehälter, um die Massendurchflussregler vor etwaig zurücklaufendem Befeuchtungswasser zu schützen. Die bei dieser Temperatur an Wasserdampf angereicherte Luft wird dann durch den wärmeisolierten Kondensatableiter (8a) geführt, welcher auf die in der Diffraktometerkammer (10) gewünschte Temperatur eingeregelt ist. Das bei dieser Temperatur überschüssige Wasser kondensiert in den Auffangbehälter (8c), aus dem das Wasser wieder in den Befeuchtungsprozess eingehen kann. Die Peristaltikpumpe (7, Fa. ISMATEC, Modell IPC-4) sorgt dabei für den Transport des Wassers in die Befeuchter-Waschflasche (6) und nivelliert gleichzeitig den Wasserstand in dieser. Die Vorratsflasche (9) dient zur Ergänzung der abtransportierten Menge an Wasser. In der Mischkammer (8b), welche in demselben Gefäß temperiert wird wie der Kondensatableiter (8a), werden beide verwirbelt und gelangen dann durch wärmeisolierte PTFE-Schläuche mit 5 L/min in die Diffraktometer-Messkammer. Die Temperierung sowohl der Kammer als auch der Kombination Kondensatableiter-Mischkammer erfolgt durch den Thermostaten (11, Fa. JULA-BO, Typ F25-MH), dabei ist die Temperatur in der Messzelle um 0.5 K höher eingestellt als die des Kondensatableiters, um Kondensation zu vermeiden. Die Kammertemperatur wird durch einen Pt100-Temperaturfühler direkt in der Kammer auf Höhe des Probenhalters gemessen und dient als Referenz für die Regelung des Thermostatbades. Als Waschflaschen (5) und (6) wurden spezielle Frittenwaschflaschen aus Glas benutzt (Abb. 3-4). Die Kombination aus Kondensatableiter, Mischkammer und Auffangbehälter (Abb. 3-5) ist in Anlehnung an einen Kondensatableiter nach FRELS (1990) konstruiert worden.

Die Feuchtemessung in Luft kann nach sehr unterschiedlichen Methoden erfolgen (CAROTENUTO *et al.*, 1995). Zum einen bietet sich die Möglichkeit, die relative Luftfeuchte zu erfassen. Dabei kann die relative Luftfeuchte sowohl aufgrund des feuchteabhängigen Dehnungsverhalten von Materialien, also mechanisch, ermittelt werden - das ist bei handelsüblichen Haarhygrometern der Fall -, als auch durch die Widerstands- oder Kapazitätsänderung eines Sensors bei Variation der relativen Luftfeuch-



Abb. 3-4 Frittenwaschflasche aus Glas



Abb. 3-5 Spezieller Kondensatableiter aus Glas, 1: 1L-Rundkolben mit zwei G18-Anschlüssen, 2: Mischkammer, 3: Kühlschlange, 4: Ummantelung

te. Zum anderen kann die absolute Feuchte durch sogenannte hygroskopische Sensoren erfasst werden, elektrolytisch arbeitende Sensoren sind mit einer Schicht hygroskopischen Materials überzogen und messen die absorbierte Menge an Wasserdampf. Aber auch die Messung von Taupunkttemperaturen oder Feucht- bzw. Trockentemperaturen (Psychrometer) sind übliche Verfahren der Feuchteerfassung nähere Angaben zu den Messprinzipien finden sich bei MOORE (1982). Tab. 3-1 zeigt die unterschiedlichen Methoden der Luftfeuchtemessung und gibt die charakteristischen Eigenschaften und Messunsicherheiten an. Die Anforderungen an den zu verwendenden Feuchte sensor richteten sich in erster Linie nach der erforderlichen Genau igkeit der Messung. Allerdings mussten ebenfalls Ansprüche an die äußeren Abmessungen des Fühlers und an die Ansprechzeit, welche möglichst klein gehalten werden sollten, gestellt werden. Psychrometer

und Taupunktgeräte stellen mit ihren hohen Genauigkeiten - CAROTENUTO und DELL ISOLA (1996) geben für ein Taupunktmessgerät Werte für die Messunsicherheit von \pm 0,19 % r. F. bis \pm 0,62 % r. F. an - ideale Messgeräte dar. Jedoch konnten sie aufgrund ihrer Abmessungen und hohen Anschaffungskosten in der aufgebauten Apparatur keine Verwendung finden.

Sensor-	Para-	Sensortyp	typischer Me-	typischer	Messunsicher-
Gruppe	meter [†]		ssbereich	Temperatur-	heit
				bereich	
Relative	φ	mechanisch	15 bis 85 % r. F.	0 bis 50°C	±3 bis ±5 % r. F.
Feuchte		resistiv	10 bis 95 % r. F.	0 bis 50°C	±2 bis ±3 % r. F.
		kapazitiv	5 bis 90 % r. F.	- 30 bis 80°C	±1 bis ±2 % r. F.
Hygroskopisch	w	elektrolytisch	0 bis 1,0 g/kg	0 bis 50°C	≥5 Vol%
Taupunkt	t _d	Aluminium-	> - 100°C	- 60 bis 80°C	±2,0 bis ±3,0°C
		Kältespiegel	> - 60°C	- 30 bis 100°C	±0,2 bis ±0,5°C
		Ges. Salz	> -40°C	- 40 bis 70°C	±0,5 bis ±1,0°C
Psychrome-	t _w	ventiliert	> 0°C	0 bis 50°C	±0,2 bis ±0,5°C
trisch		unventiliert	> 0°C	0 bis 50°C	±0,2 bis ±0,5°C

Tab. 3-1: Methoden der Feuchtemessung nach CAROTENUTO et al. (1995)

[†] ¢: relative Luftfeuchtigkeit, w: Feuchteverhältnis, t_d: Taupunkttemperatur, t_w:Feuchtetemperatur

Einen guten Kompromiss stellt ein kapazitiver Feuchtesensor der Fa. VAISALA Modell HMP 233 (Abb. 3-6) dar, welcher die Kapazitätsänderung eines Polymerfilmes bei Sorption von Wassermolekülen erfasst. Der Messbereich liegt für diesen Fühler bei 0 bis 100 % r. F. und 233,15 K bis 353,15 K. Der laut Hersteller als "Genauigkeit" der Messung angegebene Wert beträgt im unteren Feuchtebereich bis 90 % relativer Luftfeuchte 1 %, in höheren Bereichen und bei Kalibrierung mit vom Anwender hergestellten Standardlösungen bis zu 2 %. POLLIO *et al.* (1996) geben für Messungen mit einem Feuchtesensor dieser Reihe (HMP 35) eine Messunsicherheit ("uncertainty") von $\pm 0,03$ % r. F. bei niedrigen Feuchtewerten und $\pm 0,24$ % r. F. bei Messung in Bereichen hoher relativer Luftfeuchte bei Messungen gesättigter Salzlösungen an. Die von POLLIO *et al.* (1996) gemachten Angaben scheinen eher die Präzision und nicht die Messunsicherheit anzugeben, so dass eine Vergleichbarkeit hier nicht gegeben ist. Realistischere Werte für die Messunsicherheit kapazitiver Feuchtesensoren sind die sowohl durch CAROTE-NUTO *et al.* (1995) und BEYER (1996) festgestellten Werte von ± 1 % r. F. bis ± 2 % r. F.

Der Fühler hat eine Ansprechzeit von 15 s, welches den gewünschten Anforderungen entsprach, und zusätzlich eine parallele Temperaturerfassung mit einem Pt100-Fühler. Darüber hinaus ist die Miniaturisierung, wie aus Abb. 3-6 ersichtlich, aufgrund der geringen Maße der Feuchtekammer ein Entscheidungskriterium gewesen. Für die Anbindung an ein Mess- und Regelsystem ist der Feuchtefühler durch einen Messwertumformer mit Analogausgang sowie RS232-Schnittstelle zur Anbindung an einen herkömmlichen PC ergänzt. Die technischen Daten aller benutzter Geräte sind in Anhang A aufgeführt



Abb. 3-6 Abmessungen des Feuchtefühlers HMP 233, nach der Bedienungsanleitung Fa. VAISALA

3.3 Steuerung und Regelung der Apparatur

Datenaufnahme und Regelung der Feuchteapparatur erfolgte über einen herkömmlichen PC mit 486DX/33MHz-Prozessor und 16 MB RAM, bestückt mit einer single-ended AD/DA-Wandler-Karte mit 12 bit Auflösung (Fa. ADVANTECH Co. Ltd., Model PCL-812PG). Dabei wurden die thermischen Massendurchflussregler (TMDR) über Analog-Ein- und Ausgänge erfasst bzw. geregelt, die Aufnahme der Daten des kombinierten Feuchte- und Temperatursensors sowie des Thermostatenthermometers wurde jeweils über eine RS232-Schnittstelle realisiert. Der Signal-fluss ist aus Abb. 3-3 und 3-7 ersichtlich.



Abb. 3-7 Programmblöcke der Software (Genie, Fa. ADVANTECH) zur Mess-, Steuer-, Regel-Strategie der Feuchteapparatur; Bildschirmkopie, Zeichenerklärung siehe Anhang C

Als Steuer- und Regelsoftware wurde ein grafisch orientiert arbeitendes Programm der Fa. ADVANTECH Co. Ltd. gewählt, welches erlaubt, die Programmierung mit einzelnen Programmodulen nach eigenen Anforderungen durchzuführen. Abb. 3-7 zeigt die Anordnung der einzelnen Blöcke in Analogie zu dem Signalflussplan. In Abb. 3-8 ist die selbsterstellte Bedieneroberfläche dargestellt. Diese ermöglicht dem Anwender der Apparatur von einem Bildschirm aus, alle Elemente der Apparatur zu steuern, aber auch ein entsprechendes Programm selbsttätig ablaufen zu lassen sowie die Datenaufnahme zu starten bzw. zu beenden.

Die Bedienung des Röntgendiffraktometers erfolgte unabhängig von der Feuchteapparatur mit der vom Hersteller gelieferten Standardsoftware (Fa. SOCABIM, Diffrac AT Version 3). Die Verknüpfung der parallel aufgezeichneten Daten, auf der einen Seite relative Luftfeuchte, TMDR-Einstellungen und Temperatur, auf der anderen die Diffraktogramme, erfolgte über den immer abgeglichenen Parameter Zeit.



Abb. 3-8 Bedieneroberfläche des Mess-, Steuer-, Regel-Programmes; Bildschirmkopie

3.4 Durchführung einer Messung

Die Schritte zur Durchführung einer Messung sind in dem Flussdiagramm in Abb. 3-9 (S. 24-25) dargestellt. Voraussetzung für eine Messung war jeweils die Überprüfung des Feuchtefühlers mit gesättigten LiCl- und NaCl-Salzlösungen (Fa. MERCK, p. a.) und gegebenenfalls eine Zwei-

Punkt-Kalibrierung des Fühlers mit denselben Kalibrierlösungen, d. h. mit 11,3 % und 75,3 % r. F. Zusätzlich zu dieser Kalibrierung musste der Feuchtefühler in der Diffraktometerkammer unter Messbedingungen auf reine Salze in p. a.-Qualität abgeglichen werden. Diese zweite Kalibrierung war notwendig, da die Situation in der Messkammer eine andere war, als bei der Feuchtemessung über gesättigten Salzlösungen. So kam bei der Kammermessung nicht nur der elektronische Einfluss durch die Generator-Hochspannung hinzu, sondern auch die Tatsache, dass die feuchte Luft über dem Salz bewegt war. Zur Kalibrierung in der Apparatur sind die jeweiligen Einzelsalze des zu untersuchenden Systems zur Anwendung gekommen; die gemessenen Werte sind in den Kapiteln aufgeführt, in welchen das entsprechende System vorgestellt wird. Als Referenzfeuchten der reinen Salze dienen allgemein akzeptierte Referenzfeuchten, welche in entsprechenden Standardwerken tabelliert sind (GREENSPAN, 1977; ROCKLAND, 1960). Der Abgleich des externen Pt100-Thermostatfühlers, welcher zur Regelung der Temperatur in der Kammer benutzt wurde, erfolgte mit einem geeichten Quecksilberthermometer (Anhang A) regelmäßig vor der Messung.

Der Ablauf einer Messung stellt sich also wie folgt dar: Zunächst wurde das gewünschte Messprogramm konfiguriert, dazu sind Parameter wie Startfeuchte, Endfeuchte und Schrittweite, also Feuchtedifferenz, Durchflussrate der TMDRs eingestellt sowie die Anzahl der Zyklen und der Aufzeichnungsname der Datei über die Bedienoberfläche des Programmes eingegeben worden. Nach Einstellung der gewünschten Startbedingungen wurde bis zur Stabilität der Kammertemperatur und -feuchte abgewartet, erst dann erfolgte die Einbringung der Probe in den Kammerraum. Durch zeitgleichen Start des Diffraktometer-Messprogrammes und des Steuerprogrammes für die Luftfeuchte wurde mit der Datenaufzeichnung begonnen.

Nach Beendigung der Messung wurde jedem sukzessiv in einem bestimmten Zeitabstand aufgezeichneten Diffraktogramm eine zum Zeitwert passende relative Luftfeuchte zugeordnet. Die Zuordnung konnte durch ein selbst programmiertes Makro einer Tabellen-Kalkulationssoftware (s. Anhang D) realisiert werden. Die bis zu 60 Diffraktogramme einer Messung sind dahingehend ausgewertet worden, dass Phasenänderungen festgestellt werden konnten. Diese Änderungen, also Deliqueszenz, Kristallisation oder Phasenumwandlung, konnten aufgrund der vorherigen Zuordnung genau den entsprechenden Umwandlungsbedingungen - also relative Luftfeuchte und Temperatur zugeordnet werden.



Anschluß siehe nächste Seite

Abb. 3-9 Arbeitsprinzip zur Durchführung von feuchtekontrollierten Messungen am Diffraktometer



Abb. 3-9 Fortsetzung

3.5 Charakterisierung der Apparatur

Nach DIN 19226 - "Leittechnik, Regelungstechnik und Steuerungstechnik" - muss ein Messverfahren eindeutig gekennzeichnet werden (D.I.N, 1994). In Abb. 3-10 sind grundlegende Definitionen dargestellt. In einem Mess-, Steuer- und Regelsystem wird zwischen der Größe, die eingestellt oder geregelt wird, der Eingangsgröße u, und der Ausgangsgröße v unterschieden. Dabei hängt die Ausgangsgröße in bestimmter Form von der Eingangsgröße ab. Diese Abhängigkeit wird durch das Übertragungsglied φ ausgedrückt und durch das Übertragungsverhalten der Form v (t) = φ (u) beschrieben.



Übertragungsverhalten v = φ (u) **Abb. 3-10** Grundlegende Definitionen nach DIN 19226

Bei der Charakterisierung eines Mess-, Steuer- und Regelsystems wird die sogenannte statische Güte oder Kennzeichnung gegen die dynamische Kennzeichnung abgegrenzt. Die statische Güte einer Messkette wird durch alle bei statischem Betrieb kennzeichnenden Größen gebildet. Zu diesem Bereich gehört z. B. nicht nur die statische Kennlinie, welche die Ausgangsgröße v in Ruhelage als Funktion der Eingangsgröße u in Ruhelage darstellt, sondern auch deren Steigung, die Empfindlichkeit. Weitere Kennzeichnungen dieser Rubrik sind folgende:

- <u>Arbeitspunkt:</u> Der Punkt einer Kennlinie, bei dem das Übertragungsglied betrieben wird, also z.B. bei einer bestimmten Temperatur.
- <u>Linearität:</u> gibt an, wie genau die Kennlinie durch eine Regression ersten Grades wiedergegeben werden kann.
- <u>Ansprechwert:</u> Änderung des Eingangswertes, die mindestens notwendig ist, um eine Änderung des Ausgangswertes zu gewährleisten.
- <u>Hysterese:</u> Phänomen, dass die Ausgangsgröße vom Vorzeichen oder Geschwindigkeit der Änderung der Eingangsgröße abhängt.

- <u>Präzision:</u> Übereinstimmung unabhängiger unter festgelegten Bedingungen erhaltener Testergebnisse. Sie stellt die Standardabweichung der Werte der Ausgangsgröße verschiedener Messungen bei gleicher Eingangsgröße dar.
- <u>Drift:</u> Erscheinung, dass sich der Wert der Ausgangsgröße trotz konstanter Eingangsgröße ändert.

Die dynamische Kennzeichnung stellt das Verhalten der Ausgangsgröße als Funktion der Zeit als Reaktion auf eine sprungartige Änderung der Eingangsgröße dar. Daraus resultieren die folgenden kennzeichnenden Größen:

- <u>Sprungantwort:</u> ist genau dieses Verhalten, also der zeitliche Ablauf der Ausgangsgröße bei einer Sprungfunktion von F = du/dt als Eingangsgröße.
- <u>Beharrungswert:</u> bei $t \rightarrow \infty$ von Null verschiedener endlicher Wert einer Sprungantwort mit gleichem Vorzeichen für alle $t > t_0$.
- <u>Einschwingzeit:</u> ist die Einstellzeit, nach der die Sprungfunktion innerhalb vorgegebener Grenzen (Einschwingtoleranz) um den Beharrungswert bleibt.
- <u>Anschwingzeit:</u> Zeit, welche die Sprungantwort benötigt, um erstmalig die Einschwingtoleranz zu erreichen.
- <u>Überschwingweite:</u> größte Abweichung der Sprungantwort vom Beharrungswert.

3.5.1 Statische Güte der Feuchteapparatur

Abb. 3-11 zeigt die Kennlinien der Feuchteapparatur bei verschiedenen Kammertemperaturen, d. h. die Auftragung der gemessenen Größe, also Ausgangsgröße "relative Luftfeuchte" als Funktion der Eingangsgröße, "Durchlass des TMDR 1", welcher den feuchten Luftstrom regelt. Die Fehlerbalken der einzelnen Punkte geben dabei die Präzision an. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung findet sich in Kap. 3.5.3. Bei 283,15 K und 298,15 K sind dieses die Standardabweichungen aus sechs Stundenmitteln á 60 Aufnahmepunkten, bei 323,15 K aus jeweils zweimal zehn Minuten Mittelwerten, also 2 x 10 Datenpunkten.



Abb. 3-11 Kennlinien der Feuchteapparatur bei verschiedenen Arbeitspunkten, vermeintliche Ausreißer sind hervorgehoben

Die Schrittweite der Messungen beträgt für die unteren Temperaturen jeweils ein Prozent Durchlass des TMDR 1, bei 323,15 K ist diese auf 0,1 % vermindert, da sich bei gröberer Auflösung schon andeutete, dass bei dieser Temperatur keine Linearität gegeben ist und somit eine eingehendere Prüfung notwendig war. Der Wert von 0,1 % stellt den Ansprechwert der Apparatur dar. Die Kennlinien bei 298,15 K und 283,15 K zeigen einen linearen Verlauf während die Kurve bei 323,15 K eher einer Anpassung 2. Grades vermuten lässt, die Daten der Regression 1. und 2. Grades sind jeweils in Tab. 3-2 aufgeführt.

Zur rechnerischen Überprüfung der Linearität wurde ein Anpassungstest nach MANDEL (1964) (vgl. DIN 38402, Teil 51, D.I.N., 1986) durchgeführt. Für die Überprüfung wird zunächst die Differenz der Reststandardabweichungen der linearen Anpassungsfunktion der Form y = a + bxund der Funktion zweiten Grades $y = a + bx + cx^2$ nach

$$DS^{2} = (N-2) \cdot s_{v1}^{2} - (N-3) \cdot s_{v2}^{2}$$
3-1

durchgeführt, wobei N der Anzahl der gewählten Einstellstufen entspricht, s_{y1} und s_{y2} sind die Reststandardabweichungen der linearen Funktion bzw. der Funktion zweiten Grades (Tab. 3-2).

Die zu ermittelnde Prüfgröße PW ergibt sich aus:

$$PW = \frac{DS^2}{s_{v2}^2}$$
 3-2

Wenn PW größer als der für $f_1 = 1$, $f_2 = N - 3$ und P = 99 % tabellierte F-Wert ist (DOERFFEL, 1990, FUNK *et al.*, 1992), liegt eine signifikant bessere Anpassung mit einer Regression zweiten Grades vor. Aus Tab. 3-2 ist ersichtlich, dass die Linearität nach MANDEL (1964) für keine der Kennlinien gegeben ist. Wobei die Prüfwerte der Linien der beiden unteren Temperaturen nur geringfügig von dem tabellierten Wert abweichen.

Arbeits- punkt		а	b	С	R²	s _y	Ν	PW	PW tab.†
283,15 K	1 2	-1,3669 -1,7751	2,9315 3,0545	- -0,0066	0,9995 0,9998	1,1747 0,8190	24	24,26	8,02
298,15 K	1 2	-1,5447 -1,9516	3,8453 4,14443	- -0,0150	0,9990 0,9997	1,8065 1,5011	25	11,31	7,95
323,15 K	1 2	2,4703 -7,9538	5,04197 7,43981	- -0,1080	0,9894 0,9991	2,7102 0,7880	179	1917,81	6,63

Tab. 3-2: Regressionsdaten für die Funktionen 1. (1) und 2. Grades (2) und Prüfwerte

[†] tabelliert für $f_1 = 1$, $f_2 = N - 3$, P = 99 % in DOERFFEL (1990), FUNK *et al.* (1992); PW: Prüfwerte nach MANDEL (1964); N: Anzahl der Datenpunkte ; R²: Regressionskoeffizienta, b, c: Koeffizenten der Anpassungsfunktionen y=a+bx+cx² oder y=a+bx;; s_y: Reststandardabweichungen

Zur Klärung, ob ein Ausreißer die Nichtlinearität verursacht, wurde der F-test und der t-test (FUNK *et al.*, 1992) herangezogen, bei denen erneut Regressionen ohne vermeintliche Ausreißer (Abb. 3-11) durchgeführt werden und dann nach Berechnung von Prüfgrößen bzw. dem Prognosebereich bei P = 95 % entschieden werden kann, ob es tatsächlich zutrifft. Im Fall des Arbeitspunktes bei 283,15 K ergibt sich so ein anderes Bild: die Anpassung nach MANDEL (1964) zeigte nach Entfernung der Ausreißer deutlich Linearität. Bei 298,15 K wurden keine Ausreißer gefunden, eine Regression zweiten Grades scheint also die Messwerte besser wiederzugeben.

Zur Erkennung von systematischen Fehlern, aber auch von Nichtlinearität, wurde eine Residualanalyse durchgeführt. Dazu wurden die Residuen, also die Differenzen des durch Regression ermittelten Sollwertes der relativen Luftfeuchte zu den gemessenen Istwerten, entsprechend der Abb. 3-12 a-f aufgetragen. In diesem Fall sind die gemessenen Werte durch die jeweiligen Mittelwerte der verschiedenen Durchläufe abgebildet. Die berechneten Werte ergaben sich aus den entsprechenden Koeffizienten der Funktion. Aus der Darstellung der Residuen lässt sich deutlich erkennen, dass für 283,15 K eine lineare Kennlinie die Situation korrekt widerspiegelt. Für 298,15 K trifft diese Aussage jedoch nicht zu, die Analyse der Residuen zeigt eher eine nicht statistische Verteilung im Bereich geringer TMDR1 Durchlasseinstellungen an, bei niedrigen Feuchten unter 40 % r. F. Die aus dieser Analyse und aus den Anpassungsfunktionen gewonnenen charakteristischen Daten sind in Tab. 3-3 aufgeführt. Die Empfindlichkeit der Kennlinien zweiten Grades ist entsprechend FUNK *et al.* (1992) durch die erste Ableitung der Funktion für einen mittleren x-Wert angegeben.

Als Ursache kann ein systematischer Fehler angenommen werden, welcher jedoch nicht explizit ausgemacht werden konnte. Der Fehler wird in der Sensorcharakteristik des Feuchtefühlers vermutet. Ein Hystereseverhalten, also ein jeweils anderes Verhalten bei Erhöhung und Verminderung der Feuchte kann nach separater Analyse (Regression, Residualanalyse) als Ursache für die nicht statistische Darstellung ausgeschlossen werden. Das Bild der Residualanalyse für die Kennlinie bei 323,15 K erlaubt eine Zuordnung zu einer Funktion zweiten Grades. Auffallend in Abb. 3-12 e ist die nichtlineare Verteilung der Residuen, welche jedoch bei Verwendung der Funktion zweiten Grades in eine nahezu statistische Verteilung um den Nullpunkt übergeht (Abb. 3-12 f).

Arbeitspunkt	Kennlinie	R ^{2*}	s [†]	Empfindlichkeit
283,15	y = -1,447 + 2,941 x	0,9998	0,277	2,9
298,15	y = -1,952 + 4,144 x - 0,015 x ²	0,9997	1,501	3,8
323,15	y = -7,954 + 7,440 x - 0,108 x ²	0,9991	0,788	3,7

Tab. 3-3: Statische Kennzeichnung, Teil 1: Kennlinie und Empfindlichkeit

^{*}Quadrat des Regressionskoeffizienten, [†]Reststandardabweichung

Aus Abb. 3-13 ist die Konstanz der relativen Feuchte über eine längere Periode abgebildet. Die Kurve zeigt deutlich, dass eine Langzeitstabilität vorliegt, also keine Drift zu beobachten ist. Die Schwankungsbreite der relativen Luftfeuchte liegt bei unter ± 0.5 % r. F. Der AD/DA-Wandler mit einer Auflösung von 12 bit ist für die nicht stetige Datenaufzeichnung verantwortlich.


Abb. 3-12 Residualanalyse, a: 283,15 K linear, b: 283,15 K 2.Grades, c: 298,15 K linear, d: 298,15 K 2. Grades, e: 323,15 K linear, f: 323,15 K 2. Grades; TMDR1: Durchfluss durch TMDR1 in Prozent des Maximalwertes, vgl. Abb. 3-3 und Abb. 3-7



Abb. 3-13 Stabilität der erzeugten Luftfeuchte über 6 Stunden

3.5.2 Das dynamische Verhalten

In Abb. 3-14 ist exemplarisch die Sprungantwort für einen Arbeitspunkt von 323,15 K dargestellt. Der Sprung der Ausgangsgröße, also die Sprungfunktion, belief sich dabei auf 24,5 % Durchlass des TMDR1 (gepunktete Linie, rechte Skala). Der Beharrungswert von 97,8 % r. F. ist nach einer Anschwingzeit von nur 47 s erreicht. Die Überschwingamplitude, also der vor Einpendelung auf den Beharrungswert zunächst überhöhte Wert, ist in diesem Fall mit 1,5 % r. F. anzugeben. Die Kennzeichnung für die einzelnen Arbeitspunkte (s. Tab. 3-4) wurden aus jeweils vier bzw. fünf Messungen ermittelt. Bis zum Erreichen eines Beharrungswertes von 96,4 % r. F. werden bei 298,15 K 215 s benötigt, während bei 323,15 K lediglich 47 s für das Erreichen eines sogar etwas höheren Beharrungswertes notwendig sind, allerdings um den Preis einer um 1,3 % r. F. höheren Überschwingamplitude. Die Anschwingzeit bei 283,15 K liegt niedriger als bei 298,15 K, welches mit einem niedrigerem Beharrungswert zu begründen ist, da dieser schneller erreicht wird.

Die Sprungantwort der hier betrachteten Arbeitspunkte, oder vielmehr die durch Quotientenbildung auf die Eingangsgröße bezogene sogenannte Übergangsfunktion h(t), entspricht weitestgehend dem in DIN 19226, Teil 2 (D.I.N., 1994) unter 10.3.2 angegebenen P-T₂ Glied, also eines Proportionalgliedes mit zusätzlichem Verzögerungsglied zweiten Grades (Gleichung 3-4, durchgezogene Linie in Abb. 3-14).

$$h(t) = K \left[1 - e^{\vartheta \omega_0 t} \left(\cos \omega_0 \sqrt{1 - \vartheta^2} t + \frac{\vartheta}{\sqrt{1 - \vartheta^2}} \sin \omega_0 \sqrt{1 - \vartheta^2} t \right) \right] \varepsilon(t)$$
 3-4

 ϑ : Dämpfungrad, ω_0 : Eigenkreisfrequenz des ungedämpften Systems, t: Zeit, $\epsilon(t)$: Einheitssprungfunktion, K: Proportionalbeiwert, Konstante



Abb. 3-14 Sprungantwort bei 323,15 K; Symbole: fünf verschiedene Messungen, --- Sprungfunktion/Einstellung des TMDR1; — berechnete Funktion (s. Text).

т	Sprung- funktion [†]	Anschwing -zeit	Einschwing- zeit	Beharrungswert	Überschwingam- plitude		
	du/dt	S	S	% r. F.	% r. F.		
283,15	25	138 (4)	678 (4)	66,6 (4)	0,1 (4)		
298,15	25	215 (4)	1128 (4)	96,4 (4)	0,2 (4)		
323,15	24,5	47 (5)	168 (5)	97,8 (5)	1,5 (5)		

Tab. 3-4: Dynamische Kennzeichnung der Feuchteapparatur

[†] dieser Wert entspricht der Durchlasseinstellung des TMDR 1; Werte in Klammern: Anzahl der Messungen

3.5.3 Fehlerbetrachtung

Als Maß für die Qualität der vorgestellten Methode soll an dieser Stelle die Messunsicherheit stehen. Sie stellt einen mit dem Messergebnis verbundenen Parameter dar, welcher die Streuung der Werte, die ursächlich auf die Messgröße zurückgeführt werden können, wiedergibt (FLEMING *et al.* 1996). Sie ergibt sich aus der experimentellen Standardabweichung in Kombination mit anderen Fehlergrößen, wie z. B. dem systematischen Fehler. Der systematische Fehler kann hier nur aufgrund der in Kap. 3.5.1 durchgeführten Residualanalyse mit maximal 1 % r. F. (vgl. Abb. 3-12 d) angegeben werden. Die daraus berechnete Messunsicherheit ist in Tab. 3-5 für die unterschiedlichen Arbeitspunkte angegeben. Die erhaltenen Werte für die Feuchtemessung können direkt mit den Angaben des Herstellers (s. Kap. 3.5) verglichen werden - unter der Voraussetzung, dass die als "Genauigkeit" gemachte Angabe des Herstellers der Bedeutung "Messunsicherheit" zuzuordnen ist. Sie liegen deutlich in dem Bereich der sowohl vom Hersteller gemachten Angabe von 1-2 % r. F. als auch in dem von CAROTENUTO *et al.* (1995) und BEYER (1996) angegebenen, diese Messunsicherheiten beziehen sich jedoch auf die Messungen der relativen Luftfeuchte über definierten gesättigten Salzlösungen.

Arbeitspunkt	Kennlinie	systematischer	Messunsicherheit*		
Reststandardabweichung (s)		Fehler (g)			
К	% r. F.	% r. F.	% r. F.		
283,15 K	0,277	1	± 1,1		
298,15 K	1,501	1	± 1,8		
323,15 K	0,788	1	± 1,3		

Τŧ	ıb.	3-5:	Me	essui	nsic	her	heit	: der	M	let	hod	le
----	-----	------	----	-------	------	-----	------	-------	---	-----	-----	----

* berechnet durch Fehler = $\sqrt{(s^2+g^2)}$

Als Fehlerquellen kommen sowohl direkt das Messverfahren, welches auf die Kapazitätsänderung eines Polymerfilmes beruht, als auch darauf wirkende äußere Störquellen in Frage. Als wichtige Einflussgrößen sind elektrische und magnetische Felder zu nennen, welche die Signalübertragung und damit das Messergebnis beeinflussen können. Die Hochspannung des Röntgengenerators des Röntgendiffraktometers spielt dabei eine nicht zu unterschätzende Rolle. Aber auch die Tatsache, dass die Signalleitung während der Messung im Diffraktometerraum bewegt ist, kann als Fehlerquelle eruiert werden. In den folgenden Kapiteln ist bei der Darstellung der Ergebnisse jeweils die Präzision der Messung angegeben.

4 Röntgendiffraktometrie

Seit VON LAUE 1912 den Wellencharakter der Röntgenstrahlung durch Röntgenbeugung am Einkristall bestätigen konnte und DEBYE und SCHERRER 1916 erstmalig die Pulverdiffraktometrie einführten, hat die Methode der Röntgendiffraktometrie eine umfangreiche Weiterentwicklung erfahren. So wurde z.B. die Fokussierung und Monochromatisierung der Röntgenstrahlung ständig genauer. Damit einhergehend erfuhr die Auswertung der gewonnenen Diffraktogramme fortlaufend Verbesserungen, welche ihren Höhepunkt in der durch RIETVELD (1969) eingeführten Methode zur Strukturverfeinerung fanden. Ab Mitte des 20. Jahrhunderts erlangte schließlich die temperatur- und zeitaufgelöste Röntgendiffraktometrie Bedeutung, welche der feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie aufgrund der dynamischen Eigenschaften ähnlich ist.

Die Entwicklung, das zugrundeliegende Prinzip und der heutige Stand der Technik sind an anderer Stelle sehr gut dokumentiert und sollen hier nicht weiter betrachtet werden (KLUG und ALEXANDER, 1974; KRISCHNER und KOPPELHUBER-BITSCHAU, 1994; JENKINS und SNYDER, 1996). Vielmehr ist der Einfluss, welchen die Zusatzapparatur zur feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie auf die Röntgenmessungen hat, Gegenstand der folgenden Betrachtungen.

4.1 Einflussgrößen auf die röntgendiffraktometrische Messung

Parameter, welche die röntgendiffraktometrische Messung beeinflussen können, gibt es viele. HURST *et al.* (1997) führen allein 33 verschiedene Parameter bei der Intensitätsmessung an. Die Spannweite erstreckt sich über systematische und instrumentelle Einflussgrößen bis hin zu materialrelevanten Parametern und Effekten der Probenvorbereitung.

Der Einfluss der Temperatur auf die röntgendiffraktometrische Messung ist im Zusammenhang mit der Popularität von temperatur- und zeitaufgelöster Röntgendiffraktometrie ein häufig betrachtetes Phänomen (GÉRARD *et al.*, 1967; PUXLEY *et al.*, 1994; EPPLE, 1995b). Das Einwirken der relativen Luftfeuchte auf das Resultat einer röntgendiffraktometrischen Messung ist jedoch bisher nicht näher beschrieben worden. Denkbare Einflussgrößen auf die röntgendiffraktometrische Messung bei Einsatz der Feuchteapparatur sind sowohl in Temperaturkoeffizienten der Materialien - Probe und Kammer - als auch in dem Verhalten dieses Materials und des einfallenden Röntgenprimärstrahles gegenüber der relativen Luftfeuchte begründet.

4.1.1 2θ-Verschiebung durch Änderung der Probenoberflächenhöhe

Eine Änderung der Probenoberflächenhöhe hat einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis der röntgenographischen Messung. So kann eine Verschiebung der Probenoberfläche von nur 100 µm schon eine Reflexverschiebung von 0,05° verursachen (EPPLE, 1995b). Für die durch Temperaturänderung begründete Variation der Probenoberflächenhöhe kommt es nach PUXLEY *et al.* (1994) zu einer Verschiebung des Beugungswinkels $\Delta(2\theta)$, die sich folgendermaßen beschreiben lässt:

$$s = l_q \alpha_q (T - T_0) \tag{4-1}$$

und

$$\Delta(2\theta) = \frac{2s\cos\theta}{R}$$
 4-2

wobei l_q die Länge des Probenträgers, welcher der Kammertemperatur T ausgesetzt ist, darstellt. T₀ ist die Umgebungstemperatur, α_q steht für den lineraren Ausdehnungskoeffizient des Trägermaterials und R gibt den Radius des Goniometers wieder. In dem Fall, dass die Temperaturdifferenz niedrig ist, kann die resultierende Verschiebung vernachlässigt werden, wie aus Gleichungen 4-1 und 4-2 ersichtlich ist. Dieses ist in dem Temperaturbereich von 278,15 K bis 333,15 K, also dem Arbeitsbereich der in Kap. 3 vorgestellten Apparatur durchaus der Fall, so dass an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

Eine andere Ursache der Höhenveränderung der Probenoberfläche steht im engen Zusammenhang mit dem Massenschwächungskoeffizienten der Probe (s. Kap 4.1.2). Ändert sich dieser im Verlauf einer mit der Röntgendiffraktometrie verfolgten Reaktion, so hat das direkte Auswirkungen auf die effektive Probenoberfläche. Diese "effektive Oberfläche" liegt physikalisch unter der geometrischen Oberfläche, also der Tangentialen zum Goniometerkreis des Diffraktometers, und ist durch folgende Tatsache begründet: Trifft ein Röntgenstrahl auf eine Probe, so wird nicht die gesamte Intensität direkt an der Oberfläche absorbiert, vielmehr nimmt mit zunehmender Probentiefe das Maß der Absorption exponentiell ab. Die Tiefe, bei der die Absorption gegen Null geht, ist die erwähnte effektive Oberfläche. Verändert sich das Probenmaterial während einer beobachteten Reaktion hinsichtlich seiner Dichte, wird es z. B. poröser, d. h. der Massenabsorptionskoeffizient kleiner, so wird sich die effektive Probenoberfläche weiter in die Probe hinein - nach unten - verschieben, da der Absorptionsweg der Röntgenstrahlung länger ist. Dieses als Proben-Transparenz-Fehler bekannte Phänomen spielt auf jeden Fall bei der Wechselwirkung und Reaktion der Probe mit feuchter Luft eine Rolle; quantitativ beschreiben lässt sich dieser Effekt durch folgende Gleichung:

$$\Delta(2\theta) = \frac{\sin(2\theta)}{2\mu R}$$
 4-3

Die Verschiebung des Beugungswinkels $\Delta 2 \theta$ ist demnach umgekehrt proportional zum linearen Massenabsorptionskoeffizienten μ und dem Goniometerradius R. Dieser Effekt wirkt sich bei gering absorbierenden Substanzen stärker aus als bei gut absorbierenden.

Die Veränderung der Reflexlage durch den Einfluss der relativen Luftfeuchte ist in Abb. 4-1 am Beispiel des wasserfreien Na₂SO₄ unterhalb des Umwandlungspunktes zum Dekahydrat gezeigt.



Abb. 4-1 2 θ -Verschiebung des (111)-Reflexes von wasserfreiem Na₂SO₄ mit Erhöhung der relativen Luftfeuchte, unterhalb des Phasenumwandlungspunktes; T=295,15 K

Es ist deutlich sichtbar, dass mit Erhöhung der relativen Luftfeuchte der 2 θ -Wert des (111)-Reflexes zu höheren Werten verschoben wird. Es findet also eine Anhebung der Probenoberfläche statt. Bei der Auswertung von Röntgenreflexen muss eine derartige Messung zu Korrekturzwecken herangezogen werden.

4.1.2 Änderung des Massenschwächungkoeffizienten

Wie bereits in Kap 4.1.1 erwähnt, findet im Verlaufe einer Reaktion eine Änderung des Massenschwächungskoeffizienten - oder auch Massenabsorptionskoeffizienten - statt. Dieser Schwächungskoeffizient wird aufgrund der Eigenschaft von Materie, Röntgenstrahlung zu absorbieren, formuliert. In Analogie zu der für die Absorption von Licht bekannten Gesetzmäßigkeit nach LAMBERT-BEER ist das Massenabsorptionsgesetz aufgestellt:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\left\{ \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot d \right\}}$$

$$4-4$$

I(λ) ist dabei die Intensität der Röntgenstrahlung einer Wellenlänge λ nach der Absorption durch das Material mit der Dichte ρ und der Dicke d, I₀(λ) ist die Einstrahlintensität. Der Massenschwächungskoeffizient $μ/ρ = μ_s$ ist das Verhältnis des linearen Schwächungskoeffizienten μ zur Dichte ρ. Genau genommen ist der Massenschwächungskoeffizient eine Funktion der photoelektrischen Absorption und der Streuung der Röntgenstrahlung. Da jedoch die Absorption in der Regel sehr groß gegenüber der Streuung ist, wird letztere zumeist vernachlässigt, der Massenschwächungskoeffizient wird somit zum Massenabsorptionskoeffizient. Die Massenschwächungskoeffizienten der einzelnen Elemente sind durch Experimente für verschiedene Wellenlängen bestimmt und tabelliert, da eine theoretische Herleitung nicht möglich ist. Der Massenschwächungskoeffizient einer Probe aus n Elementen, $μ_s$, errechnet sich additiv aus den Massenschwächungskoeffizienten $μ_i$ der Einzelelemente.

Es gilt:

$$\boldsymbol{\mu}_s = \sum_{i=1}^{i=n} \boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{w}_i \tag{4-5}$$

w_i ist der Massenbruch des Elementes i. Da sich während einer Festkörperreaktion dieser Parameter ändern kann, kommt es parallel dazu zu einer Änderung des Massenabsorptionskoeffizienten. Auch die Lösungsbildung bzw. schon die Bildung eines Wasserfilmes auf der Probenoberfläche haben entscheidenden Einfluss auf den Gesamt-Massenschwächungskoeffizienten der Probe. Bei der quantitativen Auswertung von Diffraktogrammen muss diese Änderung also entsprechend Beachtung finden.

4.1.3 Fenstermaterial und "air scattering"

Aufgrund der technischen Gegebenheiten kann ein weiterer Effekt auf die Intensität der Röntgenstrahlung angeführt werden. Das Fenstermaterial wird entsprechend der unter 4.1.2 gemachten Betrachtungen ebenso die Röntgenstrahlung absorbieren wie jedes andere Material. Zusätzlich dazu muss die Atmosphäre, unter der die Untersuchungen stattfinden, berücksichtigt werden. So ist bekannt, dass selbst Luft die Röntgenmessung durch Streuung der Röntgenstrahlung die Intensität der Primärstrahlung beeinflusst ("air scattering", s. JENKINS und SNYDER, 1996). Eine ebensolche Streuung und Absorption sollte an den Wassermolekülen der feuchten Atmosphäre stattfinden. Abb. 4-2 zeigt eine Intensitätsschwächung eines Quarzreflexes von 6% (Peakhöhe) bei einer Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 1 % auf 98%, die darauf zurückzuführen ist.



Abb. 4-2 Effekt der feuchten Atmosphäre auf die Reflexintensität von Quarz

Eine Untersuchung des Fenstermaterials mit einer Quarz-Standardprobe (Fa. SIEMENS) zeigte, dass die Mylar-Folie nur eine Intensitätsverminderung von weniger als 4 % gegenüber der Messung ohne Folie bewirkte (Abb. 4-3). Dafür scheint sowohl das Material, welches eine Dicke von 6 μ m hat, als auch die geometrische Form des Fensters verantwortlich zu sein, der Röntgenstrahl trifft aufgrund der Halbkreisform stets senkrecht auf das Fenster, so dass weniger Streuung möglich ist. Die Intensitätsabnahme ist über alle Reflexe in einem 2- θ -Bereich von 10° bis 70° gleich, die effektive Dicke des Materials ist also über den gesamten Messbereich gleich.



Abb. 4-3 Diffraktogramm einer Quarzprobe mit (grau) und ohne (schwarz) Fenstermaterial

4.2 Auswertung der Diffraktogramme für die kinetischen Untersuchungen unter Berücksichtigung der genannten Einflussgrößen

Zur Auswertung der Diffraktogramme zur kinetischen Untersuchung von Reaktionen ist entscheidend, dass die Veränderung der Konzentration der jeweils zu betrachtenden Spezies verfolgt werden kann. In diesem Zusammenhang ist die Proportionalität der Reflex-Intensität im Diffraktogramm zum Massenanteil, welchen eine Komponente an der Gesamtprobe hat, entscheidend. Die Intensität eines Reflexes kann entweder durch das Integral oder durch die Höhe des Reflexes bestimmt werden. Für die Intensität I_{ij} eines Röntgenreflexes i einer Komponente j in einer Mischung wird folgende Beziehung angegeben:

$$I_{ij} = K_{ij} \cdot \frac{W_j}{\mu_s}$$
 4-6

 μ_s : mittlerer Massenschwächungskoeffizient, w_j : Massenanteil der Komponente j, K_{ij} : für jede Komponente und jeden Reflex charakteristische Konstanten

Für eine Reaktion der Form

Edukt → Produkt + gasförmige Komponente 1

wird für den Reaktionsumsatz α formuliert:

$$\alpha = x(Produkt) = 1 - x(Edukt)$$
4-7

x: Molenbruch

Gleichung 4-6 zeigt die Proportionalität des Massenanteils w_j zur Reflexintensität, welchen die Komponente j an der Gesamtprobe hat. Das Verhältnis der Reflexintensität des Produktes zur Zeit t zu dessen Intensität zum Zeitpunkt $t = \infty$ wird deshalb häufig mit dem Verhältnis der Massenanteile zueinander gleichgesetzt und als Umsatz der Reaktion bezeichnet. Der Umsatz einer Reaktion ist jedoch anders definiert, nämlich als das Verhältnis der Massenanteile zueinander (Gleichung 4-7). Entsprechend Gleichung 4-6 gehen die Massenschwächungskoeffizienten ebenfalls in die Intensität mit ein; diese sind aber nicht während der gesamten Reaktion gleich (s. Kap. 4.1.2), deshalb muss folgendes formuliert werden:

$$\frac{I(Produkt)_{t}}{I(Produkt)_{t=\infty}} = \frac{K_{ij}(Produkt)_{t} \cdot w(Produkt)_{t} \cdot \mu_{s,t=\infty}}{K_{ij}(Produkt)_{t=\infty} \cdot w(Produkt)_{t=\infty} \cdot \mu_{s,t}}$$

$$4-8$$

Da der Massenanteil des Produktes w(Produkt)_{t= ∞} = 1 und der mittlere Massenschwächungskoeffizient μ_s zu dem Zeitpunkt dem des Produktes entspricht, ergibt sich

$$\frac{I(Produkt)_{t}}{I(Produkt)_{t=\infty}} = \frac{K_{ij}(Produkt)_{t} \cdot w(Produkt)_{t} \cdot \mu(Produkt)}{K_{ij}(Produkt)_{t=\infty} \cdot \mu_{s,t}}$$

$$4-9$$

Da K_{ij} konstant ist, lässt sich der Massenanteil des Produktes zum Zeitpunkt t durch Gleichung 4-10 berechnen:

$$w(Produkt)_{t} = \frac{I(Produkt)_{t} \cdot \mu_{s,t}}{I(Produkt)_{t=\infty} \cdot \mu(Produkt)}$$

$$4-10$$

EPPLE und CAMMENGA (1992) schlagen vor, bei einer Änderung des mittleren Massenschwächungskoeffizient μ_s um nicht mehr als 20 % während der Reaktion den Massenanteil w(Produkt) in der folgenden Gleichung 4-11 durch I(Produkt)_t/I(Produkt)_{t=∞} zu ersetzen, da der Unterschied zum korrekten Wert marginal ist. Änderung des Massenschwächungskoffizienten bei höheren Differenzen, wie das bei der Hydratation und Dehydratation von Natriumsulfat mit 46 % der Fall ist, muss ein iteratives Verfahren angewandt werden (EPPLE, 1995b). Da der Massenschwächungskoeffizient sich additiv errechnet (s. Kap 4.1.2) ergibt sich für μ_s :

$$\mu_{s} = w(Edukt) \cdot \mu(Edukt) + w(Produkt) \cdot \mu(Produkt) = \mu(Edukt) + w(Produkt) \cdot \left[\mu(Produkt) - \mu(Edukt)\right]$$

$$4-11$$

Die Unbekannte "w(Produkt)" kann dann durch das Annäherungsverfahren bestimmt werden. Als Ausgangswert wird entsprechend I(Produkt)_t/I(Produkt)_{t=∞} angenommen, der daraus berechnete Wert ist dann in Gleichung 4-11 einzusetzen, aus der μ_s bestimmt wird. w(Produkt) wird solange verändert, bis Konvergenz erreicht ist.

In jedem Fall sollte für kinetische Auswertungen eine Umrechnung der Massenanteile der Komponenten in Molenbrüche erfolgen. Gleichung 4-12 zeigt die Umrechnung:

$$x(Produkt) = \frac{1}{1 + \frac{M(Produkt)}{M(Edukt)} \cdot \frac{1 - w(Produkt)}{w(Produkt)}}$$
4-12

M: Molmassen

Die Auswertung der Diffraktogramme der kinetischen Untersuchungen erfolgte in Übereinstimmung mit den hier gemachten Angaben. Die Bestimmung der Reflexintensitäten wurde mit der von der Software Eva 3.0 und dem Profile Fitting Programm (Fa. SOCABIM) vorgenommen, dabei kamen zur Peakintegration in den meisten Fällen die Funktionen PSEUDO VOIGT und SPLIT P7 zur Anwendung (vgl. Handbuch zur Auswertesoftware Eva 3.0 der Fa. SOCA-BIM).

4.3 **Probenpräparation**

Es sind zwei Arten der Probenvorbereitung zu unterscheiden. Für die Untersuchung von Deliqueszenzeigenschaften kam ein Präparationsverfahren zur Anwendung, bei dem mit Hilfe eines Aerosolgenerators Quarzfaserfilter mit fein verteilten Salzkristalliten belegt werden. Die Korngrößenverteilung der Belegung ist dabei abhängig von der Konzentration der eingesetzten Salzlösung (ZEUNERT, 1995; HAUPT *et al.*, 1996; HAUPT, 1999). Für die Belegung der Quarzfaserfilter (Fa. MUNKTELL, MK360) wurden in der Regel 1%ige Salzlösungen für Einzelsalze und 10%ige Lösungen für komplexe Mischungen verwendet. Die im Durchmesser eines konventionellen Probenhalters ausgestanzten Filter sind in ein bis auf die Dicke des Filters verkleinerten Probentöpfchen eingelegt worden und mit einem Kügelchen Dichtmasse in der Mitte befestigt worden.

Für die Proben zur kinetischen Untersuchung wurde ein herkömmliches Verfahren der Probenvorbereitung durchgeführt (JENKINS und SNYDER, 1996). Insbesondere für die quantitative Röntgen-Pulverdiffraktometrie ist die Korngröße des Probenmaterials entscheidend. Sie sollte 10 μ m nicht überschreiten. So wird bei einer Quarzprobe mit einer Partikelgröße über 20 μ m eine deutliche Intensitätsverminderung des (101)-Reflexes aufgrund von Extinktionseffekten festgestellt; bei einer Korngröße unter 0,05 μ m kommt es zu Kristalldefekten und Bildung von amorphen Schichten, also ebenfalls zu Minderbefunden (TOMAINO, 1994).

Die Proben wurden hinreichend gemörsert, um eine Korngrößenverteilung zu erlangen, die den genannten Ansprüchen genügte. Die Partikelgrößen wurden anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen überprüft; sie zeigten eine Größenverteilung von 5 bis über 40 μ m, wobei der überwiegende Teil unter 20 μ m lag. Bei der Untersuchung von Salzhydraten wurden diese zunächst gemörsert und dann bei einer entsprechenden Gleichgewichtsfeuchte bis zur Gewichtskonstanz gelagert, um die durch die Reibungswärme hervorgerufene Dehydratisierung auszugleichen. Schließlich erfolgte das Einstreichen in die im Volumen reduzierten Probentöpf-chen.

5 Theoretische Aspekte der Deliqueszenz, Kristallisation, Hydratation und Dehydratation

In diesem Kapitel werden grundlegende theoretische Überlegungen zu den beobachteten Phänomenen - Deliqueszenz, Hydratation und Dehydratation - dargestellt. Dabei wird auf bekannte Theorien einzelner physikalisch-chemischer Vorgänge zurückgegriffen, welche dann entsprechend der Problematik zusammengefügt werden. Grundsätzlich sind die in Abb. 5-1 aufgeführten Faktoren zu berücksichtigen.



Abb. 5-1 Einflußgrößen auf Deliqueszenz, Hydratation und Dehydratation; Spezies: Produkte oder Edukte der Dehydratation / Hydratation

Obgleich im Bereich der thermodynamischen und kinetischen Beschreibung der einzelnen Parameter auf eine große Anzahl an Arbeiten zurückgegriffen werden kann, ist der dynamische Prozess - also die Abläufe auf molekularer Ebene - selbst des Lösungsprozesses von Salzen nicht vollständig verstanden (LYUBARTSEV und LAAKSONEN, 1996; OHTAKI, 1993).

5.1 Deliqueszenz und Kristallisation

Die Deliqueszenz, also das spontane Zerfließen von Salzen bei Erreichen einer bestimmten Umgebungsfeuchte, kann in folgende Einzelprozesse zerlegt werden (Abb. 5-2). Zunächst wird Wasser auf der Oberfläche adsorbieren. WU *et al.* (1994) weisen darauf hin, dass dieser Prozess

der Adsorption von Wasser an nicht-oxidische ionische Kristalloberflächen noch nicht verstanden ist, so kann lediglich auf wenige Untersuchungen im Bereich der Alkalimetallhalogenide verwiesen werden.

Bei manchen Spezies ist auch die Dissoziation von Wasser an der ionischen Oberfläche beobachtet worden (DAI *et al.*, 1995; WU *et al.*, 1994). Diese findet aber nur zu einem sehr geringen Teil statt, so geben DAI *et al.* (1995) für die Wasseradsorption einen Anteil von etwa einem Prozent der überhaupt in Frage kommenden Defektstellen des Kristalls an, welcher bei NaCl entsprechend

$$NaCl + H_2O \Rightarrow NaOH + HCl$$

umgesetzt wird. Bei der weiteren Betrachtung soll deshalb dieser Prozess vernachlässigt werden.

Ist es also schwierig, für den Vorgang der physikalischen Adsorption die Beschreibung in mathematischer Weise auszudrücken - außer evtl. mit bekannten Adsorptionsisothermen, welche überwiegend für metallische Oberflächen formuliert sind -, so ist es möglich, die Kondensationswärme des Wassers in die thermodynamischen Betrachtungen mit einzubeziehen.



Abb. 5-2 Das spontane Zerfließen eines Salzes; r. F. D: Deliqueszenzfeuchte

Der gebildete Adsorptionsfilm auf der Kristalloberfläche steht solange im Gleichgewicht mit der Umgebungsfeuchte, bis bei einer bestimmten relativen Luftfeuchte, der sog. Deliqueszenzfeuchte (r. F. D), das chemische Potential der Gasphase dem chemischen Potential des Wassers einer gesättigten Lösung dieser Spezies entspricht. Sofort bildet sich - zunächst auf der Oberfläche des Kristalls - eine gesättigte Lösung dieser Verbindung. Das Zerfließen des Restkristalls hängt dann von der Aufnahme des Wassers der Umgebung in die gesättigte Lösung und dem Lösungsprozess an der Grenzfläche feste Substanz/Oberflächenlösung ab. Interessant ist an dieser Stelle die Betrachtung des Deliqueszenzverlaufes eines Gemisches, denn dann findet der Lösungsvorgang einer Spezies in der Lösung einer anderen statt, nachdem letztere spontan in Lösung gegangen ist - WEXLER und POTUKUCHI (1998) sehen das bereits als "Deliqueszenzpunkt" des Gemisches an. Anhand eines Löslichkeitsdiagramms binärer Mischungen und der theoretisch zu beschreibenden Kristallisation kann dieser Prozess verdeutlicht werden (ZEUNERT, 1995). Liegt ein Salzgemisch eines bestimmten Mischungsverhältnisses vor, so wird bei dem Verdunstungsprozess die Lösung immer konzentrierter, das Verhältnis bleibt aber zunächst gleich. An einem bestimmten Punkt bei weiterer Verminderung der Luftfeuchte, an welchem die Lösung hinsichtlich einer Komponente gesättigt ist, fällt diese aus. Das Mischungsverhältnis schließlich ändert sich während des weiteren Verdunstungsvorganges entlang der Löslichkeitskurve bis zu dem Punkt, bei dem die Lösung sowohl bezüglich der einen als auch der anderen Komponente gesättigt ist. Unterhalb dieses sogenannten invarianten Punktes, der durch den Wendepunkt der Löslichkeitskurve charakterisiert wird, kristallisiert das gesamte in Lösung befindliche Salz komplett aus. Der Deliqueszenzvorgang kann in umgekehrter Weise geschildert werden. So wird aus dem Löslichkeitsdiagramm bereits deutlich, dass es für Mehrkomponenten-Systeme einen Deliqueszenzbereich gibt, welcher den Startpunkt am invarianten Punkt hat und nach oben hin durch den Punkt auf der Löslichkeitskurve begrenzt ist, bei dem die vollständige Auflösung stattgefunden hat. Liegt eine Mischung mit der Zusammensetzung, die am invarianten Punkt herrscht, vor - auch eutonisches Mischungsverhältnis genannt - ist die Deliqueszenz analog zu einem reinen Salz ein einziges spontanes Ereignis, ähnlich wie bei dem Schmelzverhalten von Mischungen.

Die thermodynamische Situation bei der Deliqueszenz kann mit

$$\mu_{l}(H_{2}O) = \mu_{o}(H_{2}O)$$
 5-1

beschrieben werden. μ stellt dabei das chemische Potential des Wassers in der Lösung (l) bzw. in der Gasphase (g) dar. Wird entsprechend

$$\mu_l = \mu_l^0 + RT \cdot \ln a_w \qquad 5-2$$

und

$$\mu_{g} = \mu_{g}^{0} + RT \cdot \ln \frac{f_{w}}{f_{w}^{0}}$$
 5-3

 μ^0 : Standardpotentiale, R: allgemeine Gaskonstante, T: Temperatur, a_w : Wasseraktivität, f^w: Fugazität des Wasserdampfes, f_w^0 : Sättigungsfugazität des Wasserdampfes

eingesetzt, so ergibt sich bei konstanter Temperatur, da die Standardpotentiale in allen Phasen gleich sind:

$$a_w = \left(\frac{f_w}{f^0}\right)$$
 5-4

Wird unter Annahme, ein ideales Verhalten läge vor, für dieses Verhältnis das Verhältnis des Wasserdampfpartialdruckes p_w zu dem Sättigungsdampfdruck des Wassers bei einer bestimmten Temperatur, p_{w}^0 angenommen, so ist das nichts anderes als die Definition der relativen Luftfeuchte, es gilt also

$$a_w \approx \left(\frac{p_w}{p^0}\right) = r. F.$$
 5-5

Gelingt es, die Wasseraktivität in einer gesättigten Salzlösung zu berechnen, lassen sich Voraussagen über die zu erwartenden Deliqueszenzfeuchten von reinen Salzen und auch Gemischen machen. Leider gibt es bis dato kein Modell, welches es ermöglicht, diese Eigenschaften ab initio befriedigend zu berechnen. Alle heute favorisierten Modellansätze sind auf der Basis semiempirischer Überlegungen gegründet (KUSIK und MEISSNER, 1973; REILLEY *et al.*, 1971; ROBINSON, 1961; SANGSTER und LENZI, 1974).

An dieser Stelle soll nur auf das neuerdings bei der Betrachtung der Salzverwitterung angewandte Pitzer-Modell eingegangen werden, da es in dieser Arbeit zum Vergleich mit gemessenen Daten herangezogen wird (PITZER, 1973 und 1991). Die Theorie erweitert Überlegungen von DEBYE und HÜCKEL zu unendlich verdünnten Elektrolytlösungen um theoretische Betrachtungen zu den Nahfeldwechselwirkungen zwischen den Ionen. Diese werden in Form eines zweiten, ionenstärkeabhängigen Virialkoeffizienten eingeführt. PITZER (1973, 1991) beschreibt dabei die Art der Abhängigkeit von der Ionenstärke anhand der aus Monte-Carlo-Simulationen gewonnenen Erkenntnissen. Die semiempirische Behandlung dieser Abhängigkeit benutzt Wechselwirkungsparameter, welche jeweils durch Messungen binärer und ternärer Lösungen bestimmt werden. Als Eingangsgrößen kommen sowohl Wasseraktivitäten, Aktivitätskoeffizienten, Löslichkeit und Wasserdampfdruck in Frage. Die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten wird durch Wärmekapazität, die Dichteabhängigkeit durch Einbeziehung der Dichte in das Modell eingebracht.

Der Ausdruck für die Berechnung des osmotischen Koeffizienten eines Elektrolyten MX sieht dann folgendermaßen aus:

$$(\phi - 1) = \frac{2}{\sum_{i} m_{i}} \left[I f^{\phi} + \sum_{M} \sum_{X} m_{M} m_{X} \left(B_{MX}^{\phi} + Z C_{MX} \right) + T_{\Phi \Psi} \right]$$
 5-6

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^{\phi}}{2 |z_M | z_X|^{1/2}}$$

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_1 |I|^{1/2}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-\alpha_2 |I|^{1/2}}$$

$$Z = \sum_i m_i |z_i|$$

$$f^{\phi} = -A_{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{1 + 1, 2 |I|^{1/2}} \right]$$

¢: osmotischer Koeffizient, mi: Molalität der Komponente i, zi: Ladung des Ions i, I: Ionenstärke,

 A_{ϕ} : Debye-Hückel Konstante des osmotischen Koeffizienten, C_{MX}^{ϕ} : Konstante, $T_{\Phi\Psi}$: beschreibt die Wechselwirkungen ternärer Elektrolytsysteme Der osmotische Koeffizient ϕ ist durch

$$\ln (a_W) = - \frac{\phi M_W}{1000} \sum_i (m_i)$$
 5-7

gegeben, M_w ist die Molmasse des Wassers.

In der in Form einer Virialgleichung aufgestellten PITZER-Gleichung (Gleichung 5-6) können drei verschiedene Terme unterschieden werden. Der erste Term gibt die DEBYE-HÜCKEL-Beziehung wieder, welche nur von der Ionenstärke abhängig ist. Darauf folgt der zweite, welcher die binären Wechselwirkungsparameter B_{MX}^{ϕ} und C_{MX} enthält, diese sind abhängig von Druck und Temperatur und können aus experimentellen Daten von Einzelsalzlösungen bestimmt werden. Term drei, also $T_{\phi\Psi}$, beschreibt schließlich Wechselwirkungen in ternären und höheren Elektrolytsystemen, wäre also für den einfachen Elektrolyten MX zu vernachlässigen. Die Mischungsparameter dieses Terms, die Virialkoeffizienten Φ und Ψ , beschreiben die Wechselwirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung bzw. zwischen Ionentripeln. Sie werden bevorzugt aus Löslichkeitsdaten ternärer Lösungen gewonnen. Über die Gleichung 5-7 kann die Wasseraktivität der Salzlösung ermittelt werden, die direkt mit den Deliqueszenzeigenschaften der entsprechenden Salzmischung korrespondiert (vgl. Gleichungen 5-4 und 5-5).

Als Ergänzung zu dieser thermodynamischen und makroskopischen Betrachtung der Deliqueszenz beschreibt OHTAKI (1993) anhand von röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an übersättigten Lösungen und molekulardynamischen Simulationen (MD) für den Lösungsprozess die molekularen Vorgänge. Es ist demnach falsch, anzunehmen, dass ein Ion bei höherer Hydratationsenergie schneller gelöst wird. Es sind nicht etwa die Wassermoleküle, welche die Ionen koordinativ bindend der Kristalloberfläche "entreißen". Vielmehr liegt der Impuls dazu in der Repulsion zwischen den großen Ionen eines Salzes und der Ladung der Wassermoleküle, welche die kleinen Ionen des Salzes umhüllen. Diese Kraft zeichnet sich demnach für die Überwindung der elektrostatischen Wechselwirkungen im Kristall verantwortlich. Die zunächst geformten Mikrocluster zerfallen aufgrund der durch die überschüssigen Ionen im Inneren erzeugten Abstoßungskraft immer weiter, bis der Lösungsprozess abgeschlossen ist.



Abb. 5-3 Die Kristallisation in Teilschritten

Für die Kristallisation kann der dynamische Prozess folgenderweise beschrieben werden (Abb. 5-3). In einer Lösung liegen die Ionen nicht nur als einzelne solvatisierte Ionen vor, sondern bilden vielmehr kurzlebige Cluster verschiedener Größe, welche Ionen anlagern oder zerfallen können. Diese Cluster sind sowohl in nicht gesättigten als auch in übersättigten Lösungen nachgewiesen (POLAK und SANGWAL, 1995). Erreichen die Cluster eine bestimmte Größe, die sogenannte kritische Größe y_c, so sind sie stabil und bilden plötzlich ein Kristallgitter - verantwortlich dafür ist eine sehr hohe lokale Übersättigung der Lösung. Der so gebildete "Embryo-Keim" ist die unabdingbare Voraussetzung für den Vorgang der Kristallisation. Nach der klassischen Keimbildungstheorie lässt sich für die kritische Größe des Embryo-Keimes entsprechend TANG und MUNKELWITZ (1984) formulieren:

$$y_c = -\frac{2 \alpha \sigma}{3 \Delta G_v}$$
 5-8

 α stellt ein Verhältnis zweier geometrischer Konstanten dar, σ ist die mittlere Grenzflächenspannung bezüglich der gesamten Grenzfläche A des Keimes, ΔG_v der Überschuss an freier Bildungsenthalpie pro Volumeneinheit der kristallinen Phase zu der in Lösung befindlichen. Hierfür gilt:

$$\Delta G_{v} = \frac{\rho_{krist}}{w_{s}} \left(\mu^{ges} - \mu^{iibers} \right)$$
 5-9

mit ρ_{krist} : Dichte der kristallinen Phase, w_s: Molekulargewicht des Gelösten, μ^{ges} : chemisches Potential des Gelösten in einer gesättigten Lösung, μ^{ubers} : chemisches Potential des Gelösten in einer übersättigten Lösung

Für die freie Bildungsenthalpie zwischen einem kleinen festen Partikel der gelösten Substanz und dem Gelösten in Lösung wird angegeben:

$$\Delta G = A \sigma + V \Delta G_{v}$$
 5-10

Der maximale Wert für ΔG stellt die entsprechende kritische freie Bildungsenthalpie ΔG_{krit} dar, welche notwendig ist, damit der Keim stabil bleibt. Die Geschwindigkeit der Keimbildung wird mit

$$J = A \exp(-\Delta G/kT)$$
 5-11

mit A: präexponentieller Faktor, k: Boltzmannkonstante, T: Temperatur

angegeben, wobei der präexponentielle Faktor nicht bestimmt ist.

Kritik an der klassischen Keimbildungstheorie ist im Zusammenhang mit der Abschätzung der Oberflächenspannung und der Voraussetzung einer übersättigten Lösung erfolgt. POLAK und SANGWAL (1995) nähern sich dem Keimbildungsproblem auf andere Weise. Sie sehen die freie Bildungsenthalpie ΔG durch die Summe dreier Anteile wiedergegeben: Der Coulomb-Kraft, ΔG_c , zwischen den Ionen eines Clusters, der Energie ΔG_s , der Oberflächenernergie des Wassers, wenn es in Kontakt mit Ionen und Clustern ist - sie wird mit Hilfe des Produktes aus der Oberflächenspannung des Lösungsmittels und der Fläche der direkt an den Cluster grenzenden Lösungsmittelmoleküle beschrieben und ist nichts anderes als der auch in der klassischen Theorie zu findende Term "A σ " - und der durch die Adsorption der Lösungsmittelmoleküle an den Clustern stammenden Energieanteil $\Delta G_{ads.}$.

Die Keimbildungstheorie ist in dieser Weise für homogene, also spontane Keimbildung, formuliert. Ist die Entstehung der Keime von bereits anwesenden Kristallen induziert, wird von sekundärer Keimbildung gesprochen. In die Gruppe der primären, also spontanen, Keimbildung gehört auch die heterogene: Einflüsse von Fremdkristallen oder Oberflächen, welche als Katalysator der Reaktion wirken können. Eine solche Art der Keimbildung ist z. B. die Kondensation



Abb. 5-4 Modell der heterogenen Keimbildung, σ Grenzflächenspannung, s Fremdstoff, k Keim, l Lösung

von Wasser aus der Atmosphäre an Aerosolpartikeln (WEXLER und POTUKUCHI, 1998). RICHARDSON und SNYDER (1994) weisen darauf hin, dass Natriumnitrat selbst bei einer Luftfeuchte von 0 % nicht kristallisiert, in Anwesenheit von kristallinem Natriumsulfat eine Kristallisation aber bei 16 % r. F. erfolgt. Glimmer soll sogar ein noch besserer Katalysator bei der Keimbildung in ionischen Lösungen als der ionische Festkörper Natriumsulfat sein. Zur mathematischen Beschreibung wird das in Abb. 5-4 gemachte Bild herangezogen (MUL-LIN, 1993; RICHARDSON und SNYDER, 1994). Drei Grenzflächenspannungen werden vektoriell dargestellt, σ_{sl} ist die Grenzflächenspannung zwischen der festen (Fremdstoff) und flüssigen Phase, σ_{ks} zwischen kristallinem Keim und Fremdstoff und σ_{kl} die Spannung zwischen kristallinem Niederschlag und flüssiger Phase. Die Grenzflächenspannung σ_{sl} kann dann so beschrieben werden:

$$\sigma_{sl} = \sigma_{ks} + \sigma_{kl} \cos \theta \qquad 5-12$$

Der Winkel θ entspricht dem Randwinkel der Benetzung in flüssig-festen Systemen. Die kritische freie Enthalpie ΔG_{krit} - also der Enthalpie, bei der Keimbildung stattfindet - für heterogene Systeme ΔG^{het}_{krit} ist dabei folgendermaßen mit der kritischen freien Enthalpie für homogene Systeme verknüpft:

$$\Delta G_{krit} = F \ \Delta G_{krit}^{het} \qquad 5-13$$

mit

$$F = \frac{(2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2}{4}$$
 5-14

Ist der Winkel θ gleich 180°, so wird F = 1 und damit entspricht die kritische freie Enthalpie genau der der homogenen Keimbildung. Nimmt der Winkel den Wert Null an, so entspricht das eindeutig eine Beschleunigung der Keimbildung, dieser Fall liegt z. B. bei der Impfung mit eigenen Kristallen vor. Alle Werte zwischen den Extremen weisen deutlich auf eine leichtere Keimbildung verglichen mit der homogenen hin.

An diese erste Phase der Kristallisation schließt sich das Keimwachstum an. Ist die molekulare Erklärung der Keimbildungsphase noch einheitlich, so konkurrieren bei der Erklärung des Kristallwachstums unterschiedliche Theorien (MULLIN, 1993). Zunächst wurde, orientiert an der Theorie für isolierte Flüssigkeitstropfen, die Oberflächenenergie eines Kristalls zum Kernpunkt der Erklärung des Kristallwachstums gemacht. Basis war die Annahme, das diese minimiert werden muss, damit das Wachstum stattfindet. Da diese Theorie nicht erklärt, warum dann Übersättigung und Lösungsbewegung die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflussen können, sind andere Sichtweisen in den Vordergrund getreten.

Sehr große Beachtung findet die Adsorptionsschicht-Theorie. Bei ihr wird davon ausgegangen, dass die Ionen, Atome oder Moleküle in der Wachstumsphase zunächst an einer beliebigen Stelle der als glatten Fläche beschriebenen Kristalloberfläche adsorbiert werden. Auf der Oberfläche können sie dann frei diffundieren (Oberflächendiffusion), bis sie an einer energetisch günstigen Stelle in das Gitter integriert werden. Die Voraussetzung für die Bildung dieser sogenannten "dritten Phase", der Adsorptionsschicht, ist jedoch ein zweidimensionaler Keimbildungsprozess, welcher mathematisch in Analogie zu der oben beschriebenen dreidimensionalen Keimbildung entwickelt wird.

Die der Adsorptionsschicht-Theorie zugrundeliegende "Gibbs-Volmer-Theorie", welche von einer idealen Kristalloberfläche ausgeht, ist erweitert worden, indem die Oberfläche als rauh beschrieben wird und die damit entstehenden Ecken, Stufen, Leerstellen und Kanten jeweils auf die günstigste Einbaumöglichkeit hin untersucht werden (KOSSEL, 1939). Zu dieser Gruppe gehört ebenfalls die Vielkeimbildung (LEWIS, 1974), welche davon ausgeht, dass sich mehrere zweidimensionale Keime gleichzeitig, auch übereinander, bilden können.

Die Spiralwachstum-Theorie hingegen benötigt die zweidimensionale Keimbildung als Initiator nicht, dieser Ansatz geht davon aus, dass die in einem realen Kristall vorhandenen Versetzungen - z. B. Schraubenversetzungen - als Keim genügen (FRANK, 1949). Eine Übersättigung, wie bei den oben beschriebenen Erklärungen, ist nicht notwendig, um das Kristallwachstum voranschreiten zu lassen, und genau das entspricht den experimentellen Ergebnissen. Auf Grundlage der Adsorptionsschicht-Theorie entwickelte HARTMANN (1979) die "Periodic-Bond-Chain"-Betrachtung (PBC) zur Erklärung der Bevorzugung einiger Kristallflächen bei Wachstum des Kristalls.

MULLIN (1993) weist auf die große Zahl an Einzelvorgängen in der Wachstumsphase hin. So sind diese Prozesse bei Formulierung einer vollständigen Beschreibung der Kristallisation immer mitzubedenken: Diffusion der hydratisierten Lösungs-Ionen durch die aufgrund der Diffusion gebildeten Diffusionsgrenzschicht und die Adsorptionsschicht, Oberflächendiffusion der hydratisierten und dehydratisierten Ionen, partielle und totale Dehydratation der Ionen, Integration der Bausteine in das Gitter und gleichfalls die Gegendiffusion der abgespaltenen Wassermoleküle durch die Grenzfläche und Adsorptionsschicht. Diese Überlegungen zeigen deutlich, eine Betrachtung über die Diffusion der Teilchen ist eine zusätzliche Möglichkeit, die Wachstumsphase zu beschreiben. Voraussetzung für die Diffusion ist ein ständiger Flüssigkeitsfilm auf der Keimoberfläche. Dann kann die klassische Betrachtung der Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgefälles zwischen Lösung und kristallnahem Bereich die mathematische Beschreibung liefern. Die Kombination mit einem zweiten Gleichungsschritt ist jedoch der Tribut, der für die einfache Betrachtungsweise gezahlt werden muss, denn der einfache "Diffusionsansatz" kann eben nicht alle Phänomene erklären, da nicht alle Einflussgrößen mit bedacht werden.

Wie aus dem oben Dargelegten hervorgeht, ist die Kristallisation also keinesfalls die Umkehrung des Lösungsvorganges. Allein die Tatsache, dass die Geschwindigkeiten der Kristallisation und des Lösens so unterschiedlich sind, ist schon ein Hinweis darauf (MULLIN, 1993). Unabdingbare Voraussetzung für die Keimbildung bei der Kristallisation ist die Übersättigung der Lösung - dieses gilt allerdings nicht für das Wachstum -, das steht ebenfalls im Kontrast zur Bildung einer gesättigten Lösung bei der Deliqueszenz. Wirklich schlüssige Theorien für Erklärung der Kristallisation gibt es also noch nicht.

Demnach können auch die Erklärungsversuche zur "Kristallisationskraft", d. h. des Kristallwachstums gegen ein Hindernis, z. B. in Baustoffen, nur unvollständig sein: Überlegungen dazu benötigen noch mehr Parameter, die bei der Formulierung eines Ansatzes bedacht werden müssen. So muss die Umgebung des Kristallwachstums, die zumeist ein poröses System darstellt, mit in die Überlegung eingeschlossen werden. Aufgrund dessen können z. B. Diffusionsphänomene ganz anders sein als bei dem "freien" Kristallwachstum. Ein Überblick über Literatur zu diesem Thema findet sich bei STEIGER (2000).

5.2 Festkörperkinetik

Die in Kap. 5.1 zusammengetragenen Betrachtungen zur Kristallisation von Salzen aus Lösungen können bei der Diskussion von Festkörperreaktionen und deren Kinetik in analoger Weise Anwendung finden. So zeigt Gleichung 5-11 einen Ansatz, welcher bei der Ableitung kinetischer Gleichungen für die keimbildungs- und wachstumskontrollierten Festkörperreaktionen durchaus einbezogen wird. Die Intention, Untersuchungen der Festkörperkinetik zu machen, liegt in dem Potential, aus diesen Rückschlüsse auf zugrundeliegenden Mechanismen ziehen zu können. In dem Feld der Festkörperkinetik kann nur auf sehr wenige zusammenfassende Artikel zurückgegriffen werden (BROWN *et al.* 1980; GALWAY, 1992; GALWAY und LAVERTY, 1990; TANAKA *et al.* 1995). Es zeigt sich, dass die Festkörperkinetik im Wesentlichen ein beschreibendes, ein empirisches Forschungsgebiet ist. So sind anhand der gemessenen Daten zwar Klassifizierungen vorgenommen worden, der Versuch einer schlüssigen Erklärung der zugrundeliegenden Mechanismen wird aber häufig vernachlässigt. BROWN *et al.* (1980) weisen in diesem Zusammenhang insbesondere auf den Mangel an Angaben in experimentellen Arbeiten - z. B. die Korngröße des untersuchten Präparate - hin. Eine direkte Vergleichbarkeit der Einzelpublikationen ist damit im strengen Sinne nicht erlaubt und etwaige theoretische Überlegungen finden durch experimentelle Informationen wenig Unterstützung.

Grundsätzlich kann eine Festkörperreaktion aufgrund von mikroskopischen Beobachtungen folgendermaßen beschrieben werden: Immer ist ein Grenzbereich vorhanden, welcher zumeist durch eine amorphe Zwischenphase gebildet wird und die Zwischenzone zwischen Edukt und Produkt markiert (s. Abb. 5-5). In diesem Bereich finden die Umstrukturierungen der Ausgangsverbindungen statt. Anhand der Darstellung wird deutlich, welche Phänomene bei einer solchen Reaktion eine Rolle spielen können: Diffusion eines Eduktes zum Reaktionsort bzw. eines Produktes weg vom Reaktionsort, Keimbildung und Wachstum des Produktes sowie Geometrie und Dimension der Grenzfläche. Entsprechend dieser Vorgänge kann die Kinetik klassifiziert werden. Stellt eindeutig die Diffusion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion dar, so wird von einer diffusionskontrollierten Reaktion gesprochen. Ein Beispiel für eine derartige Reaktion ist die Hydratation von Calciumsulfat-Hemihydrat zu Gips (TAPLIN, 1965; HAND 1994). Andererseits kann die Kontrolle auch keimbildungs- und wachstumsorientiert oder grenzflächenorientiert erfolgen.



Abb. 5-5 Ablauf einer Festkörperreaktion anhand einer Dehydratation nach TANAKA *et al.* (1995)

Die bei Kinetikuntersuchungen aufgenommenen Umsatz-Zeit (α - t) Kurven zeigen den in Abb. 5-6 idealisierten Verlauf. Der Beginn der sigmoiden Kurve spiegelt die Induktionsphase wider. An diese schließt der Beschleunigungsbereich an, gefolgt von der verlangsamenden Phase. Je nach Gewichtung der einzelnen Bereiche in der Reaktion kann die Umsatzkurve einen unterschiedlichen Verlauf haben, so gibt es häufig Reaktionen, bei denen z. B. die Eingangsphase gar nicht zu beobachten ist.



Abb. 5-6 Typische Umsatz-Zeit-Kurve einer Festkörperreaktion nach TANAKA *et al.* (1995)

Auf Basis der gemessenen Umsatzkurven sind verschiedene Funktionen, welche genau deren Verlauf beschreiben, abgeleitet worden. Ein Auszug der möglichen Funktionen und ihrer Zuordnung zur entsprechenden Reaktionskinetik ist in Tab. 5-1 dargestellt. Eine rein theoretische Herleitung dieser Funktionen, z. B. aufgrund statistischer Überlegungen, ist für einige, insbesondere der Keimbildungs-/Wachstumskontrolle gehorchenden Reaktion zugrunde liegt, kann eine Gleichung angewendet werden, welche für die meisten Fälle befriedigende Anpassungen an Datenpunkte liefert (BROWN *et al.*, 1980). Diese lautet in logarithmischer Schreibweise folgendermaßen:

$$\ln \left[-\ln (1 - \alpha) \right] = n \cdot \ln t + k$$
 5-15

α: Umsatz; n: Exponent der Geschwindigkeitsgleichung, t: Zeit; k = Konstante

Es wurde festgestellt, dass Reaktionen mit n < 1 - typischerweise ca. 0,53 bis 0,58 - diffusionskontrolliert ablaufen. Ist n jedoch in der Größenordnung von 1, so verläuft die Reaktion grenzflächenorientiert. Wenn n einen Wert annimmt, der größer als 1 ist, wird die Geschwindigkeit durch Keimbildung- und Wachstum bestimmt. Die Gleichung wird dann als Avrami-Erofe'ev Gleichung bezeichnet (BROWN *et al.*, 1980). Werden diese Tatsachen bei der Untersuchung der Kinetik einer Reaktion berücksichtigt, so kann das als Entscheidungskriterium helfen, die Kinetik und letzten Endes den molekularen Mechanismus herauszufinden. Bei einer solchen Vereinfachung muss aber immer berücksichtigt werden, dass eine Reaktion auch mehreren Mechanismen gleichzeitig unterliegen kann. Desweiteren dürfen die Korngröße der untersuchten Edukte und die Versuchsbedingungen nicht außer acht gelassen werden, wie oben bereits angedeutet. Liegt eine Probe vor, die keine einheitliche Korngröße aufweist, sondern eine Größenverteilung, bei der nur eine mittlere Größe ermittelt werden kann, so ist zu beachten, dass die ermittelte Geschwindigkeitskonstante k eine "mittlere Geschwindigkeitskonstante" ist. Zusätzliche Informationen, gerade mit unterschiedlichen Methoden gewonnene, sollten immer mit berücksichtigt werden, um den Mechanismus auf molekularer Ebene zu klären.

Name	Gleichung	Kennzeichnung
Potenzgesetz	$\alpha^{1/n} = k \cdot t$	
Exponentialgesetz	$\ln \alpha = k \cdot t$	
Avrami-Erofe ev	$[-\ln(1-\alpha)^{1/n}] = k \cdot t$	An
Prout-Tompkins	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] = k \cdot t$	
Eindimensionale Diffusion	$\alpha^2 = k \cdot t$	D1
Zweidimensionale Diffusion	$(1-\alpha)\cdot\ln(1-\alpha)+\alpha=k\cdot t$	D2
Dreidimensionale Diffusion	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k \cdot t$	D3
Ginstling-Brounshtein	$[1-(2\alpha/3)]-(1-\alpha)^{2/3}=k\cdot t$	D4
Zweidim. Grenzflächenreaktion	$1 - (1 - \boldsymbol{\alpha})^{1/2} = k \cdot t$	R2
Dreidim. Grenzflächenreaktion	$1-(1-\boldsymbol{\alpha})^{1/3}=k\cdot t$	R3
Reaktion erster Ordnung	$-\ln(1-\alpha) = k \cdot t$	F1
Reaktion zweiter Ordnung	$(1-\alpha)^{-1}=k\cdot t$	
Reaktion dritter Ordnung	$(1-\boldsymbol{\alpha})^{-2}=k\cdot t$	

Tal	b. 5-1	: Ge	schwir	ndigke	itsgleic	chungen i	für Fest	körperreal	ktionen	nach	BROWN	l et al.
-----	---------------	------	--------	--------	----------	-----------	----------	------------	---------	------	-------	----------

(1980)

k: Geschwindigkeitskoeffizient, ist in jeder Gleichung unterschiedlich; t: Zeit, muß mit to korrigiert werden, n: 1,2,3 o. 4

6 Wasseraktivitätsbestimmung durch Feuchtemessung über gesättigten Lösungen

Wasseraktivitätsbestimmung durch Messungen der relativen Luftfeuchte über Lösungen ist ein adäquates Mittel, um sich in kurzer Zeit ein Bild über ein bestimmtes Salzsystem zu machen. Gerade im Bereich der Bauwerkserhaltung ist es von Vorteil, ein gut zu handhabendes, schnell Ergebnisse zeigendes Werkzeug zur Verfügung zu haben, um weitere Maßnahmen hinsichtlich der Konservierung zu treffen. Aber auch bei der Verifizierung im Modell berechneter Daten ist diese Art und Weise der Wasseraktivitätsbestimmung zweckmäßig. Trotz der Einfachheit der Messmethode muss jedoch Sorgfalt auf die Probenpräparation und die Messbedingungen gelegt werden, um genaue Ergebnisse zu erlangen (CAROTENUTO und DELL/ISOLA, 1996). Für Einzelsalzlösungen sind die Präparationsverfahren bereits in verschiedenen Standardverfahren festgehalten (u. a. DIN 50008: D.I.N., 1981), für die Herstellung von Multielektrolyt-Lösungen ist dieses jedoch noch nicht explizit geschehen. Die fehlende Sorgfalt wird ganz besonders deutlich anhand von Publikationen zu dem Thema, bei denen weder die Herstellung der gesättigten Lösungen dokumentiert ist, noch die für bestimmte Probenzusammensetzungen angegebenen Werte plausibel erscheinen (etwa bei VOGT *et al.*, 1994).

Dieser Bestimmungsmethode liegt die in Kap. 5.1 hergeleitete Formel 5-5 für die Beziehung der Wasseraktivität in einer Lösung mit der relativen Luftfeuchte über dieser Lösung zugrunde. Da jedoch die Messunsicherheit des Verfahrens bei bis $zu \pm 2 \%$ r. F. liegt, sind die Messergebnisse für thermodynamische Berechnungen nicht genau genug. Für diesen Anspruch sei an dieser Stelle auf hochgenaue Methoden, wie isopiestische Messungen (AMDUR *et al.*, 1970; PLAT-FORD, 1968) oder Dampfdruckmessungen (ROBINSON, 1961; BEYER, 1996) verwiesen.

6.1 Experimentelles

Bei der experimentellen Planung ist nicht nur die große Empfindlichkeit der relativen Luftfeuchte gegen Temperaturschwankungen zu bedenken (vgl. Kap. 3.2), sondern auch der Herstellung der gesättigten Probenlösungen große Aufmerksamkeit zu widmen. Ein Ansatz der Lösungen bei höherer Temperatur als der gewünschten Messtemperatur kommt aufgrund von auftretenden Übersättigungsphänomenen nicht in Frage; und es muss mit der Messung abgewartet werden, bis sich die Lösung im Gleichgewicht mit dem Dampfraum befindet. CAROTENUTO und DELL ISOLA (1996) empfehlen zur Erzielung guter Ergebnisse eine Gleichgewichtseinstellung von mindestens 12 Stunden und einen Übergangswert von 15:1 cm³/cm². Dieser Wert spiegelt das Verhältnis des Volumens pro Flächeneinheit der Lösungsmitteloberfläche wider.

6.1.1 Aufbau

Der Aufbau (Abb. 6-1) zur Messung der relativen Luftfeuchte über gesättigten Lösungen besteht aus einem 250 ml-Zweihalskolben (A), in welchem sich die Probelösung befindet. Diese kann mit Hilfe eines mit einer speziellen luftdicht abschließenden Rührwelle (B) des KPG-Rührers (C) gerührt werden. Der Feuchtefühler (D, Fa. TESTO, Typ 601) mit Datenlogger (G) wird über einen in Form eines Liebig-Kühlers selbstkonstruierten Thermomantel (E) in die andere Öffnung des Kolbens eingeführt. Der Thermomantel dient der Temperaturstabilisierung des Feuchtefühlers, die Temperaturkontrolle wird durch einen Thermostaten (F) (Fa. LAUDA, Typ K4) realisiert, welcher ebenfalls gewährleistet, dass die Probelösung - und auch der Luftraum darüber auf eine konstante Temperatur eingeregelt bleibt. Die Datenaufnahme erfolgt über den Datenlogger (G) mit herkömmlichem PC (286er). Das Rühren dient der schnellen Gleichgewichtseinstellung zwischen fester und gelöster Phase, die Rührwelle ermöglicht gleichzeitig aufgrund der geometrischen Form des Rührblattes die Luft über der Lösung zu verwirbeln und so die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen flüssiger Phase und dem Wasserdampf zu erleichtern.



Abb. 6-1 Aufbau der Apparatur zur Wasseraktivitätsbestimmung;
A: 250 ml-Zweihalskolben; B: Rührwelle; C: KPG-Rührer;
D: Feuchtefühler; E: Thermomantel; F: Thermostat; G: Datenlogger;
H: PC

Der Übergangswert beträgt in diesem System 3 : 1 cm³/cm², welcher sich unter Voraussetzung der halben Füllhöhe des 250 ml Kolbens rechnerisch ergibt. Alle Komponenten waren gut wärmeisoliert, um äußere Temperatureinflüsse zu vermeiden.

6.1.2 Probenvorbereitung und Durchführung

Bei der Probenvorbereitung war es wichtig, dass das gewünschte Gewichtsverhältnis der Komponenten zueinander in der Lösung erhalten bleibt, wie es durch die Einwaage vorbestimmt wurde.

<u>Methode 1:</u> Die im Kolben vorgelegte, eingewogene Salzmischung ist bei 298,15 K zunächst so lange mit bidestilliertem Wasser versetzt worden (annähernd 100 ml), bis sie sich gerade eben aufgelöst hatte. Die entstandene Lösung wurde nun mit portionsweisen Einwaagen des Gemisches solange versetzt, bis ein Bodenkörper zu erkennen war.

<u>Methode 2:</u> 100 g bidestilliertes Wasser wurde in den Kolben eingewogen. Dann wurde solange unter Rühren bei 298,15 K jeweils Salzgemischportionen bekannten Gewichtes hinzugegeben, bis gerade eben ein Bodenkörper zu erkennen war.

<u>Methode 3:</u> Einer gesättigten Lösung eines reinen Salzes in 100 g bidestilliertem Wasser wurden bei 298,15 K genau eingewogene Portionen der zweiten Komponente hinzugefügt bis ein Niederschlag zu erkennen war.

Nach Einbringung der Probe begann unter ständigem Rühren der Probelösung die Datenaufnahme mit dem Feuchtemessgerät. Das Ende der Messung wurde durch Erreichen eines stabilen Plateaus der Feuchtedaten signalisiert, die Zeit der Gleichgewichtseinstellung betrug in der Regel 10 - 24 Stunden (Abb. 6-2).



Abb. 6-2 Einstellung der Gleichgewichtsfeuchte einer K⁺-Na⁺-Cl⁻ -NO₃⁻-Lösung als Funktion der Zeit

6.1.3 Überprüfung der Lösungszusammensetzung

Zur Bestimmung des Verhältnisses der in Lösung vorhandenen Kationen und Anionen, also der Überprüfung der Einwaagen, sind jeweils drei- bzw. zehnmal 2,5 oder 3 ml der Lösung abpipettiert und filtriert worden (Filter, Fa. MILLIPORE, Typ Millex GS 0,22 µm). Sodann sind die Proben entsprechend der Anforderung der Analysemethode verdünnt worden; für die Anionenbestimmung ergab sich ein Faktor von 8000 - 24000, für die Kationenbestimmung betrug dieser 1500-8000. Die Anionen sind mit der Ionenchromatographie (IC, Fa. DIONEX, Typ 2000i), die Kationen mit optischer Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Fa. SPECTRO) gemessen worden. Nähere Angaben zu den Messbedingungen und Messwerte finden sich in Anhang E.

6.2 Das System $Ca^{2+}-Na^{+}-Cl^{-}-NO_{3}^{-}-H_{2}O$

Anlass zur Untersuchung des Systems gab die Analyse von Bohrkernen eines Gebäudes, des "Kampischen Hofes" in Stralsund, in welchem Salzbelastungen überwiegend aus Nitrat, Chlorid, Calcium und Natrium festgestellt wurden. Abb. 6-3 zeigt die Ionenkonzentration in Abhängigkeit der Bohrtiefe.



Abb. 6-3 Konzentrationen ionischer Bestandteile in Gesteinsbohrkernen vom "Kampischen Hof" in Abhängigkeit von der Bohrtiefe

Als Hypothese lag der Untersuchung zugrunde, Calciumnitrat kristallisiere im Bauwerk nur sehr schwer aus. So wies KIRILENKO (1992) darauf hin, dass insbesondere Nitrate der zweiten Hauptgruppe dazu neigen, vor der Kristallisation glasartige metastabile Zustände einzunehmen bzw. glasbildende Lösungen zu erzeugen, also Polymere aus mit Wasser koordinierten Calciumund Nitrationen, welche über Wasserstoffbindungen verbrückt sind, zu bilden. Das Verhalten des Calciumnitrates im Verbund mit anderen verwitterungsrelevanten Spezies sollte hinsichtlich der Deliqueszenzeigenschaften überprüft werden, um die Schadenswirkung des Nitrates im Gemisch abschätzen zu können.

Die entsprechend Methode 2 angesetzten Lösungen wiesen die in Tab. 6-1 angegebenen Na/Ca-Ionenverhältnisse auf, dabei sind die aufgrund der Probeneinwaage zu erwartenden Verhältnisse unter "Einwaage" angegeben. Die jeweils bei den Messungen herrschende Temperatur ist ebenfalls der Tabelle zu entnehmen. Die Methode 3 erwies sich im Sinne der Vorbestimmung der Lösungszusammensetzung durch die Salzeinwaage als nicht geeignet, wie die hinterher durchgeführten Untersuchungen an den entsprechenden Lösungen zeigten, diese Lösungen sind extra gekennzeichnet.

Der Vergleich mit Literaturwerten für die ebenfalls in Tab. 6-1 angegebenen Werte der Einzelsalze zeigt eine Richtigkeit von -0,9 % r. F. für $Ca(NO_3)_2$ bei einem Literaturwert von 51,0 % r. F., von 1,3 % r. F. für NaCl (75,3 % r. F.) und von 0,3 % r. F. für K₂CO₃ (43,3 % r. F., vgl. GREENSPAN, 1977). Die Präzision der Konzentrationsmessungen von Natrium und Calcium sind der Tabelle in Anhang E zu entnehmen, durchschnittlich sind für das Na/Ca-Verhältnis $\pm 0,005$ anzugeben.

Tab. 6-1: Relative Luftfeuchten über gesättigten Lösungen des Systems $Ca(NO_3)_2$ -NaCl bei unterschiedlich zusammengesetzten Lösungen. Angegeben sind die molaren Ionenverhältnisse der Einwaage zur Herstellung der Lösung und das tatsächliche Verhältnis in der Lösung nach Gleichgewichtseinstellung bei der genannten Temperatur.

Probe	Einwaage	Lösung	r. F. (%)	Temperatur (K)
	Na/Ca	Na/Ca		
NC11	2,11	2,88	$66,5 \pm 0,2$	$298,25 \pm 0,1$
NC1G	1,20	1,33	$60,3 \pm 0,2$	297,95 ± 0,1
NC2G(2)	k. E.	0,99	52,7 ± 0,1	298,25 ± 0,1
NC3G	0,35	0,48	40,1 ± 0,1	$298,15 \pm 0,1$
NC4G	0,32	0,40	38,0 ± 0,1	298,15 ± 0,1
NC5G (Ca(NO ₃) ₂)	0,00	0,00	50,1 ± 0,1	298,15 ± 0,1
NC6G	0,04	0,05	48,0 ± 0,1	298,15 ± 0,1
NC7G	k. E.	0,25	38,8 ± 0,1	$298,15 \pm 0,1$
NC8G	0,20	0,30	35,2 ± 0,1	$298,35 \pm 0,1$
NC9G	3,48	4,74	69,6 ± 0,1	298,15 ± 0,1
NC10G	2,65	3,56	67,1 ± 0,2	$298,35 \pm 0,1$
NC11G	1,19	1,37	59,6 ± 0,1	$298,15 \pm 0,1$
NC12G	2,31	3,22	68,8 ± 0,1	$298,15 \pm 0,1$
NaCl	-	-	76,5 ± 1,9	$298,25 \pm 0,5$
K ₂ CO ₃	-	-	43,0 ± 0,1	298,35 ± 0,1

k. E. : keine Einwaage vorhanden, da aus anderen Proben hergestellt;

Abb. 6-4 stellt die zugehörigen relativen Luftfeuchten in Abhängigkeit des Natrium zu Calcium Verhältnisses dar. Hierbei ist auffällig, dass der Teil der Kurve, bei dem NaCl als Bodenkörper vorliegt dominiert. Die für ein Mischungsverhältnis von 0,05 und für das reine Calciumnitrat erfassten Werte (Tab. 6-1) machen deutlich, dass eine sehr steil verlaufende Kurve den Bereich unterhalb eines Na/Ca-Verhältnisses von 0,3 repräsentiert. Die PITZER-Berechnungen (s. Kap 5.1) sind für den dargestellten Teilverlauf für einen Bodenkörper NaCl durchgeführt worden, da aufgrund der Einwaagen und Messdaten auf einen solchen geschlossen werden konnte. Einen

Bodenkörper von NaNO₃, welcher für sehr niedrige Na/Ca-Verhältnisse entsprechend thermodynamischer Berechnungen hätte vorhanden sein müssen, konnte nicht beobachtet werden. Es ist zu vermuten, dass eventuell ein metastabiler Zustand geherrscht hat, bei dem weiterhin NaCl als Bodenkörper dominant war. Die niedrigste gemessene relative Luftfeuchte in diesem System von $35,2 \pm 0,1\%$ r. F. herrschte bei einer Lösungszusammensetzung von Na/Ca = 0,3. Sowohl dieser Wert als auch die anderen Messwerte stimmen im Rahmen der Messunsicherheit (Kap. 3.2) der Methode sehr gut mit den nach dem PITZER-Modell berechneten Daten überein. Die Wechselwirkungsparameter der PITZER-Gleichung dieses Systems können dem Anhang G entnommen werden. Als maximale Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Werten wurden bei m(Na)/m(Ca) = 3,565 % r. F. ermittelt.



Abb. 6-4 Relative Luftfeuchte über der gesättigten Lösung des Systems $Na^+-Ca^{2+}-Cl^--NO_3^-$ in Abhängigkeit vom molaren Mischungsverhältnis Na/Ca; • Messwerte, - PITZER-Berechnung; T=298,15 K

Aus Tab. 6-2 ist das Deliqueszenzverhalten des Systems bei zwei Mischungverhältnissen aus der Untersuchung mit der RHXRD ersichtlich. Es kamen zwei verschiedene Filter-Proben zur Messung, welche mit Hilfe des Aerosolgenerators entsprechend der Angaben in Kap. 4.3 präpariert wurden. Die durch ICP-OES (Fa. SPECTRO) ermittelten Ionenverhältnisse sind der Tabelle zu entnehmen. Die Angaben korrespondieren dabei direkt mit den bei den Lösungsuntersuchungen erhaltenen Daten. Calciumnitrat war bei dieser Untersuchung zu keinem Zeitpunkt als kristalline Substanz zu erfassen - auch bei sehr niedrigen relativen Luftfeuchten von 1% nicht.

Tab. 6-2: Deliqueszenzverhalten des Systems Ca²⁺-Na⁺-Cl⁻-NO₃⁻-H₂O bei zwei molaren Mischungsverhältnissen (Na/Ca), untersucht durch RHXRD-Messungen

Na / Ca		Deliqueszenzbereich von - bis % r. F.	Temperatur (K)
1,00	Deliqueszenz, NaCl	56,2 - 60,4	298,33
2,04	Deliqueszenz, NaCl	60,9 - 67,0	298,30
	Kristallisation, NaCl	64,4	298,22

Das hier vorgestellte System weist sehr niedrige Gleichgewichtsfeuchten auf, welche in einem Bereich einer relativen Luftfeuchte von $< 35,2 \pm 0,1 \%$ und $69,6 \pm 0,1 \%$ liegen. Unter Einbeziehung der Tatsache, dass das Ca(NO₃)₂ in weiten Bereichen nicht kristallin vorliegt, kann ein solches Salzsystem nur bei hohem NaCl-Anteil als stark bauwerksschädigend eingestuft werden. Ein Vergleich mit Literaturdaten ist für dieses System aufgrund mangelnden Materials nicht möglich. Die von VOGT *et al.* (1994) angegebenen Messwerte können nicht als Vergleich herangezogen werden, da die Angabe der Lösungszusammensetzung ungenau ist. Der dort mit 61 % r. F. angegebene Wert für eine NaCl/Ca(NO₃)₂-Mischung liegt durchaus innerhalb des Bereiches der hier gefundenen Werte. Allerdings ist eben nur ein Wert eines einzigen Mischungsverhältnisses angegeben, der eutonische Punkt ist gar nicht erfasst, obgleich er einen wichtigen Datenpunkt des Systems darstellt, zeigt er doch die niedrigste relative Luftfeuchte an.

6.3 Das reziproke Salzpaar NaCl/KNO₃

Die Bedeutung eines solchen Salzsystemes lag zu Anfang des Jahrhunderts in der Herstellung von Kalisalpeter begründet. Bei dem Konversionsverfahren war die Kristallisation von KNO₃ in möglichst hoher Reinheit gewünscht, eine Verunreinigung mit NaNO₃ sollte vermieden werden. REINDERS (1915) führte zur Klärung des Problems Löslichkeitsmessungen durch, welche das in Abb. 6-4 dargestellte Phasendiagramm zum Ergebnis hatten. Grundlegend sind NaCl und KNO₃ das stabile Salzpaar des Systems. Punkt B in dem Diagramm spiegelt eine an NaCl, NaNO₃ und KNO₃ kongruent gesättigte Lösung wider. An NaCl, KCl und KNO₃ gesättigt ist die durch Punkt A repräsentierte Lösung.

Die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen beziehen sich auf Zusammensetzungen des Systems, welche durch die eingezeichnete Diagonale wiedergegeben werden. Anlass zur erneuten Beschreibung des Gemisches, diesmal hinsichtlich der Wasseraktivitäten, war die Schadenssituation im Ratsbierkeller in Lübeck (SEIFERT, 1997). Bis zu 567 mEq/kg Nitrat und 1026 mEq/kg Chlorid sowie 1021 mEq/kg Na⁺ und 680 mEq/kg K⁺ wurden in dem Gemäuer des Kellergewölbes festgestellt. Die Kristallisationszyklen in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte waren während des Beprobungszeitraumes deutlich anhand der stets wechselnden Präsenz an Salzausblühungen nachzuvollziehen.



Abb. 6-5 Phasendiagramm des Systems NaCl-KNO₃-H₂O nach REINDERS (1915)

Aus Abb. 6-6 geht die für ein Zweisalzsystem typische Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte von der Zusammensetzung des Systems hervor. Das eutonische Gemisch liegt entsprechend dieser Messungen bei einem Molenbruch (Cl) von 0,6 bzw. bei einem Verhältnis von Natrium
zu Kalium von 0,65, welches die theoretischen Berechnungen nach PITZER (STEIGER *et al.*, 2000) - durch die durchgezogene Linie repräsentiert - exakt wiedergibt, die PITZER-Parameter sind in Anhang G aufgelistet. Die anderen gemessenen Werte liegen allerdings nahezu ausschließlich um etwa 2 bis 3 % r. F. höher als die berechneten Daten. Bei dem Mischungsverhältnis von x(Cl) = 0,6 liegt die relative Luftfeuchte bei einem Wert von $69,3 \pm 0,6$ %. Die gemessenen Luftfeuchten der reinen Salze liegen mit 75,3 $\pm 1,9$ % r. F. bei einer Temperatur von 298,11 $\pm 0,6$ K für NaCl und 93,8 $\pm 2,2$ % r. F. bei einer Temperatur von 298,25 $\pm 0,3$ K für KNO₃ im Bereich der Messunsicherheit des Verfahrens. Alle Messdaten (IC und ICP-OES) befinden sich im Anhang E.



Abb. 6-6 Relative Luftfeuchten über Lösungen des Systems KNO₃-NaCl-H₂O in Abhängigkeit des Molenbruchs von Chlorid; T=298,15 K

6.4 Schlussfolgerungen

Das in diesem Kapitel vorgestellte Verfahren zur Messung von relativen Luftfeuchten respektive Wasseraktivitäten repräsentierte sich bei sorgfältiger Probenpräparation mit einer Präzision von $\pm 0,15$ % r. F. und einer Messunsicherheit von $\pm 2,5$ % r. F. (vgl. Kap. 3.2) als geeignete Methode zum Einsatz im Bereich der Bauwerkserhaltung. Es ersetzt jedoch weder die RHXRD, wenn ein Einblick in die Phasenumwandlungen erfolgen soll, noch die oben genannten Verfahren, wenn genaue thermodynamische Daten benötigt werden.

7 Das System Na₂SO₄-H₂O - Kinetische Untersuchung der Dehydratation/ Hydratation und der Deliqueszenzeigenschaften

Die Volumenexpansion von wasserfreiem Natriumsulfat bei der Hydratation ist ein bekanntes Phänomen (CORRENS und STEINBORN, 1939), eine Veränderung des Volumens von 300 % begleitet den Phasenübergang zum Mirabilit, dem Natriumsulfat-Dekahydrat (KNACKE und ERDBERG, 1975). Nicht zuletzt wegen dieser Eigenschaft wird das Natriumsulfat als Hauptschadenskomponente bei der Salzverwitterung von Baustoffen angesehen. Dieser Tatsache trägt auch der Einschätzung Rechnung, dass nach DIN 52111 (D.I.N, 1990) ein sogenannten Kristallisationstest zur Kontrolle der Resistenz von Baumaterialien gegen Salzverwitterung durchgeführt wird. Der genaue Mechanismus der Schädigung des porösen Materials durch das Natriumsulfat, geschweige denn der genaue Hergang der Hydratation oder Dehydratation, ist indes noch nicht geklärt (CHAROLA und WEBER, 1992). So wird immer noch spekuliert, ob der Übergang vom wasserfreien Salz zum Dekahydrat ein "through-solution"-Prozess (McMAHON *et al.*, 1992) oder eine echte Festkörperreaktion ist.

TANAKA *et al.* (1995) heben in ihrem Übersichtsartikel zu Dehydratationsreaktionen hervor, dass kinetische Untersuchungen unabdingbar sind für die Klärung molekularer Mechanismen von Festkörperreaktionen. Aus dieser Motivation heraus sind die kinetischen Untersuchungen am System Na₂SO₄-H₂O durchgeführt worden, sie stellen einen sehr wichtigen Schritt bei der Aufklärung des Gesamtverwitterungsprozesses dar.

7.1 Natriumsulfat und das System Na₂SO₄-H₂O

Es gibt laut GMELIN (1967) fünf wasserfreie Phasen des Natriumsulfates, welche mit römischen Ziffern von I bis V bezeichnet sind. RASMUSSEN *et al.* (1996) konnten jedoch nur die vier Phasen - I, II, III und V - bestätigen. Die Phase V, der nach dem natürlichen Mineral so genannte Thenardit, ist in einem Temperaturbereich von 305,55 K bis 513 K stabil. Phase I ist oberhalb dieses Temperaturbereiches stabil. Wird Phase I auf 503 K abgekühlt, so entsteht Phase II in einem reversiblen Prozess; bei weiterer Abkühlung auf 493 K entsteht Phase III, welche sich bei Erhitzen über 515 K wieder in I umwandeln kann. Die Phase III ist im gesamten Temperaturbereich thermodynamisch instabil, tritt aber unter besonders trockenen Bedingungen auf. Unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur zum Thenardit (V) liegt Natriumsulfat in hydratisierter Form vor. Neben dem Na₂SO₄ · 10 H₂O, dem Mirabilit, ist das Na₂SO₄ · 7 H₂O bekannt, welches eine metastabile Phase darstellt und nur beim Abkühlen gesättigter Lösungen unterhalb von 256,14 K nachgewiesen ist (TEWORTE, 1972). Aus Lösungen kristallisiert ausschließlich Thenardit (GMELIN, 1967). Die Löslichkeiten von Natriumsulfat in Wasser sind der Abb.7-1 zu entnehmen.



Abb. 7-1 Sättigungskonzentration m(sat) von Na₂SO₄ in Wasser in mol/kg; PITZER-Berechnung nach STEIGER (2000)

7.2 Probenpräparation und Durchführung

Bei der Probenpräparation kamen Na₂SO₄ und Na₂SO₄ · 10 H₂O der Qualität "p.a." der Fa. MERCK zur Anwendung. Das umkristallisierte und gemörserte wasserfreie Natriumsulfat wurde im Exsikkator vorrätig gehalten, das Dekahydrat lagerte vor der Verwendung bei 84 % relativer Luftfeuchte. Die Präparation gestaltete sich unterschiedlich bezüglich der einzelnen Anwendungen. Für die Deliqueszenzuntersuchung wurde ein Quarzfaserfilter entsprechend Kap. 4.3 hergestellt. Kinetische Untersuchungen sind mit herkömmlich in Probenhalter eingestrichenen Substanzen durchgeführt worden. Die Menge der Probe ist dabei auf ein Minimum reduziert worden, gerade so viel, dass die Eindringtiefe des Röntgenstrahles den Anforderungen der Röntgendiffraktometrie genügte. Die Substanzmengen und Korngrößen finden sich in Tab. 7-1 (Seite 81). Zur Erfassung der Kinetik ist die zeitliche Auflösung der aufeinander folgenden Diffraktogramme so weit wie möglich heraufgesetzt worden, um die Umsatzkurven sehr genau erfassen zu können. Die Dehydratation und Hydratation sind auf zwei verschiedene Arten gestartet worden, zum einen durch die Veränderung der Temperatur (T), zum anderen durch Änderung der relativen Luftfeuchte (r. F.). Für die T-induzierten Reaktionen ist die zeitliche Auflösung mit 2 Minuten 24 Sekunden anzugeben, die r. F.-induzierten Reaktionen wurden mit 3 Minuten Messdifferenz verfolgt. Dabei wurde jeweils ein Edukt- und ein Produktreflex betrachtet und entsprechend der in Kap. 4.3 gemachten Angaben ausgewertet. Genaue Angaben zu den verwendeten Diffraktometer-Messprogrammen "nsfast.dql" und "nsfast2.dql" finden sich in Anhang F.

7.3 Ergebnisse

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der durchgeführten Experimente vorgestellt werden. Dabei werden zunächst lediglich die Messwerte und Vorgänge zusammengetragen, eine ausführliche Diskussion und Interpretation der hier aufgeführten Daten finden sich im Kapitel 7.4.

7.3.1 Dehydratation und Hydratation durch Temperaturveränderung

Die in oben dargestellter Weise präparierte Natriumsulfat-Dekahydrat-Probe wurde nach Einbringung in die Probenkammer auf eine Temperatur von $306,14 \pm 0,08$ K eingestellt und bei einer konstanten relativen Luftfeuchte von $91,6 \pm 1,5$ % gehalten. Die Temperatur liegt damit über der bekannten Thenardit-Mirabilit-Phasenumwandlungstemperatur, welche 305,55 K beträgt. Nach 40 Minuten ist die Reaktion vollständig abgelaufen, wie aus Abb. 7-2 zu ersehen ist. Die Abbildung stellt die Veränderung der Intensität des Produktreflexes in Abhängigkeit der Zeit dar. Bei Verringerung der Temperatur war keine Rehydratation zu beobachten. Nach 118 Stunden bei 298,15 \pm 0,02 K und einer relativen Luftfeuchte von zunächst $85,6 \pm 0,6$ %, welche später sogar auf $89,2 \pm 0,5$ % erhöht wurde, verschwanden die Reflexe des Thenardits, ohne dass Mirabilit vorher zu detektieren war.



Abb. 7-2 Dehydratation von Mirabilit, verursacht durch Temperaturerhöhung: Intensität des (111)-Reflexes von Na₂SO₄ (willk. Einh.) in Abhängigkeit von der Zeit; T = $306,14 \pm 0,08$ K, r. F. = $91,6 \pm 1,5$ %, 0,0883 g Na₂SO₄ · 10 H₂O

Im Rasterelektronenmikroskop konnte später festgestellt werden, dass die Oberfläche des gebildeten wasserfreien Thenardits von einer kompakten glasigen Schicht überzogen war, welche die vorherige Kristallstruktur nachzuzeichnen schien (Abb. 7-3 a, b). Das Auflösungsvermögen eines herkömmlichen Rasterelektronenmikroskops (200 nm) war nicht in der Lage, die innere Struktur dieses "Mantels" zu erfassen. Auf der Rückseite der Schicht fanden sich jedoch gut ausgebildete Thenardit-Kristalle mit einem Durchmesser von 4,5 bis 25 µm (Abb. 7-3 c).







Abb. 7-3 REM-Aufnahmen von durch Temperaturerhöhung dehydratisierten Mirabilit-Proben; **a** Oberfläche der T-induziert dehydratisierten Probe, Vergrößerung x 100, **b** wie a jedoch x 500, **c** Rückseite der Probe x 800

7.3.2 Hydratation, Dehydratation und Rehydratation bei einer konstanten Temperatur von 298,15 K

Nach Einstellung der Temperatur von 298,15 K und einer Luftfeuchte von 15 % wurde die Thenarditprobe in der Feuchtekammer plaziert. Mit Erhöhung der relativen Luftfeuchte auf einen Wert, der über dem Phasenumwandlungspunkt und unter dem Deliqueszenzpunkt von Mirabilit liegt, wurde auch die Messung des Röntgendiffraktometers gestartet. Die Reaktionsverfolgung der Hydratation von wasserfreiem Natriumsulfat war nach 150 Minuten beendet (Abb. 7-4). Die Reaktion, welche bei 89,3 \pm 1,4 % r. F. und 298,14 \pm 0,07 K stattfand, begann sechs Minuten nach Einstellung der relativen Luftfeuchte auf den gewünschten Wert. Die Dehydratation bei 72,6 \pm 0,9 % r. F. benötigte 70 Minuten bis zur vollständigen Abreaktion des Dekahydrats. Es zeigte sich jedoch, dass die gleiche Reaktion bei einer relativen Luftfeuchte von 74,5 \pm 0,8 % zehnmal länger dauert. Wiederholte Dehydratationen der selben rehydratisierten Probe wiesen ein Anwachsen der Reaktionszeit auf, während die wiederholten Hydratationen keine Änderung in der Reaktionszeit erkennen ließen. Die Geschwindigkeitskonstante der Rehydratation des gebildeten wasserfreien Natriumsulfates unterschied sich nicht signifikant von der Konstanten der erstmaligen Hydratation.



Abb. 7-4 Hydratation von Na₂SO₄, r. F = $89,3 \pm 1,4$ % und T = $298.14 \pm 0,07$ K; 0,0908 g Probe; • Na₂SO₄ (111)-Reflex (Edukt), • Na₂SO₄ · 10 H₂O (002)-

Reflex (Produkt); Intensität in willk. Einheiten

Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Probe eine rauhe Oberfläche aufweist (Abb. 7-4 a, b). Fein verteilte Na_2SO_4 -Kristallite von 4 µm Durchmesser scheinen dabei einen Krater zu bilden. Die Rückseite der Probe zeigt etwas schmalere Kristalle von 2 bis 3 µm (Abb. 7-4 c).





Abb. 7-5 REM-Aufnahmen vom Produkt der feuchteinduzierten Dehydratation von Mirabilit; **a** Oberfläche der r. F.-induziert dehydratisierten Probe, Vergrößerung x 800, **b** wie a jedoch x 1600, **c** Rückseite der Probe x 850

7.3.3 Deliqueszenzeigenschaften des Systems Na₂SO₄-H₂O bei 298,15 K

Die entsprechend Kap. 4.6 präparierte Quarzfaserfilterprobe zeigte nach der Kristallisation zunächst nicht das erwartete Thenardit, also die Phase V, sondern vielmehr die Na₂SO₄-Phase III, eine bei Raumtemperatur normalerweise instabile Phase. Bei der Befeuchtung sind folgende Beobachtungen gemacht worden: Bei einer relativen Luftfeuchte von $80,3 \pm 0,1 \%$ r. F. wandelt sich die Phase III in Phase V um. Der Phasenübergang von Na₂SO₄ zu Na₂SO₄ · 10 H₂O begann bei einer relativen Luftfeuchte von $82,0 \pm 0,1 \%$, dabei traten röntgenamorphe Phasen nicht in Erscheinung (Abb. 7-6). Die Deliqueszenz des Na₂SO₄ · 10 H₂O ist mit 91,1 ± 0,4 % r. F. anzugeben. Bei Verringerung der Feuchte auf $83,6 \pm 0,6 \%$ r. F. kristallisiert das Natriumsulfat als Thenardit, also Na₂SO₄, aus. Die Kristallisation des Mirabilits, also des Dekahydrats, konnte nicht festgestellt werden.



Abb. 7-6 Diffraktogramme des Systems Na_2SO_4 - H_2O in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte bei T = 298,15 K; gekennzeichnet sind charakteristische Reflexe von Mirabilit, $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ (**mir**) und Thenardit, Na_2SO_4 (**then**)

7.4 Diskussion

Um die Vorgänge in dem System Na₂SO₄-H₂O zu verstehen, ist es notwendig, das Phasendiagramm zu betrachten (Abb. 7-7). Einen sehr wichtigen Punkt stellt die Temperatur von 305,534 K dar. Über diesem Punkt ist lediglich die wasserfreie Form V des Natriumsulfates, also der Thenardit, und die Lösung stabil. Unterhalb dieser Temperatur hängt das Auftreten einer bestimmten Phase von der relativen Luftfeuchte der Umgebung ab. Zum Beispiel erfolgt die Hydratation von Thenardit bei 298,15 K erst ab einer relativen Luftfeuchte von 80,6 % r. F. Unterhalb von T = 305,55 K zerfließt das Dekahydrat bei einer relativen Luftfeuchte, welche durch die Kurve zwischen der Phase Na₂SO₄ · 10 H₂O und der Lösung repräsentiert wird. Die Kurve zwischen den Existenzgebieten der wasserfreien Phase und der Lösung gibt hingegen die jeweiligen Deliqueszenzpunkte des Thenardits oberhalb dieser Temperatur wieder.



Abb. 7-7 Phasendiagramm des Systems Na₂SO₄-H₂O; **A:** T-induzierte Ereignisse, **B:** r. F.-induzierte Ereignisse

Mit Kenntnis des Phasendiagrammes ist es einfach, die beobachteten Prozesse zu erklären. Die mit der RHXRD erfassten Deliqueszenzeigenschaften spiegeln genau das Phasendiagramm bei 298,15 K wider. Innerhalb der Messunsicherheit von 2,5 % wird genau der aus dem Diagramm hervorgehende Phasenumwandlungspunkt von 80,6 % r. F. durch den eigenen Messwert von $82,0 \pm 0,1$ % r. F. und der Deliqueszenzpunkt für Mirabilit von 93,7 % r. F. durch den Messwert

von 91,1 \pm 0,4 % r. F. wiedergegeben. Die durchgeführten Hydratations-, Dehydratationsreaktionen und Deliqueszenzereignisse sind in dem Diagramm (Abb. 7-7) mit A und B gekennzeichnet.

Der bei der Deliqueszenzuntersuchung beobachtete Phasenübergang von der wasserfreien Phase III nach Phase V (Thenardit) ist in diesem Diagramm (Abb. 7-7) nicht erfasst, da Phase III bei allen Temperaturen als instabil gilt (RASMUSSEN *et al.*, 1996). XU und SCHWEIGER (1999) weisen jedoch darauf hin, dass die orthorhombische Phase III stets aus Lösungen kristallisiert, sofern eine Temperatur von 333,15 K eingehalten ist, bei Raumtemperatur wird Thenardit (V) erhalten. Aus Lösungströpfchen hingegen kristallisiert bei Raumtemperatur immer die Phase III aus (XU *et al.*, 1998).

Der Verlauf der Reaktionen war für die durch die relative Luftfeuchte induzierten Reaktionen wie erwartet. Der Phasenübergang von der wasserfreien zur wasserhaltigen Spezies zeigte zu keiner Zeit eine röntgenamorphe Phase oder ein Intermediat. Auch eine zwischenzeitliche totale Deliqueszenz, welche bei Verlängerung der Thenardit-Lösungs-Kurve möglich wäre - also einer zusätzlich postulierten Lösung als Zwischenphase - konnte nicht beobachtet werden. Denkbar wäre allerdings ein partielles Anlösen des Thenardits und schrittweise Kristallisation des Mirabilits aus dem Lösungsfilm. Die Ermittlung des gelösten Anteils über die Bestimmung des Verlustes entsprechend Gleichung 4-6 in Kap. 4.2 an ungelöstem Material konnte nicht durchgeführt werden, da die Mengenänderung des ungelösten Rückstandes zu gering ist. Die Grenze von 1 Gew.-% Material, die zur Quantifizierung in mehrphasigen Systemen mindestens benötigt wird, ist weit unterschritten. Ein von McMAHON *et al.* 1992 vorgeschlagener "throughsolution"-Mechanismus wird durch diese Beobachtungen nicht unterstützt, ist aber aufgrund der oben gemachten Überlegungen auch nicht ganz auszuschließen.

Bei der Betrachtung der durch Temperaturänderung gestarteten Reaktionen ist ein unerwartetes Verhalten beobachtet worden. Bei $91,6 \pm 1,5 \%$ r. F. sollte die Dekahydrat-Probe bei Erhöhung der Temperatur laut Phasendiagramm zerfließen. Statt der erwarteten Deliqueszenz wurde jedoch die Dehydratation zum Thenardit beobachtet. Eine mögliche Erklärung für diesen Vorgang ist die kinetische Hemmung des Zerfließens; der Prozess der Hydratwasserentfernung scheint einfacher und schneller zu sein als der Lösungsprozess des Mirabilits. Die Erklärung dafür, dass keine Rehydratation nach einer temperaturinduzierten Dehydratation möglich ist, kann ebenfalls nur mit kinetischen Effekten erklärt werden. Die beobachte kompakte Schicht

wirkt hier offensichtlich als Hindernis für den Wasserdampf, welcher die Thenarditkristallite nicht zu erreichen vermag.

Entsprechend den Empfehlungen von EPPLE und CAMMENGA (1992) - vgl. Kap. 4.2 - wurde das Intensitäts-Zeit-Diagramm (s. Abb. 7-2 und 7-4) korrigiert, um eine für kinetische Reaktionen zu fordernde Umsatz-Zeit-Kurve zu erhalten. Abb. 7-8 stellt die Umsatzkurven für alle in diesem Kapitel vorgestellten Reaktionen dar. Eine logarithmische Auftragung gemäß Gleichung 5-15 aus Kap. 5.2 ermöglicht anhand der Steigung der Kurven zu entscheiden, ob die zu betrachtende Reaktion diffusions- bzw. geometrisch/grenzphasenkontrolliert verläuft, oder ob ihr ein typischer Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus zugrunde liegt (s. Kap. 5.2). Werte der Steigung von n << 1 liegen üblicherweise Reaktionen mit Diffusionskontrolle zugrunde, während die geometrische Kontrolle durch ein n \cong 1 ausgedrückt werden. n >> 1 entspricht der sogenannten AVRAMI-EROFE EV-Gleichung, welche auf einen Keimbildungs-/Wachstumsmechanismus hinweist.



Abb. 7-8 Umsatz (α)-Zeit (t) Diagramm aller durchgeführten Reaktionen, **A** T-induzierte Dehydratation, **B** r. F.-induzierte Dehydratation, **C** r. F.-induzierte Hydratation, — Fit nach AVRAMI-EROFE EV, Symbole: Messungen, reduzierte Zeit: t red = t / t_{1/2}; t_{1/2}: Zeit bei $\alpha = 0.5$

Abb. 7-9 zeigt ein typisches $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ - \ln t-Diagramm der weiter oben diskutierten temperaturinitiierten Dehydratation von Mirabilit. Die Steigung von n = 1,5 weist auf einen ausgesprochenen Fall von Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus hin. Diese Aussage kann zusätzlich durch eine nichtlineare Kurvenanpassung auf Basis der Minimierung der Abweichungsquadrate χ^2 bestätigt werden. Aus dieser Anpassung wird auch die Geschwindigkeitskonstante k gewonnen. Die auf gleiche Weise erhaltenen Daten aller durchgeführten Hydratations- und Dehydratationsexperimente sind der Tab. 7-1 zu entnehmen. Alle Reaktionen verlaufen demnach



Abb. 7-9 Logarithmische α -t Darstellung der T-induzierten Dehydratation von Mirabilit (vgl. Gleichung 5-15, Kap 5.2)

nach einem keimbildungs-/wachstumskontrollierten Mechanismus, wie aus dem Wert n zu folgern ist. Die mittlere Geschwindigkeitskonstante k steigt von der r. F.-induzierten Hydratation über die r. F.-induzierte Dehydratation bis zur T-induzierten Dehydratation an.

Die Tatsache, dass bei konstanter Temperatur in diesem System Dehydratationsreaktionen schneller als Hydratationsreaktionen ablaufen, bestätigt die bereits durch HAMAD (1976) und DOEHNE (1994) beschriebenen Beobachtungen. Die von HAMAD (1976) mit der Thermogravimetrie gemessenen Reaktionsverlaufskurven ähneln den hier gezeigten Umsatz-Zeit-Kurven (Abb. 7-10). Die entsprechend Kap. 4.2 erfolgte Auswertung der Messungen von HAMAD (1976) hinsichtlich der Kinetik ergibt die in Tab. 7-2 angegebenen Daten.



Abb. 7-10 Thermogravimetrische Kurven von Mirabilit-Thenardit-Umwandlungen nach HAMAD (1976);
A: Dehydratation unter Vakkuum bei 16,3°C,
B: Dehydratation bei 22°C/12,0 mm Hg Wasser-dampfdruck, C: Hydratation bei 22°C/12,0 mm Hg

Die Kinetik der durch Vakuum induzierten Dehydratation des Mirabilits verläuft deutlich nach einem keimbildungs- und wachstumskontrollierten Mechanismus, welcher sich nach AVRAMI-EROFE EV beschreiben lässt. Diese Reaktion ist mit einer mittleren Geschwindigkeitskonstanten von 1,28 die schnellste der vorgestellten Reaktionen. Die Dehydratation durch Vakuum scheint mechanistisch ähnlich wie eine durch temperaturinduzierte Reaktion zu verlaufen. Kurve B, welche den zeitlichen Verlauf der Dehydratation von Mirabilit durch Einstellung einer bestimmten Luftfeuchte wiedergibt, lässt sich nicht durch eine Anpassung nach AVRAMI-EROFE EV darstellen. Diese Tatsache ist auch durch die Steigung n der logarithmischen Darstellung nach Kap. 5.2 Gleichung 5-15 bestätigt, welche mit einem Wert von 0,47 auf die Diffusionskontrolle der Reaktion hinweist. Die durch Luftfeuchte induzierte Hydratation von Thenardit (Kurve C) schließlich ist entsprechend der Messungen von HAMAD (1976) einem keimbildungs- und wachstumskontrollierten Mechanismus zuzuordnen. In den Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten sich diese drei Messungen analog der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse.

	Avrami-Erofe´ev	mittlere	$\chi^{2\dagger}$
	Exponent	Geschwindigkeits-	
	n	konstante	
	(s. Tab. 5-1, Seite 57)	k (min⁻¹)	
Dehydratation (Kurve A)	1,51±0,05	1,28±0,04	0,00025
r. F Dehydratation (Kurve B)	0,47±0,01		
r. FHydratation (Kurve C)	1,90 ±0,06	1,92±0,07	0,00049

Tab. 7-1: Kinetische Daten aus den gravimetrischen Messungen am System Na₂SO₄-H₂O nach HAMAD (1996)

[†]: Summe der Abweichungsquadrate; ±-Angaben: geben die Standardabweichung der Anpassung wieder

Das unterschiedliche kinetische Verhalten der Hydratation zur Dehydratation bei Veränderung der relativen Luftfeuchte wird durch DOEHNE (1994) mit einer Hydratationsschicht, welche auf der Oberfläche des Kristalls als Barriere wirkt, erklärt. Diese Schicht ist durch andere Autoren ebenfalls beobachtet worden (KNACKE und ERDBERG, 1975; CHAROLA und WEBER, 1992). Sie wird entweder als Schicht aus Natriumsulfat-Dekahydrat oder als Wasser-Adsorptionsschicht beschrieben. Die kinetische Interpretation, welche oben vorgestellt wurde, bedarf allerdings einer Überlegung insofern, dass bei einer solchen Barriere auch ein diffusionskontrollierter Mechanismus vorliegen könnte, denn das Edukt "Wasser" hätte zunächst durch diese Schicht zu diffundieren, um an den Reaktionsort zu gelangen; in dieser Arbeit konnte jedoch eindeutig ein keimbildungsorientierter Reaktionsverlauf herausgearbeitet werden. Dieses steht also im Widerspruch zum Vorhandensein einer Hydratationsschicht.

	Probe	Aus-	Substanz-	Korn-	mittlere	Avrami-	X² [†]
		wertung	menge	größe	Geschwindig-	Erofe'ev-	
		Reflex			keitskonst.	Exponent	
		von:	g	μm	k (min⁻¹)	n *	
Hydratation (r. F.)	1	Edukt	0,0755	1,6 - 3,3	$0,04 \pm 0,004$	$2,7 \pm 0,3$	0,0088
		Produkt			$0,07 \pm 0,024$	$2,2 \pm 0,8$	0,0545
	2	Edukt	0,0908	1,6 - 3,3	$0,04 \pm 0,004$	$2,4 \pm 0,2$	0,0088
		Produkt			$0,05 \pm 0,009$	$2,5 \pm 0,4$	0,0212
		Mittelwert			0,05 ± 0,010	$2,4 \pm 0,4$	
Dehydratation (r. F.)	1	Edukt	0,0908	26,6 - 40	$2,6 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,6$	0,0096
		Produkt			$2,5 \pm 1,3$	2,3 ± 0,1	0,0022
		Mittelwert			2,55 ± 1,33	3,6 ± 0,61	
	1b	Edukt	0,0908	26,6 - 40	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,0069
		Produkt			$1,3 \pm 0,1$	1,8 ± 0,1	0,0075
		Mittelwert			1,3 ± 0,1	1,75 ± 0,1	
ehydratation (T)	1	Edukt	0,1054	26,6 - 40	n.b.		
		Produkt			$3,9 \pm 0,7$	2,1 ± 0,3	0,0100
	2	Edukt	0,0883	26,6 - 40	n.b.		
		Produkt			$4,8 \pm 0,7$	1,7 ± 0,8	0,1253
L		Mittelwert			4,4 ± 0,7	1,9 ± 0,5	

Tab. 7-2: Kinetische Daten der Hydratations- und Dehydratationsreaktionen im System Na₂SO₄-H₂O, Mittelwerte aus Edukt- und Produktreflexen gewonnener Daten

[†]: Summe der Abweichungsquadrate; ±-Angaben: geben die Standardabweichung der Anpassung wieder; n. b.: nicht gemessen; *: s. Tab. 5-1

Überlegungen zum strukturellen Aufbau als Ursache der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Dehydratation und Hydratation lassen die folgende Schlussfolgerung zu. Der Einbau von Wasser in das Kristallgitter scheint schwieriger zu sein als die Abgabe von Hydratwasser aus dem Dekahydrat. Von HAMAD (1976) wird das aufgrund einer Hydratationsenthalpie des Na₂SO₄ von 12,470 kcal mol⁻¹ und einer Dissoziationsenthalpie des Na₂SO₄ · 10 H₂O von 13,620 kcal mol⁻¹ bestätigt. Er folgert daraus, dass der Wert der Hydratationsenergie die schwache Bindung der Wassermoleküle in der Kristallstruktur Na₂SO₄ · 10 H₂O anzeigt. Zur Klärung müssen die Strukturen der beiden Phasen herangezogen werden. Während die Struktur des wasserfreien Na₂SO₄, des Thenardits oder auch der Phase V, hinreichend bekannt und dargestellt ist (GMELIN, 1967; NORD, 1973; MEHROTRA *et al.*, 1978; RASMUSSEN *et al.* 1996), so ist dieses bei dem Na₂SO₄ · 10 H₂O nicht der Fall. Zwar gibt es einige Publikationen mit kristallographischen Daten und Strukturvorschlägen (RUBEN *et al.*, 1961; COCCO und CAROBBI, 1962), die dort angegebenen Koordinaten werden aber in der Datenbank des ICSD (Collection Code 15867 und 26628, 1996) als nicht reproduzierbar eingestuft. In Tab. 7-3 sind die als sicher geltenden kristallographischen Daten der beiden Verbindungen erfasst. Trotzdem soll, um eine Vorstellung der Strukturen der beiden Verbindungen zu haben, hier entsprechend der oben zitierten Literatur eine Beschreibung gegeben werden.

	Thenardit	Mirabilit
	Na₂SO₄	$Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Punkt- und Raumgruppe	D_{2h}^{24} , Fddd	C _{2h} ⁵ , P2 ₁ /c
Kantenlänge der Elementar-	a=0,586; b=1,23; c=0,982	a=1,143; b=1,034; c=1,290;
zelle in nm		β=107° 40΄

Tab. 7-3: Kristallographische Daten von Thenardit und Mirabilit nach TEWORTE (1972)

Das wasserfreie Na₂SO₄ (V) kann folgendermaßen beschrieben werden: Verdrehte NaO₆-Oktaeder und reguläre SO₄-Tetraeder sind derartig angeordnet, dass zwei Tetraederecken (O) mit zwei verschiedenen Oktaedern verbunden sind. Die Elementarzelle enthält acht Sulfat-Ionen und vier NaO₆-Oktaeder. Für das Na₂SO₄ · 10 H₂O können wiederum NaO₆-Oktaeder und SO₄-Tetraeder angenommen werden, die Sauerstoffatome des NaO₆-Oktaeders werden jedoch Wassermolekülen zugeordnet, welche über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen des Sulfations verbunden sind. Die Oktaeder teilen jeweils Kanten miteinander, so dass sie parallel zur kristallographischen c-Achse eine Zick-Zack-Kette bilden. Acht Wassermoleküle sind auf diese Weise koordinativ gebunden, während zwei Moleküle lediglich durch Wasserstoffbrücken binden (RUBEN, 1961).

Aufgrund dieser Tatsachen und Vorstellungen kann folgende Erklärung der unterschiedlichen Kinetik der Dehydratation und Hydratation gemacht werden: Die Diffusion und Entfernung der beiden in die Struktur eingelagerten Wassermoleküle ist aufgrund der relativ schwachen Wasserstoffbrückenbindungen einfach. Warum es jedoch schneller sein sollte, die NaO₆-Oktaeder der kristallwasserhaltigen Struktur als die der wasserfreien umzuordnen ist nicht klar. So stellt NORD (1973) fest, dass die Na - O Bindungslängen mit 2,334-2,535 Å in beiden Verbindungen gleich sind, also eine gleich starke Bindung zu vermuten ist. Die höhere Geschwindigkeitskonstante muss also andere Ursachen haben. Sowohl die Dehydratation als auch die Hydratation muss dabei analog den in Kap. 5.2 gemachten theoretischen Überlegungen als Grundgesamtheit von Elementarvorgängen begriffen werden. Initiator der Dehydratation ist die oben erwähnte Entfernung der eingelagerten Wassermoleküle, welchen eine poröse Struktur zur Migration an die Kristalloberfläche angeboten wird. Die damit entstehenden Vakanzen können als Migrationsziel in einem Konzentrationsgefälle angesehen werden. Die koordinativ an das Natrium gebundenen Wassermoleküle versuchen dieses auszugleichen, die Struktur bricht zusammen und eine neue muss sich bilden. Die zu bildende Struktur ist eine orthorhombische, also eine höher symmetrische, eine Tatsache, die den Aufbau des ersten Kristallkeimes erheblich erleichtert. Im Gegensatz dazu wird bei der Hydratation zunächst die Adsorption von Wasser an den Kristall erfolgen. Die Wassermoleküle dringen dann in das enge Gitter ein und sind gezwungen, die Sulfat-Sauerstoffatome von den Plätzen zu verdrängen, um dann auch noch ein Kristallgitter mit niedrigerer Symmetrie - ein monoklines - zu bilden. Der Aufwand für die erste Keimbildung ist also ungleich höher als bei der Hydratation. Bei diesem Bild wird deutlich, dass die r. F.-induzierte Dehydratation schneller abläuft als die Hydratation.

Eine Erhöhung der Temperatur ist entsprechend der ARRHENIUS-Gleichung ein zusätzlicher Parameter, um die Aktivierungsenergie zu verringern und damit die Wasserstoffbrückenbindungen einfacher zu lösen sowie einen Keim schneller zu bilden, so dass die Dehydratationsreaktion beschleunigt wird. Deshalb weist die T-induzierte Dehydratation die höchste mittlere Geschwindigkeitskonstante auf.

Die Oberflächenschicht, welche auf dem Dehydratationsprodukt bei der temperaturinduzierten Reaktion mit dem REM festgestellt wurde, hat ein klares transparentes Aussehen. Eine solche Schicht konnte auch von CHAROLA und WEBER (1992) festgestellt werden. Dieses transparente Coating scheint dafür verantwortlich zu sein, dass bei einer temperaturgesteuerten Dehydratation eine Hydratation nicht mehr möglich ist. Hingegen zeigt die r. F. - Dehydratation fein verteilte Kristallite, eine Bestätigung der sowohl von SMITH und TOPLEY bereits 1931 bei der Dehydratation von CuSO₄ · 5 H₂O als auch von CHAROLA und WEBER (1992) gemachten Beobachtung. Diese Autoren schließen aus der Beobachtung, dass mit jedem Hydratations-Dehydratationszyklus die Geschwindigkeit der Hydratationsreaktion zunehmen müsste, da die Partikel mit jeder Dehydratationsreaktion kleiner werden. Bei den hier vorgestellten Experimenten konnte diese Aussage jedoch nicht bestätigt werden. Wie Tab. 7-2 zeigt, ist die Geschwindigkeitskonstante bei zweimaliger Hydratation gleich. Nichtsdestoweniger ist die Dehydratationsgeschwindigkeit bei der r. F.-induzierten Reaktion beim wiederholten Male beschleunigt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre wiederum die bereits erwähnte Hydratationsschicht. Die Bildung dieser Schicht ist abhängig von der Partikelgröße und somit der Reaktionsoberfläche. Da diese Reaktion aber laut Environmental-SEM Untersuchungen von DOEHNE (1994) sehr schnell abläuft, muss der zweite Schritt - also der Keimbildungsmechanismus entscheidend sein für die Geschwindigkeit der Reaktion, und der läuft aufgrund der Schicht dann unabhängig von der Oberflächengröße ab. Bei der Dehydratation bildet sich jedoch keine Schicht, so dass die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung mit zunehmender Partikeloberfläche zunimmt, die Geschwindigkeitskonstante also entsprechend erhöht wird.

8 Das Multikomponentensystem Na⁺-K⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻-H₂O

Dieses System soll der Komplexität der Salzsysteme in Bauwerken nahekommen und die Möglichkeiten der RHXRD als Untersuchungsmethode aufzeigen. In der Literatur ist das System bisher noch nicht beschrieben worden, thermodynamische Daten aus Experimenten sind nicht zugänglich. Die durch Messungen oder Berechnungen bekannten Randsysteme für 298,15 K sind in Abb. 8-1 um das zu erwartende trigonale Phasenprisma angeordnet. Die drei Phasendiagramme geben dabei den Mantel des Prismas wieder, sie sind entsprechend ihrer Zusammensetzung der jeweiligen Seitenfläche des Prismas zugeordnet. Rechts und links in der Abbildung sind die JÄNICKE-Projektionen der mit dem PITZER-Modell berechneten Phasendiagramme der Systeme K⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻-H₂O und Na⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻-H₂O dargestellt (STEIGER und ZEUNERT, 1996; STEIGER *et. al.*, 1998); darunter befindet sich das ebenfalls berechnete Phasendiagramm des Systems Na⁺-K⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻-H₂O nach STEIGER (2000a). Auf die Einbeziehung des Wassers ist bei den Diagrammen bewusst verzichtet worden, um die Projektion zu vereinfachen.

8.1 Probenpräparation und Durchführung der Messung

Die Quarzfaserfilterproben wurden analog der in Kap. 3.4 angegebenen Weise mit dem Aerosolgenerator präpariert. Die Einwaage, Filterbelegung und die chemische Analyse mit IC und ICP-OES sind in Anhang G aufgeführt. Die nachfolgende Tab. 8-1 zeigt die prozentualen Äquivalentkonzentrationen (Eq.-%) der einzelnen Ionen, also den Anteil in Prozent, den ein Kation bzw. Anion jeweils an der gesamten Kationen- bzw. Anionenäquivalentkonzentration hat. Die Äquivalentkonzentration eines Ions errechnet sich als Produkt der molaren Konzentration und der Ladung des Ions. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Zusammensetzung der beiden Proben im Rahmen der Messunsicherheit der Analysemethoden gleich ist. Die Quarzfaserfilter-Beschichtung ist gemäß Kap. 4.3 durchgeführt worden, die Messung erfolgte gemäß Kap. 3.5. Dabei war die Befeuchtungszeit pro Schritt jeweils eine Stunde, die Trocknungszeit wurde auf bis zu vier Stunden ausgedehnt.



Abb. 8-1 Trigonales Phasenprisma und zugehörige Randsysteme des Phasendiagrammes des Systems Na⁺-K⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻-H₂O, Eq-%: prozentuale Äquivalentionenkonzentration. (Aus Vereinfachungsgründen ist H₂O nicht mit eingetragen.)

98

	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na⁺	K⁺	Mg ²⁺
	(Eq%)	(Eq%)	(Eq%)	(Eq%)	(Eq%)
Probe 1	28,93	71,67	49,89	16,32	33,79
Probe 2	33,14	66,86	50,27	15,91	33,80
x	31,04	68,96	50,08	16,12	33,795
S	2,10	2,10	0,10	0,10	0,003

Tab. 8-1: Zusammensetzung der beiden Filterproben 1 und 2 sowie Mittelwerte \bar{x} undStandardabweichungen s

8.2 Ergebnisse und Diskussion

Als Hauptkomponente kristallisierte bei der Präparation bei 298,14 \pm 0,02 K und einer relativen Raumluftfeuchte von < 37,9 \pm 2,8 % r. F auf dem Filter der sogenannte Humberstonit, K₃Na₇Mg₂(SO₄)₆(NO₃)₂ · 6 H₂O, welcher als natürliches Mineral sein Vorkommen in den Nitratfeldern der Atacama-Wüste in Chile hat (MROSE *et al.*, 1970). Neben dem Darapskit, Na₃(NO₃)(SO₄) · H₂O, ist es das zweite heutzutage bekannte Nitrat-Sulfat-Salz. Bei 298,14 \pm 0,02 K und < 37,9 \pm 2,8 % r. F. sind darüber hinaus noch zwei weitere Phasen fest-



Abb. 8-2 Diffraktogramm des belegten Quarzfaserfilters, T = $298,14 \pm 0,02$ K, r.F.< $37,9 \pm 2,8$ %; zum Vergleich: Positionen der Reflexe in Diffraktogrammen von Humberstonit, Hexahydrit, Natriumnitrat und Kaliumnitrat

zustellen, Nitronatrit, NaNO₃, und Hexahydrit, MgSO₄ · 6 H₂O (Abb. 8-2). Die vorkommenden Verbindungen sind bei der Betrachtung des Systems durchaus plausibel. Die Anwendung der Phasenregel zeigt folgendes (Gleichung 8-1): Neben den fünf Komponenten (K) KNO₃, NaNO₃, MgSO₄, Na₂SO₄ und H₂O sind zwei Freiheitsgrade (F), also unabhängige Variable, zu benennen; die Temperatur und die Phasenzusammensetzung sind notwendig, um das System eindeutig zu charakterisieren. Mit K = 5 und F = 2 sollten also fünf Phasen zu unterscheiden sein.

$$P + F = K + 2 \tag{8-1}$$

Ausgehend von der Zusammensetzung der hergestellten Mischung sind unter der Voraussetzung, Humberstonit sei vorhanden, die folgenden Kombinationen möglich: Humberstonit, NaNO₃, MgSO₄·6H₂O und KNO₃ oder Humberstonit, NaNO₃ und Mg(NO₃)₂·6H₂O. Die Phasenregel fordert jedoch außer der H₂O-Dampfphase vier weitere Phasen. Damit ist die zweite Alternative auszuschliessen. Das Diffraktogramm in Abb. 8-2 deutet ebenfalls auf die zuerst angegebene Möglichkeit der vier Phasen hin, wobei das KNO₃ nicht identifiziert werden konnte, da zu viele Reflexüberlagerungen die eindeutige Zuordnung verhinderten. Die Existenz der KNO₃-Phase auf dem Filter ist aber durchaus möglich. Für diese Phasenkombination spricht ebenfalls, dass Humberstonit auch in der Natur stets mit NaNO₃ und Magnesiumsulfatphasen sowie KNO₃ assoziiert vorkommt, wobei ähnliche Bildungsbedingungen postuliert werden. Na₂SO₄, als Thenardit, und Na₂Mg(SO₄)₂ · 4 H₂O, Blödit, sind ebenfalls in der Natur, allerdings sehr selten, mit Humberstonit zusammen gefunden worden (MROSE *et al.*, 1970; ERICKSEN, 1981). Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des hier betrachteten Systems ist das Auftreten dieser Phasen entsprechend der oben dargestellten Randsysteme (Abb. 8-1) auch nicht wahrscheinlich, ebenso wenig wie die Kristallisation des Arcanits, des K₂SO₄.

Bei 298,14 \pm 0,02 K sind nach dem Trocknen des Quarzfaserfilters die bereits oben erwähnten Phasen Humberstonit, Natriumnitrat und Hexahydrit entstanden. Die dominierende Phase war dabei Humberstonit (Tab. 8-1). Die Erhöhung der relativen Luftfeuchte bewirkte bis zu einer Feuchte von 66,1 \pm 1,7 % keine Änderung des Diffraktogrammes. An diesem Punkt war das erste Deliqueszenzereignis auszumachen, die Reflexe des Nitronatrits waren schlagartig verschwunden, die Phase also spontan in Lösung gegangen. Während der stetig ansteigenden relativen Luftfeuchte war eine einhergehende Intensitätsverminderung der Röntgenreflexe anderer Verbindungen zu beobachten. Bei 70,4 \pm 1,0 % r. F. war die Hexahydritphase vollständig gelöst, bei 87,4 \pm 0,8 % r. F. konnte schließlich die vollständige Deliqueszenz festgestellt werden. In analoger Weise ist der Ablauf der Deliqueszenz bei einer Temperatur von 283,13 \pm 0,17 K zu beschreiben. Das sukzessive Lösen der Komponenten beginnt bei einer relativen Luftfeuchte von 37,9 \pm 2,8 % mit Kaliumnitrat, führt über das vollständige Verschwinden der Reflexe bei 44,7 \pm 2,5 % bis zur Auflösung der gesamten Mischung bei 57,0 \pm 2,2 % r. F. Die vorher unter trockenen Bedingungen festgestellten Phasen dieser Temperatur stimmten jedoch nicht mit denen bei 298,15 K überein. Kalium- und Natriumnitrat sowie Hexahydrit und eine Magnesiumnitratphase konnten detektiert werden, wobei die letztere nicht eindeutig bestätigt ist. Humberstonit ist ausschließlich bei 298,15 K als Komponente identifiziert worden. Bei einer Temperatur von 323,15 K ist Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Thenardit und Löweit (Na₁₂Mg₇(SO₄)₁₃·15H₂O) unter trockenen Bedingungen aufgetreten. Die Deliqueszenz dieser Mischung war nach vier Stunden Befeuchtung bei relativen Luftfeuchten über 97 % r. F. immer noch nicht erreicht.

Der Kristallisationsvorgang der entstandenen Elektrolytlösungen bei den verschiedenen Temperaturen stellt sich in anderer Weise dar. Es können mit abnehmender Feuchte keine einzelnen Kristallisationsstufen ausgemacht werden. Vielmehr findet die Kristallisation schlagartig statt. Für dieses Phänomen ist der Übersättigungseffekt der Lösung verantwortlich zu machen, diese kinetische Hemmung der Kristallisation wurde bereits häufiger beschrieben (TANG und MUNKELWITZ, 1984; MULLIN, 1993; RICHARDSON und SNYDER, 1994).

Die Deliqueszenzfeuchten der einzelnen Komponenten, welche in Tabelle 8-1 als Übersicht aufgeführt sind, zeigen eine eindeutige Tendenz: mit Erhöhung der Temperatur verschieben sich die relativen Feuchten der Deliqueszenz zu höheren Werten (vgl. auch Abb. 8-3). Dieses Verhalten ist durchaus nicht typisch, bei verschiedenen binären Lösungen ist ein genau entgegengesetztes Verhalten beobachtet worden (TANG und MUNKELWITZ, 1993). Die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur ist bekannt, demnach müsste eine Verminderung der Deliqueszenzfeuchten der einzelnen Spezies einhergehen. MULLIN (1993) weist jedoch darauf hin, dass negative Löslichkeitseffekte, auch invertierte Löslichkeit genannt, durchaus vorkommen (ein Beispiel dafür ist der Thenardit), gerade wenn ein Mehrphasensystem vorliegt.

Temperatur	Phasen		Deliqueszenz	Kristalli-
				sation
К			% r. F.	% r. F.
	Nitrokalit	KNO ₃	37,9 ± 2,8 (3)	
	Nitronatrit	NaNO ₃	44,7 ± 2,5 (3)	
283,13 ± 0,17	Hexahydrit	$MgSO_4 \bullet 6 H_2O$	570 + 2 2 (2)	
	Nitromagnesit*	Mg(NO ₃) ₂ *	57,0 ± 2,2 (3)	
	Alle Komponent	en		39,1 ± 1,2 (1)
298,14 ± 0,02	Nitronatrit	NaNO ₃	66,1 ± 1,7 (2)	
	Hexahydrit	MgSO ₄ • 6 H ₂ O	70,4 ± 1,0 (2)	
	Humberstonit	$K_{3}Na_{7}Mg_{2}(SO_{4})_{6}(NO_{3})_{2} \bullet 6H_{2}O$	974.09(2)	
	Nitrokalit*	KNO ₃ *	07,4 ± 0,0 (2)	
	Alle Komponent	en		49,5 ± 0,6 (1)
323,16 ± 0,08	Nitrokalit	KNO ₃	keine Deli-	
	Nitronatrit	NaNO ₃	queszenz	
	Thenardit	Na₂SO₄	über	
	l öweit	4 Std. bei		na
	Lowen	$13a_{12}101g_7(304)_{13} = 13 \Pi_2 0$	r. ⊢.>97 %	n. y.

Tab. 8-1: Phasen und Deliqueszenzeigenschaften im System Na⁺-K⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻H₂O

n. g.: nicht gemessen; (n): Anzahl der Messungen; *: aufgrund von Reflexüberlagerungen nicht eindeutig

Der Vergleich mit berechneten Daten der Deliqueszenzfeuchten der jeweils quaternären Systeme zeigt, dass das Verhalten des vorliegenden Systemes durchaus den Erwartungen entspricht (vgl. Abb. 8-1). So liegt bei 298,15 K die relative Luftfeuchte der vollständigen Deliqueszenz des Na⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻-Systems mit einer Zusammensetzung entsprechend Tab. 8-1 bei 80 % r. F., für das K⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻-System bei 85 % r. F.; der hier gemessene Wert ist mit 87, 4 % r. F. anzugeben.



Abb. 8-3 Deliqueszenzfeuchten (\bullet) und Kristallisationsfeuchten (Δ) jeweils aller Komponenten mit Messunsicherheiten im System Na⁺-K⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄⁻-H₂O bei 283,15, 298,15 und 323,15 K

Dieses bisher wenig charakterisierte System weist also ein typisches Verhalten hinsichtlich des Deliqueszenzvorganges auf. Es existiert kein Deliqueszenzpunkt, an dem das Salzgemisch schlagartig in Lösung geht, vielmehr leitet ein spontanes Lösen einer Komponente den Vorgang ein, die übrigen Komponenten lösen sich bis zur Gänze nach und nach. Ein ebensolches Verhalten ist bereits z. B. für binäre Salzmischungen festgestellt worden (ZEUNERT, 1995). Die Kristallisation geschieht aufgrund vorangehender Übersättigung der Elektrolytlösung spontan an einem bestimmten Feuchtewert, der bei 298,15 K weit unter dem Startpunkt der Deliqueszenz liegt; es zeigt sich also mit einer Feuchtedifferenz von etwa 20 % r. F. ein deutliches Hystereseverhalten. Bei 283,15 K ist das Verhalten nicht so stark ausgeprägt, der Kristallisationspunkt fällt etwa mit dem ersten Deliqueszenzereigniss zusammen.

Für die Bauwerksverwitterung bedeutet diese Untersuchung eine Eingrenzung der schädigenden Wirkung des Systems auf die Bereiche unter 323,16 K, da bei dieser Temperatur aufgrund der nicht stattfindenden Deliqueszenz keine Lösungszyklen durchlaufen werden können. Bei den anderen beiden Temperaturen muss der Lösungsprozess nicht immer abgeschlossen sein, bevor mit Verminderung der relativen Luftfeuchte die Kristallisation wieder einsetzen kann. Dabei bleibt zu eruieren, inwiefern dieses partielle Lösen und Kristallisieren Druck auf das Gefüge des Baumaterials in dem Maße ausübt, wie es für manche Einzelsalze nachgewiesen ist (s. Kap. 7).

Im Übrigen kann unter diesen Umständen das Kristallisationsverhalten ein ganz anderes sein als hier festgestellt, da es sich um eine heterogene Keimbildung handelt (vgl. Kap. 5-1).

Die Komplexität dieses Systems hat zwar die Grenzen der RHXRD in dem Sinne aufgezeigt, dass häufig Reflexüberlagerungen die Identifizierung von Phasen erschweren oder gar unmöglich machen können - bei realen Systemen kann dieses durchaus noch schwieriger sein, da diese komplexer sein können. Die Bestimmung der Deliqueszenzeigenschaften des Gesamtsystems und dessen wesentlicher Ablauf hinsichtlich der Deliqueszenzabfolge der einzelnen identifizierten Phasen wird jedoch eindeutig dargestellt und steht für die Einschätzung des Schadenspotential zur Verfügung.

Zu den für das Gesamtbild entscheidenden Parametern der Salzverwitterung zählen aber nicht nur die Multielektrolyt-Lösungen, welche im System des Werkstoffs aufgrund verschiedenartiger Eintragsquellen vorhanden sind, sondern auch die Porenstruktur selbst. Sie bietet viele Ansatzpunkte, Prozesse wie Kristallisation, Hydratation, Deliqueszenz und Dehydratationsvorgänge zu beeinflussen. Werden die Multikomponentensysteme mit Hilfe der RHXRD in ihren Eigenschaften wie oben erläutert gut erfassst, so gilt dieses für die komplexen Systeme in porösen Materialien noch nicht. Es bleibt also noch aus, diese durch das Umfeld "Bauwerk" zusätzlich gegebenen Bedingungen in weitere Untersuchungen mit ein zu beziehen. Denkbar wäre, dass das Deliqueszenzverhalten in Porenstrukturen sich dahingehend darstellt, dass es zu Kondensationserscheinungen in den Kapillarporen kommen könnte, selbst bei relativen Luftfeuchten außerhalb des Systems, die geringer als 100 % sind, wird dann die Deliqueszenz damit weit unter dem in nicht-porösen Werkstoffen gemessenen Werten liegen. Dieses andere Verhalten könnte durch Simulation der Situation durch Prüfkörper mit genormten Porengrößen erfasst werden. Glasfritten mit bestimmter Porengrößenverteilung sind als solche Prüfkörper zur Untersuchung der Poren als Einflussgröße geeignet. Eine zusätzliche Beeinflussung durch die Porenoberflächenbeschaffenheit hinsichtlich der Festkörperkinetik durch die heterogene Keimbildung (s. Kap. 5) kann durch die amorphe Glasoberfläche sicher nicht simuliert werden, dazu sollten dann Gesteinsprüfkörper zur Anwendung kommen. Diese mit Salzen dotierten porösen Systeme können, wie erste Vorversuche gezeigt haben, in der Messkammer der RHXRD untersucht werden und entscheidende Beiträge zur Klärung der Verwitterungsprozesse an Bauwerken leisten.

9 Zusammenfassung

Die Komplexität der Vorgänge in und am Bauwerk bei der Salzverwitterung ist unbestritten. Eine umfassende Klärung der Prozesse muss der erste Schritt sein, um dieses Hauptschadensphänomen durch konservatorische Maßnahmen eindämmen zu können. Es gilt dabei, sowohl die thermodynamischen als auch kinetischen Eigenschaften der einzelnen Salze und Salzsysteme im Zusammenspiel mit den Bedingungen der Umgebung - wie z. B. der relativen Luftfeuchte - zu erfassen und aus den Einzeluntersuchungen ein Gesamtbild zu erhalten. Eine zentrale Rolle bei dem Verwitterungsprozess spielt die Deliqueszenzfeuchte, also die relative Luftfeuchte, bei der ein Salz spontan in Lösung geht, bzw. plötzlich kristallisiert - dieser Punkt auf der Feuchteskala wird auch Effloreszenzfeuchte genannt.

Es zeigte sich, dass die feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie (RHXRD) eine vielversprechende Methode zur Untersuchung verwitterungsrelevanter Salzsysteme hinsichtlich der Deliqueszenzeigenschaften und des Hydratations- und Dehydratationsverhaltens ist. Das Prinzip der an das Diffraktometer gekoppelten Feuchteapparatur, einen feuchten und einen trockenen Luftstrom zu mischen, ermöglichte es, die relative Luftfeuchte mit einer maximalen Messunsicherheit von \pm 1,8 % r. F. in einem Arbeitsbereich von 0 bis 100 % r. F. zu erzeugen. Dabei resultiert diese Unsicherheit im Wesentlichen aus dem Messprinzip des kapazitiven Feuchtesensors und könnte somit durch Einsatz eines genauer messenden Fühlers noch erheblich verbessert werden.

Das von der EU geförderte Projekt "ECOS" (Contract-No. ENV4-CT95-0135, STEIGER et al. 2000) stellt für viele verwitterungsrelevante Salzsysteme thermodynamische Daten z. B. als Deliqueszenzfeuchten oder auch Wasseraktivitäten, zur Verfügung, welche durch Experimente und Berechnungen nach dem PITZER-Modell ermittelt worden sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit Hilfe der RHXRD diese Informationen um Angaben zu Phasenumwandlungs-prozessen sowie kinetische Erkenntnisse erweitert und die Daten verifiziert werden.

Die Apparatur arbeitet in einem Bereich von 278,15 K bis 333,15 K und deckt damit einen breiten Bereich der am Bauwerk möglichen Temperaturen ab. In der eigens für diesen Zweck konstruierten Messkammer konnte die Temperatur aufgrund des spiralförmig von der Temperierflüssigkeit umflossenen Gehäuses mit einer Messunsicherheit von $\pm 0,1$ K erfasst werden.

Die Kennlinien des Verfahrens haben bei 283,15 K einen linearen Verlauf, bei Temperaturen von 298,15 K und 323,15 K folgt jeweils die Anpassung an die aufgenommenen Daten einer Regression zweiten Grades.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Wasseraktivität ist die Messung der relativen Luftfeuchte über gesättigten Salzlösungen. Die Messunsicherheit ist hierbei ebenso hoch wie bei der RHXRD, wenn bei der Herstellung der Lösungen sorgfältig vorgegangen und die tatsächliche Zusammensetzung in der Lösung durch zusätzliche Messungen überprüft wird. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenkörper und Lösung sowie zwischen Lösung und Dampfraum dauerte insgesamt 10 bis 24 Stunden und sollte nicht unterhalb dieses Zeitraumes liegen.

Für das Salzsystem Na⁺-Cl⁻-Ca²⁺-NO₃⁻-H₂O konnte auf diese Weise bei 298,15 ± 0,1 K ein Luftfeuchtebereich von 35,2 ± 0,1 % r. F. bei einer Zusammensetzung der gesättigten Lösung mit einem molaren Verhältnis von Natrium zu Calcium von 0,3 bis zu 76,5 ± 1,9 % r. F. für die gesättigte NaCl-Lösung ermittelt werden. Die Mischung weist in einem großen Bereich also sehr niedrige Gleichgewichtsfeuchten auf. Da Ca(NO₃)₂ in weiten Bereichen nicht kristallin vorliegt, ist das System nur bei hohem NaCl-Anteil als bauwerksschädigend einzustufen. Einen für binäre Systeme typischen Verlauf der Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte von der Lösungszusammensetzung zeigen die Lösungen von NaCl und KNO₃. Mit 69,3 ± 0,6 % r. F. bei 298,11 ± 0,6 K und einer Lösungszusammensetzung von x(Cl) = 0,6 liegt der eutonische Punkt des Systems unter den Gleichgewichtsfeuchten der reinen Salze von 93,8 ± 2,2 % r. F. für KNO₃ und 75,3 ± 1,9 % r. F. für NaCl. Die jeweils gemessenen Daten beider betrachteten Systeme stimmen im Rahmen der Messunsicherheit mit dem durch das PITZER-Modell berechneten Datenmaterial überein.

Soll der genaue Ablauf eines Deliqueszenzereignisses erfasst werden, genügt es nicht, lediglich die Gleichgewichtsfeuchten zu untersuchen. Vielmehr müssen eventuelle Phasenumwandlungen und deren Kinetik erfasst werden. Dazu ist die RHXRD als phasendetektierende Methode unabdingbar. Anhand des sehr stark verwitterungsfördernden Salzes Natriumsulfat gelang es, die Anwendung der RHXRD zur kinetischen Untersuchung von Phasenumwandlungen zu demonstrieren. Die Hydratations-/Dehydratationsreaktion im System Na₂SO₄-H₂O scheint eine echte Festkörperreaktion zu sein. Eine amorphe Phase konnte zu keiner Zeit der Phasenumwandlung

detektiert werden, weder bei der temperaturinduzierten noch bei der durch die Veränderung der relativen Luftfeuchte initiierten.

Für alle Reaktionen sowohl der Hydratation der wasserfreien Phase, dem Thenardit, zum Dekahydrat, dem Mirabilit, als auch der Dehydratation in umgekehrter Richtung konnte ein keimbildungs- und wachstumskontrollierter Mechanismus nach AVRAMI-EROFE EV festgestellt werden. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt von der feuchteinduzierten Hydratation über die Dehydratation bis zur temperaturinitiierten Dehydratation zu. Als Erklärung dafür können die jeweiligen Strukturen des Thenardits und Mirabilits herangezogen werden: Die Bildung eines Gitters höherer Symmetrie aus einem niedriger symmetrischen ist wesentlich leichter als der umgekehrte Weg. Da Thenardit dem orthorhombischen Kristallsystem, Mirabilit dem monoklinen zuzuordnen ist, ist es verständlich, dass bei der Dehydratation Kristallisations-keime schneller gebildet werde können als bei der Hydratation.

Die Tatsache, dass die erneute Hydratation einer bereits aufgrund von Temperaturerhöhung dehydratisierten Probe nicht mehr möglich ist - vielmehr nach einer gewissen Zeit die Deliqueszenz einsetzt - wirft Licht auf die Bedeutung, die das System Na₂SO₄-H₂O für die Verwitterung von Baumaterialien hat: Schwerwiegender sind demnach die durch die Änderung der relativen Luftfeuchte verursachten Kristallisationszyklen, da die direkte Umwandlung des Thenardits zum Mirabilit ohne amorphe Zwischenphase erfolgt. Bei Temperaturzyklen wird der Schadenszyklus nicht so stark zum Tragen kommen, da der Mirabilit bei der Rehydratation aufgrund einer bei der temperaturinduzierten Dehydratation entstehenden amorphen Oberflächenschicht nicht erneut entstehen kann, also lediglich der Lösungsvorgang eine Rolle spielt.

Komplexe Elektrolytsysteme sind in den porösen Strukturen der Bauwerke weitaus verbreiteter als einfache binäre oder ternäre. Die Ergebnisse der Untersuchung des Multikomponentensystems Na⁺-K⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻-H₂O lassen erahnen, was für Möglichkeiten der Phasenbildung und Phasenumwandlung bei noch vielfältigeren Gemischen existieren. Nicht nur das bei niedrigen relativen Luftfeuchten und 298,15 K vorhandene Nitrat-Sulfatsalz Humberstonit, sondern auch das bei 323,15 K neben drei weiteren Phasen auskristallisierte Natrium-Magnesiumsulfat Löweit sind hinsichtlich ihrer Schadenswirkung bisher nicht untersucht.

Für das komplexe System konnte ein Deliqueszenzbereich, also kein einzelner Deliqueszenzpunkt, gefunden werden. Neben einem Deliqueszenzbereich ist spontane Kristallisation nach Übersättigung bei einer relativen Luftfeuchte, die unterhalb des Deliqueszenzereignisses liegt, beobachtet worden. Charakteristisch für dieses System ist die invertierte Löslichkeit: mit Erhöhung der Temperatur verschieben sich auch die Feuchtewerte der Deliqueszenzereignisse in Richtung höherer relativer Luftfeuchten.

Mit Hilfe der entwickelten Apparatur zur feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie konnten also Beiträge zur Untersuchung von Verwitterungsmechanismen in Baustoffen, zur Bestimmung kinetischer Parameter von Festphasenreaktionen und zu thermodynamischen Beschreibungen von Multielektrolyt-Systemen geleistet werden.

Summary

Salt weathering obviously is caused by different complex processes. Investigation of mechanisms of single reactions during weathering has to be the first step in order to prevent deterioration using conservatory methods. Interactions between salt or salt systems and environmental conditions such as relative humidity (r.h.) play a major role within the salt weathering cycle. Deliquescence humidities, hydration and dehydration mirror directly this behaviour.

Humidity controlled X-ray diffraction (RHXRD) is a promising method in order to investigate hydration/dehydration reactions and deliquescence properties of salt systems. The humidity generator performs the mixing of two air streams: dry air and water vapour saturated air. The apparatus works in a range of 0-100% r. h. and 278.15-333.15 K with a measurement accuracy of \pm 1.8 % r.h.. The response of the humidity apparatus is linear at 283.15 K. However, at 298.15 K and 333.15 K the description of the dependency of relative humidity against the adjustment of thermal mass flow controller is much better using a regression of second order.

Within the EU-project "ECOS" (Contract No. ENV4-CT95-0135) thermodynamic data like deliquescence points and solubility of simple systems were obtained and evaluated using the PITZER-model. RHXRD completes these data with information of phase transformation and kinetic properties of hydration and dehydration reactions. Above all, the method developed in this work is able to validate complex predictions of the PITZER-model.

Measurement of relative humidity over saturated salt solutions is an easy way to obtain water activity data of salt systems. Using this method Na⁺-Cl⁻-Ca²⁺-NO₃⁻ showed at 298.15 \pm 0.1K a deliquescence range of 35.2 \pm 0.1 % r. h. at m(Na)/m(Ca) = 0.3 and 76.5 \pm 1.9 % r. h. for pure NaCl. Crystallised calcium nitrate was never detected in this system using RHXRD in order to investigate the deliquescence. These facts, low humidities and a wide deliquescence range lead to the conclusion that salt mixtures of NaCl and Ca(NO₃)₂ play a role on weathering processes.

Solutions of a NaCl/KNO₃ mixture showed a typical dependence of binary solutions. the invariant point was detected At molar fraction x(Cl) = 0.6 at 69.3 ± 0.6 % r. h. Upper limits of relative humidity of the system are defined by the deliquescence points of the pure salts,

 $93.8 \pm 2.2 \%$ r. h. for KNO₃ and $75.3 \pm 1.9 \%$ r. h. for NaCl. The experimental data of both systems are in good agreement with data of the PITZER- model.

The hydration/dehydration reaction in the system $Na_2SO_4 - H_2O$ seems to be a real solid state reaction, because no solution was detected at any time during the phase transition. This was observed not only for the T-induced but also for the r.h.-induced reaction. A typical nucleation growth mechanism according to Avrami-Erofe´ev was determined for all reactions. The reaction rate increases from r.h.-induced hydration, r.h.-induced dehydration to T-induced dehydration, which seems to be caused by different energetic expenditure reorganising the crystal structure. For the weathering mechanism of sodium sulphate in building material it has to be concluded that the direct transition of the anhydrous phase to the decahydrate without an intermediate solution phase and $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ crystallisation explains the deterioration power due to spontaneous volume increase.

Binary and ternary systems are hardly found in building materials. Usually the salt systems in building materials are complex multielectrolyte systems. To simulate such natural conditions and check the performance of the method, measurements of the quinary system $Na^+-K^+Mg^{2+}-NO_3^--SO_4^{2-}-H_2O$ were carried out: Deliquescence occurs across ranges of r.h. rather than at specific values. Crystallisation was only observed at humidities lower than the deliquescence humidities indicating a considerable amount of supersaturation. Humberstonite was found as the most prominent salt crystallising at 298.15 K. The mineral could not be detected at 323.15 K and 283.15 K.

Relative humidity controlled x-ray diffraction contributes to the investigation of salt weathering on monuments, the determination of kinetic parameters of solid state reactions and the thermodynamic description of multielectrolyte systems.

10 Literatur

AMDUR, S. M.; PADOVA, J. I.; SCHWARZ, A. M. (1970), Isopiestic Study of the System Potassium Chloride-Potassium Nitrate-Water at 25°C, *Journal of Chemical and Engineering Data* **15** (3), 417-418.

ARNOLD, A. (1992), Salze: Lästige weiße Ausblühungen oder Hauptschadensursache, in:
Snethlage, R., Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung Bd.
2 - 1990, Verlag Ernst & Sohn GmbH, Berlin, 169-177.

ARNOLD, A. und ZEHNDER, K. (1989), Salt weathering on monuments in: The conservation of monuments in the Mediterranean Basin, Proceedings of the 1st international Symposium, Bari, Grafo Edizione, Brescia, 31-58.

ARNOLD, A. (1998), persönliche Mitteilung.

BARRET, P.; GERARD, N.; WATELLE-MARION, G. (1968), Enceinte chauffante à atmosphère contrôlée pour diffractométrie des rayon avec analyse thermique différentielle incorporée. Exemples d'applications, *Bulletin de la Société Chimique de France* **8**, 3172-3176.

BERTRAND, G.; LALLEMENT, M.; WATELLE-MARION, G. (1974), Variation anormale de la vitesse de decomposition d'un solide - I. cas des deshydratations d'hydrates salins, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **36**, 1303-1309.

BEYER, R. (1996), Bestimmung von Wasseraktivitäten in Elektrolytlösungen mittels kapazitiver Dampfdruckmessungen, Diplomarbeit, FB Chemie, Universität Hamburg.

BOCK, E.; FAHRIG, N. (1992), Mikroorganismen in Steinen historischer Bauten - eine Datenanalyse, in: Snethlage, R. (Hrsg.), Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung Bd. 3 - 1991, Verlag Ernst & Sohn GmbH, Berlin, 179-195.

BOEYENS, J. C. A.; FERG, E.; LEVENDIS, D. C.; SCHÖNING, F. R. L. (1991), X-Ray diffraction analysis of the ammonium nitrate IV-III-II and IV-II phase changes under controlled humidity conditions, *South African Journal of Chemistry* **44** (2), 42-46.

BRIGATTI, M. F.; CORRADINI, F.; FRANCHINI, G.; PACCHIONI, M. G.; POPPI, L. (1994), Interaction of exchanged Zn²⁺-montmorillonite with alkaline and earth alkaline cations, *Applied Clay Science* **9** (2), 121-128.

BROWN, W. E.; DOLLIMORE, B.; GALWAY, A. K. (1980), Reactions in the Solid State, in: Bamford, C. H.; Tipper, C. H. K. (Hrsg.), *Comprehensive Chemical Kinetics* 22, Elsevier, Amsterdam.

CAROTENUTO, A. und DELL'ISOLA, M. (1996), An Experimental Verification of Saturated Salt Solution-Based Humidity Fixed Points, *International Journal of Thermo-physics* **17** (6), 1432-1439.

CAROTENUTO, A.; DELL'ISOLA, M., VIGO, P. (1995), A comparision between the metrological performances of humidity sensors, *Transactions of the Institute of Measurement and Control* 17 (1), 16-26.

CHAROLA, A. E.; WEBER, J. (1992), The Hydration-Dehydration Mechanism of Sodium Sulphate, in: 7th Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Vol. 2, 581-590.

COCCO, G.; CAROBBI, S. G. (1962), La struttura della mirabilite, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei*, Serie 8, **32**, 690-698.

CORRENS, C. W. und STEINBORN, W. (1939), Experimente zur Messung und Erklärung der sog. Kristallisationskraft, *Zeitschrift für Kristallographie* **101**, 117-133.

DAI, D. J.; PETERS, S. J.; EWING, G. E. (1995), Water-Absorption and Dissociation on NaCl Surfaces, *Journal of Physical Chemistry* **99** (25), 10299-10304.

DANNECKER, W. und DÜWEL, U. (1984), Dynamische Erzeugung von wasserdampf-haltigen Prüfgasen mit reaktiven Inhaltsstoffen, *Staub-Reinhaltung der Luft* **44**, 229-237.

D.I.N. (1981), DIN 50008 in: Deutsches Institut für Normung (Hrsg.), Klimate und ihre technischen Anwendungen: Konstantklimate über wässrigen Lösungen, Beuth-Verlag, Berlin.

D.I.N. (1986), DIN 38402, Teil 51 in: Deutsches Institut für Normung (Hrsg.), Kalibration von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrössen, Beuth-Verlag, Berlin.

D.I.N. (1988), DIN 28004, Teil 3 in: Deutsches Institut für Normung (Hrsg.), Fließbilder, verfahrenstechnischer Anlagen - Graphische Symbole, Beuth-Verlag, Berlin.

D.I.N. (1990), DIN 52111 in: Deutsches Institut für Normung (Hrsg.), Prüfverfahren für Naturstein - Bestimmung des Widerstandes gegen Kristallisation von Salzen, Beuth-Verlag, Berlin.

D.I.N. (1993), DIN 19227 und DIN 19228 in: Deutsches Institut für Normung (Hrsg.), Leittechnik; Graphische Symbole und Kennbuchstaben für die Prozessleittechnik, Beuth-Verlag, Berlin.

D.I.N. (1994), DIN 19226, Teil 2 in: Deutsches Institut für Normung (Hrsg.), Leittechnik, Regelungstechnik und Steuerungstechnik, Beuth-Verlag, Berlin.

DOEHNE, E. (1994), In situ dynamics of sodium sulfate hydration and dehydration in stone pores: observation at high magnification using the environmental scanning electron microscope in: III. Int. Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Venedig 22-25. Juni, 143-150.

DOERFFEL, K. (1990), Statistik in der analytischen Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

DUTTLINGER, W. und KNÖFEL, D. (1993), Salzkristallisation und Salzschadensmechanismen, in: Snethlage, R. (Hrsg.), Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung Bd. 3 - 1991, Verlag Ernst & Sohn GmbH, Berlin, 197-213.

EL MALKI, K.; DE ROY, A.; BESSE, J. P. (1993), Evolution related to hygrometry of two lamellar double hydroxide pillared structures [Cu-Cr-SO4] and [Zn-Al-SO4], *Nanostructured Materials* **2** (2), 169-173.

EPPLE, M. (1994), Applications of Temperature-Resolved Diffraction Methods in Thermal Analysis, *Journal of Thermal Analysis* **42**, 559-593.

EPPLE, M. (1995a), Gaining insight into structural changes with dynamic diffraction methods, *Thermochimica Acta* **269**, 33-42.

EPPLE, M. (1995b), On the Evaluation of Dynamic X-Ray Diffractometric Data for Kinetic and Structural Purposes, *Journal of Thermal Analysis* **45**, 1265-1276.

EPPLE, M. und CAMMENGA, H. K. (1992), Investigation of Solid-State Reactions and Solid Phase Transformations with Time Resolved and Temperature Resolved X-Ray Powder Diffractometry, *Berichte der Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie - An International Journal of Physical Chemistry* **96** (11), 1774-1778.

ERICKSEN G. E. (1981), Geology and origin of the chilean nitrate deposits, *Geological survey professional paper* **1188**, United States Government Printing Office, Washington.

EVANS, I. S. (1970), Salt crystallization and rock weathering: a review, *Revue de geomorphologie dynamique* **19**, 153-177.

EVERETT, D.-H. (1961), The Thermodynamics of Frost Damage to Porous Solids, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*. **57**, 1541-1551.

FICHTNER, R. (1994), Verfahrensüberblick zur Mauerwerksentsalzung, *Bautenschutz und Bausanierung*, **17**, (2), 53-58.

FISCHER, W.; RECK, G.; SCHOBER, T. (1999), Structural transformation of the oxygen and proton conductor Ba₂In₂O₅ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study, *Solid State Ionics* **116** (3-4), 211-216.

FLEMING, J.; ALBUS, H.; NEIDHART, B.; WEGSCHEIDER, W. (1996), Glossary of Analytical Terms, *Accred Qual. Assur.* **1**, 35, 41-43, 87-88, 135, 190-191, 233-234, 277 und *Accred Qual. Assur.* **2** (1997), 51-52.

FRANK, F. C. (1949), The influence of dislocations on crystal growth, *Discussions of the Faraday Society*, **5**, 48-54.

FRELS, C. (1990), Ein Beitrag zur Messung und Bewertung von gasförmigen organischen Emissionen in Kaffeeröstereien mit katalytischer Nachverbrennung, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg.

FRIESE, P. und A. PROTZ (1994), Salzschäden an Ziegelmauerwerk und praktische Erfahrungen mit Entsalzungsverfahren, *Bautenschutz und Bausanierung* **17** (8), 39-45.

FUNK, W.; DAMMANN, V.; DONNEVERT, G. (1992), Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH, Weinheim.

GALWAY, A. K. (1992), Some Recent Studies of the Mechanism of Dehydration Reactions of Solids, *Journal of Thermal Analysis* **38**, 99-110.
GALWAY, A. K.; LAVERTY, G. M. (1990), Recent insights into dehydration reactions of crystalline solids; *Journal de Chimie Physique* **87**, 1207-1221.

GÉRARD, N.; WATELLE-MARION, G. (1963), Adaptation d'un four haute température au goniomètre Berthold, *Bulletin de la Société Chimique de France* **30**, 2631 - 2635.

GÉRARD, N. (1974), Coupling of thermogravimetric and x-ray methods, *Journal of Physics E* - *Scientific Instruments* **7**, 509.

GÉRARD, N.; WATELLE-MARION, G.; THRIERR-SOREL, A. (1967), Étude, sous pression de vapeur d'eau contrôlée, du phénomène de deshydratation-réhydratation de l'acide oxalique, *Bulletin de la Société Chimique de France* **5**, 1788-1793.

GMELIN (1967), Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Nr. 21: Natrium,8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim.

GONI-ELIZALDE, S.; FRESNO-RUIZ, S.; GARCIA-CAVEL, E. (1986), Cadmium Metavanadate Preparation at Room Temperature. Part I, Thermochimica Acta **107**, 115-121.

GREENSPAN, L. (1977), Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions, Journal of Research of the National Bureau of Standards **81A** (1), 89-96.

HAMAD, S. EL D. (1976), A Study of the Reaction $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 10 H_2O$ in the Temperature Range o to 25°C, *Thermochimica Acta* **17**, 85-96.

HAND, R. J. (1994), The Kinetics of Hydration of Calcium-Sulfate Hemihydrate, *Cement and Concrete Research* **24** (5), 885-895.

HARTMANN, P. (1979), Zum Verständnis des Mineralwachstums, *Fortschritte der Mineralogie* 57 (2), 127-171.

HASHIZUME, H.; SHIMOMURA, S.; YAMADA, H.; FUJITA, T.; NAKAZAWA, H.; AKUT-SU, O. (1996), An X-ray diffraction system with controlled relative humidity and temperature, *Powder Diffraction* **11** (4), 288-289.

HAUPT, O. (1999), Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen und Entwicklung eines automatisierten Probenahme- und Analysensystems, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg.

HAUPT, O.; SCHAEFER, C.; STRAUSS, S.; DANNECKER, W. (1996), Production of calibration standards for x-ray fluorescence analysis of aerosol particles precipitated on different filter materials, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **355**, 375-378.

HOROWITZ, H. S.; BORDIA, R. K.; FLIPPEN, R. B.; JOHNSON, R. E.; CHOWDHRY, U. (1988), Degradation of Sinterability and Superconducting Properties of Fine Particle Yttrium Barium Copper Oxide (YBa₂Cu₃O_{7-y}) by Exposure to Moisture, *Materials Research Bulletin* **23** (6), 821-830.

HURST, V. J.; SCHROEDER, P. A.; STYRON, R. W. (1997), Accurate quantification of quartz and other phases by powder X-ray diffractometry, *Analytica Chimica Acta* **337**, 233-252.

HUXLEY, H. E. und KENDREW, J. C. (1953), Discontinuous Lattice Changes in Haemoglobin Crystals, *Acta Crystallographica* **6**, 76-80.

ICSD (1996), Inorganic Crystal Structure Data Base 96/1, Gmelin Institut, Karlsruhe.

JENKINS, R. und SNYDER, R. L. (1996), Introduction to X-ray Powder Diffractometry, in: Wineforder, J. D., Chemical Analysis, Vol. 138, John Wiley & Sons, New York.

KIRILENKO, I. A. (1967), Glass-forming nitrate Systems, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **37** (2), 201-213.

KLAUE, B. und DANNECKER, W. (1994), Humidity Dependent X-Ray Diffraction - a New Way to Investigate Deliquescence Properties of Hygroscopic Salts in Ambient Aerosol Samples, *Journal of Aerosol Science* **25** (Suppl. 1), S297-S298.

KLUG, H. P. und ALEXANDER, L. A. (1974), X-Ray Diffraction Procedures, Wiley & Sons, New York.

KNACKE, O. und ERDBERG, R. (1975), The Crystallisation Pressure of Sodium Sulphate Decahydrate, *Berichte der Bunsengesellschaft* **79** (8), 653-657.

KOSSEL, W. (1934), Zur Energetik von Oberflächenvorgängen, *Annalen der Physik*, **21**, 457-480.

KRISCHNER, H.; KOPPELHUBER-BITSCHNAU, B. (1994), Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode - Eine Einführung, 5. Aufl., Vieweg, Braunschweig.

KRUMBEIN, W. E. (1992), Colour Changes of Building Stones and their Direct and Indirect Biological Causes, in: RODRIGUES, J. D.; HENRIQUES, F.; JEREMIAS, F. T. (Eds.), 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Vol.1, Lissabon, 705-714.

KUSIK, C. L.; MEISSNER, H. P. (1973), Vapor Pressure of Water Over Aqueous Solutions of Strong Electrolytes, *Ind. Eng. Chem. Process Des.* **D 12** (1), 112 - 115.

LALLEMENT, M.; WATELLE-MARION, G. (1967a), Dégradation thermique du sulfate de magnésium heptahydraté sous pression de vapeur d'eau contrôlée. Mécanisme observé de 10⁻³ à 40 torr, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Paris*, **C 264** (Juin), 2030-2033.

LALLEMENT, M.; WATELLE-MARION, G. (1967b), Dégradation thermique du sulfate de magnésium heptahydraté sous pression de vapeur d'eau contrôlée. Mécanisme observé au-dessus de 50 torr, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. *Paris*, **C 265** (Septembre), 627-630.

LEWIS, B. (1974), Nucleation and Growth Theory, in: Pamplin, B. R. (Eds.), Crystal Growth, Pergamon Press, Oxford, 23-63.

LI, C.-T. (1997), Development of a simple device for a moisture-proof X-ray diffraction analysis, *Powder Diffraction* **12** (3), 145-150.

LYUBARTSEV, A. P. (1996), Concentration Effects in Aqueous NaCl Solutions. A Molecular Dynamics Simulation, *Journal of Physical Chemistry* **100** (40), 16410-16418.

MANDEL, J. (1964), The Statistical Analysis of Experimental Data, Wiley & Sons, New York.

McMAHON, D. J.; SANDBERG, P.; FOLLIARD, K.; MEHTA, P. K. (1992), Deterioration Mechanisms of Sodium Sulfate in: RODRIGUES, J. D.; HENRIQUES, F.; JEREMIAS, F. T. (Eds.), 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Vol.1, Lissabon, 705-714.

MEHROTRA, B. N.; HAHN, T.; EYSEL W.; ROEPKE, H.; ILLGUTH, A. (1978), Crystal chemistry of compounds with Thenardite (Na_2SO_4 (V)) structure, *Neues Jahrbuch für Mineralogie / Monatshefte*, 408-421.

MOORE, R. L. (1982), Moisture and Humidity Measurement, in: Basic Instrumentation Lecture Notes and Study Guide, Vol. 2, 23 - 40.

MORTENSEN, H. (1933), Die "Salzsprengung" und ihre Bedeutung für die regionalklimatische Gliederung der Wüsten, *Petermanns Mitteilungen* **79**, 130-135.

MROSE, M. E.; FAHEY, J. J.; ERICKSEN, G. E. (1970), Mineralogical Studies of the Nitrate Deposits of Chile. III. Humberstonite, $K_3Na_7Mg_2(SO_4)_6(NO_3)_2 \ge 6 H_2O$, a New Saline Mineral, *The American Mineralogist* **55**, 1518-1533.

MULLIN, J. W. (1993), Crystallisation, 3rd ed., Butterworth/Heinemann, Oxford.

MUTIN, J.-C.; WATELLE-MARION, G.; DUSAUSOY, Y.; PROTAS, J. (1972), Relation entre la structure cristalline de l'oxalate acide de baryum dihydraté et l'équilibre divariant qu'il forme avec vapeur d'eau, *Bulletin de la Société Chimique de France* **12**, 4498-4508.

NAGENDRA, H. G.; SUDARSANAKUMAR, C.; VIJAYAN, M. (1996), An X-ray Analysis of Native Monoclinic Lysozyme. A Case Study on the Reliability of Refined Protein Structures and a Comparison with the Low-Humidity Form in Relation to Mobility and Enzyme Action, *Acta Crystallographica* **D52**, 1067-1074.

NEUMANN, H.-H. (1994), Ausbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängender Gefügeschäden an Bauwerken aus Naturstein, Dissertation, FB Geowissenschaften, Universität Hamburg.

NORD, A. G. (1973), Refinement of the crystal structure of Thenardite, Na₂SO₄ (V), *Acta Chemica Scandinavica* **27**, 814-822.

OHTAKI, H. (1993), Dissolution and nucleation phenomena of salts in water. Molecular dynamic approaches and supporting solution X-ray diffraction measurements, *Pure and Applied Chemistry* **65** (2), 203-211.

OTSUKA, M.; OFUSA, T.; MATSUDA, Y. (1999), Effect of environmental humidity on the transformation pathway of carbamazepine polymorphic modifications during grinding, *Colloids and Surface B: Biointerfaces* **13**, 263-273.

PICKFORD, M. G.; GARMAN, E. F.; JONES, E. Y.; STUART, D. I. (1993), A design of crystal mounting cell that allows the controlled variation of humidity at the protein crystal during X-ray diffraction, *Journal of Applied Crystallography* **26**, 465-466.

PITZER, K. S. (1973), Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations, *Journal of Physical Chemistry* **77**, 268-277.

PITZER, K. S. (1991), Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation, in: PITZER, K. S. (Ed.), Activity Coefficients in Electrolyte Solution, CRC Press, Boca Raton, 75-153.

PLATFORD, R. F. (1968), Isopiestic Measurement on the System H_20 -NaCl-Na₂SO₄ at 25°C, *Journal of Chemical and Engineering Data* **13** (1), 46 - 48.

POLAK, W.; SANGWAL, K. (1995), Modeling the Formation of Solute Clusters in Aqueous Solutions of Ionic Salts, *Journal of Crystal Growth* **152** (3), 182-190.

POLLIO M. L.; KITIC, D.; RESNIK, S. L. (1996), Aw Values of Six Saturated Salt Solutions at 25 C. Re-examination for the Purpose of Maintaining a Constant Relative Humidity in Water Sorption Measurements, *Food Science and Technology* **29**, 376-378.

PRICE, C. und BRIMBLECOMBE, P. (1994), Preventing Salt Damage in Porous Materials, in: International Institute for Conservation (Hrsg.), Preventive Conservation: Practice, Theory and Research, 90-93.

PUXLEY, D. C.; SQUIRE, G. D.; BATES, D. R. (1994), A New Cell for In Situ X-ray Diffraction Studies of Catalysts and Other Materials under Reactive Gas Atmospheres, *Journal of Applied Crystallography* **27**, 585-594.

RASMUSSEN, S. F.; JORGENSEN, J. E.; LUNDTHOFT, B. (1996), Structures and Phase Transitions of Na₂SO₄, *Journal of Applied Crystallography* **29** (1), 42-47.

REILLY, P. J.; WOOD, R. H.; ROBINSON, R. A. (1978), The Prediction of Osmotic and Coefficients in Mixed-Electrolyte Solutions, *Journal of Physical Chemistry* **75** (9), 1305 - 1315.

REINDERS, W. (1915), Die reziproken Salzpaare KCl + NaNO₃ = KNO₃ + NaCl und die Bereitung von Konversionssalpeter, *Zeitschrift für Anorganische Chemie* **93**, 202-212.

RIETVELD, H. M. (1969), A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65-71.

RICHARDSON, C. B.; SNYDER, T. D. (1994), A Study of Heterogeneous Nucleation in Aqueous Solutions, *Langmuir* **10** (7), 2462-2465.

ROBINSON, R. A. (1961), Activity Coefficients of Sodium Chloride and Potassium Chloride in Mixed Aqueous Solutions at 25°C, *Journal of Physical Chemistry* **65**, 662 - 667.

ROCKLAND, L. B. (1960), Saturated Salt Solutions for Static Control of Relative Humidity between 5° and 40°C, *Analytical Chemistry* **32**, 1375 - 1376.

RUBEN, H. W.; TEMPLETON D. H., ROSENSTEIN R. D., OLOVSSON I. (1961), Crystal Structure and Entropy of Sodium Sulfate Decahydrate, *Journal of the American Chemical Society* **83**, 820-824.

SALUNKE, D. M., VEERAPANDIAN, B.; KODANDAPANI, R.; VIJAYAN, M. (1985), Water-Mediated Transformations in Protein Crystals, *Acta Crystallographica* **B41**, 431-436.

SANGSTER, J.; LENZI, F. (1974), On the Choice of Methods for the Prediction of the Wateractivity and Activity Coeffizient for Multicomponent Aqueous Solution, *Can. J. Chem. Eng.* **52**, 392 - 396.

SAUL, A. und WAGNER, W. (1987), International equations for the saturation properties of ordinary water substance, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **16**, 893-901.

SCHOBER, T.; FRIEDRICH, J.; KRUG, F. (1997), Phase transition in the oxygen and proton conductor Ba₂In₂O₅ in humid atmospheres below 300°C, *Solid State Ionics* **99** (1-2), 9-14.

SEIFERT, M. (1997), Charakterisierung komplexer Salzsysteme in einem historischen Kellergewölbe und Untersuchungen zur Schadensanalytik in Abhängigkeit von raumklimatischen Einflüssen, Diplomarbeit, Universität Hamburg.

SMITH, M. L. und TOPLEY, B. (1931), Proceedings of the Royal Society A 134, 224.

STEIGER, M. (1998), Die Bedingungen für die Kristallisation verschiedener Salzhydrate am Beispiel Thenardit/Mirabilit, in: SNETHLAGE, R.(Hrsg.), Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung 1994-96, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 123-133.

STEIGER, M. (1994), Crystallisation Properties of Mixed Salt Systems Containing Chloride and Nitrate, EC Workshop: Research on the conservation of brick masonry monuments, 24.- 26. October, 1994, Leuven.

STEIGER, M. (2000), Crusts and Salts, in: P. BRIMBLECOMBE (Ed.), Air Pollution Reviews, Imperial College Press, Vol. IV, im Druck.

STEIGER, M. (2000a), unveröffentlicht.

STEIGER, M.; BEYER, R.; DORN, J.; ZEUNERT, A. (2000) in PRICE, C. (Ed.), An Expert Chemical Model For Determining the Environmental Conditions Needed to Prevent Salt Damages in Porous Materials, Final Report, EU-project contract No.ENV4-CT95-0135. STEIGER, M. und DANNECKER, W. (1995), Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzgemischen, in SNETHLAGE, R. (Ed.), Jahresbericht aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung 5 - 1993, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 115-128.

STEIGER, M. und ZEUNERT, A. (1996), Crystallisation Properties of Salt Mixtures: Comparision of Experimental Results and Model Calculation in: J. RIEDERER (Ed.), Proceedings of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Vol. 1, Berlin, 535-544.

STEIGER, M.; NEUMANN, H.-H., GRODTEN, T.; WITTENBURG, C.; DANNECKER, W. (1998), Salze in Natursteinmauerwerk - Probenahme, Messung und Interpretation, in: R. SNETHLAGE (Hrsg.), Denkmalpflege und Naturwissenschaft, *Natursteinkonservierung* **II**, 61-91.

STEIGER, M.; NEUMANN, H.-H.; ULRICH, A., DANNECKER, W. (1992), Chemische Zusammensetzung und Verteilung löslicher Salze in Natursteinmauerwerk, in: SNETHLAGE, R. (Hrsg.), Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung Bd. 3 - 1991, Verlag Ernst & Sohn GmbH, Berlin, 21-33.

STEINER, T. und KOELLNER, G. (1994), Crystalline Cyclodextrin Hydrate at Various Humidities: Fast, Continuous, and Reversible Dehydration Studied by X-Ray Diffraction, *Journal of the American Chemical Society* **116** (12), 5122-5128.

TANAKA, H.; KOGA, N.; GALWAY, A. K. (1995), Thermal Dehydration of Crystalline Hydrates, *Journal of Chemical Education* **72** (3), 251.

TANG, I. N. und MUNKELWITZ, H. R. (1984), An Investigation of Solute Nucleation in Levitated Solution Droplets, *Journal of Colloid and Interface Science* **98** (2), 430-438.

TANG, I. N. (1976), Phase Transformation and Growth of Aerosol Particles Composed of Mixed Salts, *Journal of Aerosol Science* **7**, 361-371.

TANG, I. N. und MUNKELWITZ, H. R. (1993), Composition and Temperature Dependence of the Deliquescence Properties of Hygroscopic Aerosols, *Atmospheric Environment* **27A** (4), 467-473.

TAPLIN, J. H. (1965), Hydration Kinetics of Calcium Sulphate Hemihydrate, *Nature* 205, 864-866.

TEWORTE, W. (1972), Natriumsulfat, in: BARTHOLOME, E.; BIEKERT, E.; HELLMANN, H.; LEY, H.; WEIGERT, W. M.; WEISE, E. (Hrsg.), Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 17, S. 211, VCH, Weinheim.

TOMAINO, G. P. (1994), Quantitative Determination of Quartz in Calcite, Dolomite, and Talc by Powder X-ray Diffraction Analysis, *Analytica Chimica Acta* **286**, 75-80.

VOGT, R., GORETZKI, L., HENNING, O. (1994), Der Einfluß von Salzen auf das hygrische Verhalten von Baustoffen. Teil 1: Hygroskopizität bauschädlicher Salze, *Bautenschutz und Bausanierung* **17**, 59-64.

WATANABE, T. und SATO, T. (1988), Expansion Characteristics of Montmorillonite and Saponite under Various Relative Humidity Conditions, *Clay Science* **7**, 129-138.

WEXLER, A. S. und POTUKUCHI, S. (1998), in: Harrison, R. M. und Van Grieken, R. (Eds.), Atmospheric Particles, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Vol. 5, John Wiley & Sons, 203-231.

WU, Y.; MAYER, J. T.; GARFUNKEL, E.; MADEY, T. E. (1994), X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Water Absorption on $BaF_2(111)$ and $CaF_2(111)$ Surfaces, *Langmuir* **10** (5), 1482-1487.

XU, B und SCHWEIGER, G. (1999), in-situ Raman Observation of Phase Transformation of Na₂SO₄ during the Hydration/Dehaydration Cycles on Single Levitated Microparticle, *J. Aerosol Sci.* **30** Suppl. 1, 379-380.

XU, B.; VEHRING, R.; SCHWEIGER, G. (1998), Identification of the Crystalline Phase of Single Levitated Microparticles, *Journal of Aerosol Science* **29** Suppl. 1, 865.

ZEUNERT, A. (1995), Diffraktometrische in situ-Messungen der Kristallisationseigenschaften ausgewählter K⁺, Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻-Systeme und ihre Bedeutung für die Salzverwitterung von Naturwerksteinen, Diplomarbeit Universität Hamburg, FB Chemie, Hamburg.

Anhang

- A. Technische Referenz Geräte und Chemikalien
- B. Symbole und Bezeichnungen nach DIN 28004, Teil 3 und DIN 19227/19228 (Auszüge)
- C. Zeichenerklärung der Mess-, Steuer- und Regel-Strategie (s. Kap. 3.3)
- D. Diffraktogramm/relative Luftfeuchte-Zuordnungsprogramm (LOTUS Makro)
- E. Einwaagen und Messwerte der Wasseraktivitätsmessung über Lösungen
- F. Messprogramme des Diffraktometers
- G. Einwaage, Filterbelegung und Messwerte zum System $Na^+-K^+-Mg^{2+}-NO_3^--SO_4^{2-}-H_2O_3^{-}-M_2O_3^{-}$
- H. Wechselwirkungsparameter für die Berechnungen nach dem PITZER-Modell

A. Technische Referenz - Geräte und Chemikalien

Geräte und Materialien:

AD/DA-Wandler Karte: Advantech Co., Ltd.

PC-LabCard PCL-812PG

Adsorptionstrockner:

Fa. ZANDER Serie KEN 6 4 m³/h Durchsatz

Fenstermaterial der Feuchtekammer:

Fa. CHEMPLEX Industries Inc. Mylarfolie Dicke: 6 μm

Feuchtesensoren:

Fa. TESTO, Lenzkirch Typ: 601 Messprinzip: Kapazitiver Feuchtesensor

Fa. VAISALA

Modell: HMP 233

Messprinzip: HUMICAP H Sensor, Kapazitätsänderung durch Sorption von Wassermolekülen in einen Polymer Dünnfilm, welcher bestrebt ist, mit seiner Umgebung im Gleichgewicht zu bleiben. Temperaturfühler: Pt100 Betriebstemperatur: - 40 - +80°C

Feuchtemessbereich: 0-100 %

Geeichtes Quecksilberthermometer (Angaben laut Eichschein des Eichamtes):

Skalenwert: 0,02°C

Strichmarke bei 15°C

Eintauchtiefe: 120 mm

Anzeige a	Korrektion k	Messunsicherheit
16,00	0,00	
18,00	0,00	
20,00	-0,01	0,02
22,00	-0,02	
24,00	-0,02	

Temperatur t = a + k

Heizregler:

Fa. HERAEUS/WITTMANN Typ TD12N, Schaltleistung: 2200 W Thermoelement: Ni-CrNi (0-1200°C)

Heizschnur:

Fa. HORST Laborgeräte GmbH, Bensheim

1 m Länge

Typ: HSS 010

 $230 \ V / 100 \ W$

Mindestbiegeradius 6 mm

Ionenchromatographie (IC):

Fa. DIONEX,
Typ: 2000i
Säule: AS9-SC
elektronischer Suppressor der Fa. BIOTRONIK
Autosampler: Fa. BIOTRONIC
Elutionsmittel: 0,75 mmol/L NaHCO₃, 2 mmol/L Na₂CO₃
Durchflussgeschwindigkeit: 2,0 mL/min

Membranfilter:

Fa. MILLIPORE Typ: Millex GS 0,22 μm

Peristaltikpumpe:

Fa. ISMATEC
Typ: IPC Peristaltik Pumpe IPC-4
Fließraten: 0,004-43,98 mL/min
Schläuche: Tygon, Fa. Ismatec, ID: 0,95 mm und 2,29 mm (Nivellierung Wasserspiegel
Waschflasche), d.h. 0,06 - 4,95 mL/min (1-100% Pumpenleistungseinstellung) bzw. 0,280 - 25,09 mL/min. Einstellung war typischerweise 80 %.

Röntgendiffraktometer:

Fa. SIEMENS, Model D5000
θ/2θ Goniometer, Fokussierung nach BRAGG-BRENTANO
<u>Röntgenröhre:</u>
Luftisolierte Cu-Kα-Feinfokusröhre Typ FK 60-04 (max. Leistungsaufnahme: 2200W)
<u>Generator:</u>
Kristalloflex 710 H, Ausgangsleistung max. 3000 W, Hochspannung 20 bis 55 kV, Röhrenstrom
5 bis 60 mA
<u>Detektor:</u>
Ortsempfindlicher Detektor (OED) der Fa. BRAUN
<u>Steuerung und Datenverarbeitung:</u>
PC der Fa. Siemens, 386SX-Prozessor
<u>Software:</u>
Fa. SOCABIM, Diffrac AT Version 3.0

Steuer- und Regel-Software:

ADVANTECH Co., Ltd. Genie Data Aquisition and Control Software Version 2.12

Thermische Massendurchflussregler:

Fa. BROOKS Instruments B. V. Model 5850 TR Durchfluss: 0-20 nL/min und 0-5 nL/min Genauigkeit: ± 1 % (volle Skala kalibrierte Bedingungen) Wiederholpräzision: $\pm 0,2$ % (volle Skala) Temperaturempfindlichkeit: $\pm 0,09$ % bei Arbeitstemperatur: 5-65°C

Thermostaten:

Fa. JULABO, Seelbach Typ: F 25-MH Temperaturfühler: Pt100 Auflösung: 0,01 K Anzeigegenauigkeit: 0,5 % Temperaturkonstanz extern/intern: ± 0,01 K

Fa. LAUDA Typ: K4 Auflösung: 0,01 K

Ion Coupled Plasma - Optic Emission Spectrometry (ICP-OES):

Fa. SPECTRO Typ: Spectroflame - Multielementspektrometer

Chemikalien:

Fa. MERCK Qualität: "zur Analyse"

B. Symbole und Bezeichnungen nach DIN 28004, Teil 3 und DIN 19227/19228

Symbole nach DIN 28004, Teil 2:

Σ	Einrichtung zum Beh	eizen oder Kühl	en	Trockner allgemein
	Kondensatableiter			_
\bigotimes	Pumpe allgemein		\bowtie	Ventil
Symbole nach DIN 19	0227/19228:			
FIR	Regler	DS	Messstellen	kreis
\square	Umformer	TIRC	Messstellen an Prozessio angeschloss	kreis eitsystem sen
<u></u>	Signalweg		Messort/-füł	ller

Bezeichnungen nach DIN 19227/19228:

Ers	ter Buchstabe	Erg	gänzungsbuchstabe		Folgebuchstaben
F	Durchfluss,	D	Differenz	С	Selbsttätige fortlaufende
	Volumenstrom				Regelung oder Steuerung
М	Feuchte			Ι	Anzeige (Istwert)
Т	Temperatur			R	Registrierung
				S	Schaltung, nicht fortlaufende
					Steuerung

C. Zeichenerklärung der Mess-, Steuer- und Regel-Strategie (aus Kap. 3.3)

AI :	Analogeingang				
AO:	Analogausgang				
RS232:	Schnittstellenansteuerung (Thermostat und Feuchtefühler				
Disp:	symbolisiert die Bedienoberfläche				
Log1 (Diskettensymbol):	Datenaufzeichnung/-speicherung				
Datenaufn. (Uhr):	Zeitintervallvorgabe für die Aufzeichnung				
Timestep (Uhr):	Zeitkontrolle der einstellbaren Aufenthaltszeit pro				
	Feuchteschritt				
User Prog:	selbstgeschriebene Programme zur Verarbeitung und				
	Kontrolle der erhaltenen Daten				
Timedate(Stempel):	Ergänzt die Aufzeichnung um aktuelles Datum und				
	Uhrzeit				

÷	Aufzeichnung im txt-Format wird geöffnet Trennzeichen auf Punkt eingestellt Spaltenbreite setzen	Ausrichtung rechts Zellen mit Namen versehen	lst Zelle im A-Block leer, dann lösche die Zeile	bis Zelle "Ende" erreicht		
Makro1: Bearbeiten der Rohdaten	{Erstedatei} {DATEI-SCHLIESSEN} {DATEI-ÖFFNEN?} {VERWENDE "VORGABE-INTERNATIONAL-TRENNZEICHEN";"pkI"} {AUSWÄHLEN-ALLE} {SPAI TEN-BREITE-ZUBLICKSET7EN}	{STIL-AUSRICHTEN-HORIZONTAL "RECHTS"} {LETZTEZELLE} {UNTEN} {ENDYL}	<pre>{perterChowawe-end relien ende} {Auswählen a:o1} {BEREICHSNAME-ERSTELLEN "meld1"} {ZELLE-EINGEBEN "1"} {AUSWÄHLEN A:A3} TEST_LEER{WENN @ZELLZEIGER("Typ")="b"}{LÖSCHEN-ZEILEN}</pre>	{UNTEN} {WENN @ZELLZEIGER("ADRESSE")=Ende}{test_leer} {DATEI-SPEICHERN "ankexrh.wk4";;;"ersetzen"} {MELDUNG Bitte Daten überprüfen dann Makro 2 starten;1;hinweis;meld1} {WENN meld1="1"}{stop} {stop}	2	

D. Diffraktogramm /relative Luftfeuchte-Zuordnungsprogramm (LOTUS Makro)

2	Datei mit teilweise überarbeiteten Rohdaten anwählen (Makro1)	Löschen von leeren Spalten nach Bestätigung	de der Datenreihen bitte mit StrgBreak abbrechen und Makro 3 Aufzeichnungslücken löschen	
Makro2: Löschen von Leerspalten und fehlenden Datenzeilen	{FENSTERAKTIV ankexrh;;} {Auswählen a:o2} {BEREICHSNAME-ERSTELLEN "meld"} {ZELLE-EINGEBEN "1"}	REFIGUESION (Reference) REARBEITEN-GEHEZU A:H3) REARBEITEN-GEHEZU A:H3) RELDUNG Spatte H wird jetzt gelöscht I;2;Hinweis;meld) WENN meld="0"}(I) RUSWÄHLEN A:H1A:H8192;A:H1) RUSWÄHLEN A:H1A:H8192;A:H1) RUSCHEN-SPALTEN) RELDUNG Spatte I wird jetzt gelöscht;2;Hinweis;meld] WENN meld="0"Kleen)	<pre>{AUSWÄHLEN A:11A:18192;A:I1} {LÖSCHEN-SPALTEN} {LÖSCHEN-SPALTEN} {AUSWÄHLEN A:h1} leer {Meldung Jetzt werden Aufzeichnungslücken gelöscht - am Enc starten;1;Hinweis;meld2} {ANZEIGE "StrgBreak = Abbrechen"} TEST_LEER{WENN @ZELLZEIGER("Typ")="b"}{LÖSCHEN-ZEILEN} {UNTEN} {WENN @ZELLZEIGER("ADRESSE")=Ende}{stop} {test_leer2}</pre>	

{Auswählen A.e4}	Ausfüllen Probendatenblatt
{Labeleintrag "Bitte Probenbezeichnung eingeben";prob} {Labeleintrad "Datum?":Datum}	L
{Labeleintrag "Zusammensetzung?";Zuss}	
{Labeleintrag "Präparation?";Präp}	
{Labeleintrag "Temperatur?";Temp}	
{Labeleintrag "XRD-Dateien?";xrd}	
{Labeleintrag "RH-Datei/-en";rh}	
{Labeleintrag "Meßfile?";meß}	
{Labeleintrag "2theta-Bereich";2t}	
{BEARB-KOPIEREN meß}	Kopieren des verwendeten Meßprogr.
{BEARB-EINFÜGEN meß2}	
{BEARB-KOPIEREN date}	des Datums
{BEARB-EINFÜGEN date2}	
{BEARB-KOPIEREN time}	der Startzeit
{BEARB-EINFÜGEN time2}	in das zuordnende XRD Datenblatt
{DATEI-SPEICHERN-UNTER?}	
{FENSTERAKTIV ankexrh::}	
{Bearb-Kopieren a:a1a:d8100}	
{erstedatei}	Auswahl des XRD-Meßprogrammes
{bearb-Einfügen Aufzeichnung:A5}	damit werden DB-Formeln im Arbeitsblatt
{FENSTERAKTIV ankexrh::}	neu berechnet
{Bearb-Kopieren a:e1a:i8100}	
{erstedatei}	
{bearb-Einfügen Aufzeichnung:f5}	
(Meldung Bitte Diffraktogramm Nummern eingeben bei denen Veränderungen festges	ellt wurdenIn die Ergebnistabelle des Deckblattes
{Zahleneintrag "Erste Änderung";r1;;Änderung im Diffraktogramm}	
{Zahleneintrag "Zweite Anderung";r2;;Anderung im Diffraktogramm}	
{Zahleneintrag "Dritte Änderung",r3,;,Änderung im Diffraktogramm}	
{Zahleneintrag "Vierte Änderung";r4;;Änderung im Diffraktogramm}	Diffraktogrammnummern eingeben, bei welchen Veränderungen
festg	
{Zahleneintrag "Füntte Änderung";r5;;Änderung im Diffraktogramm}	
{Zahleneintrag "Sechste";r6;;Anderung im Diffraktogramm}	
{Zahleneintrag "Siebte Anderung":7:;Anderung im Diffraktogramm}	
(zahleneintrag "Achte Anderung";r8;;Anderung im Diffraktogramm)	
{Zahleneintrag "Neunte Anderung";r9;;Anderung im Diffraktogramm}	

Ende starten;1;hinweis;meld3}		
Meldung Daten überprüfen -	Auswählen a:a1}	stop}

Makro 4: Ende

Drucken des Probendatenblattes Formeln in Werte umwandeln unnötige Arbeitsblätter löschen Meldung Die Datei ist fertig bearbeitet und wird jetzt geschlossen;2;Hinweis;stop} (AUSWÄHLEN Meßprogramme:A1..Meßprogramme:IVB192;Meßprogramme:A1} BEARBEITEN-EINFÜGEN-SELEKTIV Aufzeichnung:a1..18192;"werte"} (BEARBEITEN-EINFÜGEN-SELEKTIV ergebnis:a1..I8192;"werte"} AUSWÄHLEN Makros:A1.. Makros:IV8192;Makros:A1} (AUSWÄHLEN Range:A1..Range:IV8192;Range:A1} {BEARB-KOPIEREN Aufzeichnung:a1..18192} BEARB-KOPIEREN Ergebnis:a1..18192 (wenn stop=1){DATEI-SCHLIESSEN} (LÖSCHEN-ARBEITSBLÄTTER) (LÖSCHEN-ARBEITSBLÄTTER) (LÖSCHEN-ARBEITSBLÄTTER) (Auswählen Datenblatt) DRUCKEN "Auswah!"} [DATEI-SPEICHERN] [stop]

E. Zusammensetzung der gesättigten Lösung des Systems NaCl/Ca(NO₃)₂

Tab. 9E-1: Kationenkonzentrationen im System NaCl-Ca $(NO_3)_2$ -H₂O, ermittelt mit ICP-OES aus mehreren Messungen je Probe (s. Kap. 6.2) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen s aus Mehrfachbestimmungen

Proben-Nr.	Messung	c(Na⁺)	c(Ca ²⁺)	c(Na⁺)/c(Ca²⁺)	S
		mmol/L	mmol/L		
NC11	1	0,70	0,24	2,92	
	2	0,69	0,24	2,87	
	3	0,69	0,24	2,87	
	4	0,70	0,24	2,82	
	Mittelwert	0,69	0,24	2,90	0,018
NCIC	4	0.67	0.42	1.24	
NCIG	1	0,57	0,42	1,34	
	2	0,50	0,42	1,34	
	3	0,50	0,43	1,34	
	4	0,54	0,41	1,00	
	5	0,57	0,43	1,34	
	6	0,58	0,44	1,33	
	/	0,60	0,45	1,33	
	8	0,65	0,49	1,32	
	9	0,57	0,43	1,32	
	10	0,57	0,43	1,32	
	Mittelwert	0,58	0,43	1,33	0,009
NC2G(2)	1	0,42	0,45	0,93	
	2	0,43	0,46	0,94	
	3	0,42	0,45	0,93	
	4	0,42	0,45	0,93	
	5	0,43	0,46	0,93	
	6	0,42	0,46	0,93	
	7	0,42	0,46	0,93	
	8	0,44	0,47	0,94	
	9	0,43	0,46	0,92	
	10	0,42	0,46	0,93	
	Mittelwert	0,43	0,46	0,93	0,005
NC3G	1	0.29	0.53	0.55	
	2	0,29	0,53	0,54	

Proben-Nr.	Messung	c(Na⁺)	c(Ca²+)	c(Na⁺)/c(Ca²+)	S
		mmol/L	mmol/L		
	3	0,27	0,49	0,54	
	4	0,29	0,53	0,54	
	5	0,29	0,53	0,54	
	6	0,29	0,53	0,54	
	6/2	0,31	0,66	0,48	
	2/2	0,31	0,66	0,48	
	4/2	0,32	0,67	0,48	
	Mittelwert	0,32	0,66	0,48	0,001
NC4G	1	0,27	0,59	0,45	
	2	0,26	0,58	0,45	
	2/2	0,29	0,71	0,40	
	3	0,29	0,71	0,41	
	4	0,29	0,71	0,39	
	5	0,29	0,74	0,39	
	6	0,29	0,74	0,39	
	7	0,28	0,71	0,39	
	Mittelwert	0,29	0,72	0,40	0,007
NC6G	1 Ca	0,04	0,75		
	1 Na	0,19	3,72	0,05	
	2 Ca	0,04	0,75		
	2 Na	0,18	3,69	0,05	
	3 Ca	0,04	0,75		
	3 Na	0,19	3,69	0,05	
	4 Ca	0,04	0,75		
	4 Na	0,19	3,69	0,05	
	5 Ca	0,04	0,75		
	5 Na	0,19	3,64	0,05	
	5 Ca/2	0,04	0,73		
	5 Na/2	0,18	3,57	0,05	
	Mittelwert	0,04	0,75	0,05	0,000
NCZC	1.0-	0.40	<u>∧ 74</u>		
NC/G		υ,18	0,74	0.05	
		0,92	3,67	0,25	
	2 Ca	0,18	0,75		

Proben-Nr.	Messung	c(Na⁺)	c(Ca ²⁺)	c(Na⁺)/c(Ca²+)	S
		mmol/L	mmol/L		
	2 Na	0,93	3,69	0,25	
	3 Ca	0,17	0,71		
	3 Na	0,89	3,49	0,25	
	4 Ca	0,18	0,74		
	4 Na	0,93	3,67	0,25	
	5 Ca	0,17	0,70		
	5 Na	0,88	3,44	0,25	
	6 Ca	0,18	0,75		
	6 Na	0,94	3,67	0,25	
	Mittelwert	0,18	0,73	0,25	0,002
NC8G	1	0,23	0,76	0,30	
	2	0,23	0,77	0,30	
	3	0,23	0,76	0,30	
	4	0,23	0,76	0,30	
	5	0,23	0,76	0,30	
	6	0,23	0,77	0,29	
	7	0,25	0,80	0,31	
	Mittelwert	0,23	0,77	0,30	0,004
NC9G	1	0,63	0,13	4,85	
	2	0,58	0,12	4,83	
	3	0,63	0,13	4,85	
	4	0,63	0,13	4,85	
	5	0,62	0,13	4,77	
	6	0,63	0,13	4,85	
	Mittelwert	0,62	0,13	4,83	0,027
NC10G	1	0,60	0,17	3,53	
	2	0,60	0,17	3,53	
	3	0,60	0,17	3,53	
	4	0,61	0,17	3,59	
	5	0,60	0,17	3,56	
	Mittelwert	0,60	0,17	3,55	0,026
NC11G	1	0,49	0,36	1,36	

Proben-Nr.	Messung	c(Na⁺)	c(Ca ²⁺)	c(Na ⁺)/c(Ca ²⁺)	S
		mmol/L	mmol/L		
	2	0,49	0,36	1,36	
	3	0,49	0,36	1,36	
	4	0,49	0,35	1,40	
	5	0,49	0,36	1,36	
	Mittelwert	0,49	0,36	1,37	0,015
NC12G	1	0,61	0,19	3,21	
	2	0,62	0,19	3,26	
	3	0,61	0,19	3,21	
	Mittelwert	0,37	0,19	3,22	0,020

Proben-Nr.	Messung	c(Cl ⁻)	c(NO ₃ ⁻)	1/2 c(NO ₃ ⁻)	2 c(Cl ⁻)/c(NO ₃ ⁻)
		mmol/L	mmol/L	mmol/L	
NC11	1	0,38	0,28	0,14	2,71
	2	0,44	0,31	0,16	2,75
	3	0,46	0,32	0,16	2,88
	Mittelwert				2,78 ± 0,063
NC2G	1	0,52	0,77	0,38	1,37
	6	0,56	0,83	0,41	1,36
	10	0,54	0,81	0,40	1,35
	Mittelwert				1,36 ± 0,007
NC2G(2)	1	0,42	0,87	0,44	0,95
	6	0,41	0,87	0,44	0,93
	10	0,41	0,87	0,43	0,95
	Mittelwert				$0,94 \pm 0,008$
NC3G	2 CI	0,18			
	2 NO3		0,97	0,49	0,37
	4 CI	0,18			
	4 NO3		0,90	0,45	0,40
	6 CI	0,16			
	6 NO3		1,50	0,75	0,21
	Mittelwert				0,33 ± 0,072
NC4G	2 CI	0,29			
	2 NO3		1,34	0,67	0,43
	5 CI	0,29			
	5 NO3		1,31	0,65	0,45
	7 CI	0,48			
	5 NO3		1,26	0,63	0,77
	Mittelwert				0,55 ± 0,134
NC6G	1 CI	0,03			
	1 NO3		1,36	0,68	0,05

Tab. 9E-2: Anionenkonzentrationen im System NaCl-Ca $(NO_3)_2$ -H₂O, ermittelt mit IC aus mehreren Messungen je Probe (s. Kap. 6.2) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen s aus Mehrfachbestimmungen

Proben-Nr.	Messung	c(Cl ⁻)	c(NO₃ ⁻)	1/2 c(NO₃ ⁻)	2 · c(Cl ⁻)/c(NO ₃ ⁻)
		mmol/L	mmol/L	mmol/L	
	3 CI	0,03			
	3 NO3		1,37	0,68	0,05
	5 CI	0,030			
	5 NO3		1,36	0,68	0,05
	Mittelwert				0,05 ± 0,000
NC7G	1 CI	0,16			
	1 NO3		1,34	0,67	0,24
	3 CI	0,16			
	3 NO3		1,28	0,64	0,24
	5 CI	0,16			
	5 NO3		1,26	0,63	0,25
	Mittelwert				0,25 ± 0,004
NC8G	1 CI	0,19			
	1 NO3		1,36	0,68	0,28
	4 CI	0,19			
	4 NO3		1,34	0,67	0,28
	7 CI	0,20			
	7 NO3		1,43	0,71	0,28
	Mittelwert				0,28 ± 0,000
NC9G	1	0,50	0,23	0,11	4,55
	4	0,54	0,25	0,12	4,50
	6	0,53	0,24	0,12	4,41
	Mittelwert				4,49 ± 0,050
NC10G	1	0,51	0,32	0,16	3,19
	3	0,52	0,32	0,16	3,25
	5	0,53	0,32	0,16	3,31
	Mittelwert				3,25 ± 0,042
NC11G	1	0,37	0,67	0,34	1,09
	3	0,37	0,67	0,34	1,09
	5	0,37	0,68	0,34	1,09
	Mittelwert				1,09 ± 0,000

Proben-Nr.	¥	ationen						2	Anionen						lonenbila	2	
	E	J/L			Ē	mol/L			ng/L				1/lomu				
		Na		¥		Na	¥		ō	ž	33	0		KO3	Summe	Summe	Differenz
					e	9,0983 2	2,9898						35,453	62,005	Anionen	Kationen	
ч	3	×	s	×	s	×	×		×	Ś	×	s					
rnc1kn1	10	80,14	0,73	86,86	0,69	2,05	3,78	0,54	122,12	1,06	142,55	2,29	3,44	2,30	5,83	5,74	0,08
rnc1kn2	10	41,76	0,18	61,62	0,25	1,07	2,68	0,40	60,62	0,95	101,47	1,81	1,71	1,64	3,75	3,35	0,40
rnc1kn2b	ю	65,23	0,67	192,00	2,00	1,67	8,35	0,20	95,02	0,82	305,88	3,33	2,68	4,93	10,02	7,61	2,41
rnc1kn15	ო	58,03	0,35	125,00	1,00	1,48	5,44	0,27	86,22	1,25	203,09	2,72	2,43	3,28	6,92	5,71	1.21
rnc1kn15b	ო	57,40	0,10	124,33	0,58	1,47	5,41	0,27	85,95	0,42	202,99	1,30	2,42	3,27	6,88	5,70	1,18
rnc12kn12	ო	70,03	0,21	191,67	0,58	1,79	8,34	0,21	103,82	0,11	198,96	1,05	2,93	3,21	10,13	6,14	3,99
rnc1kn4	ო	30,37	0,06	111,67	0,58	0,78	4,86	0,16	44,98	3,79	309,31	2,66	1,27	4,99	5,63	6,26	-0,62
rnc15kn1	ი	103,00	00'0	92,57	0,15	2,63	4,03	0,65	156,04	1,40	180,69	1,04	4,40	2,91	6,66	7,32	-0,65
rnc2kn1	ო	93,43	0,21	71,37	0,12	2,39	3,10	0,77	139,88	0,61	148,60	148,60	3,95	2,40	5,49	6,34	-0,85
rnc4kn12	0	160,33	0,58	119,93	1,21	4,10	5,22	0,79	242,55	3,95	114,64	114,64	6,84	1,85	9,32	8,69	0,63
s: Standardabweichung		Ë	Anzahl der	Proben									c				

Tab. 9E-3: Messwerte der IC und ICP-OES des Systems NaCl/KNO3

s: Standardabweichung x: Mittelwert

	Molenbruch	Relative Feu	ichte		Temperatur	Bodenkörper
	ō	*			ပံ	XRD
		×	s	ε	×	s
rnc1kn1	0,60	68,1	0,1	16	25,3	0.20 KNO3, NaCi
rnc1kn2	0,51	76,7	0,1	97	25,1	0,01 KNO3
rnc1kn2b	0,35	87,3	0,1	65	25,1	0,20 KNO3
rnc1kn15	0,43	84,6	0,1	ß	24,8	0,00 KNO3, NaCI
rnc1kn15b	0,43	84,6	0,1	318	24,9	0,05 KNO3, NaCI
rnc12kn12	0,48	81,5	0,2	54	24,9	0,05
rnc1kn4	0,20	90,3	0,1	74	25,1	0,03 KNO3
rnc15kn1	09'0	69,3	0,6	520	25,1	0,05 KNO3
rnc2kn1	0,62	70,1	0,1	128	25	0,02 KNO3
rnc4kn12	0,79	73,7	0,1	84	25	0,04 NaCI, wenig
KN03	00'0	93,8	2,2	183	25,1	0,20 andere Komp.
NaCI	1,00	75,3	1,9	3840	24,9627	0,57

m: Anzahl der Aufzeichnungspunkte

F. Messprogramme des Diffraktometers

Tab. 9F-1: Verwendete Messprogramme des Diffraktometers

Name:	Std	Stdmr	Kalmr	Std1h	nsfast	nsfast2
2θ-Bereich	10-70°	10-70°	29-47°	10-70°	15-20°	15-20°
Modus	PSD fast	PSD fast	PSD fast	PSD fast	PSD fast	PSD fast
Zeit pro Schritt	20 s	20 s	20 s	20 s	5 s	10 s
Schrittweite	0,02°	0,02°	0,02°	0,02°	0,02°	0,02°
Blende	V 20	V 20	V 20	V 20	V 6	V 20
Multi-Range		V	~	v	✓	✓
Wartezeiten* in s	-	-	-	0/0/3360/ 2400	-	-
Bemerk- ungen			Zur Kalibrier- ung mit NaCl	Deliqueszenz- messungen	Kinetische Untersu- chungen (Na₂SO₄)	Kinetische Untersu- chungen (Na ₂ SO ₄)

* bezeichnet die Zeit, die bis zum Start einer Messung vergeht, Form: Range1/2/usw.

G. Einwaage, Filterbelegung und Messwerte zum System Na⁺-K⁺-Mg²⁺-NO₃⁻-SO₄²⁻-H₂O

Proben-Nr.	Einwaage in	g für 200 ml	Lösung		Filterbelegu	ing in mg
	KNO3	MgSO4 x 7H2O	NaNO3	Na2SO4	gesamt	Ausschnitt
nkmgsn1B	4,5114	11,0047	3,7898	6,4528	103,416	6,4635
nkmgsnit	4,5114	11,0047	3,7898	6,4528	//,615	4,8509375

Proben-Nr.	Anionen in mg/L NO3	SO4	in mmol/L NO3	SO4
nkmgsn1B	0,687	2,065	0,01108	0,021496
nkmgsn1C	0,397	1,459	0,006403	0,015188

Proben-Nr.	Kationen		5				Ionenbilan	Z	
	in mg/L Na	к	Mg	in mol/L Na	к	Mg	Summe Anionen	Summe Kationen	Differenz
nkmgsn1B nkmgsn1C	175,21 124,375	97,475 66,97	62,725 44,2	0,007621 0,00541	0,002493 0,001713	0,0025807 0,0018186	0,032576 0,021591	0,012695 0,008941	0,019881 0,012649

	NaCl	NaNO ₃	KCl	KNO ₃	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_3$
β ⁽⁰⁾	0,07544	-0,00369	0,04808	-0,00480	0,71556	0,13530
$\beta^{(1)}$	0,27703	0,14074	0,21875	0,13921	2,38565	1,01640
$\beta^{(2)}$		0,04514		-0,15758	-1,74606	0,34633
C^{Φ}	0,001373	0,000488	-0,000788	0,00008	-0,028631	-0,003123
α_1	2	2	2	1,4	1	2
α ₂		1		0,5	0,5	1
;	:	1-	ρ	ιIJ	-	

H.	Wechselwirkungsparameter für die Berechnungen nach dem Pitzer-Modell
	bei 25°C

i	j	k	$\Theta_{_{ij}}$	Ψ_{ijk}
Na	K	Cl	-0,012	-0,0018
		NO ₃		0,0004
Na	Ca	Cl	0,025	0,0117
		NO ₃		-0,003
Cl	NO ₃	Na	-0,019	-0,0017
		K		0,001
		Ca		0,002

lnK(NaCl)	3,645
lnK(NaNO ₃)	2,497
lnK(KNO ₃)	-0,260

Lebenslauf

Persönliche Daten

Zuname:	Zeunert
Vorname:	Anke
Geburtsdatum und -ort:	29.07.67, Hamburg

Schulausbildung

1973 - 1986	Grundschule, Gymnasium "Glückstädter Weg", Hamburg
	<u>Abitur:</u> 12. Juni 1986

Studium

April 1987 - März 1988	Studium der Klassischen Archäologie,
April 1988 - Juni 1990	Universität Hamburg, Grundstudium der Chemie <u>Vordiplom:</u> 10. Juli 1990
Juli 1990 - August 1994	Universität Hamburg, Hauptstudium der Chemie
August 1994 - Mai 1995	Diplomarbeit über Salzverwitterung von Naturwerksteinen Diplom in Chemie: 1. Juni 1995
Juni 1995 - November 1999	Promotion über feuchtekontrollierte Röntgen- diffraktometrie bei Prof. Dr. W. Dannecker, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg

Berufstätigkeit

September 1995 - Oktober 1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin in den von der EC
	geförderten Forschungsprojekten "ENVIART" und
	"ECOS"
Seit Dezember 1999	Organisationsprogrammiererin, ITERGO
	Informationstechnologie GmbH, Düsseldorf