

*Untersuchungen zur Phasenbildung und -stabilität
im System Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O*

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplomchemikerin Daniela Freyer

geboren am 04.11.1970 in Frankenberg

Gutachter:

Prof. Dr. W. Voigt, Freiberg

Prof. Dr. S. Kjelstrup, Trondheim

Prof. Dr. H.-U. Hummel, Iphofen

Tag der Verleihung: 14. Juli 2000

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1995 bis Dezember 1999 im Fachbereich Chemie und Physik, am Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Voigt, der durch seine Unterstützung, sein stetes Interesse und seine konstruktive Kritik zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ein besonderer Dank geht an Frau Prof. Dr. S. Kjelstrup (NTNU, Trondheim, Norwegen), durch deren Unterstützung ich mir grundlegende Verfahrensweisen zur Durchführung elektrochemischer Messungen an Festkörpern in einem 6-monatigen Aufenthalt am Institut für Physikalische Chemie in Trondheim aneignen konnte.

Herrn Dr. G. Reck (BAM, Berlin) möchte ich für die Durchführung der Einkristallstrukturanalyse und der damit verbundenen aufschlußreichen Diskussionen danken.

Herrn Dr. B. Ullrich danke ich für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Für die Aufnahme zahlreicher Pulverdiffraktogramme möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Dr. Köhnke und Frau Seifert bedanken.

Für die Durchführung von Wärmekapazitätsmessungen danke ich Herrn H.-G. Schmidt.

Bei Herrn Dr. K. Unterderweide bedanke ich mich für die Aufnahme der Infrarotspektren.

Mein Dank gilt außerdem den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Voigt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie, ohne deren Unterstützung mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen wären.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung.....	
		3
2.	Literaturübersicht.....	5
2.1.	Das System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	5
2.1.1.	Das Phasendiagramm des binären Systems $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	5
2.1.2.	Stabile Phasen.....	6
2.1.3.	Metastabile Phasen.....	8
2.2.	Das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	12
2.2.1.	Das Phasendiagramm des System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	12
2.2.2.	Die Na_2SO_4 Phasen.....	13
2.3.	Das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	15
2.3.1.	Phasendiagramm des ternären Systems.....	15
2.3.2.	Phasen im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	17
2.3.3.	Das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$	21
3.	Das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$.....	23
3.1.	Teilgebiet 1: $(1-x) \text{Na}_2\text{SO}_4 - x \text{CaSO}_4$, $x \leq 0.20$	23
3.2.	Teilgebiet 2: $(1-x) \text{Na}_2\text{SO}_4 - x \text{CaSO}_4$, $0.33 \leq x \leq 0.40$	31
3.3.	Teilgebiet 3: $(1-x) \text{Na}_2\text{SO}_4 - x \text{CaSO}_4$, $0.40 \leq x \leq 1.0$	32
3.4.	Das Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$	34
4.	Das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.....	37
4.1.	Möglichkeiten zur Bestimmung der Glauberitlöslichkeit bis zu hohen Temperaturen.....	37
4.1.1	Theoretische Betrachtungen.....	37
4.1.2.	Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von $\Delta_R G^\ominus_{\text{Glaubert}}$ über C_p -Messungen..	42
4.1.3.	EMK-Messungen im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$	48
4.1.3.1.	Die Zelle $\text{Na} \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4 \mid \text{Na}$	48
4.1.3.2.	EMK-Messungen mit der Zelle $\text{Na} \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4 \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}$	50

4.1.3.3.	Erweiterung der EMK-Messungen auf das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$	55
4.1.3.4.	EMK-Messungen im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$	56
4.1.3.5.	EMK-Messungen im System $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$	60
4.1.3.6.	EMK-Messungen im ternären System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$	62
4.1.4.	Die Glaubertlöslichkeit bis 250°C	69
4.2.	Die Verwandtschaft Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ – Natriumpentasalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	71
4.2.1.	Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	72
4.2.2.	Kristallitgröße und thermisches Verhalten.....	80
4.2.3	Zur Kinetik der Kristallisation von Natriumpentasalz.....	86
5.	Experimenteller Teil	89
5.1.	Darstellung der Verbindungen.....	89
5.1.1.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ Phasen	89
5.1.2.	Glaubertit, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$	89
5.1.3	Die Hydrate $x \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (6-x) \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $0 \leq x \leq 1$	89
5.2.	Naßchemische Analysenmethoden.....	90
5.3.	Festkörperanalysen.....	91
5.3.1.	Röntgenographische Untersuchungen.....	91
5.3.2.	Thermische Analyse.....	92
5.3.3.	Spektroskopische Untersuchungen.....	92
5.3.3.1.	Infrarotspektren.....	92
5.3.3.2.	Na^{23} -NMR-Spektren.....	92
5.3.4.	Elektronenmikroskopie.....	93
5.4.	EMK-Messungen.....	93
5.4.1.	Die Zelle: $\text{Na} \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4 \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}$	93
5.4.2.	Die Zellen: $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x-y}\text{Ag}_y\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4 \mid \text{Ag}$	96
5.5.	Wärmekapazitätsmessungen.....	98
6.	Zusammenfassung	99
7.	Literaturverzeichnis	103
	Anhang	

1. Einleitung und Problemstellung

Die Phasengleichgewichte des hexären Systems der ozeanischen Salze (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O) sind aufgrund ihrer Bedeutung für die Steinsalz- und Kalisalzgewinnung seit etwa 100 Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. In den letzten 15 Jahren wurden die Ergebnisse auf der Grundlage des Ionenwechselwirkungsmodells von PITZER /Pitz91/ für die Ca^{2+} -freien Systeme zu geschlossenen thermodynamischen Modellen der Phasengleichgewichte zusammengeführt. Für die Ca-haltigen Systeme ist dies umfassend gegenwärtig nur in der Nähe von 25°C möglich. Bei höheren Temperaturen sind mit Ausnahme des Teilsystems $\text{NaCl} - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ nur relativ wenige Gleichgewichtsdaten verfügbar. Ein wesentlicher Grund ist die Zeitdauer, die zum Erreichen von Gleichgewichtszuständen in Gegenwart CaSO_4 -haltiger Doppelsalze benötigt wird, da sich metastabile Phasen auch bei erhöhten Temperaturen oft nur langsam in die stabilen umwandeln.

Da Deutschland über große und tiefe Salzlagerstätten verfügt und Steinsalz unter der Einwirkung des Gebirgsdruckes plastisch fließt, wurde vor etwa 20 Jahren das Konzept der Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salzstock erarbeitet und am Standort Gorleben realisiert. Die wärmeerzeugenden Abfälle ($\vartheta \leq 200^\circ\text{C}$) werden dabei in Tiefen von 600 – 800 m von dem plastisch fließenden Steinsalz innerhalb von 50 – 100 Jahren umschlossen und von der Biosphäre isoliert. Für die Sicherheitsbewertung eines solchen Endlagers muß auch der Fall eines Lösungszutritts und seine Konsequenzen betrachtet werden. Die Zusammensetzung zutretender Lösungen kann jeden beliebigen Ausschnitt des hexären Systems betreffen. Darüber hinaus sind CaSO_4 -haltige Sulfate (Anhydrit CaSO_4 , Polyhalit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) auch im Steinsalz mit Anteilen zwischen 1 – 3% allgegenwärtig und gehen mit NaCl reziproke Umsetzungen ein.

Die Einschätzung der Konsequenzen eines Lösungszutritts bedarf daher der Beschreibung der Phasengleichgewichte und Phasenreaktionen des hexären Systems bis zu hohen Temperaturen.

Mit den Untersuchungen zur Phasenbildung und -stabilität im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ soll der Kenntnisstand für ein wichtiges Teilsystem verbessert werden.

In der Literatur liegen widersprüchliche Angaben zu existierenden Phasen von Doppelsalzen und Doppelsalzhydraten vor. Häufiger beschrieben sind die metastabil auftretenden Hydrate „Labiles Salz“, $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und das Natriumpentasalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Für Letztgenanntes existieren Hypothesen zur Struktur, die auf dem für dieses Salz analogen

Pulverdiffraktogramm zum dem des Halbhydrats, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, basieren. Aufgrund dieser Ähnlichkeit wird eine Mischkristallbildung zwischen $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ vermutet. Inwieweit sich diese Annahmen bestätigen, sollen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen.

Der im ternären System stabil auftretende Glauberit ist in seinen strukturellen Eigenschaften als einziges Doppelsalz gut charakterisiert. Für die Modellierung des hexären Systems sind Glauberitlöslichkeiten jedoch auch nur bis 100°C bekannt. Für höhere Temperaturen sind weitere experimentelle Daten notwendig. Die experimentelle Bestimmung der Glauberitlöslichkeit oberhalb 100°C ist jedoch bezüglich der sehr niedrigen Ca^{2+} -Konzentration von etwa $10^{-3} \dots 10^{-4} \text{ mol/kg}$ mit keinem vertretbaren Aufwand durchzuführen. Aus diesem Grund soll über andere thermodynamische Daten die Löslichkeitskonstante des Glauberits berechnet werden.

Eine Möglichkeit besteht in der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{R}}G^\ominus$ für die Bildungs- bzw. Zerfallsreaktion des Glauberits. Sind dann für die Zerfallsprodukte die Löslichkeitskonstanten bis 200°C oder höher bekannt, kann $K_{\text{Glauberit}}$ bis zu diesen Temperaturen berechnet werden.

Grundlage für die Bestimmung von $\Delta_{\text{R}}G^\ominus$ ist die Charakterisierung des Glauberits im wasserfreien System. In der Literatur existieren jedoch Widersprüche bezüglich seiner oberen Bildungstemperatur. Zudem werden Existenzgebiete anderer Doppelsalze bzw. Phasenzusammensetzungen kontrovers diskutiert. Die angegebenen Phasendiagramme zum System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ sind grundsätzlich verschieden voneinander. Daher bedarf es auch im wasserfreien System klärender Untersuchungen, welche Gegenstand dieser Arbeit sein sollen.

2. Literaturübersicht

2.1. Das System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Im System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ können die Phasen Calciumsulfat-Dihydrat (Gips), $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Halbhhydrat (Bassanit), $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, löslicher Anhydrit (AIII), CaSO_4 -(III), und unlöslicher Anhydrit (AII), CaSO_4 -(II) auftreten. Eine fünfte Phase, Anhydrit I soll bei Temperaturen über 1180°C existieren. Halbhhydrat und löslicher Anhydrit treten im wäßrigen System metastabil auf.

Der Dehydratationsprozeß bzw. die Phasenumwandlungen verlaufen mit steigender Temperatur in der Reihenfolge: Dihydrat - Halbhhydrat - Anhydrit III - Anhydrit II – Anhydrit I.

Das Halbhhydrat tritt in drei verschiedenen Grenzformen auf (α , β und β'). Sie unterscheiden sich in ihrer Herstellung und ihren physikalischen Eigenschaften. Zudem werden für das Halbhhydrat überstöchiometrische Hydratstufen (Subhydrate) diskutiert.

Der lösliche Anhydrit bildet die entwässerte Form des Halbhhydrats mit den analogen drei Grenzformen (α , β und β'). Der AIII wird in der Literatur häufig auch als $\gamma\text{-CaSO}_4$ bezeichnet.

Der unlösliche AII ist der natürlich vorkommende Anhydrit, in der älteren Literatur auch als $\beta\text{-CaSO}_4$ bezeichnet.

Die Hochtemperaturphase Anhydrit I bzw. $\alpha\text{-CaSO}_4$ soll sich bei ca. 1200°C /Bens68/ aus AII bilden.

2.1.1. Phasendiagramm des binären System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Dieses System wurde als Subsystem des hexären Systems der ozeanischen Salze schon von verschiedenen Autoren untersucht /Hill37/, /Posn38/, /D`Ans55/. In Abb. 1 ist das über Löslichkeitsuntersuchungen ermittelte Phasendiagramm dargestellt. Mit Hilfe der PITZER-Gleichung /Pitz76/ und den bekannten temperaturabhängigen Löslichkeitskonstanten aller im System auftretenden Bodenkörper und der binären PITZER-Parameter kann das System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ wie schon von verschiedenen Autoren /Möll88/, /Raju90/, /Voig97/ (Abb. 1) bei guter Wiedergabe der experimentellen Daten modelliert werden.

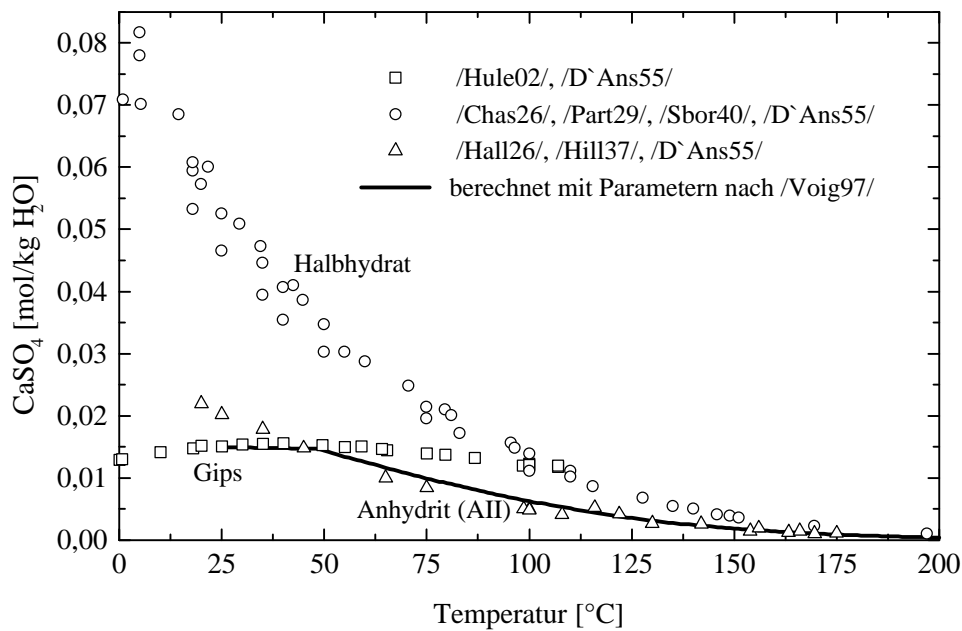


Abb. 1: Phasendiagramm des Systems CaSO₄ - H₂O von 0°C bis 200°C mit den experimentell bestimmten Löslichkeiten sowie der für die stabilen Phasen modellierte Löslichkeitskurve

2.1.2. Stabile Phasen

Gips, CaSO₄ · 2 H₂O und unlöslicher Anhydrit (AII), CaSO₄

In der wässrigen Lösung liegt Gips bis ca. 42°C als stabile Phase vor. Oberhalb dieser Temperatur ist unlöslicher Anhydrit (AII) die stabile Phase. In der Literatur wird die Gips-Anhydrit-Umwandlungstemperatur von verschiedenen Autoren mit 38°C-39°C /Part29/, 42°C /Hill37/, /D`Ans55/, 59.9°C /Raju90/ und 63.5°C /Hoff03/ angegeben. Da die Umwandlung Gips - unlöslicher Anhydrit in der wässrigen Lösung nicht direkt, sondern über das metastabile Halbhydrat, CaSO₄ · 0.5 H₂O erfolgt, erhält man den stabilen Umwandlungspunkt Gips-Anhydrit aus dem Schnittpunkt der entsprechenden Löslichkeitskurven (s. Abb. 1). Der metastabile Umwandlungspunkt Gips-Halbhydrat wird mit 97°C /D`Ans55/, 98°C /Part29/ und 107°C /Hoff03/ angegeben.

Struktur von Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Gips ist in der Literatur strukturell eindeutig charakterisiert. Die Gitterkonstanten für die monokline Zelle (C2/c bzw. I2/c) werden mit $a = 5.670...680 \text{ \AA}$, $b = 15.180...202 \text{ \AA}$, $c = 6.520...533 \text{ \AA}$ und $\beta = 118.4...6^\circ$ angegeben /Atoj58/, /Cole74/, /Pede82/. Das Dihydrat kann als Schichtstruktur aufgefaßt werden. Schichten aus Ca^{2+} - SO_4^{2-} -Ketten und Kristallwasserschichten sind abwechselnd übereinander parallel zur c-Achse angeordnet. Unterschiedlich schwach ausgebildete H-Brücken zwischen den H_2O -Molekülen und der CaSO_4 -Matrix, sowie der Wassermoleküle untereinander, erklären die gute Spaltbarkeit der Schichten entlang der 010-Ebene. Die O-H Bindungen im Wassermolekül sind mit O-H₍₁₎: 0.942 \AA und O-H₍₂₎: 0.959 \AA unterschiedlich ausgebildet /Pede82/. Diese Asymmetrie zeigt sich in der Aufspaltung der H_2O -Absorptionsbanden in den IR-Spektren, welche von verschiedenen Autoren /Zait55/, /Haas56/, /Omor63/, /Scha63/, /Alde65/, /Wieg66/, /Pede82/ diskutiert wurden.

Struktur von Anhydrit (AII), CaSO_4

Anhydrit kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Amma bzw. Bmmb. Die Gitterkonstanten werden mit $a = 6.991...700 \text{ \AA}$, $b = 6.995...999 \text{ \AA}$ und $c = 6.240...245 \text{ \AA}$ angegeben /Hawt75/, /Mori75/, /Kirf80/, Hart89/.

Die hochsymmetrische Anordnung von nahezu gleichartig vernetzten CaSO_4 -Ketten entlang der a- b- und c-Achse führt zur hohen thermischen Stabilität des AII.

Thermisches Verhalten der Phasen

$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dehydratisiert zwischen 100°C und 150°C unter Bildung der metastabilen Zwischenprodukte Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ und AIII zum unlöslichen AII. Die Dehydratation und Phasenumwandlung kann durch Wasserdampfpartialdruck und Temperaturregime, bzw. generell durch die Probenpräparation so beeinflusst werden, daß Halbhydrat oder AIII phasenrein entstehen können. Die Bildung des AII kann je nach Bedingungen schon bei 200°C aber auch erst nach 600°C abgeschlossen sein /Flör52/, /McAd64/, /Wieg66/, /Mura71/, /Lehm73/, /Lehm74/, /Reis87/. Ob eine Umwandlung des AII bei ca. 1180°C in eine Hochtemperaturphase AI erfolgt, oder ob bereits die Zersetzung des CaSO_4 in CaO und SO_3 stattfindet, wird kontrovers diskutiert /Gay65/, /Bens68/.

2.1.3. Metastabile Phasen

Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ und löslicher Anhydrit (AIII), CaSO_4

Je nach Präparation wird zwischen drei verschiedenen Grenzformen unterschieden. α -Halbhydrat bildet sich aus Gips bei hohem Wasserdampfpartialdruck, z.B. oberhalb 45°C in Säuren oder Salzlösungen. Es handelt sich hierbei um gut ausgebildete Kristalle ohne Gitterstörungen /Scho41/, /Kuri51/, /Flör52/, /Krön75/, /Kuze87b/.

Die β -Form wird bei niedrigem Wasserdampfpartialdruck, so bei der Entwässerung von Gips an der Luft oder im Vakuum zwischen 45°C und 200°C erhalten /Kuri51/, /Powe58/. Die feinkristalline Form besitzt im Vergleich zur α -Form eine große spezifische Oberfläche ($10\text{-}25 \text{ m}^2/\text{kg}$ /Lehm74/), ist wesentlich unvollkommener kristallisiert und damit energiereicher und instabiler als das α -Halbhydrat /Kuri51/. Aus dem α - bzw. β -Halbhydrat entsteht bei langsamer Entwässerung das α - bzw. β -AIII. Die jeweiligen α - und β -Formen unterscheiden sich grundsätzlich nur in ihren physikalischen Eigenschaften [Dichte, Hydratationsverlauf (Abbindeverhalten), Hydratationswärme, Löslichkeit] /Kuri51/, /D`Ans55/, /Eipe56/, /McAd64/, /Kunt65/, /Krön75/.

Die β -Form des Halbhydrats entsteht nur durch die Rehydratation der β -Form des löslichen Anhydrits (AIII), welcher durch direkte Dehydratation von Gips im Vakuum oder trockenem Luftstrom entsteht und eine noch deutlich größere Oberfläche als die β -Form besitzt /Lehm73/, /Lehm74/, /Hama81a/. In den folgenden Betrachtungen wird die β -Form nicht weiter berücksichtigt.

Das Halbhydrat ist metastabil und geht unterhalb 40°C in Gegenwart von Wasser in Dihydrat über. Oberhalb 40°C ist das Halbhydrat metastabil gegenüber Anhydrit (AII) /Hill37/, /Posn38/, /Kuri51/, /D`Ans55/. AIII tritt nur als metastabile Phase im wasserfreien System auf.

Struktur von Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

Die Pulverdiffraktogramme von α - und β -Halbhydrat sind grundsätzlich identisch, vernachlässigt man die für das β -Halbhydrat charakteristischen Linienverbreiterungen aufgrund geringerer Kristallitgröße und Gitterstörungen gegenüber dem α -Halbhydrat /Powe58/, /McAd64/, /Kuze87a/. MORRIS /Morr63/ beobachtete diesen Unterschied deutlich im 2θ Winkelbereich zwischen 48° und 50° . Das α -Halbhydrat zeigt 3 Reflexe, das β -Halbhydrat nur einen breiten Reflex.

Die IR-Spektren für das Halbhydrat wurden von verschiedenen Autoren diskutiert /Robe63/, /Wieg66/, /Lage84/. Zwischen α - und β - Formen gibt es keine Unterschiede /Bens68/, /Clif71/, lediglich eine Bandenverbreiterung für das β -Halbhydrat wird im Vergleich zur α -Form von HAMAD /Hama81b/ beobachtet.

Strukturelle Unterschiede bestehen für die beiden Formen nicht /Kuze87a/. Im Halbhydrat bilden Ca^{2+} - SO_4^{2-} -Ketten eine nahezu dreizählige Achse durch deren Anordnung Kanäle von ca. 4 \AA Durchmesser parallel zur c-Achse entstehen, in denen sich die H_2O -Moleküle befinden (Abb. 2a). Die Aussagen zum Wassergehalt und der Symmetrie des Halbhydrats sind jedoch unterschiedlich. Das Kristallsystem wird als orthorhombisch /Flör52/, /Frik82/ trigonal /Flör52/, /Abri93/, hexagonal /Frik82/ sowie monoklin /Gall33/, /Bezo95/ beschrieben. Einige Autoren /Bush80/, /Kuze87a/, /Abri89/ sind der Überzeugung, daß der H_2O -Gehalt und damit die Symmetrie in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck variiert ($\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $0.5 \leq x \leq 0.8$). In der neueren Literatur /Kuz87/, /Bezo95/ wird übereinstimmend für $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ eine monokline Zelle der Raumgruppe C2 bzw. I2 mit $a = 12.028...030 \text{ \AA}$, $b = 6.927...931 \text{ \AA}$, $c = 12.671...692 \text{ \AA}$ und $\beta = 90.18...30^\circ$ angegeben. Die Subhydrate $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $0.5 < x \leq 0.8$, welche in Gegenwart eines erhöhten Wasserdampfpartialdrucks reversibel aus dem $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ gebildet werden, oder in situ während der Dehydratation von Gips zum Halbhydrat auftreten, werden mit einer trigonalen Zelle der Raumgruppe P 3_121 angegeben /Abri83/, /Reis87/, /Kuze87a/. Die Subhydrate existieren für α - und β -Formen gleichermaßen /Kuze87a/. Das zusätzliche Hydratwasser wird in die nicht vollständig besetzten H_2O -Kanälen des $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ eingebaut, ohne daß eine Strukturänderung erfolgt. Eine vollständige Besetzung aller Positionen würde zu $x = 1$ führen, was jedoch wegen der dann zu geringen $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ Abstände von 2.37 \AA nicht möglich ist. Für $0.5 < x < 1$ ist durch eine statistische, weniger geordnete Verteilung eine Auslenkung der Wassermoleküle von ihren gemittelten Positionen zur Vergrößerung ihrer Abstände möglich. Die ausgeprägte Anisotropie des OH_2O in der trigonalen Zelle bringt dies zum Ausdruck /Abri83/. Für $x = 0.5$ kann eine geordnete Verteilung der

Wassermoleküle mit einer monoklinen Zelle unter Verdopplung der c-Achse angegeben werden /Kuze87a/, /Bezo95/.

Nach ABRIEL /Abri90/, /Abri93/ können im Halbhydrat, ausgehend von der CaSO_4 -Matrix schwache Wasserstoffbrückenbindungen für genau 0.5 H_2O pro Formeleinheit, also genau für die Hälfte aller möglichen Kanalpositionen ausgebildet werden. Die zusätzlichen Moleküle können nicht mehr über H-Brücken an die CaSO_4 -Matrix gebunden werden. Da aber alle Moleküle statistisch verteilt sind, resultieren im Mittel deutlich schwächere H-Brückenbindungen für die gesamten H_2O -Moleküle, die damit weniger stark gebunden sind. Es kommt eine gewisse „Bewegung“ in die Kanäle, wodurch das Wasser einen zeolithischen Charakter erhält. Ist der dafür notwendige Gleichgewichtswasserdampfdruck nicht mehr gegenwärtig, verlassen nur so viele H_2O -Moleküle die Kanalstruktur, bis die stabilere „ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ Wasserstoffbrückenstruktur“ wieder hergestellt ist. Aus diesem Grund sind die Subhydrate unter „Normalbedingungen“ nicht existent.

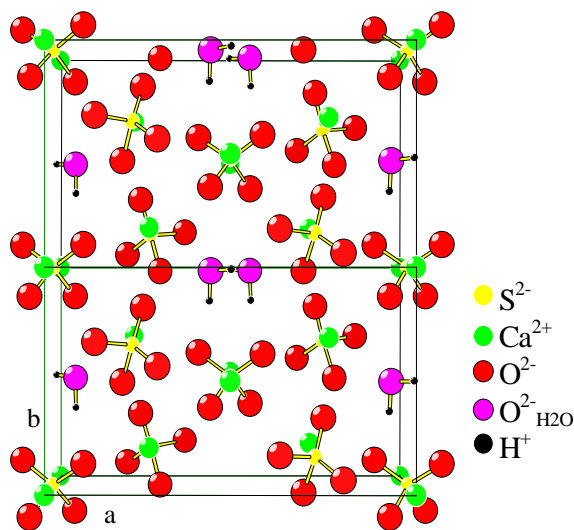


Abb. 2a: Struktur des monoklinen $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ /Bezo95/

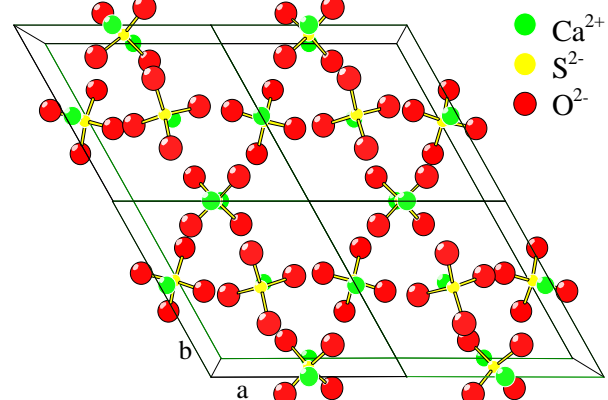


Abb. 2b: Struktur des hexagonalen CaSO_4 (AIII) /Flör52/

Struktur von AIII, CaSO_4

AIII stellt die wasserfreie Form des Halbhydrats dar (Abb. 2b). Der Wasseraustritt erfolgt unter Erhalt der Kanalstruktur verbunden mit einer geringfügigen Symmetrieänderung. Die Punktlagen im Kanal sind vom H₂O nicht mehr besetzt und die AIII Struktur kann mit einer höheren Symmetrie gegenüber dem Halbhydrat beschrieben werden. Eine hexagonale Zelle (P6₂22) mit $a = 6.9694...9719 \text{ \AA}$ und $c = 6.3033...3124 \text{ \AA}$ wurde über die Einkristall-strukturanalyse /Flör52/ und aus Pulverdaten /Lage84/, /Kuze87a/ bestimmt.

Thermisches Verhalten der metastabilen Phasen

Die Dehydratation ist für α - und β - CaSO₄ · 0.5 H₂O identisch und erfolgt in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck zwischen 100°C und 200°C. Ein unterschiedliches Verhalten wird im Anschluß an die Entwässerung, verbunden mit der Bildung und Umwandlung des löslichen AIII, diskutiert.

Ausgehend vom β -Halbhydrat wird ein breiter exothermer Effekt bei 350°C-375°C beobachtet /Powe58/, /Kunt65/, /Clif71/. Das Auftreten eines exothermen Effekts für das α -Halbhydrat bei tieferen Temperaturen unmittelbar nach der Entwässerung wird nicht einheitlich diskutiert. Nach BUDNIKOV /Budn53/ ist im Thermogramm des α -Halbhydrats kein exothermer Effekt zu beobachten. Dagegen wird von KUNTZE /Kunt65/ ein solcher Effekt unterhalb 250°C angegeben. Weitere Autoren /Powe58/, /Clif71/ beobachten einen exothermen Effekt wasserdampfpartialdruckabhängig zwischen 163°C und 255°C. POWELL /Powe58/ bemerkte zudem in verschiedenen Proben mit gleicher Einwaage eine unterschiedliche Größe der exothermen Effekte.

Die spätere und langsamere Umwandlung der β -Form wird mit einer größeren Verwandtschaft zum AII begründet /Powe58/, /Lehm73/.

2.2. Das System Na₂SO₄ - H₂O

Im System existiert als stabile Hydratphase nur das Glaubersalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Das Heptahydrat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, tritt metastabil auf. Glaubersalz wandelt sich bei 32.5°C in Thenardit, auch als $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-(V)}$ bezeichnet, um. Weitere stabile anhydritische Phasen können sich bei höheren Temperaturen aus Thenardit bilden.

2.2.1. Das Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Löslichkeitsuntersuchungen existieren für dieses System über einen weiten Temperaturbereich. Löslichkeitsdaten von verschiedenen Autoren sind in /Cohe98/ zusammengefaßt. Das daraus resultierende Diagramm ist in Abb. 3 zu sehen. Bei der Berechnung des Systems bis 200°C wurde eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhalten.

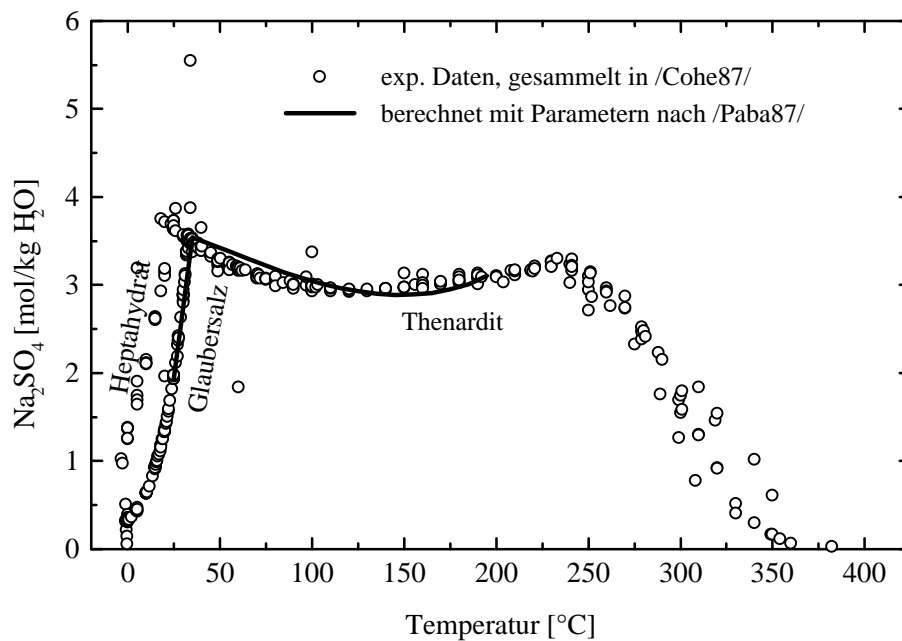


Abb. 3: Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mit den experimentell bestimmten Löslichkeiten sowie der für die stabilen Phasen modellierten Löslichkeitskurve von 0°C bis 200°C

2.2.2. Die Na_2SO_4 Phasen

Phasen	V	III	II	I
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Fddd	orthorhombisch, Cmcm	orthorhombisch, Pbnm	hexagonal, P6 ₃ /mmc
Gitterparameter	20°C a = 5.858 Å ³⁾ b = 12.299 Å ³⁾ c = 9.814 Å ³⁾	25°C....190°C....232°C a=5.627 ²⁾ ..5.630 ³⁾ ..5.633 ²⁾ Å b=8.966 ²⁾ ..9.043 ³⁾ ..9.054 ²⁾ Å c=6.974 ²⁾ ..7.038 ³⁾ ..7.032 ²⁾ Å	220°C a = 5.310 Å ³⁾ b = 9.469 Å ³⁾ c = 7.144 Å ³⁾	270°C....420°C a=5.394 ³⁾ ..5.444 ¹⁾ Å c=7.247 ³⁾ ..7.347 ¹⁾ Å

Übereinstimmende Strukturangaben sind auch in /Zach32/, /Nord73/, /Hawt75/, /Mehr78/ zur Phase V und in /Fisc62/, /Eyse85/ zur Phase I zu finden.

20mol% Me₂(SO₄)₃ in das Na₂SO₄-(I)-Gitter unter Erhalt der Struktur eingebaut werden /Höfe79/. Die Kationensubstitution führt dabei zur Stabilisierung des Na₂SO₄-(I) bis auf Raumtemperatur. Wird z.B. Ca²⁺ substituiert, kommt es bei Abkühlung zu einer geringfügigen monoklinen Verzerrung des Na₂SO₄-(I)-Gitters. Dieser Vorgang ist reversibel, so daß beim Aufheizen der Phase wieder eine Umwandlung in das hexagonale Gitter erfolgt /Eyse85/. Die Substitution mit 0.3 - 3mol% der Kationen Y³⁺, La³⁺, Dy³⁺, Ce⁴⁺ und Ca²⁺, wie sie DHARMASENA /Dhar93/ beschreibt, führt zu einer Stabilisierung der Phase III bei Abkühlung auf Raumtemperatur. Die Na₂SO₄-(I)-Phase liegt nur bei höheren Substituentgehalten (>3mol%) nach dem Abkühlen stabilisiert vor. Für beide Phasen ist die Stabilisierung nicht vom Kation und dessen Ladung abhängig, sondern vielmehr von der Leerstellenkonzentration, die durch den Einbau mehrwertiger Ionen anstelle des einwertigen Na⁺ erzeugt wird /Höfe79/, /Dhar93/. Die Na⁺-Leitfähigkeit erreicht bei einer Leerstellenkonzentration von ca. 7mol% ein Maximum. Aus der Messung von Überföhrungszahlen resultiert die hohe Leitfähigkeit aus dem alleinigen und schnellen Transport des Na⁺ über die erzeugten Leerstellen /Höfe79/.

Die Substitution von einwertigen Metallionen wie Li⁺ oder Ag⁺ führt zu vergleichbar hohen Ionenleitfähigkeiten, mit jedoch anderem Leitungsmechanismus /Secc83/, /Lund95/.

Mit isomorphen, hexagonalen Hochtemperaturphasen wie z.B. der des Ag₂SO₄ oder K₂SO₄ bildet Na₂SO₄-(I) lückenlose Mischkristallreihen /Burm67/, /Eyse73/, /Secc83/.

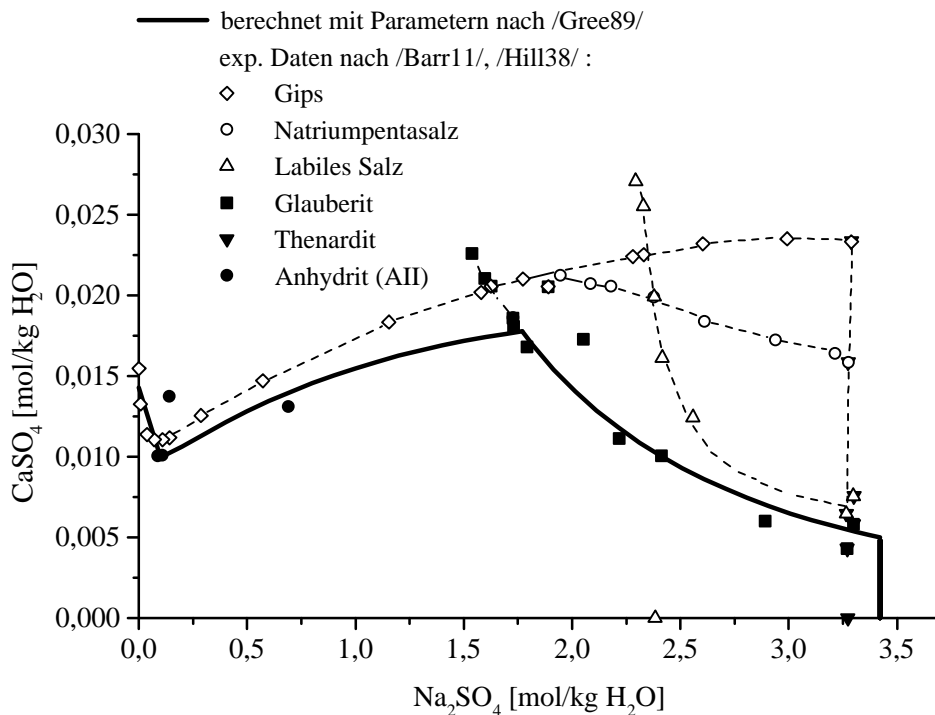
2.3. Das System Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O

In der Literatur sind neben den genannten Randphasen eine Vielzahl von Doppelsalzhydraten und anhydritische Phasen für dieses System zu finden. Daher werden im folgenden Abschnitt erst die Phasen im wässrigen System und anschließend im wasserfreien System beschrieben.

2.3.1. Phasendiagramm des ternären Systems

In Abhängigkeit von der Temperatur sind in diesem System die stabil auftretenden Bodenkörper Gips oder Anhydrit [CaSO_4 -(II)], Glaubertit und Glaubersalz oder Thenardit. In Abb. 5a und 5b sind die über experimentelle Löslichkeitsdaten bestimmten Phasengebiete und die modellierten Löslichkeitsisothermen bei 50°C und 100°C dargestellt. Die metastabil auftretenden Phasen Natriumpentasalz und „Labiles Salz“ werden bei 100°C nicht mehr im System aufgefunden.

Abb. 5a: Phasendiagramm des Systems Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O bei 50°C mit experimentell bestimmten



Löslichkeiten sowie der für die stabilen Phasen modellierten Löslichkeitskurve

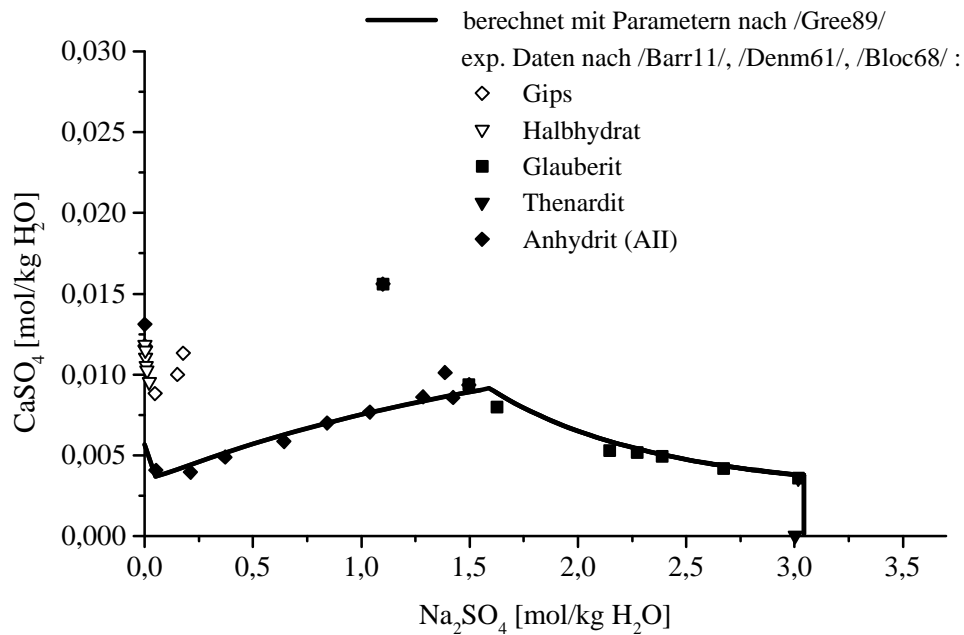


Abb. 5b: Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei 100°C mit experimentell bestimmten Löslichkeiten sowie der für die stabilen Phasen modellierten Löslichkeitskurve

Oberhalb 100°C sind experimentelle Daten für das ternäre System nur unzureichend vorhanden. Speziell für Glauberit ist die Löslichkeit nur bis 100°C untersucht worden, da die mit steigender Temperatur weiter abnehmende, extrem niedrige Ca^{2+} -Konzentration ($m_{\text{Ca}^{2+}} < 10^{-4} \text{ mol/kg H}_2\text{O}$) bei gleichzeitig hoher Na^+ -Konzentration ein besonderes analytisches Problem darstellt. Die zur Modellierung des Systems benötigte Löslichkeitskonstante des Glauberits kann somit nur im Temperaturbereich von 25°C bis 100°C angepaßt werden. Mit den von MØLLER /Möll88/ bestimmten Parametern für die temperaturabhängige $\ln K_{\text{Glauberit}}$ -Funktion wird der Verlauf der Löslichkeitskurve bis 100°C richtig wiedergegeben. Oberhalb 100°C wurden von den Autoren die Parameter für die $\ln K_{\text{Glauberit}}$ -Funktion im Bereich von 100°C bis 250°C so festgelegt, daß die extrapolierte Funktion keine drastische Änderung aufweist (Abb. 6). Der wirkliche Verlauf in diesem Temperaturbereich ist allerdings unbekannt.

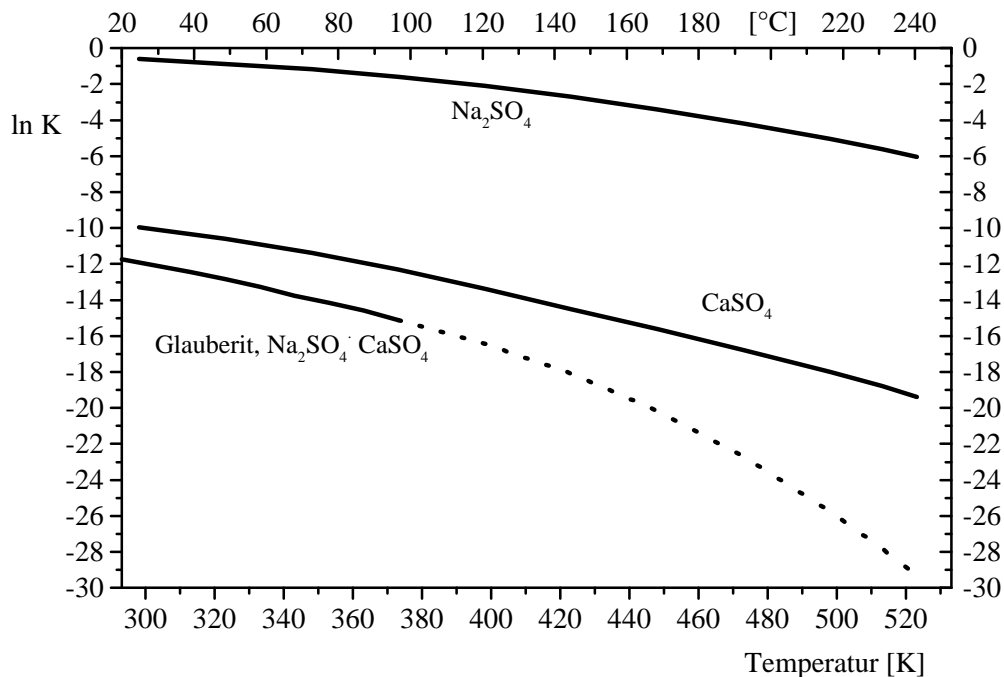


Abb. 6: $\ln K$ für Na_2SO_4 , CaSO_4 und Glauberit in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet nach /Möll87/ und /Gree88/; die unterbrochene Linie zeigt die extrapolierte Funktion für $\ln K_{\text{Glauberit}}$ im Bereich von $100^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$

Das ternäre System kann daher nur bis 100°C bei gesicherter Wiedergabe der experimentellen Daten modelliert werden, obwohl alle weiteren notwendigen Pitzer-Parameter bis 250°C verfügbar sind. Aus diesem Grund sind zusätzliche experimentelle Daten zur Bestimmung einer gesicherten Temperaturabhängigkeit von $\ln K_{\text{Glauberit}}$ bei Temperaturen über 100°C notwendig.

2.3.2. Phasen im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ wurden außer den in den Randsystemen $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ auftretenden Bodenkörpern (s. Abschnitt 2.1. und 2.2.) das Doppelsalz Glauberit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, sowie die metastabile Hydrate $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ („Labiles Salz“) und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Natriumpentasalz) gefunden /Hoff05a/, /Barr11/, /Hill38/, /Conl58/. Diese Phasen treten auch im $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ -System auf /Rogo80/. Das „Labile Salz“ wurde neben Glauberit bereits 1857 von FRITZSCHE /Frit1857/ beschrieben. Es bildet sich immer als intermediäres Zwischenprodukt bei der Kristallisation von Glauberit, wobei die Umwandlung in diesen mitunter stark verzögert ist /D`Ans09/, /Hill38/, /Frey97/. Eine

abweichende Zusammensetzung mit $3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ CaSO}_4$ wurde von CAMERON et al. /Came07/ für dieses Salz angegeben. Die zur Bestimmung der Stöchiometrie angewandte Analysenmethode wurde von D`ANS /D`Ans09/ jedoch stark kritisiert. KOLOSOV /Kolo61/ findet jedoch eine analoge Zusammensetzung ($3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ CaSO}_4$), die seiner Ansicht nach das Endglied einer Reihe von Doppelsalzen darstellt, die gegenüber dem Glauberit einen höheren Na_2SO_4 -Gehalt aufweisen. Auch VASILEVSKAYA /Vasi59/ will eine Mischkristallreihe von Na_2SO_4 -reichen Hydraten gefunden haben, wobei einige dieser Phasen individuelle Verbindungen darstellen sollen. Weitere Autoren geben die intermediär auftretenden Hydratstöchiometrien $3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ CaSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ CaSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ /Druz63/, im NaCl -haltigen System $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ CaSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und $3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ CaSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ /Frid53/, /Lopi58/ an. EMONS /Emon71/ ist der Meinung, daß die von verschiedenen Autoren unterschiedlich angegebenen Phasenzusammensetzungen aus der Existenz einer orthorhombisch kristallisierenden Mischkristallreihe mit einem $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CaSO}_4$ -Verhältnis von 1:1.5 bis $1 : < 1.7$ resultieren. Der Wassergehalt des Hydrats $1.6 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ wurde thermoanalytisch mit $x = 1.5$ mol bestimmt /Emon71/. Für den mineralisch vorkommenden Eugsterit wurde die Zusammensetzung $2 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ bestimmt /Verg81/. Weitere in der Literatur vorkommende Minerale in diesem System sind Glauberit, Hydroglauberit $5 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ /Slju69/, Wattedevillit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ /Feje88/, sowie ein in der Antarktis gefundenes Hydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ CaSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ /Hode83/. Auch die angegebenen Mineralzusammensetzungen deuten teilweise auf eine mögliche Mischkristallreihe hin. Das Vorkommen aller hydratwasserhaltigen Minerale in Paragenese mit anderen ozeanischen Salzen, wie z.B. Gips, Bassanit, Thenardit, Halit (NaCl), Astrakanit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) und Glauberit erschwert jedoch meist eine exakte Ermittlung der Zusammensetzungen.

Für das bisher nicht in mineralischer Form gefundene Natriumpentasalz gibt es seit vielen Jahren Hypothesen zur Struktur. HILL & WILL /Hill38/ synthetisierten und analysierten bei ihren Löslichkeitsuntersuchungen im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ als erste dieses Hydrat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{ CaSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, indem Gips in einer 10 – 14 %-igen Na_2SO_4 -Lösung bei $60^\circ\text{C} - 75^\circ\text{C}$ umgesetzt wurde. Dieses Ergebnis wurde von LEPESCHKOV /Lepe59/ und RASSONSKAJA /Rass61/ bestätigt. Das Thermogramm des Hydrats zeigt zwei endotherme Effekte bei $225^\circ\text{C} - 235^\circ\text{C}$ und $500^\circ\text{C} - 520^\circ\text{C}$ /Lepe59/, /Rass61/, /Rogo80/. Mit dem Hydratwasserverlust bei ca. 230°C erfolgt die Zersetzung in Anhydrit (AII) und Glauberit, der sich wiederum bei ca. 520°C zersetzt /Rass61/. Die röntgenographischen Untersuchungen des Natriumpentasalzes (NPS) führten zur Vermutung, daß es eine Strukturanalogie zum Halbhydrat

gibt. Das NPS - Pulverdiffraktogramm ist bis auf die Aufspaltung einiger Reflexe mit dem des Halbhydrats, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, nahezu identisch /Sugi58/. Nach der ausführlichen Strukturhypothese von REISDORF /Reis87/ wird mit der Substitution von 1/6 der Ca^{2+} -Ionen durch Na^+ -Ionen das Halbhydrat ($6 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) in die Formel $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ überführt. Durch Ladungsausgleich ist ein zusätzliches Kation vorhanden, welches in der CaSO_4 -Matrix keinen Platz mehr findet und daher im Kanal eingebaut werden sollte. Dies würde auch die höhere Dehydratationstemperatur im Vergleich zum Halbhydrat begründen, da der Wasseraustritt durch das im Kanal befindliche Na^+ -Ion blockiert ist. Im Gegensatz dazu verfügen die nur über H-Brückenbindungen an die Matrix gebundenen H_2O -Moleküle im Halbhydrat über eine gewisse Mobilität, wodurch die Dehydratation bereits bei niedrigeren Temperaturen erfolgt. Das Pulverdiffraktogramm des Natriumpentasalzes wurde von REISDORF /Reis87/ triklin (I1) mit der Elementarzelle $a = 6.898 \text{ \AA}$, $b = 12.076 \text{ \AA}$, $c = 12.706 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.04^\circ$, $\beta = 90.08^\circ$ und $\gamma = 90.12^\circ$ indiziert.

Erwähnt sei an dieser Stelle auch die Vermutung einer Strukturanalogie zwischen „Natriumpolyhalit“ und Halbhydrat. Der „Natriumpolyhalit“ ($3/5 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2/5 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) entspricht in seiner Zusammensetzung dem Natriumpentasalz, wobei ein Teil des Na_2SO_4 durch K_2SO_4 ersetzt ist /Aute58/, /Gudo79/. Die Dichte wurde mit $2.72 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Das zugehörige Pulverdiffraktogramm ist ebenfalls mit dem des Halbhydrats bzw. dem des Natriumpentasalzes nahezu identisch. Die Indizierung des erhaltenen Pulverdiffraktogramms und optische Untersuchungen ergaben nach GUDOWIUS /Gudo79/ eine monokline Zelle mit $a = 6.975 \text{ \AA}$, $b = 12.081 \text{ \AA}$, $c = 6.370 \text{ \AA}$ und $\beta = 90^\circ$. Es wird die Raumgruppe C2 oder Cm vermutet. Aufgrund von Unstimmigkeiten zwischen genannter Formeleinheit und den in den angegebenen Raumgruppen vorhandenen Punktlagen wurde eine größere Elementarzelle vermutet. Entsprechende Überstrukturreflexe oder Zwischenreflexe wurden im Pulverdiffraktogramm jedoch nicht gefunden. Bezüglich der Strukturanalogie zum Halbhydrat zieht GUDOWIUS die Möglichkeit in Betracht, daß die Weitmaschigkeit der Struktur die Aufnahme von größeren Ionen, K^+ , anstelle des Ca^{2+} erlauben und auch zulassen könnte, daß zusätzliche Ionen, K^+ und Na^+ , zur Erhaltung des Ladungsausgleiches eingebaut werden. Für das Natriumpentasalz und auch für den „Natriumpolyhalit“ konnten aufgrund ungenügender Kristallqualität bisher keine klärenden Einkristallstrukturanalysen durchgeführt werden.

Unabhängig von den Untersuchungen zum Natriumpentasalz stellten FLÖRKE /Flör52/ und EIPELTAUER /Eipe56/ Halbhydrat aus gesättigter Kochsalzlösung her, wobei EIPELTAUER

durch chemische und röntgenographische Untersuchungen im kochsalzfreien Hydrat 2.26% Natrium feststellte. Die Debye-Scherrer Aufnahmen zeigten nur Halbhydrat, jedoch mit einer deutlichen Gitterweitung. POWELL /Powe62/ wiederholte die Präparation und bestimmte einen Natriumgehalt von 2.9%. Die Änderungen im Pulverdiffraktogramm wurden bestätigt. Die Dehydratationstemperatur des natriumhaltigen Halbhydrats wurde mit ca. 300°C bestimmt. Einem weiteren endothermen Effekt bei 510°C wurde die Bildung einer Hochtemperaturphase des Na_2SO_4 zugeordnet. POWELL /Powe62/ erklärt die mögliche Änderung in der Struktur des Halbhydrats mit dem Ersatz eines Ca^{2+} -Ions durch zwei Na^+ -Ionen, welche aufgrund von Verzerrungen der Sulfattetraeder oder Fehlbesetzungen in den CaSO_4 -Ketten Platz finden. Eine Verzerrung der Sulfattetraeder könnte zur Verengung der Kanäle führen, was die erhöhte Dehydratationstemperatur erklären würde. LAGER et al. /Lage84/ indizierte das Pulverdiffraktogramm eines natriumhaltigen Halbhydrats $(\text{Ca}_{0.98}\text{Na}_{0.03}\text{SO}_4) \cdot 0.47 \text{H}_2\text{O}$ monoklin ($a = 12.107 \text{ \AA}$, $b = 12.718 \text{ \AA}$, $c = 6.910 \text{ \AA}$ und $\gamma = 90.27^\circ$). Die Veränderung der Struktur im Vergleich zum natriumfreien Halbhydrat wird analog der Strukturhypothese von REISDORF /Reis87/ für das Natriumpentasalz erklärt. Die Substitution von Ca^{2+} durch Na^+ im Halbhydrat führt nach /Lage84/ zu keiner Änderung der Raumgruppensymmetrie.

Als Fazit dieser Ergebnisse und Diskussionen resultiert die Annahme, daß Halbhydrat und Natriumpentasalz möglicherweise eine Mischkristallreihe bilden, was auch schon von SUGIMOTO /Sugi58/ angenommen wurde. Welche Veränderungen der Einbau von Natriumionen in der Struktur des Halbhydrats zur Folge hat, kann nur mit einer Einkristallstrukturanalyse eindeutig geklärt werden. Bisher liegt nur Glauberit als strukturell eindeutig charakterisiertes Doppelsalz in diesem System vor. Die Einkristallstrukturanalyse ergab eine monokline Zelle C2/c. Die Gitterkonstanten wurden am Pulverdiffraktogramm verfeinert ($a = 10.129...158 \text{ \AA}$, $b = 8.306...333 \text{ \AA}$, $c = 8.533...551 \text{ \AA}$ und $\beta = 112.19...20^\circ$) /Cocc65/ /Arak67/.

2.3.3. Das System Na_2SO_4 - CaSO_4

Eines der ersten Na_2SO_4 - CaSO_4 Phasendiagramme wurde 1910 von MÜLLER /Müll10/ aufgestellt. Die darin angegebenen Phasengebiete und Umwandlungstemperaturen wurden aus den Erstarrungs- und Umwandlungskurven verschiedener Schmelzzusammensetzungen sowie aus optischen Untersuchungen von Dünnschliffen der erstarrten Schmelzen bestimmt. Außer einem Doppelsalz $4 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ gibt MÜLLER /Müll10/ mehrere Mischkristallgebiete an (Abb. 7a).

Von CALCAGNI & MANZINI /Calc10/ wird die Existenz einer bei 949°C schmelzenden Verbindung $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ angenommen. Im Phasendiagramm von BELLANCA /Bell42/ gibt es keine Anzeichen für das Auftreten eines Doppelsalzes. Nach SPERANSKAYA & BARSKAYA /Sper61/ entsteht aus schnell abgekühlten Schmelzen mit 33 und 35mol% CaSO_4 die Verbindung $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ mit einem charakteristischen Pulverdiffraktogramm. Später wurde diese Verbindung mit einer hexagonalen Zelle ($a = 15.737 \text{ \AA}$, $c = 22.388 \text{ \AA}$) indiziert /Erdo78/. Der bis dahin nicht im System aufgefundene Glauberit, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, bildet sich nach Untersuchungen von KOMISSAROVA /Komi55/ beim Abkühlen ab 272°C peritektoid aus Mischkristallen und CaSO_4 (Abb. 7b). Andere Autoren, die Glauberit aus wäßriger Lösung erhielten /Lepe59/, /Rass61/ oder während der thermischen Zersetzung von Hydratphasen beobachteten /Kolo61/, /Siju69/, /Emon71/ (s. 2.3.2.), geben eine Zersetzungstemperatur von 500°C bis 530°C für das Doppelsalz an. BANDARANAYAKE & MELLANDER /Band88/ erstellen bei ihren Untersuchungen zur Mischkristallbildung der Na_2SO_4 -*(I)*-Phase mit CaSO_4 bezüglich der hohen Na^+ -Ionenleitfähigkeit ein Phasendiagramm (Abb. 7d), welches wiederum keinen Glauberit enthält, dagegen zwei intermediäre Phasen bei 7.7mol% CaSO_4 und 33mol% CaSO_4 , sowie weitere Phasengebiete ohne Erläuterungen.

Mit Ausnahme der Abb. 7a sind in allen Phasendiagrammen ab ca. 10mol% CaSO_4 verschiedene Phasengebiete zwischen 180°C und 280°C aufgrund beobachteter thermischer Effekte zu finden. Die Schmelz- und Erstarrungskurven sind in den Phasendiagrammen weitgehend identisch. So auch das Existenzgebiet der natriumsulfatreichen Hochtemperaturmischkristallphase, welche in Abhängigkeit von der Temperatur bis zu ca. 40mol% CaSO_4 aufnehmen kann. Die eutektoide Zusammensetzung dieser Mischkristallphase wurde mit 4mol% CaSO_4 bei 178 °C /Mül10/, 6mol% CaSO_4 bei 185°C /Komi55/ und 5mol% CaSO_4 bei < 200°C /Band88/ angegeben. BANDARANAYAKE & MELLANDER /Band88/ weisen schon auf die verschiedenen Phasendiagramme und die darin angegebenen Verbindungen mit der Bemerkung hin, daß möglicherweise unterschiedliche Präparationsbedingungen und das Auftreten von metastabilen Phasen die Ursache dafür sein könnten.

die gequenchten Produkte unterschiedlich thermisch behandelt und mittels Pulverdiffraktometrie, DSC und DTA untersucht. Zusätzlich wurden von ausgewählten Proben Pulverdiffraktogramme bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen.

3.1. Teilgebiet 1: $(1-x) \text{Na}_2\text{SO}_4 - x \text{CaSO}_4$, $x \leq 0.20$

Das Quenchen von Schmelzen im Bereich bis $x = 0.20$ führte zur Bildung von metastabilen Phasen.

Der gequenchten Probe mit $x = 0.03$ konnte das Pulverdiffraktogramm des Na_2SO_4 -(III) (PDF 24 - 1132) zugeordnet werden (Abb. 8). CaSO_4 als solches oder in Form eines Doppelsalzes konnte nicht nachgewiesen werden. Da im Na_2SO_4 -(III) eine geringe Kationensubstitution unter Erhalt der Struktur möglich ist /Dhar93/, wird der geringe CaSO_4 -Gehalt im Gitter des Na_2SO_4 -(III) eingebaut. Im Pulverdiffraktogramm wird die Ca^{2+} -Substitution durch eine Verbreiterung bzw. beginnende Aufspaltung der Reflexe (211) und (200) sichtbar. Der entstandene Mischkristall wird im folgenden als Mischkristall A bezeichnet.

Höhere Gehalte an CaSO_4 stabilisieren die Hochtemperaturphase Na_2SO_4 -(I) bis auf Raumtemperatur, wobei die hexagonale Symmetrie des Na_2SO_4 I in eine monokline wechselt /Eyse85/. Alle gequenchten Proben mit $0.04 \leq x \leq 0.20$ konnten bei Raumtemperatur röntgenographisch als calciumsulfatstabilisierte Na_2SO_4 -(I)-Phase (PDF 29-1196) identifiziert werden (Abb. 9). Zusätzliche schwache Reflexe konnten keiner anderen Phase zugeordnet werden. Es wird daher angenommen, daß diese in PDF 29-1196 nicht indiziert sind, jedoch zur Phase gehören. Im folgenden wird diese Phase als Mischkristall B bezeichnet.

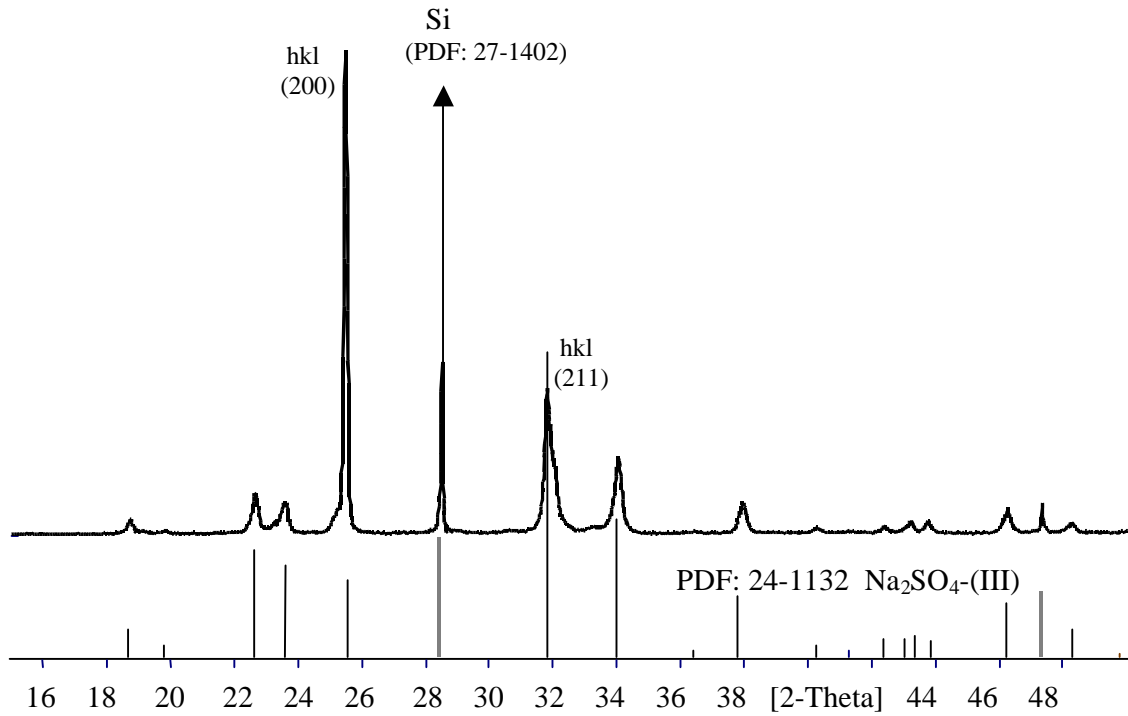


Abb. 8: Ausschnitt des Pulverdiffraktogramms der gequenchten Probe mit $x = 0.03$
+ Silicium als Standard

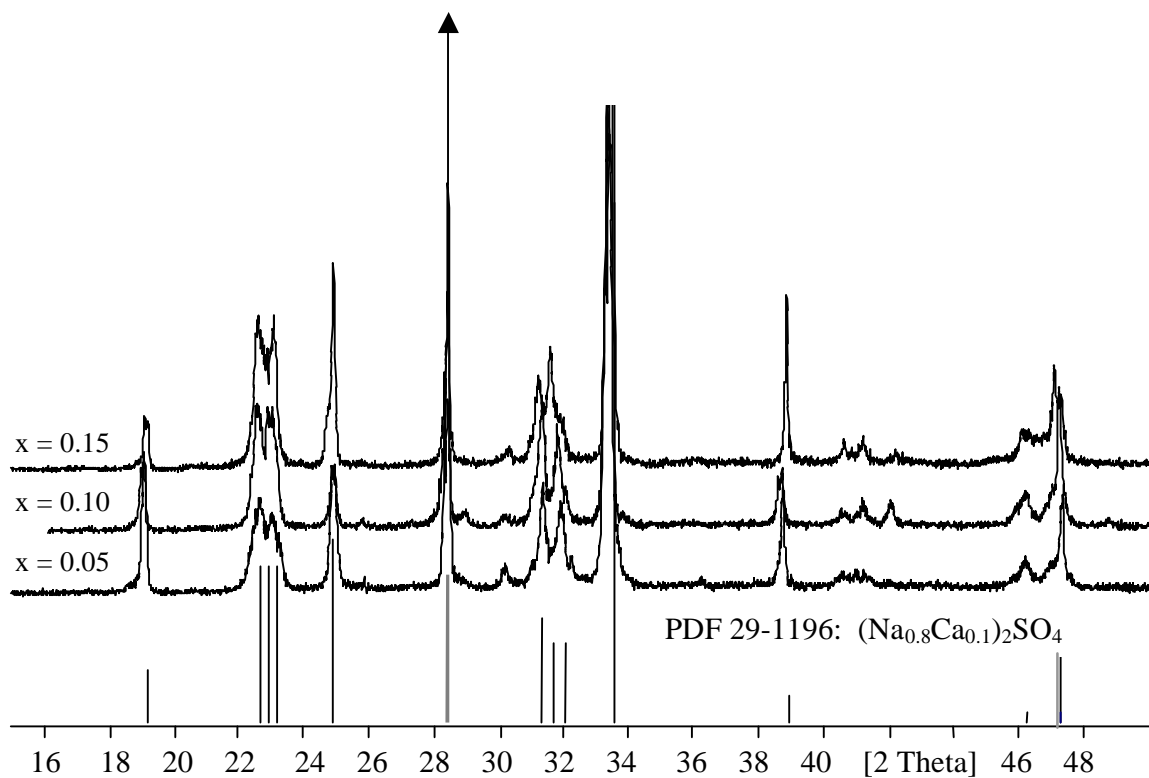
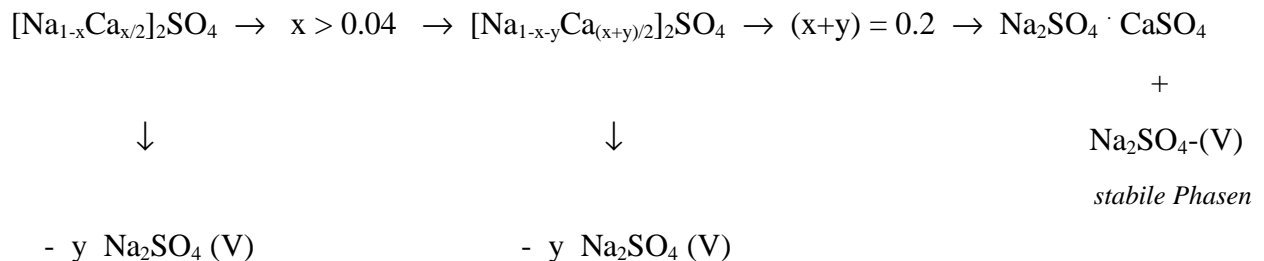


Abb. 9: Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme der gequenchten Proben mit $x = 0.05, 0.10$ und 0.15
+ Silicium als Standard

Tab. 2: Gequenchte Proben bis 20mol% CaSO₄ (x ≤ 0.20)

X CaSO ₄	0.03 [Na _{1-x} Ca _{x/2}] ₂ SO ₄ , 0 < x < 0.04	0.05; 0.10; 0.12; 0.15; 0.20 [Na _{1-x-y} Ca _{(x+y)/2}] ₂ SO ₄ , 0.04 < (x+y) < 0.2
Bezeichnung und Identifizierung der Proben	Mischkristall A (MK A) stabilisiertes Na ₂ SO ₄ -(III)	Mischkristall B (MK B) stabilisiertes Na ₂ SO ₄ -(I)

Die gequenchten Mischkristalle wurden bei Raumtemperatur 2 Jahre im Exsikkator aufbewahrt. Danach wurden wiederholt Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Probe x = 0.03 enthielt nun Mischkristall A und B, sowie Thenardit (PDF 37-1465). In x = 0.05 wurden die Phasen Thenardit und MK B gefunden. Zu diesen Phasen kommt bei x = 0.10 noch Glauberit (PDF 19-1187) hinzu. Für die weiteren Zusammensetzungen (0.12 ≤ x ≤ 0.20) konnte eine vollständige Umwandlung in Thenardit und Glauberit beobachtet werden. Diese Umwandlung zeigt, daß die gequenchten, mit CaSO₄ stabilisierten Na₂SO₄-(III)- und Na₂SO₄-(I)-Modifikationen bei Raumtemperatur metastabile Phasen darstellen, welche sich erst nach sehr langer Zeit in die stabilen Phasen Thenardit und Glauberit umwandeln. Der folgende Umwandlungsmechanismus konnte abgeleitet werden:



Die Ausscheidung von Thenardit aus dem Mischkristall A führt zur Bildung des Mischkristalls B. Weitere Thenarditabscheidung aus dem Mischkristall B führt zur Anreicherung von CaSO₄ in diesem bis ca. x = 0.20 erreicht wird. Bei diesem kritischen Wert zerfällt dann der Mischkristall B in die beiden stabilen Phasen Thenardit und Glauberit.

Die Umwandlung des metastabilen MK B mit z.B. x = 0.1 erfolgt also langsamer als die des MK B mit x = 0.20, da dieser schon den kritischen CaSO₄ Gehalt für die vollständige Umwandlung in die stabilen Phasen besitzt. Glauberit und Thenardit sind demnach die bei Raumtemperatur stabil auftretenden Phasen in diesem Teilgebiet. Dieses Phasengleichgewicht besteht auch bei 150°C,

was aus den Pulverdiffraktogrammen der bei dieser Temperatur für 7 Monate getemperten Mischkristalle hervorgeht (nicht abgebildet).

Die DSC-Kurven der gequenchten Mischkristalle A und B (Abb. 10) zeigen in Abhängigkeit vom CaSO_4 -Gehalt zwischen 200°C und 280°C jeweils einen endothermen Effekt, welcher der Umwandlung der metastabilen Mischkristalle A und B in die stabile hexagonale Hochtemperaturphase zuzuordnen ist. Wie aus Abb. 10 ersichtlich, wird für den Mischkristall B mit $x = 0.04$ die niedrigste Umwandlungstemperatur beobachtet. Ausgehend von dieser Zusammensetzung steigt die Phasenumwandlungstemperatur sowohl mit abnehmendem als auch mit zunehmendem CaSO_4 -Gehalt. Diese Umwandlung wird für die Zusammensetzungen $0.04 < x < 0.10$ in den Aufheiz- und Abkühlkurven mit ± 5 K reproduzierbar gefunden. Die eutektoide Zusammensetzung der hexagonalen Hochtemperaturphasen kann somit für $x = 0.04$ und $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$ angegeben werden.

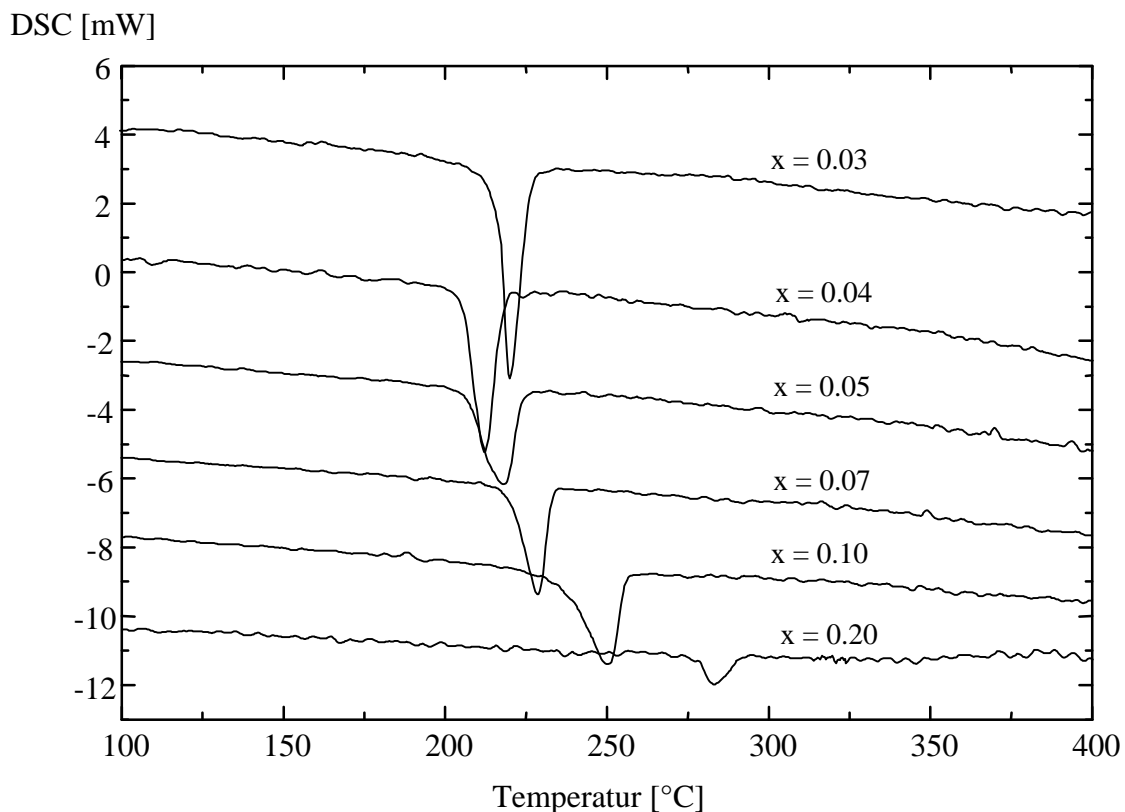


Abb. 10: DSC-Messungen an gequenchten Mischkristallen A und B; Heizrate: 2 K/min;
Einwaagen in geschlossenen Al-Tiegeln: 50 mg - 70 mg;
 ΔH -Werte zwischen 0.3 J/mol ($x = 0.20$) und 1.42 J/mol ($x = 0.03$)

Die Temperung der Mischkristalle B zwischen 200°C und ihrem stabilen Existenzgebiet führt zur Abscheidung von Glauberit, wobei sich die Zusammensetzung des Mischkristalls ändert. Glauberit

und hexagonaler Mischkristall, welcher bei Raumtemperatur als MK B im Pulverdiffraktogramm sichtbar ist, stellen in diesem Temperaturbereich die Gleichgewichtsphasen dar.

Aus dem Mischkristall A ($x = 0.03$) bildet sich zwischen 200°C und der Umwandlungs-temperatur (ca. 214°C) ein Phasengemisch aus $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-(III)}$ und hexagonalem Mischkristall. In Abb. 11 sind Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme der bei 210°C getemperten Proben mit $x = 0.03$, 0.12 und 0.20 dargestellt.

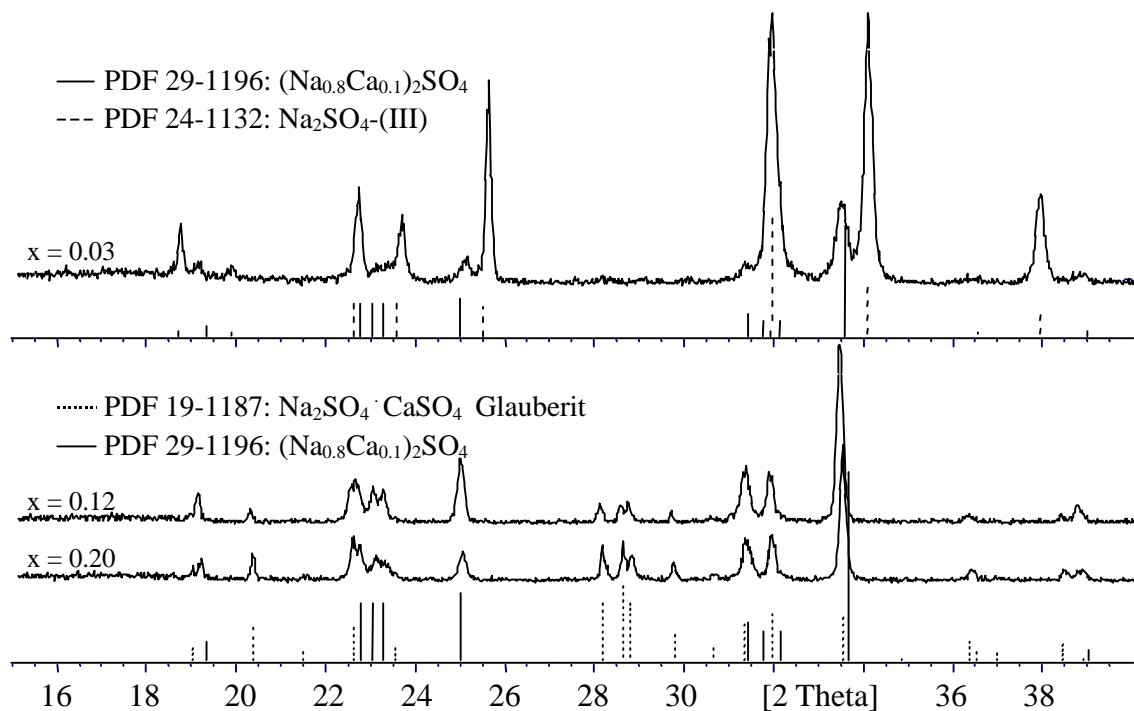


Abb. 11: Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme der bei 210°C getemperten Proben mit $x = 0.03$, 0.12 und 0.20

Hochtemperaturrentgenuntersuchungen bestätigen das aus den DSC-Messungen ermittelte Existenzgebiet der hexagonalen Mischkristallphase. Ausgehend von der eutektoiden Zusammensetzung bei $x = 0.04$ und $200 \pm 5^{\circ}\text{C}$ steigt mit zunehmendem CaSO_4 -Gehalt die Temperatur für die Auflösung des Glauberits im hexagonalen Mischkristall. Für eine Probe mit $x = 0.12$ waren bereits bei 250°C im Pulverdiffraktogramm keine Glauberitreflexe mehr zu beobachten, wogegen für $x = 0.20$ der Glauberit erst bei ca. 350°C im Mischkristall gelöst war. Benutzt man für die Hochtemperaturrentgenuntersuchungen Ausgangsgemische aus Glauberit und Thenardit, so sind unabhängig vom CaSO_4 -Gehalt noch bis 250°C die Reflexe des ab 180°C metastabil auftretenden Thenardits zu beobachten. Die Bildung der hexagonalen Mischkristallphase wird so erst bei höheren Temperaturen beobachtet.

Beim kontinuierlichen Abkühlen und Wiederaufheizen (10 K/min) des hexagonalen Mischkristalls in der Hochtemperaturrentgenzelle wird für die Zusammensetzungen $x = 0.04$ bis 0.10 keine Glauberitbildung beobachtet. Abb. 12 zeigt Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen des hexagonalen Mischkristalls mit $x = 0.10$ während des Abkühlens von 370°C (unteres Diffraktogramm) auf 100°C (mittleres Diffraktogramm) und Wiederaufheizens auf 380°C (oberes Diffraktogramm). Für die während des Abkühlens und Aufheizens ohne Temperaturrampen gemessenen Pulverdiffraktogramme resultiert von rechts nach links ein Temperaturgradient von 70°C bis 75°C . Abb. 13 zeigt die in analoger Weise verfolgte Umwandlung des hexagonalen Mischkristalls mit $x = 0.20$ und mit beginnendem Abkühlen bei 515°C . Bei dem höheren CaSO_4 -Gehalt ist während des Abkühlens die Bildung von Glauberit neben monoklinem Mischkristall zu beobachten. Beim Wiederaufheizen löst sich dieser langsam im hexagonalen Mischkristall auf.

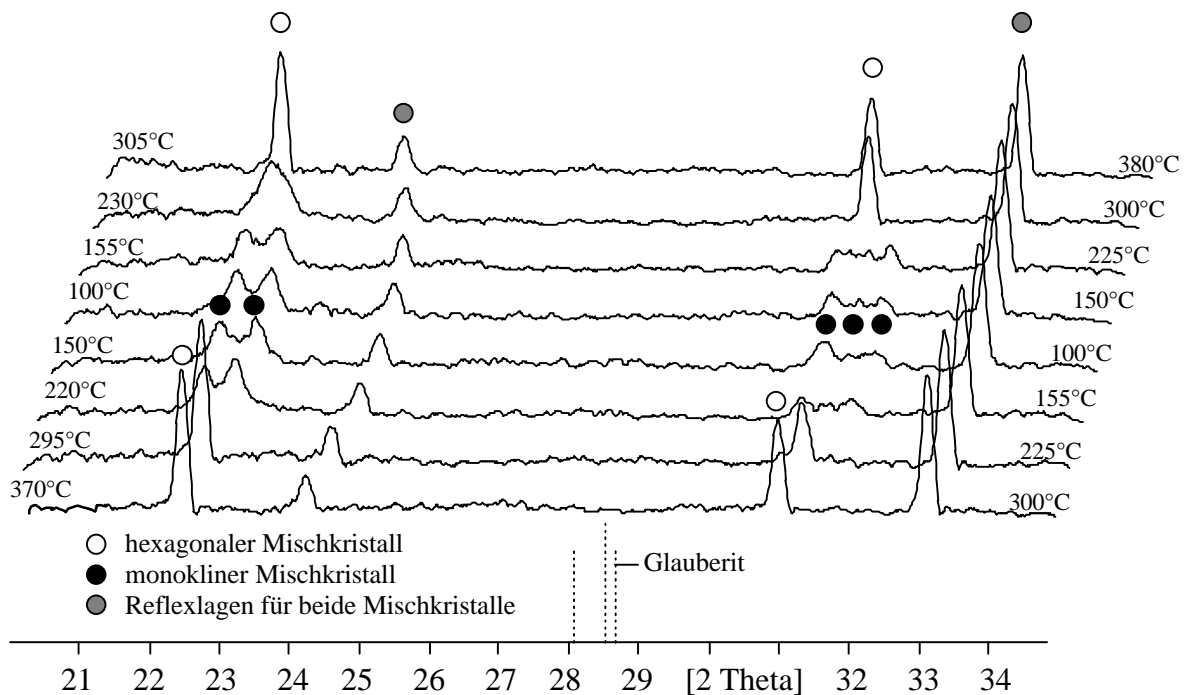


Abb. 12: Ausschnitt der Pulverdiffraktogramme der Probe $x = 0.10$ während des kontinuierlichen Abkühlens und Wiederaufheizens mit ca. 10 K/min zwischen 400°C und 100°C

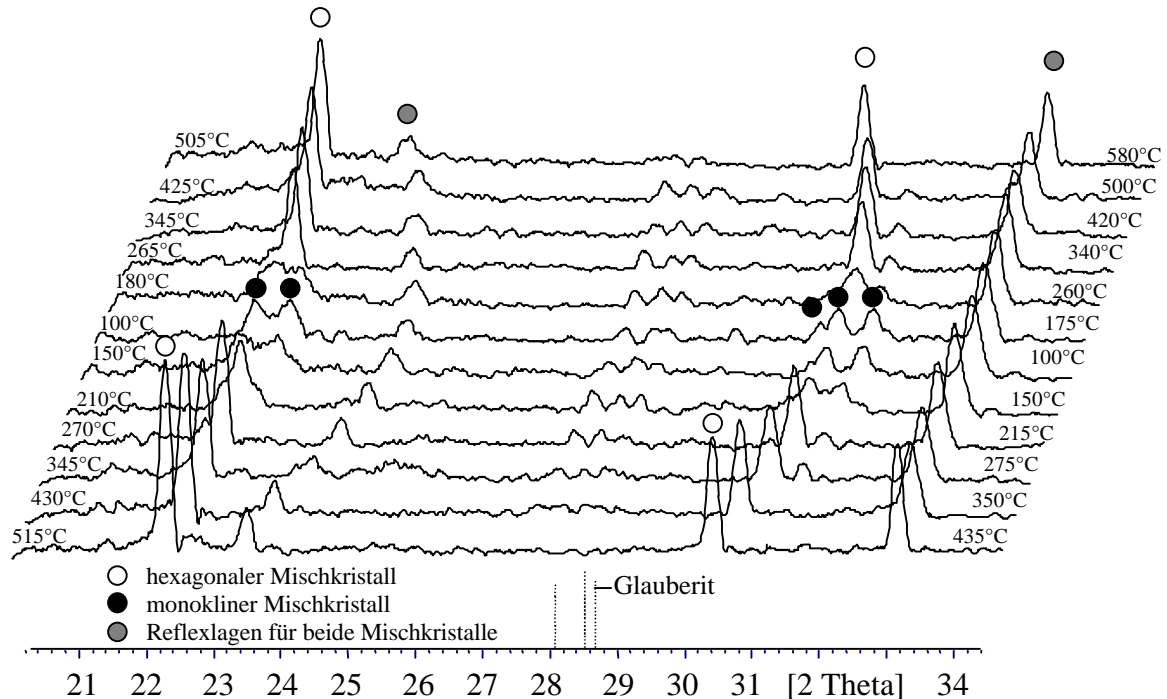


Abb. 13: Ausschnitt der Pulverdiffraktogramme der Probe $x = 0.20$ während des kontinuierlichen Abkühlens und Wiederaufheizens mit ca. 10 K/min zwischen 580°C und 100°C

Die verzögerte Phasengleichgewichtseinstellung bei Verlassen des hexagonalen Mischkristallgebiets zeigt sich auch in der zyklischen DSC-Kurve des gequenchten Mischkristalls B ($x = 0.20$) in Abb. 14. Der endotherme Effekt in der 1. Aufheizkurve ist nicht reproduzierbar, sondern verändert mit jedem weiteren Meßzyklus in Abhängigkeit von der Heizrate zu beobachten. Die Abkühlrate von 10 K/min für $x = 0.03$ und 0.20 bzw. 2 K/min für $x = 0.10$ reicht zum Quenchen der hexagonalen Mischkristallphase nicht mehr aus (Tab. 3), so daß eine beginnende Glauberitabscheidung zur Verarmung des Mischkristalls an CaSO_4 führt. Die Bildung der Gleichgewichtsphasen wird jedoch mit sinkender Temperatur immer weiter verzögert, so daß die abgekühlten Proben neben Glauberit immer noch MK B und keinen Thenardit aufweisen. Die zweite Aufheizkurve des MK B ($x = 0.20$) zeigt daher stark verbreiterte, zu niedrigeren Temperaturen verschobene endotherme Effekte, welche auf heterogen CaSO_4 -abgereicherte Mischkristallzusammensetzungen hinweisen (Abb. 14).

Aus den bei entsprechenden Temperaturen gefundenen Phasengleichgewichten konnte geschlußfolgert werden, daß zwischen der Umwandlungstemperatur von Thenardit in Na_2SO_4 -(III) bei 180°C und der eutktoiden Zusammensetzung des hexagonalen Mischkristalls bei 200°C Na_2SO_4 -(III) und Glauberit im Gleichgewicht stehen müssen.

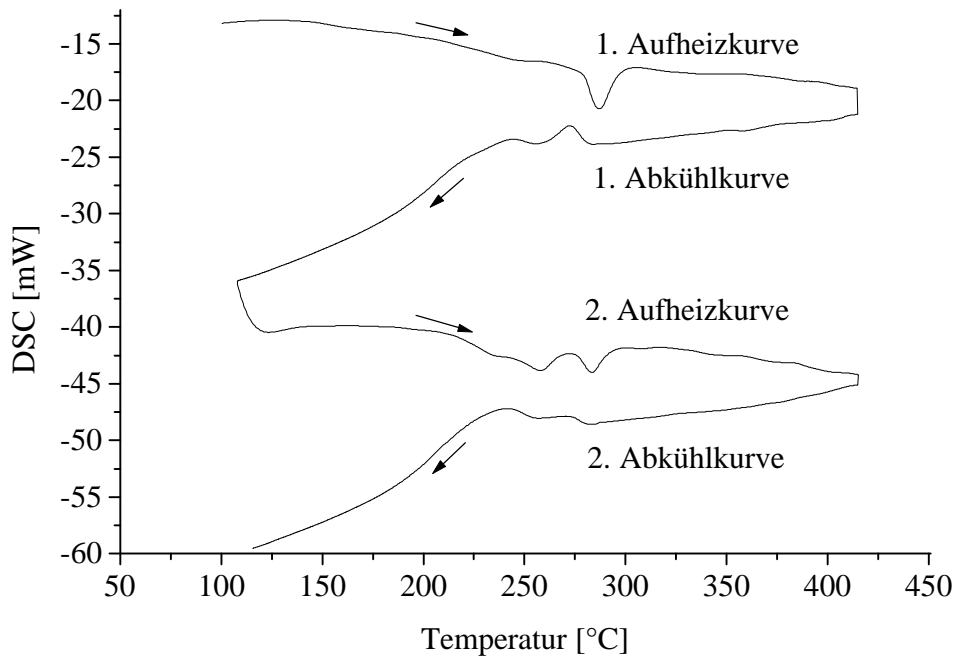


Abb. 14: Zyklisches Aufheizen und Abkühlen der gequenchten Probe $x = 0.20$ mit 10 K/min

Tab. 3: DSC-Effekte der gequenchten metastabilen Mischkristalle A und B im 1. und 2. Zyklus; für beobachtete Effekte wird die Onset-Temperatur T_{on} angegeben

X_{CaSO_4}	Zyklus	Heiz- und Abkühlrate: 10 K/min		Heiz- und Abkühlrate: 2 K/min	
		T_{on} Aufheizen [°C]	T_{on} Abkühlen [°C]	T_{on} Aufheizen [°C]	T_{on} Abkühlen [°C]
0.03	1.	214	198	214	201
	2.	205	198	205, 219	202
0.04	1.			205	197
	2.			205.5	197
0.05	1.			206	204
	2.			207	203
0.07	1.			219	219.5
	2.			221	219
0.10	1.	240	238	239	244, (228)
	2.	239	237	230, (237)	243, (223) (...) schwacher Effekt
0.20	1.	278	281, 255	276	236 (breiter Effekt zw. 249°C u. 185°C)
	2.	210, 240, 272 (3 Effekte zw. 207°C und 292°C)	280, 256 (breite Effekte zw. 282°C und 197°C)	217, 241, (2-3 breite Effekte zw. 212°C u. 264°C)	239 (breiter Effekt zw. 251°C u. 190°C)

Die mittels DTA-Messungen bestimmten Schmelzpunkte sind für einige Mischkristalle in Tab. 4 angegeben.

3.2. Teilgebiet 2: $(1-x) \text{Na}_2\text{SO}_4 - x \text{CaSO}_4$, $0.33 \leq x \leq 0.40$

In diesem Teilbereich bildet sich beim Quenchen von Schmelzen ein Mischkristall der Zusammensetzung $[\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2}]_2\text{SO}_4$ mit $0.33 \leq x \leq 0.40$ (Mischkristall C). Die Pulverdiffraktogramme der Proben $x = 0.33, 0.36$ und 0.40 stimmen mit den Pulverdaten der in PDF 17-0361 angegebenen Phase 2 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ $[\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3]$ überein. Abb. 15 zeigt einen Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Mischkristall B und C.

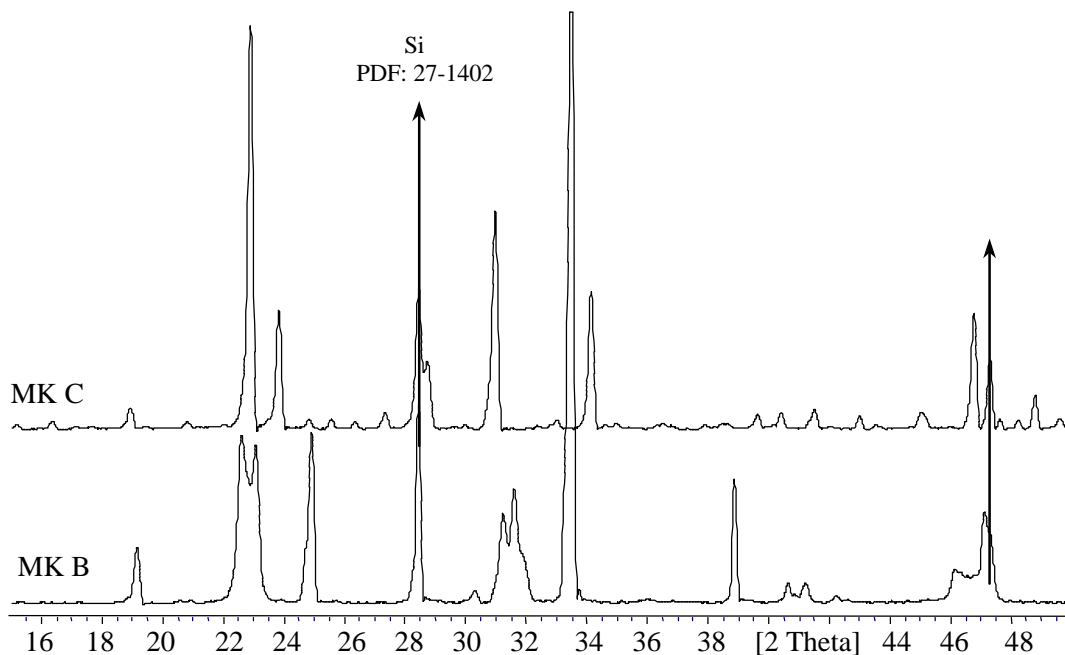


Abb. 15: Ausschnitt aus den Pulverdiffraktogrammen der Mischkristalle C ($x = 0.37$) und B ($x = 0.10$)

Die metastabile Mischkristallphase C wandelt sich schon nach Wochen bei Raumtemperatur in die stabilen Phasen Glauberit und Thenardit um. Eine Erwärmung der frisch gequenchten Proben führt in Abhängigkeit von der Heizrate zwischen 300°C und 450°C zur Bildung der stabilen Phasen, wie die exothermen Effekte in den DSC-Kurven der Probe $x = 0.33$ in Abb. 16 zeigen. In den Hochtemperaturpulverdiffraktogrammen erscheinen ab ca. 200°C die Reflexe von Glauberit und hexagonalem Mischkristall (Abb. 17). Aus diesem Grund ist in der 2. DSC-Aufheizkurve (Abb. 16) ein endothermer Effekt für die Umwandlung des metastabilen MK B in den stabilen hexagonalen Mischkristall zu beobachten. Oberhalb der aus DTA-Messungen bestimmten Zersetzungstemperatur des Glauberits von 520°C steht

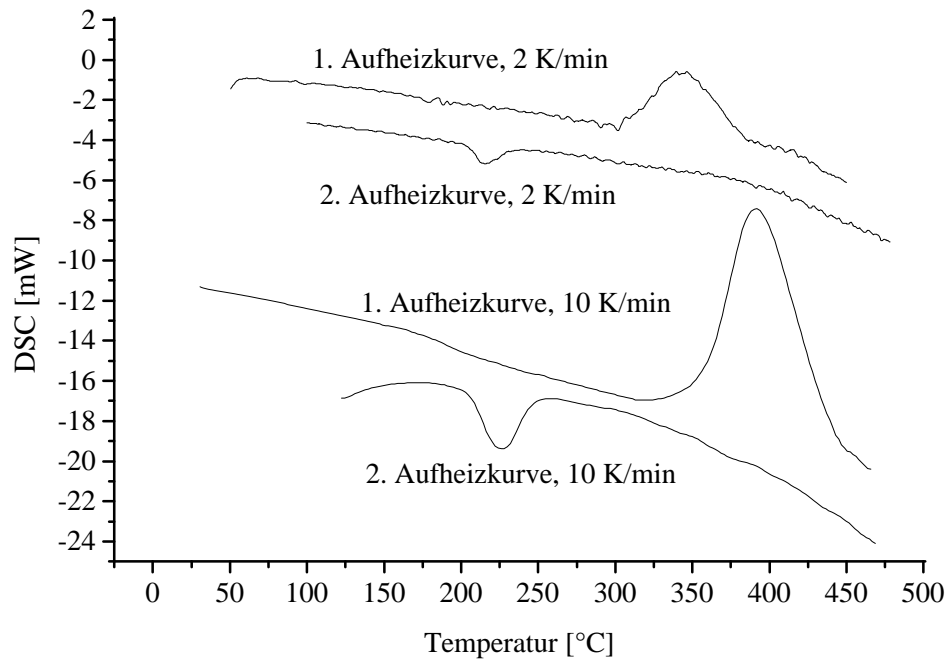


Abb. 16: DSC-Messungen (1. und 2. Aufheizkurve) des Mischkristalls C ($x = 0.33$) mit den Heizraten 2 K/min und 10 K/min

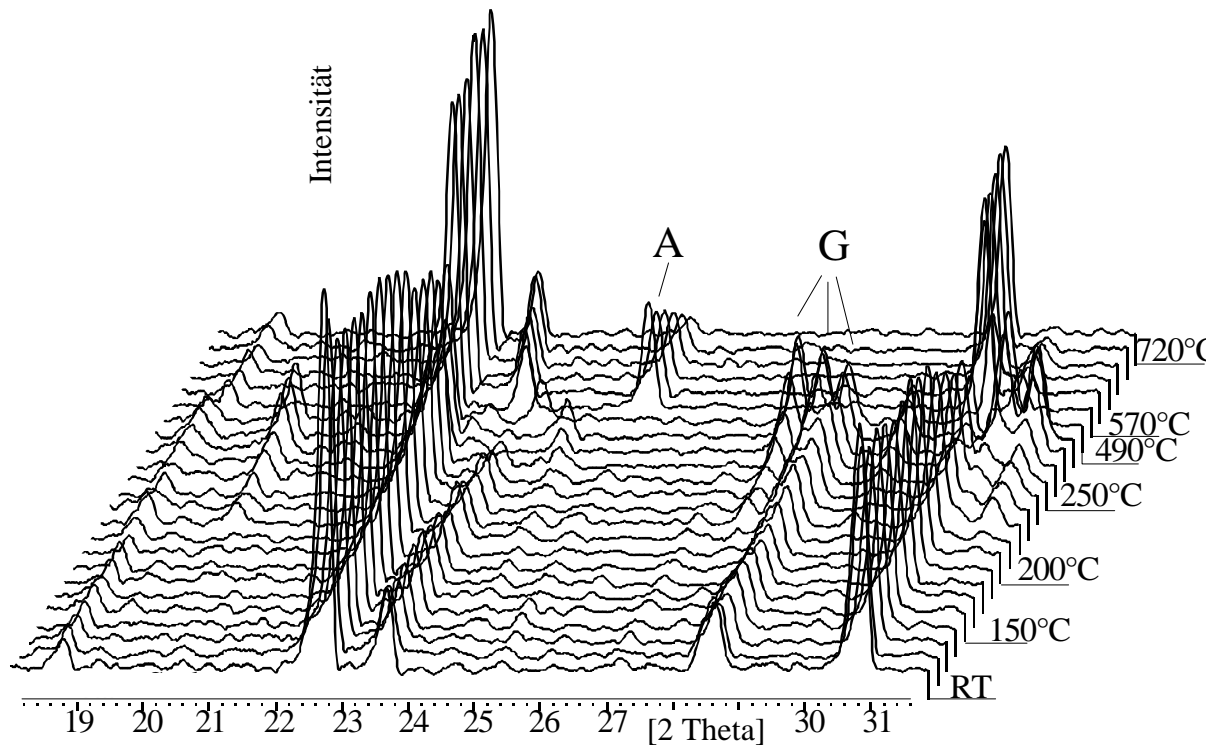


Abb. 17: Hochtemperaturpulverdiffraktogramme der gequenchten Probe $x = 0.33$
G: Glauberit, A: Anhydrit

Anhydrit (AII) mit dem hexagonalen Mischkristall im Gleichgewicht. Mit weiter steigender Temperatur löst sich der Anhydrit im Mischkristall, so daß oberhalb 720°C dessen Reflexe nicht mehr zu beobachten sind (Abb. 17). Das Schmelzen des Mischkristalls C ($x = 0.33$) ist zwischen 938°C und 942°C in der DTA-Kurve durch einen breiten endothermen Effekt sichtbar.

3.3. Teilgebiet 3: $(1-x) \text{Na}_2\text{SO}_4 - x \text{CaSO}_4$, $0.40 \leq x \leq 1.0$

Alle gequenchten Proben bestanden aus einem Gemisch von Mischkristall C und Anhydrit. In DSC- und DTA-Messungen wurden in der 1. Aufheizkurve der erwartete exotherme Effekt für die Umwandlung des Mischkristalls C in die stabilen Phasen und ein anschließender endothermer Effekt bei 520°C für die Zersetzung des Glaubersits beobachtet. Wie schon für das vorangegangene Teilgebiet beschrieben, sind oberhalb dieser Temperatur die Phasen

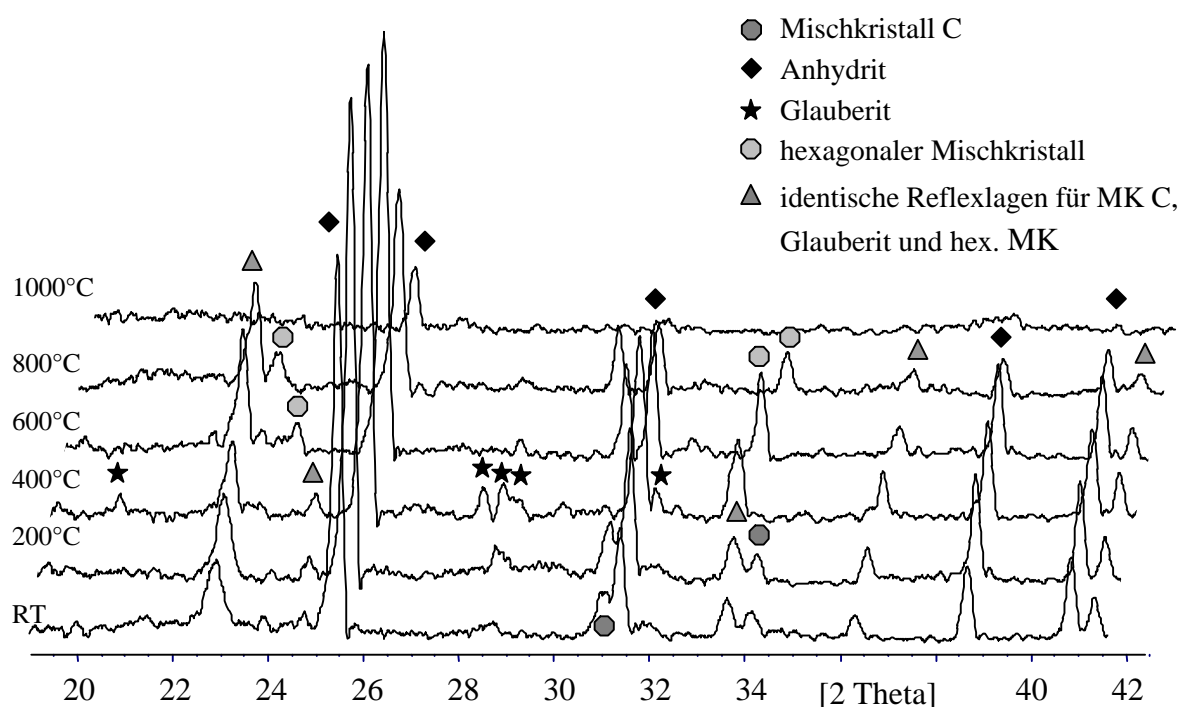


Abb. 18: Hochtemperaturpulverdiffraktogramme der gequenchten Probe $x = 0.67$

Anhydrit und Mischkristall zu finden. Unterhalb der Zersetzungstemperatur wurden in den bei 200°C und 400°C getemperten Proben mit $x > 0.50$ die Phasen Glauberit und Anhydrit bestimmt. In Übereinstimmung mit Hochtemperaturröntgenaufnahmen und DTA-Messungen wird bei ca.

919°C das Gebiet Mischkristall + Anhydrit verlassen. Anhydrit steht dann mit der Schmelze im Gleichgewicht. Das Pulverdiffraktogramm der Probe mit $x = 0.67$ in Abb. 18 zeigt bei 1000°C nur noch Reflexe des Anhydrits, welcher sich schließlich bei ca. 1050°C in der Schmelze löst. Für die Zusammensetzung $x = 0.50$ wurde das Auflösen des Anhydrits bei ca. 950°C beobachtet. Als Ausgangsphase diente hier Glauberit, welcher im wässrigen System hergestellt wurde. Für $x = 0.80$ konnte in der DTA kein endothermer Effekt mehr beobachtet werden, da mit 1000°C die maximal zulässige Gerätetemperatur erreicht war.

Bei langsamer Abkühlung der Schmelzen auf Raumtemperatur (1000°C → RT mit ca. 1K/min) bildet sich in diesem Teilgebiet nicht Mischkristall C, sondern für $x < 0.50$ ein Gemisch aus Glauberit und Mischkristall B, für $x > 0.50$ ein Gemisch aus Glauberit, Mischkristall B und Anhydrit.

Tab. 4: Fest-Flüssig-Temperaturen für das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$, aus DTA-Messungen bestimmt

x_{CaSO_4}	0.125	0.20	0.25	0.33	0.50	0.67	0.80
Temperatur $\vartheta_{\text{eut.}}$ [°C]	938	952	950	938	918	919	919
$\vartheta_{\text{fl.}}$ [°C]	945			942	939	1050	-

3.4. Das Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$

Die metastabilen Mischkristalle A, B und C stellen die bei tieferen Temperaturen stabilisierte Hochtemperaturmischkristallphase dar. In Abhängigkeit vom CaSO_4 -Gehalt werden drei verschiedene Mischkristalle erhalten (Abb. 19). Die Bildung der metastabilen Mischkristalle und deren Gemische im gesamten Zusammensetzungsbereich kann von der Präparationsmethode bedingt, wie z. B. durch langsames Abkühlen der Schmelzen oder das Abkühlen von unterhalb des Schmelzpunktes getemperter Proben abweichend von Abb. 19 beobachtet werden. Dies und die zum Teil mehrere Monate bei Raumtemperatur metastabil existierenden Mischkristalle sind sicher die Ursache für die bisher unterschiedlich erstellten Phasendiagramme für dieses System. Aufgrund der bei der Umwandlung der metastabilen

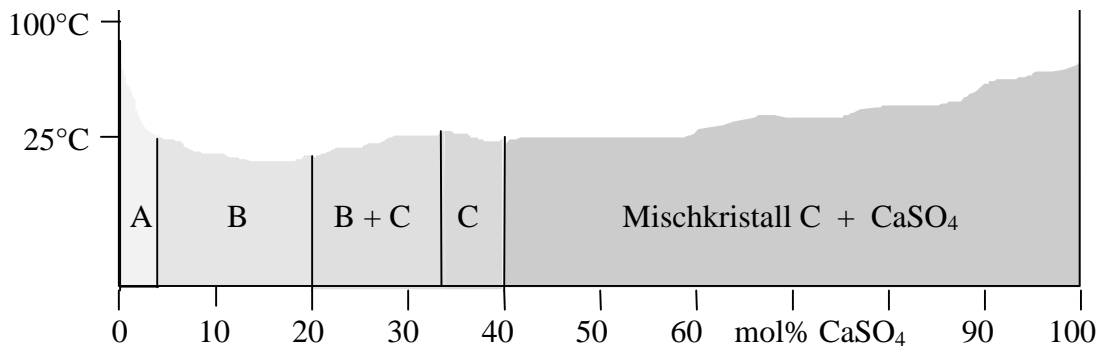


Abb. 19: Bildung der metastabilen Mischkristalle A, B und C durch Quenchen von Schmelzen im gesamten Zusammensetzungsbereich

Mischkristalle A, B und C in die stabile Phasen zu beobachtenden thermischen Effekte zwischen 200°C und 280°C in Abhängigkeit vom CaSO₄-Gehalt wurden von einigen Autoren /Sper61/, /Band88/ eine Vielzahl von Phasengebieten bis 50 mol% CaSO₄ angegeben.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Ermittlung der stabilen Phasengleichgewichte sind in Abb. 20 zusammengefaßt. DSC/DTA-Effekte der metastabilen Phasen wurden nicht berücksichtigt.

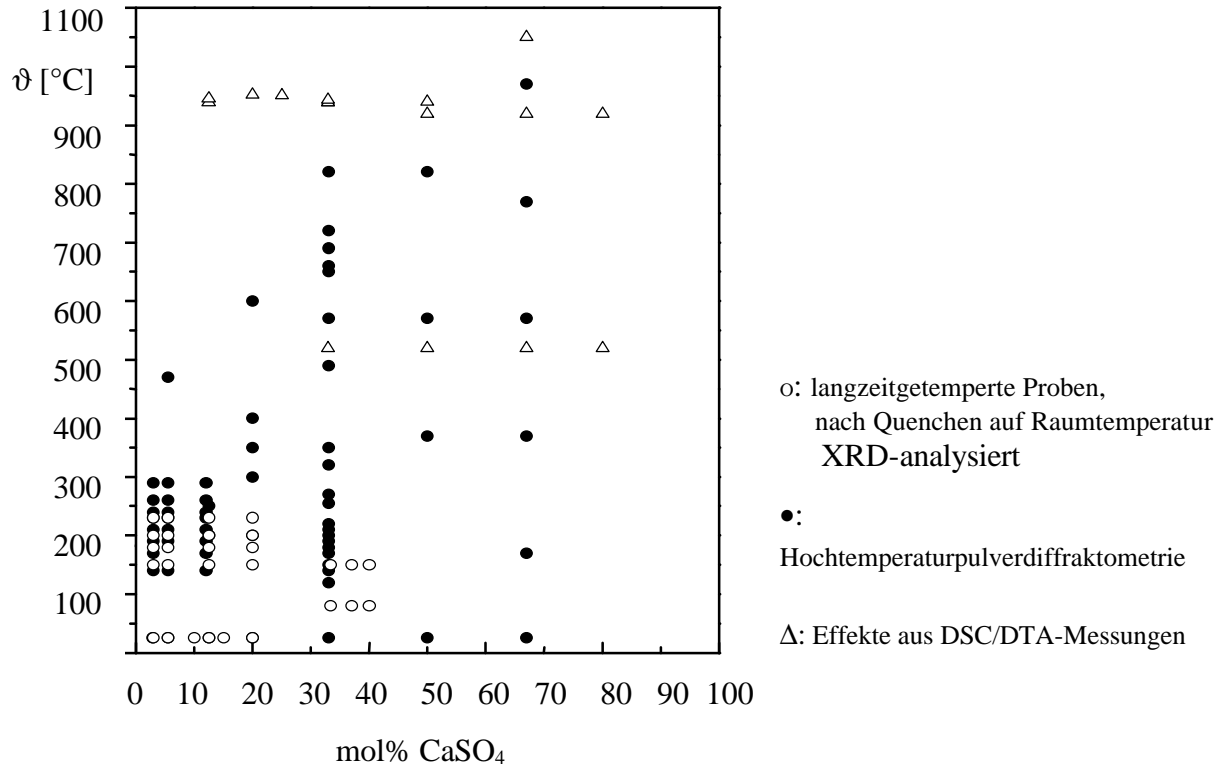


Abb. 20: Angewandte Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Phasengleichgewichte im System Na₂SO₄ - CaSO₄

Das neu konstruierte Phasendiagramm ist in Abb. 21 dargestellt. Im Bereich von 0mol% CaSO_4 bis 50mol% CaSO_4 stehen unterhalb 180°C Glauberit und Thenardit im Gleichgewicht. Da Thenardit nur bis 180°C stabil auftritt, bilden Na_2SO_4 -(III) und Glauberit ab dieser Temperatur die stabilen Phasen. Mit dem Einbau von CaSO_4 in die Na_2SO_4 -(I)-Phase, dem so entstehenden Hochtemperaturmischkristall, wird die Umwandlungstemperatur von Na_2SO_4 -(III) in Na_2SO_4 -(I) bis auf 200°C erniedrigt. Ausgehend von dieser eutektoiden Mischkristallzusammensetzung bei 4mol% CaSO_4 steigt mit abnehmendem CaSO_4 -Gehalt die Umwandlungstemperatur des Na_2SO_4 -(III) in den hexagonalen Mischkristall bis auf 240°C an. Diese entspricht der Umwandlungstemperatur von Na_2SO_4 -(III) in reines Na_2SO_4 -(I). Auf der anderen Seite der eutektoiden Zusammensetzung steigt mit zunehmendem CaSO_4 -Gehalt die Temperatur für das Auflösen des Glauberits im Mischkristall. Bei ca. 25-30mol% CaSO_4 und 520°C erfolgt die Zersetzung des Glauberits. Zwischen 50mol% CaSO_4 und 100mol% CaSO_4 steht Glauberit bis zur Zersetzungstemperatur mit Anhydrit im Gleichgewicht. In dem sich an diese Temperatur anschließenden Zweiphasengebiet treten hexagonaler Mischkristall und Anhydrit auf. Im Mischkristall wird mit der Schmelztemperatur bei etwa 919°C der maximal einbaubare CaSO_4 -Gehalt von 35mol% bis 40mol% erreicht.

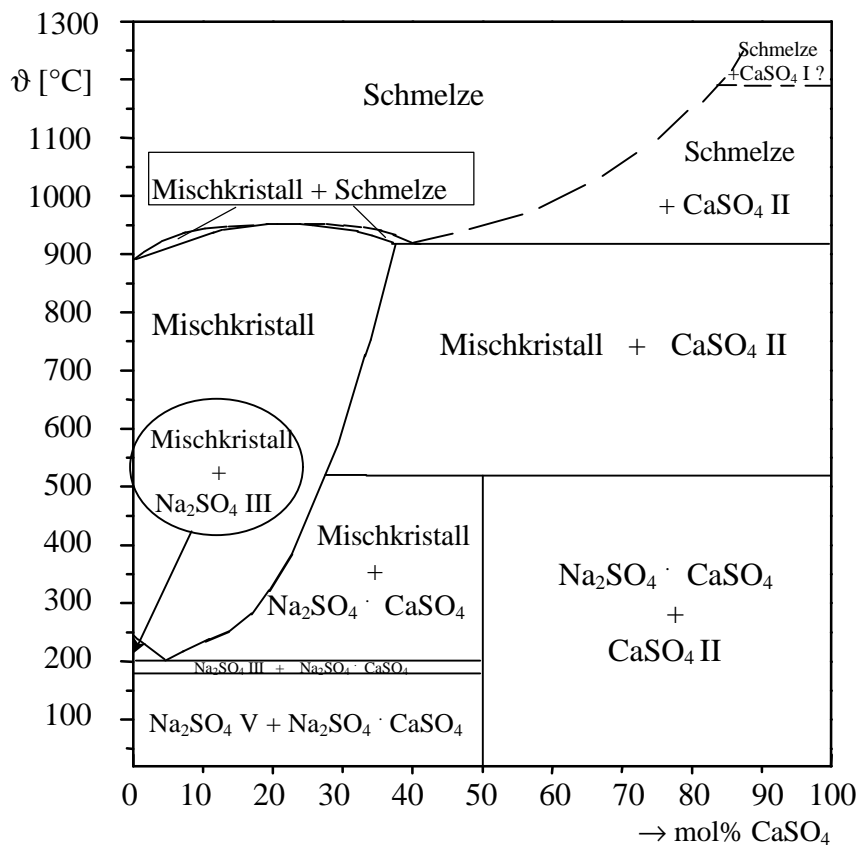


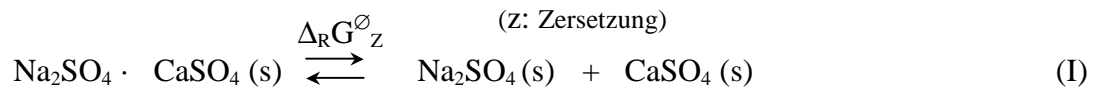
Abb. 21: Phasendiagramm des System Na_2SO_4 - CaSO_4

4. Das System Na₂SO₄ – CaSO₄ – H₂O

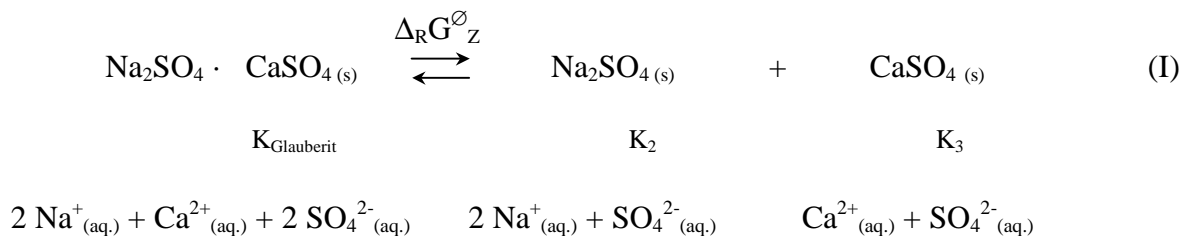
4.1. Möglichkeiten zur Bestimmung der Glaubertlöslichkeit bis zu hohen Temperaturen

4.1.1. Theoretische Betrachtungen

Eine Möglichkeit zur Berechnung der Löslichkeitskonstante des Glauberts (K_{Glaubert}) aus thermodynamischen Daten ist die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von $\Delta_R G^\ominus$ der Glaubertbildung bzw. -zersetzung entsprechend der Reaktion:



Da die Löslichkeitskonstanten K_2 und K_3 der an der Reaktion beteiligten Phasen Na₂SO₄ und CaSO₄ bis ca. 250°C bekannt sind, kann auch K_{Glaubert} bis zu höheren Temperaturen wie folgt berechnet werden:



$$\Delta_{\text{SL}} G^\ominus_{\text{Gl}} = -RT \ln K_{\text{Glaubert}} \quad (\text{SL: fest flüssig}) \quad (1a),$$

$$\Delta_{\text{SL}} G^\ominus_{\text{Ns}} = -RT \ln K_2 \quad (1b)$$

$$\Delta_{\text{SL}} G^\ominus_{\text{Cs}} = -RT \ln K_3 \quad (1c),$$

$$\Delta_R G^\ominus_Z = \Delta_{\text{SL}} G^\ominus_{\text{Ns}} + \Delta_{\text{SL}} G^\ominus_{\text{Cs}} - \Delta_{\text{SL}} G^\ominus_{\text{Gl}} \quad (2),$$

$$\Delta_R G^\ominus_Z = -RT (\ln K_2 + \ln K_3 - \ln K_{\text{Glaubert}}) \quad (3),$$

$$K_{\text{Glaubert}} = K_2 \cdot K_3 \cdot \exp^{(-\Delta_R G^\ominus_Z / RT)}$$

(4).

$\Delta_R G_Z^\ominus$ kann dann unter Einbeziehung der $\Delta_R C_p$ -Funktion für Reaktion (I) nach

$$(\partial_R G^\ominus / \partial T) = - \Delta_R S^\ominus \quad (5)$$

und

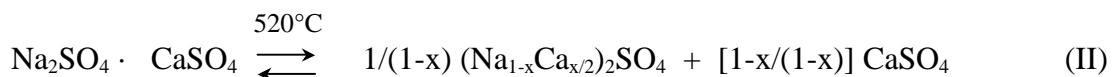
$$(\partial_R S^\ominus / \partial T) = \Delta_R C_p / T \quad (6)$$

mit

$$\Delta_R G_{Z(T)}^\ominus = \Delta_R G_{Z(298K)}^\ominus - \int_{298K}^T (\Delta_R S_{298K}^\ominus + \int_{298K}^T \Delta_R C_p / T) dT \quad (7)$$

berechnet werden. $\Delta_R S_{298K}^\ominus$ erhält man aus $\Delta_R G_Z^\ominus$, das im Temperaturbereich von 25°C bis 100°C mit bekannten Daten berechnet werden kann.

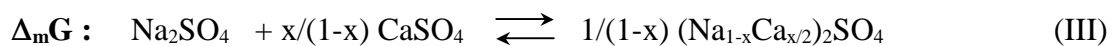
Eine zweite Möglichkeit bietet die elektrochemische Bestimmung von $\Delta_R G_Z^\ominus$. Wie im Kapitel 3 beschrieben, wurde für den Glauberit eine Zersetzungstemperatur von 520°C bestimmt. Das Doppelsalz zersetzt sich jedoch nicht in die reinen Phasen Na_2SO_4 und CaSO_4 , sondern in einen hexagonalen Mischkristall $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ und CaSO_4 . Für die Zersetzungsreaktion entsprechend dem Gleichgewicht:



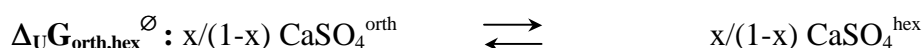
ist

$$\Delta_R G_Z = 0 \quad (8)$$

Da in dieser Gleichgewichtsreaktion eine Mischphase auftritt, setzt sich $\Delta_R G_Z$ aus $\Delta_R G_Z^\ominus$ und dem Anteil der Freien molaren Mischungsenthalpie $\Delta_m G$ für den Mischkristall $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ zusammen.



Da in Rkt. (III) CaSO_4 als orthorhombische Phase auftritt, muß die Umwandlung des im Mischkristall hexagonal vorliegenden CaSO_4 berücksichtigt werden:

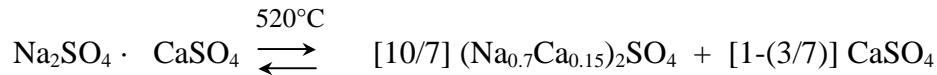


(IV)

Aus den Reaktionen (II) – (IV) resultiert Reaktion (I). Somit ist

$$\Delta_{\text{R}}\mathbf{G}_{\text{Z}} = \mathbf{0} = \Delta_{\text{R}}\mathbf{G}_{\text{Z}}^{\emptyset} + 1/(1-x) \Delta_{\text{m}}\mathbf{G} + x/(1-x) \Delta_{\text{U}}\mathbf{G}_{\text{orth,hex}}^{\emptyset} \quad (9).$$

Die Zusammensetzung des Mischkristalls konnte in den vorangegangenen Untersuchungen nicht exakt bestimmt werden, sollte aber näherungsweise bei $x = 0.3 \pm 0.05$ liegen. So sind in die Gleichgewichtsreaktion die Molverhältnisse wie folgt einzusetzen:



und

$$\Delta_{\text{R}}\mathbf{G}_{\text{Z}} = \mathbf{0} = \Delta_{\text{R}}\mathbf{G}_{\text{Z}}^{\emptyset} + (10/7) \Delta_{\text{m}}\mathbf{G} + (3/7) \Delta_{\text{U}}\mathbf{G}_{\text{o,h}}^{\emptyset} \quad (9a).$$

Definitionsgemäß ist

$$\Delta_{\text{m}}\mathbf{G} = \text{RT} \cdot \sum x_j \ln a_j \quad (10),$$

wobei x_j der Molenbruch und a_j die Aktivität der Komponente j in der Mischphase ist.

Für den im Gleichgewicht stehenden Mischkristall $(\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.15})_2\text{SO}_4$ gilt

$$\Delta_{\text{m}}\mathbf{G} = \text{RT} [0.7 \ln a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 0.3 \ln a_{\text{CaSO}_4}] \quad (10a).$$

Wie Gleichung (10a) zeigt, ist für die Berechnung von $\Delta_{\text{m}}\mathbf{G}$ die Kenntnis der Aktivitäten von Na_2SO_4 und CaSO_4 im Mischkristall $(\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.15})_2\text{SO}_4$ notwendig.

Aktivitäten können direkt aus EMK-Messungen reversibler Konzentrationsketten (ohne Überführung) bestimmt werden.

Die Potentialdifferenz (EMK: „ elektromotorische Kraft “) $\Phi_{\text{I, II}}$ einer Konzentrationskette ergibt sich aus:

$$\Phi_{\text{I, II}} = - \Delta \mathbf{G} / z \cdot \mathbf{F} \quad (11),$$

wobei $\Delta \mathbf{G}$ die Änderung der Freien Enthalpie, bezogen auf den Umsatz eines elektrochemischen Äquivalents und dessen Ladung ($z \cdot \mathbf{F}$), der in der Kette formal ablaufenden chemischen Reaktion ist (FARADAYSche Konstante \mathbf{F} : 96485 C/mol). Gleichung (11) gilt nur für reversible Ketten, d.h. für ein elektrochemisches System, bei dem nach Umkehr der Richtung des elektrischen Stromes alle Vorgänge im umgekehrten Sinne verlaufen.

Stehen nun in einer solchen Konzentrationskette zwei aneinandergrenzende Phasen mit ihren chemischen Potentialen $\mu(\text{I})$ und $\mu(\text{II})$ bei konstantem Druck und Temperatur im Gleichgewicht, so ist

$$\Delta G = \mu(\text{I}) - \mu(\text{II}) \quad (12),$$

bzw.
$$\Phi_{\text{I, II}} \cdot z \cdot F = \mu(\text{II}) - \mu(\text{I}) \quad (12a).$$

Für die allgemeine Form einer Konzentrationskette mit den Elektroden E



resultiert $\Phi_{\text{I, II}}$ aus der Differenz der chemischen Potentiale $\mu_j(\text{I})$ und $\mu_j(\text{II})$ der Phasen I und II, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß eine Komponente j in beiden Phasen mit unterschiedlicher Konzentration vorliegt. Das chemische Potential μ_j einer solchen Mischphase ist definiert als:

$$\mu_j = RT \ln x_j \quad (13).$$

R ist die Gaskonstante (8.314 J/K), T die Temperatur und x_j der Molenbruch der Komponente j in der Phase. Dieser Zusammenhang gilt für eine sich ideal verhaltende Mischphase. Abweichungen vom idealen Verhalten beschreibt der Aktivitätskoeffizient f_j mit:

$$a_j = x_j \cdot f_j \quad (14).$$

Für $\Phi_{\text{I, II}}$ ergibt sich aus den Gleichungen (12a), (13) und (14):

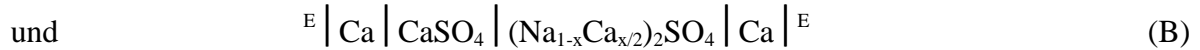
$$\Phi_{\text{I, II}} = -RT/zF \ln a_j(\text{II})/a_j(\text{I}) \quad (15).$$

Besteht eine der beiden Phasen, z.B. Phase I aus dem reinen Stoff j [$x_j(\text{I}) = 1$], so ist $a_j(\text{I}) = 1$. Der vereinfachte Ausdruck für die EMK einer solchen Konzentrationskette lautet dann:

$$\Phi_{\text{I, II}} = -RT/zF \ln a_j(\text{II}) \quad (16).$$

Die für die Berechnung von $\Delta_m G$ benötigten Aktivitäten $a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ und a_{CaSO_4} im Mischkristall $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ könnten also formal mit den Konzentrationsketten:





bestimmt werden. E sind jeweils die metallischen Endphasen oder metallischen Ableitungen der Zelle zum Meßinstrument. In Zelle (A) sind die Natriumelektroden reversibel und zugleich selektive Elektroden, da sie nur einen Ladungsträger passieren lassen (Na^+ -Ionen). Das Na^+ -Ion ist somit das potentialbestimmende Ion, da durch dessen Übergang zwischen den aneinandergrenzenden Phasen die elektrische Spannung hervorgerufen wird. Der freiwillig ablaufende Vorgang in dieser Zelle ist die Diffusion des Na_2SO_4 aus der reinen Phase in den Mischkristall. Die EMK der Zelle (A) liefert dann die Aktivität des Na_2SO_4 im Mischkristall entsprechend Gleichung (16):

$$\Phi_{\text{I, II}} = - \text{RT}/(zF) \ln a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} (\text{II}) \quad (17),$$

da das Na_2SO_4 eine reine Phase (Phase I) und damit $a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} (\text{I}) = 1$ ist. Für Zelle B gilt analoges entsprechend für CaSO_4 .

Da EMK-Messungen aber nur durchgeführt werden können, wenn ionenleitende Phasen zur Verfügung stehen, kann Zelle (B) (CaSO_4 ist nicht Ca^{2+} -leitend) nicht zur Messung herangezogen werden. Wie in Kapitel 2.2.2. beschrieben, besitzt Na_2SO_4 eine entsprechend gute Natriumionenleitfähigkeit oberhalb 240°C , die des Mischkristalls ist noch höher. Eine EMK-Messung mit Zelle (A) sollte daher durchführbar sein.

Unter der Annahme, daß es sich bei dem Mischkristall $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ um eine reguläre Mischung handelt, kann über die Beziehungen:

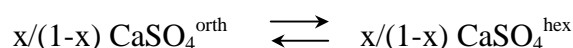
$$\mathbf{G}^{\text{ex}}_{(\text{Mischkristall})} = \mathbf{A} \cdot x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot x_{\text{CaSO}_4} \quad (18),$$

$$\mathbf{A} \cdot x_{\text{CaSO}_4}^2 = \text{RT} \ln f_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (19)$$

und
$$\mathbf{A} \cdot x_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^2 = \text{RT} \ln f_{\text{CaSO}_4} \quad (20)$$

die Aktivität von CaSO_4 mit $a_{\text{CaSO}_4} = x_{\text{CaSO}_4} \cdot f_{\text{CaSO}_4}$ ermittelt werden.

Die Aktivitäten sind dabei auf die hexagonalen Endglieder normiert, d.h. nur für diese Endglieder wird $a = 1$. Entsprechend Gleichung (IV) gilt die Phasengleichgewichtsbeziehung:



$$\begin{aligned}
\mu_{\text{CaSO}_4}^{\text{orth}} &= \mu_{\text{CaSO}_4}^{\text{hex}} \\
\mu_{\text{CaSO}_4}^{\text{orth}} + RT \ln a_{\text{CaSO}_4}^{\text{orth}} &= \mu_{\text{CaSO}_4}^{\text{hex}} + RT \ln a_{\text{CaSO}_4}^{\text{hex}} \\
RT \ln a_{\text{CaSO}_4}^{\text{orth}} &= 0, \text{ da } a_{\text{CaSO}_4}^{\text{orth}} = 1 \\
\mu_{\text{CaSO}_4}^{\text{hex}} - \mu_{\text{CaSO}_4}^{\text{orth}} &= -RT \ln a_{\text{CaSO}_4}^{\text{hex}} = \Delta_{\text{U}} \mathbf{G}_{\text{orth,hex}}^{\emptyset} \quad (21).
\end{aligned}$$

Setzt man die Ausdrücke für $\Delta_{\text{m}} \mathbf{G}$ und $\Delta_{\text{U}} \mathbf{G}_{\text{orth,hex}}^{\emptyset}$ in Gleichung (9a) ein, folgt für $\Delta_{\text{R}} \mathbf{G}_{\text{Z}}^{\emptyset}$:

$$\Delta_{\text{R}} \mathbf{G}_{\text{Z}}^{\emptyset} = -RT \ln a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (22),$$

Das so über EMK-Messungen bestimmbare $\Delta_{\text{R}} \mathbf{G}_{\text{Z}}^{\emptyset}$ bei 520°C sollte das über C_p -Messungen erhältliche $\Delta_{\text{R}} \mathbf{G}_{\text{Z}}^{\emptyset}_{520^\circ\text{C}}$ bestätigen.

4.1.2. Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{R}} \mathbf{G}_{\text{Glauberit}}^{\emptyset}$ über C_p -Messungen

C_p -Messungen wurden für Glauberit und Anhydrit von 289 K bis 780 K bzw. 800 K durchgeführt. Für die Na_2SO_4 -Phasen wurden die von BRODALE & GIAUQUE /Brod72/ angegebenen Werte verwendet. Aufgrund der Phasenumwandlungen sind für Na_2SO_4 drei C_p -Funktionen anzugeben. Zur Berechnung von $\Delta_{\text{R}} C_p$ wurden für Glauberit und Anhydrit die Funktionen in den Na_2SO_4 -Phasen analogen Temperaturbereichen in der Form $C_p = a + b \cdot T$ mit ausreichender Genauigkeit angepaßt. Abb. 22, 23 und 24 zeigen die experimentellen C_p -Werte und die angepaßten Funktionen für die entsprechenden Temperaturbereiche der jeweiligen Phasen. Der Fehler der C_p -Messung liegt für Glauberit bei $\pm 5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ und für Anhydrit bei $\pm 2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

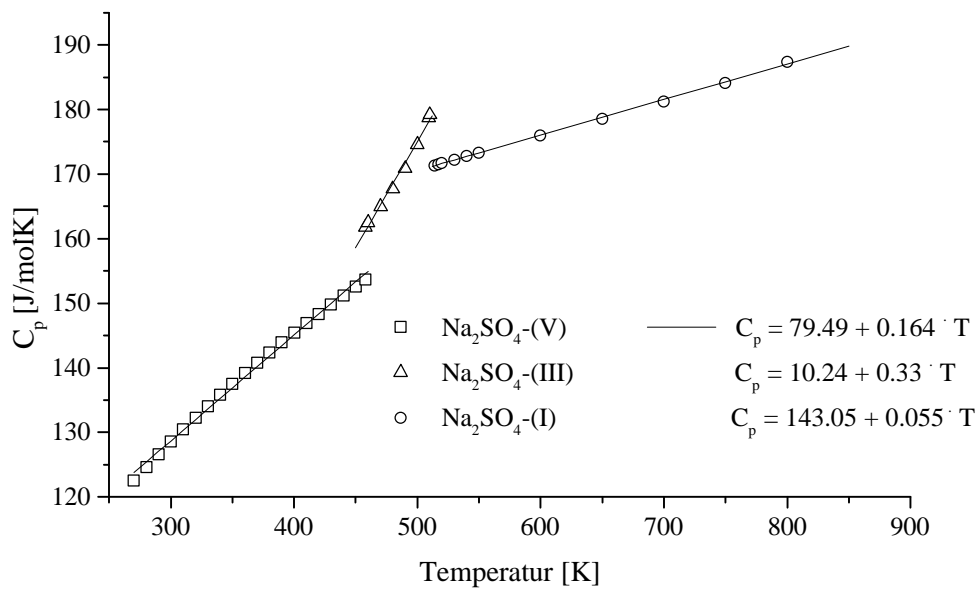


Abb. 22: C_p -Werte für Na_2SO_4 -Phasen /Brod72/ mit Ausgleichsgeraden von 298K bis 800K

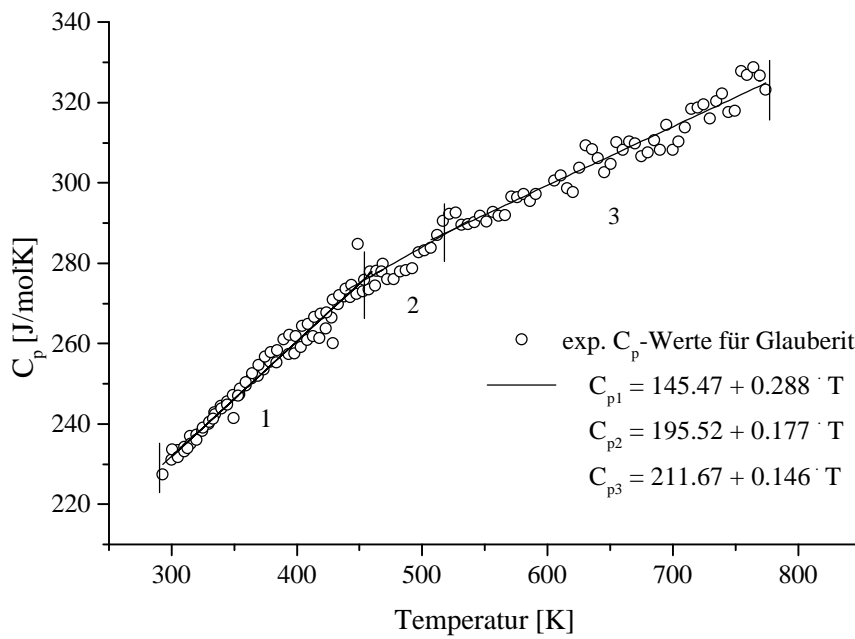


Abb. 23: C_p -Werte mit stückweisen Ausgleichsgeraden für Glauberit von 298K bis 800K

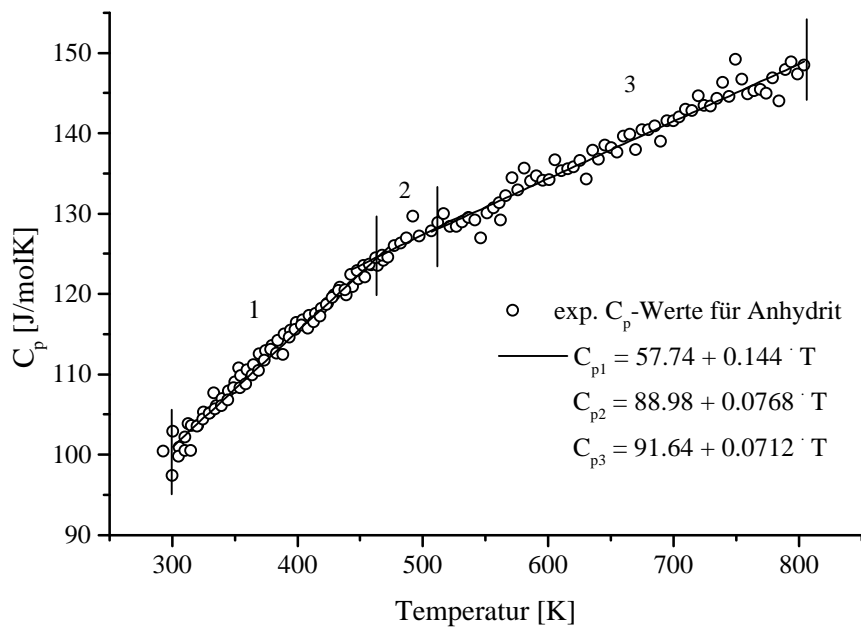


Abb. 24: C_p -Werte mit stückweisen Ausgleichsgeraden für Anhydrit von 298K bis 800K

Entsprechend der Reaktion: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$ wurde $\Delta_R C_p$ aus den C_p -Funktionen der jeweiligen Phasen für die drei Temperaturbereiche berechnet und in Abb. 25 dargestellt.

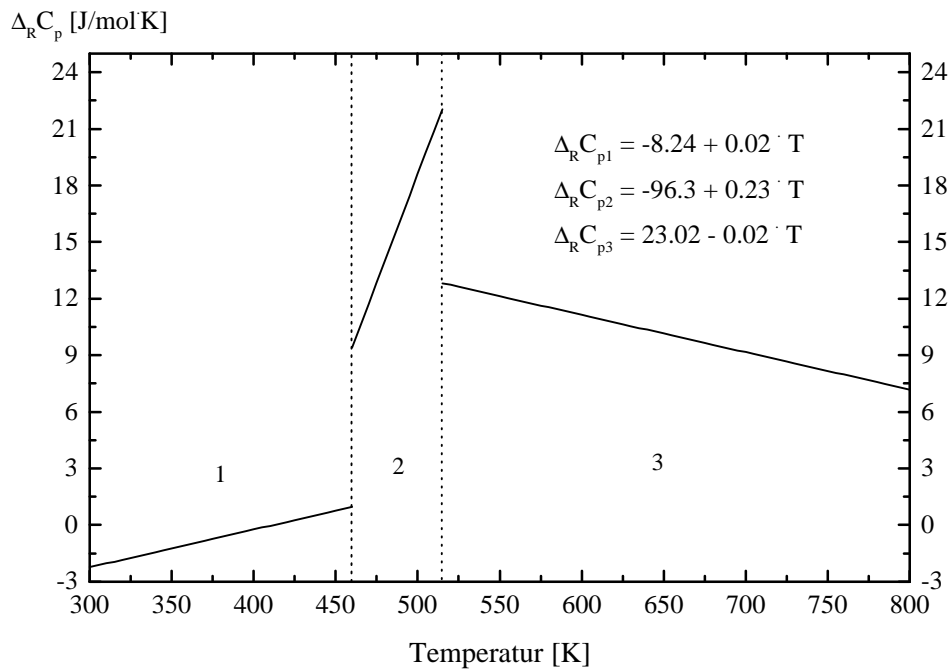


Abb. 25: $\Delta_R C_p$ im Temperaturbereich von 300 K bis 800 K

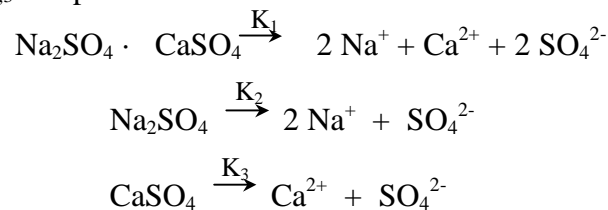
Dementsprechend muß auch $\Delta_R G^\ominus_{Z(793K)}$ über die einzelnen Temperaturbereiche berechnet werden:

$$\Delta_R G^\ominus_{Z(458K)} = \Delta_R G^\ominus_{Z(298K)} - \int_{298K}^{458K} (\Delta_R S^\ominus_{298K} + \int_{298K}^{458K} \Delta_R C_p/T) dT, \quad \Delta_R C_{p1} = -8.24 + 0.02 \cdot T \quad (23)$$

$$\Delta_R G^\ominus_{Z(514K)} = \Delta_R G^\ominus_{Z(458K)} - \int_{458K}^{514K} (\Delta_R S^\ominus_{458K} + \int_{458K}^{514K} \Delta_R C_p/T) dT, \quad \Delta_R C_{p2} = -96.3 + 0.23 \cdot T \quad (24)$$

$$\Delta_R G^\ominus_{Z(793K)} = \Delta_R G^\ominus_{Z(514K)} - \int_{514K}^{793K} (\Delta_R S^\ominus_{514K} + \int_{514K}^{793K} \Delta_R C_p/T) dT, \quad \Delta_R C_{p3} = 23.02 - 0.02 \cdot T \quad (25)$$

Mit den von GREENBERG & MØLLER /Gree89/ angegebenen temperaturabhängigen Funktionen für $\ln K_{1,2,3}$ entsprechend den Lösereaktionen:



wurde $\Delta_R G^\ominus_Z$ von 298 K bis 373 K nach den Gleichungen (1a-c) und (3) berechnet. Die in Tab. 5 angegebenen Werte für $\Delta_R G^\ominus_Z$ liegen bei ca. 3730 ± 300 J/mol und können in diesem Temperaturbereich als konstant betrachtet werden.

Tab. 5: $\Delta_R G^\ominus_Z$ aus $\ln K$ -Werten berechnet

Temperatur [K]	$\Delta_R G^\ominus_Z$ [J/mol]
298.15	3474.49
323.15	3621.55
348.15	4075.27
373.15	3748.81

Im Temperaturbereich 1 steigt $\Delta_R C_{p1}$ von -2.5 J/mol·K auf 1 J/mol·K an. Diese Änderung liegt im Fehlerbereich der C_p -Messungen, so daß für $\Delta_R C_{p1} \approx 0$ J/mol·K angenommen werden kann.

Aus Gleichung (23):
$$\Delta_R G^\ominus_{Z(458K)} = \Delta_R G^\ominus_{Z(298K)} - \int_{298K}^{458K} (\Delta_R S^\ominus_{298K} + \int_{298K}^{458K} \Delta_R C_{p1}/T) dT$$

geht hervor, daß mit $\Delta_R C_{p1} \approx 0$ auch $\Delta_R S^\ominus_{298K} = 0$ J/mol·K ist, da $\Delta_R G^\ominus_Z$ in diesem Temperaturbereich als konstant angesehen werden kann. Berechnet man $\Delta_R S^\ominus_{298K}$ unter Einbeziehung der Funktion $\Delta_R C_{p1} = -8.24 + 0.02 \cdot T$, so erhält man um 0 J/mol·K schwankende

Werte (Tab. 6). Die Abweichungen von $\Delta_{\text{R}}S_{298\text{K}}^{\ominus} = 0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ resultieren aus den Schwankungen von $\Delta_{\text{R}}G_{\text{Z}}^{\ominus}$, wie Tab. 7 bei Rückrechnung von $\Delta_{\text{R}}G_{\text{Z}}^{\ominus}$ mit $\Delta_{\text{R}}S_{298\text{K}}^{\ominus} = 0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ zeigt.

Tab. 6: Berechnung von $\Delta_{\text{R}}S_{298\text{K}}^{\ominus}$ mit $\Delta_{\text{R}}C_{\text{p1}} = -8.24 + 0.02 \cdot T$

Temperatur [K]	$\Delta_{\text{R}}G_{\text{Z}}^{\ominus} [\text{J/mol}]$	$\Delta_{\text{R}}S_{298}^{\ominus} [\text{J/mol} \cdot \text{K}]$
298.15	3474.49	-
323.15	3621.55	4.42
348.15	4075.27	-6.75
373.15	3748.81	-0.04

Tab. 7: Rückrechnung von $\Delta_{\text{R}}G_{\text{Z}}^{\ominus}$ mit $\Delta_{\text{R}}S_{298\text{K}}^{\ominus} = 0$ und $\Delta_{\text{R}}C_{\text{p1}} = -8.24 + 0.02 \cdot T$

Temperatur [K]	$\Delta_{\text{R}}S_{298}^{\ominus} [\text{J/mol} \cdot \text{K}]$	$\Delta_{\text{R}}G_{\text{Z}}^{\ominus} [\text{J/mol}]$
298.15	0	3730.0
323.15	0	3732.2
348.15	0	3737.8
373.15	0	3745.8

Aufgrund der Phasenumwandlung des Na_2SO_4 ändert sich $\Delta_{\text{R}}C_{\text{p}}$ und somit wird ab 458 K $\Delta_{\text{R}}S^{\ominus} \neq 0$. Aus den von RASMUSSEN et al. /Rasm96/ angegebenen ΔH^{\ominus} -Werten für die Phasenumwandlungen des Na_2SO_4 wurde ΔS^{\ominus} mit $\Delta G^{\ominus} = 0 = \Delta H^{\ominus} - T \cdot \Delta S^{\ominus}$ berechnet:



Diese Werte sind direkt für $\Delta_{\text{R}}S_{458\text{K}}^{\ominus}$ und $\Delta_{\text{R}}S_{514\text{K}}^{\ominus}$ in Gleichung (24) und (25) einzusetzen, da beim Anhydrit und Glauberit keine Phasenumwandlungen auftreten.

$\Delta_{\text{R}}G_{\text{Z}(793\text{K})}^{\ominus}$ kann nun mit Kenntnis der $\Delta_{\text{R}}S_{\text{T}}^{\ominus}$ -Werte und den $\Delta_{\text{R}}C_{\text{p}}$ -Funktionen nach Gleichung (23)-(25) berechnet werden:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}G_{\text{Z}(458\text{K})}^{\ominus} &= \Delta_{\text{R}}G_{\text{Z}(298\text{K})}^{\ominus} \\ &= 3730 \pm 300 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

und damit konstant im Temperaturbereich von 298 K bis 458 K,

$$\Delta_{\text{R}}G_{\text{Z}(514\text{K})}^{\ominus} = 3540 \pm 300 \text{ J/mol},$$

$$\Delta_{\text{R}}G_{\text{Z}(793\text{K})}^{\ominus} = 575 \pm 300 \text{ J/mol}.$$

Der Wert von $\Delta_R G^\ominus_{Z(793K)}$ müßte 0 J/mol betragen, wenn die Zersetzung des Glaubersalzes bei 520°C entsprechend der Gleichgewichtsreaktion: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4\text{(I)} + \text{CaSO}_4$ verlaufen würde ($\Delta_R G^\ominus_{Z(793K)} = \Delta_R G^\ominus_{Z(793K)} = 0$). Da jedoch $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{(I)}$ in Form eines CaSO_4 -haltigen Mischkristalls auftritt gilt Gleichung (9a) bzw. (22) und:

$$\Delta_R G^\ominus_{Z(793K)} = 0 = \Delta_R G^\ominus_{Z(793K)} + (10/7) \Delta_m G + (3/7) \Delta_u G^\ominus_{793K}$$

$$\Delta_R G^\ominus_{Z(793K)} = 575 \pm 300 \text{ J/mol} = -RT \ln a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

Dies ist ein sehr kleiner Wert für $\Delta_R G^\ominus_{Z(793K)}$ mit einem großen Fehlerbereich, resultierend aus $\Delta_R G^\ominus_{Z(298K)}$. Ein weiterer Fehler kann aus den ΔH^\ominus -Werten für die Phasenumwandlungen des Na_2SO_4 folgen, welche in der Literatur mit großen Abweichungen voneinander zu finden sind. Lediglich mit den Werten von RASMUSSEN /Rasm96/ wurde ein sinnvoll positives $\Delta_R G^\ominus_{Z(793K)}$ erhalten. Im Rahmen dieser Berechnungen kann für $\Delta_R G^\ominus_{Z(793K)}$ ein Wert zwischen 275 J/mol und 875 J/mol angegeben werden. Abb. 26 zeigt $\Delta_R G^\ominus_Z$ in Abhängigkeit von der Temperatur bis 520°C.

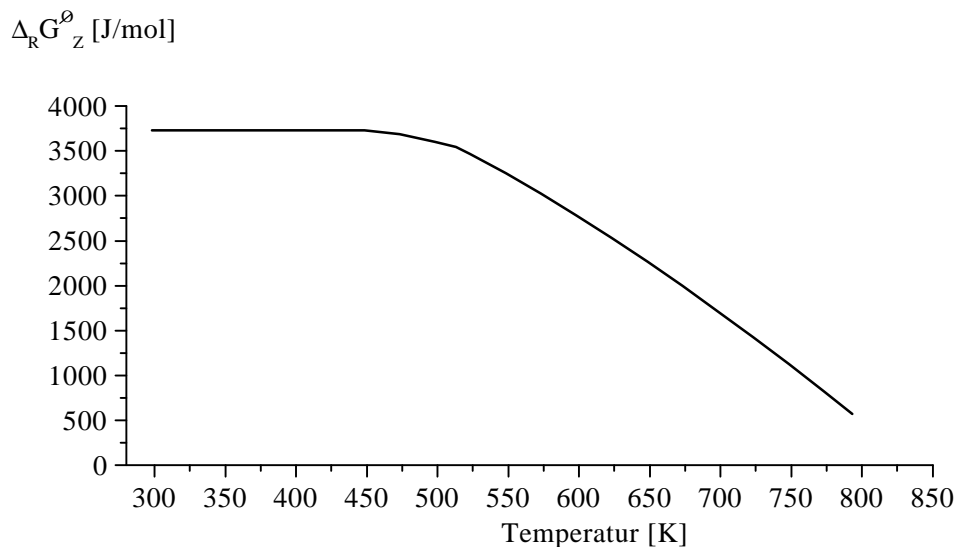


Abb. 26: $\Delta_R G^\ominus_Z$ für die Reaktion: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$ in Abhängigkeit von der Temperatur über C_p -Messungen berechnet

4.1.3. EMK-Messungen im System Na_2SO_4 - CaSO_4

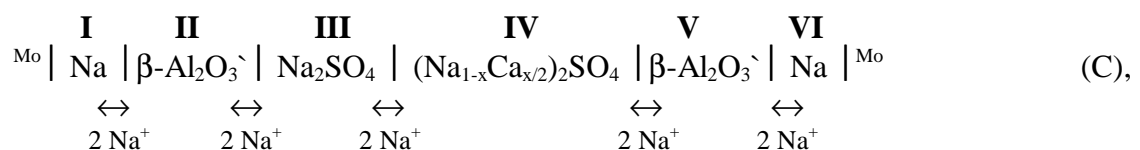
Mit EMK-Messungen soll die Aktivität $a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ im Na_2SO_4 -(I)-Mischkristall bestimmt und der über C_p -Messungen erhaltene Wert für $\Delta_R G^\ominus_{Z(793\text{K})}$ bestätigt, bzw. genauer ermittelt werden.

4.1.3.1. Die Zelle $\text{Na} \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{1}{2} (\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4 \frac{1}{2} \text{Na}$

EMK-Messungen mit der Kette: $\text{Na} \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4 \mid \text{Na}$ sollten mit der beginnenden Na^+ -Ionenleitfähigkeit von Na_2SO_4 bzw. $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ ab 240°C bis zur Zersetzungstemperatur des Glaubersalzes bei 520°C durchführbar sein.

In der Zelle diene metallisches Natrium als Elektrodenmaterial. Oberhalb 90°C ist dies jedoch eine aggressive Schmelze und oxidiert in Gegenwart von Luftsauerstoff sofort zu Na_2O . Die Messung mußte daher unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Zudem steht metallisches Natrium nicht im Gleichgewicht mit Na_2SO_4 . Bei Kontaktierung beider Substanzen entstehen Polysulfide /Höfe79/. Ein sich gegenüber metallischem Natrium und auch gegenüber Na_2SO_4 inert verhaltender schneller Na^+ -Leiter ist $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. So wurde diese aus Al_2O_3 und einem geringen Anteil Na_2O bestehende Keramik ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$) in Tablettenform zwischen die Natriumelektroden und die Na_2SO_4 -Phasen eingebaut. Das $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ bildet eine Na^+ -Ionen leitende und zugleich isolierende Membran zwischen der Natriumschmelze und dem festen Na_2SO_4 bzw. Mischkristall. Die von HÖFER /Höfe79/ durchgeführten Überführungsmessungen an Mischkristallen des Na_2SO_4 -(I) mit $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$, ergaben, daß ausschließlich Natriumionen den Leitungsmechanismus im Mischkristall bestimmen. HÖFER nimmt dies unabhängig von der Art der aliovalenten Kationsubstituenten für alle Na_2SO_4 -(I)-Mischkristalle an. Demnach wäre die Transportzahl $t_{\text{Na}^+} = 1$ auch für die zu untersuchenden Na_2SO_4 -(I)- CaSO_4 -Mischkristalle zutreffend, was zugleich bedeutet, daß $t_{\text{Ca}^{2+}} = 0$ ist.

Für die Zelle:



in welcher nur Na^+ -Ionen die über alle Phasengrenzen transportierten Ladungsträger sind, ist die resultierende EMK = 0. Diese Aussage läßt sich aus den folgenden Gleichungen ableiten:

Die EMK einer Zelle setzt sich immer aus einer Summe der elektrochemischen Potentiale $\phi_{\text{I-VI}}$ zusammen. Der Ausdruck für EMK der Kette (C) lautet dann:

$$\Phi = \phi^{\text{I}} + \phi^{\text{VI}} = (\phi^{\text{II}} - \phi^{\text{I}}) + (\phi^{\text{III}} - \phi^{\text{II}}) + (\phi^{\text{IV}} - \phi^{\text{III}}) + (\phi^{\text{V}} - \phi^{\text{IV}}) + (\phi^{\text{VI}} - \phi^{\text{V}}) \quad (26)$$

und nach (12a) gilt:

$$\begin{aligned} zF \cdot \Phi = & (\mu_{\text{Na}^+}^{\text{I}} - \mu_{\text{Na}^+}^{\text{II}}) + (\mu_{\text{Na}^+}^{\text{II}} - \mu_{\text{Na}^+}^{\text{III}}) + (\mu_{\text{Na}^+}^{\text{III}} - \mu_{\text{Na}^+}^{\text{IV}}) \\ & + (\mu_{\text{Na}^+}^{\text{IV}} - \mu_{\text{Na}^+}^{\text{V}}) + (\mu_{\text{Na}^+}^{\text{V}} - \mu_{\text{Na}^+}^{\text{VI}}) \end{aligned} \quad (27),$$

woraus mit der Identität $\mu^{\text{I}} = \mu^{\text{VI}}$ bzw. $\mu^{\text{II}} = \mu^{\text{V}}$ (beides identische Na-Elektroden bzw. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Tabletten) folgt: $\Phi = 0$. Der Hintergrund dafür ist, daß im gesamten System zwei benachbarte Phasen stets bezüglich derselben Teilchenart (Na^+) im Gleichgewicht stehen, was für eine Kette mit anteiliger Ca^{2+} -Ionenleitung im Mischkristall nicht zutreffen würde.

Eine andere Formel für die Potentialdifferenz einer „Konzentrationskette mit Überführung“ beruht auf der Grundlage der irreversiblen Thermodynamik. Eine solche Kette ist eine irreversible Kette (mit Überführung). In der Kette (C) existiert an der Phasengrenze $\text{Na}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ ein Konzentrationsgradient aufgrund der unterschiedlichen Gehalte an Na^+ - bzw. Ca^{2+} -Ionen in den beiden Phasen:

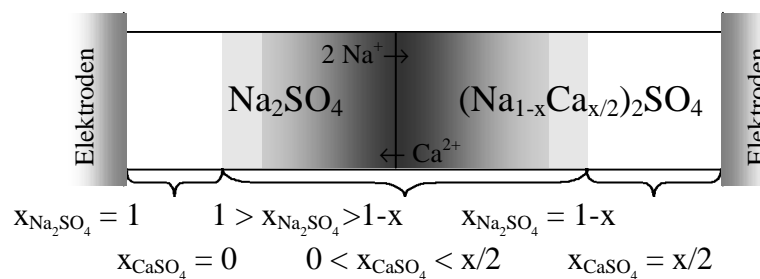


Abb. 27: Ausschnitt aus Kette (C) mit zeitabhängigem Konzentrationsausgleich zwischen Na_2SO_4 und $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$

In Abhängigkeit von der Zeit wird daher eine Durchmischung beider Phasen erfolgen. Solange jedoch an den Kontaktflächen zu den Elektroden, wie in Abb. 27 dargestellt, eine unveränderte Phasenzusammensetzung vorliegt, ist die Potentialdifferenz der Kette für den stromlosen Zustand

definiert und zeitlich konstant. Man spricht auch von einem lokalen Gleichgewicht bezüglich der Na^+ -Ionen. Man findet dann für die Potentialdifferenz $\Phi = \phi_{\text{II}} - \phi_{\text{I}}$ die allgemeine Gleichung:

$$zF \cdot \Phi = \int_{\text{I}}^{\text{II}} d\phi = - \int_{\text{I}}^{\text{II}} \sum t_j d\mu_j, \quad (28),$$

t_j ist die Transportzahl und μ_j das chemische Potential der jeweiligen Komponente j .

Für Kette (C) ergibt sich die Potentialdifferenz nach:

$$zF \cdot \Phi = \int_{\text{III}}^{\text{IV}} d\phi = - \int_{\text{III}}^{\text{IV}} (t_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot d\mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + t_{\text{CaSO}_4} \cdot d\mu_{\text{CaSO}_4}) \quad (29)$$

$$= - [(t_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\text{IV}} \cdot \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) - (t_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\text{III}} \cdot \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) + (t_{\text{CaSO}_4}^{\text{IV}} \cdot \mu_{\text{CaSO}_4})] \quad (30)$$

Geht man davon aus, daß im Mischkristall $t_{\text{Na}^+} = 1$ und $t_{\text{Ca}^{2+}} = 1 - t_{\text{Na}^+}$ ist, folgt mit $t_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\text{III}} = 1$ und $t_{\text{Ca}^{2+}} = 0$:

$$zF \cdot \Phi = - t_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\text{IV}} \cdot \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - (1 - t_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\text{IV}})^{\text{IV}} \cdot \mu_{\text{CaSO}_4} \quad (31)$$

$$zF \cdot \Phi = - \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0$$

$$\Phi = 0 \quad (32).$$

4.1.3.2. EMK-Messungen mit der Zelle



Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Kette $\text{Na} \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4 \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}$ erfolgten Testmessungen mit einzelnen Na_2SO_4 -Tabletten bzw. einzelnen Mischkristalltabletten zwischen den Natriumelektroden. Als Behälter für das bei 90°C schmelzende Natrium dienten Al_2O_3 -Keramikkörner von ca. 1 cm Durchmesser, welche mit $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Tabletten von gleichem Durchmesser verschlossen wurden. Die Al_2O_3 -Elektrodenbehälter und die dazwischen befindliche, aus Pulver gepreßte Na_2SO_4 - bzw. Mischkristalltablette von 1 cm Durchmesser mit variierender Stärke wurden zur guten Kontaktierung zusammengedrückt (weiter

Ausführungen dazu in Kap. 5). In dieser Anordnung existiert unabhängig von der Temperatur keine Potentialdifferenz und $\Phi = 0$.

Eine EMK von 0 ± 1 mV wurde jeweils für die Mischkristallzusammensetzungen $(\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.025})_2\text{SO}_4$, $(\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.05})_2\text{SO}_4$ und $(\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$ unabhängig von der Temperatur, wie Abb. 28a für den Mischkristall $(\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$ zeigt, gemessen. Hingegen konnte für reines Na_2SO_4 dieses Ergebnis nicht erhalten werden (Abb. 28b). Mehrere Versuche zeigten, daß der gemessene Widerstand für die reine Na_2SO_4 -Zelle von 10 k Ω bis 100 k Ω weitaus höher ist als in den reinen Mischkristallzellen. Für die Mischkristalltabletten wurden in Abhängigkeit von der Tablettenstärke d Widerstände zwischen 100 Ω und 5 k Ω registriert, was zu der Annahme führt, daß die Leitfähigkeit von Na_2SO_4 nicht ausreichend für die durchzuführenden EMK-Messungen ist.

Die Reversibilität der Zelle wurde überprüft, indem nach Wechsel der Pole an den Endphasen die EMK mit umgekehrten Vorzeichen gemessen wurde (s.a. Abb. 30).

In der Zelle $\text{Na} \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{SO}_4 \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}$ wurde deshalb das Na_2SO_4 durch einen weiteren Mischkristall (MK) ersetzt. Der Ausdruck für die EMK lautet dann:

$$\Phi_{\text{MK}_1, \text{MK}_2} = -RT/zF \ln [a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\text{MK}_1)/a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\text{MK}_2)].$$

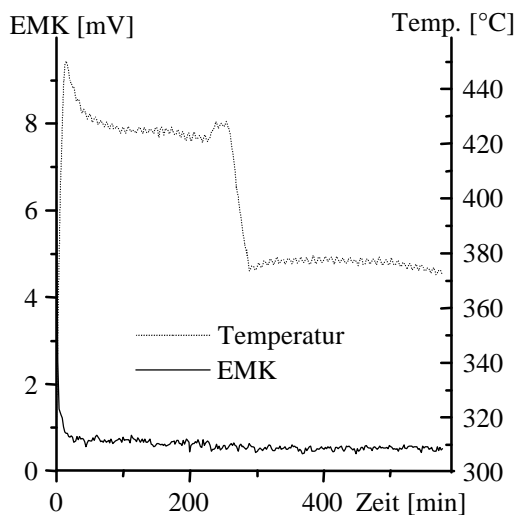


Abb. 28a: EMK-Testmessung ($\Phi = 0$) mit der Tablettenzusammensetzung $(\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$ (d: 2 mm)

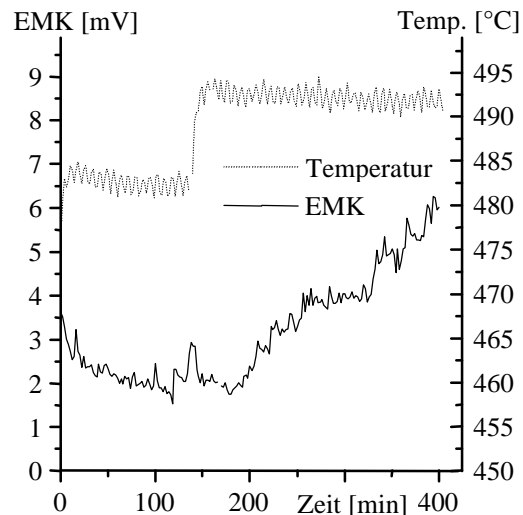
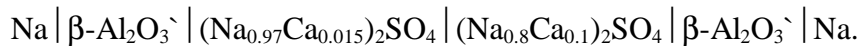
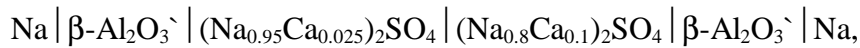
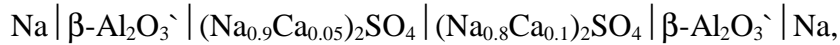


Abb. 28b: EMK-Testmessung ($\Phi = 0$) mit der Tablettenzusammensetzung Na_2SO_4 (d: 1 mm)

Für die folgenden Ketten wurde die EMK bei verschiedenen Temperaturen zwischen 200°C und 500°C gemessen:



Die Abb. 29, 30 und 31 zeigen unabhängig von der Zusammensetzung der Mischkristallphasen für alle Zellen eine EMK von 0 ± 1 mV. Die Messung wurde für jede Zelle bis zu fünfmal mit unterschiedlichen Tablettenstärken wiederholt, wobei Zellwiderstände von maximal 500Ω auftraten. Bei einer Gesamtstärke beider Tabletten ab etwa 8 mm war der Widerstand zu hoch, so daß keine konstante EMK von 0 mV mehr gemessen werden konnte (Abb. 32).

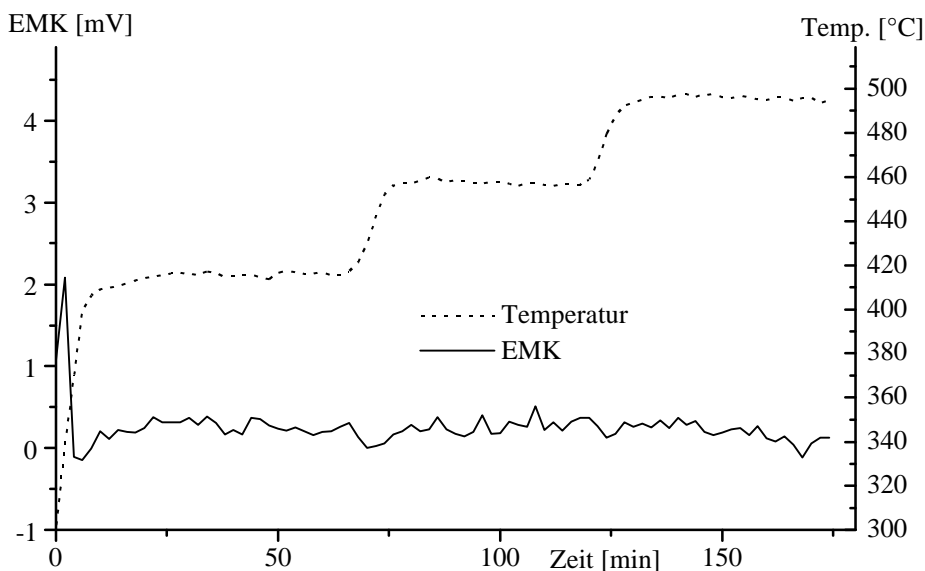


Abb. 29: EMK-Messung der Zelle: $\text{Na} \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid (\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.05})_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4 \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}$;
Tablettenstärke $d = 1.5$ mm, $R < 500 \Omega$

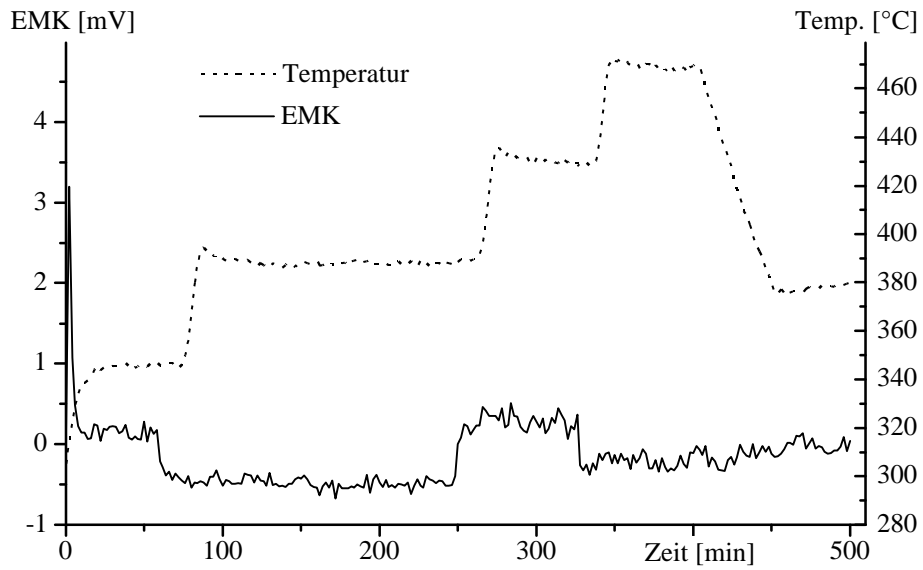


Abb. 30: EMK-Messung der Zelle: $\text{Na} \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid (\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.025})_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4 \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}$;
 Tablettenstärke $d = 1.5 \text{ mm} \mid 2.5 \text{ mm}$; $R < 500 \Omega$
 Umpolung nach 60 min, 250 min und 330 min

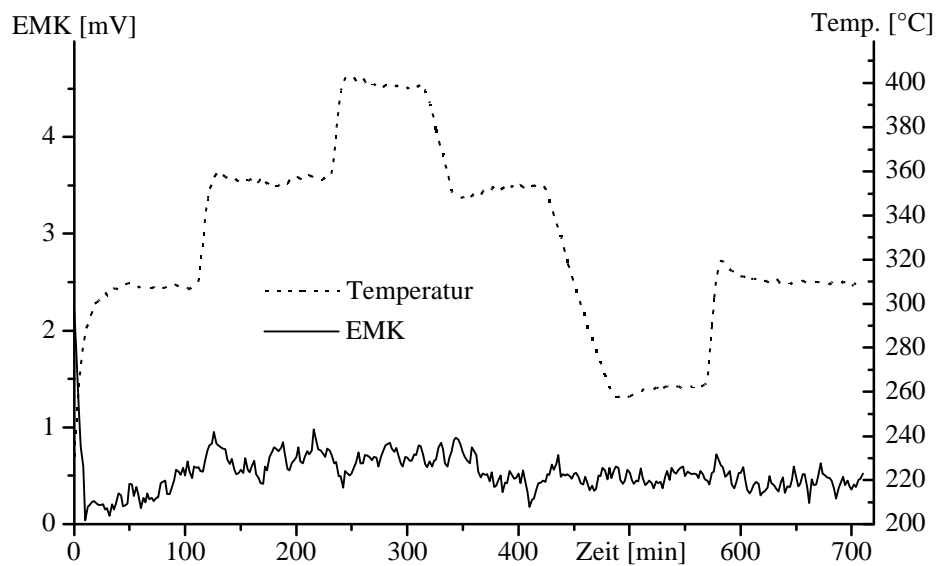


Abb. 31: EMK-Messung der Zelle: $\text{Na} \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid (\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.015})_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4 \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}$;
 $d = 3 \text{ mm} \mid 2.5 \text{ mm}$, $R < 500 \Omega$

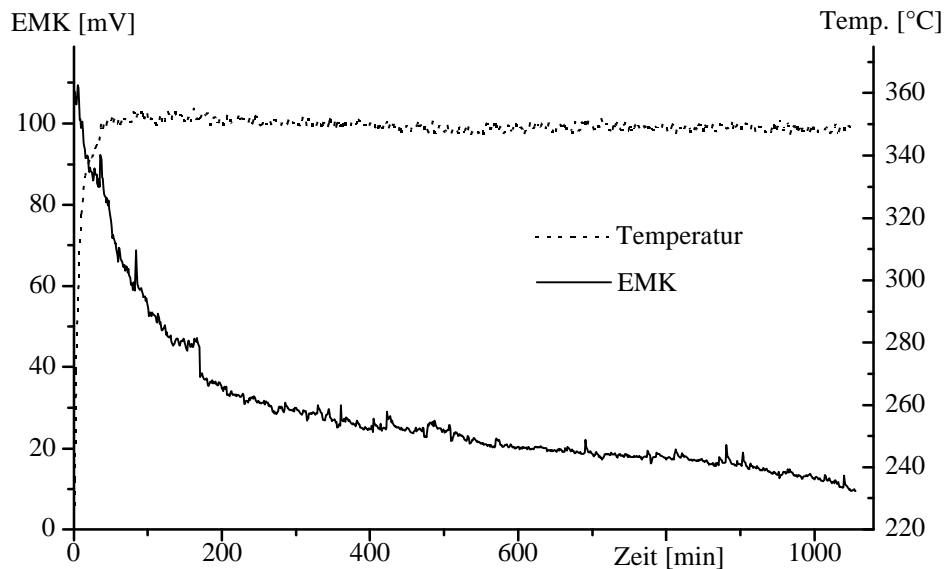


Abb.32: EMK-Messung der Zelle: $\text{Na} \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid (\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.015})_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4 \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}$,
 $d_{\text{MK}_1 \mid \text{MK}_2} = 5 \text{ mm} \mid 5 \text{ mm}$; nach 1000 min: $R = 100 \text{ k}\Omega$

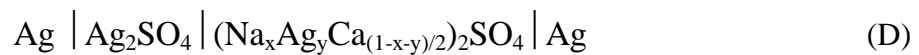
Die Übereinstimmung des in Abschnitt 4.1.3.1. unter der Annahme $t_{\text{Na}^+} = 1$ erhalten Ausdrucks für die EMK der Kette (C) mit den experimentell bestimmten EMK-Werten von $0 \pm 1 \text{ mV}$ für verschiedene Kombinationen von Mischkristallzusammensetzungen bei unterschiedlichen Temperaturen, bestätigt die von HÖFER /Höfe79/ für alle Na_2SO_4 -(I)-Mischkristalle mit aliovalenten Kationsubstituenten angegebene Transportzahl für das Na^+ -Ion mit $t_{\text{Na}^+} = 1$ für die Ca^{2+} -substituierte Na_2SO_4 -(I)-Phase. Die Aktivität von Na_2SO_4 im Mischkristall ist daher nicht über die EMK-Messung der Kette (C) zugänglich. Andere geeignete Elektroden zum Aufbau einer entsprechenden Kette standen nicht zur Verfügung. Eine mögliche Lösung des Problems wurde mit dem Ersatz der experimentell schwierig handhabbaren Na-Elektroden durch Ag-Elektroden und dem Aufbau einer Kette unter Einbeziehung von Ag_2SO_4 als Elektrolyt erhofft. Aus den EMK-Werten einer solchen Kette könnte dann auf die Thermodynamik im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ geschlossen werden.

4.1.3.3. Erweiterung der EMK-Messungen auf das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$

Ag_2SO_4 und Na_2SO_4 bilden mit ihren isomorphen hexagonalen Hochtemperaturphasen eine lückenlose Mischkristallreihe /Burm67/, /Kuma83/. Mit der Umwandlung der orthorhombischen β - Ag_2SO_4 Phase in die hexagonale α - Ag_2SO_4 Phase bei 420°C setzt auch eine hohe Ag^+ -Leitfähigkeit [$\approx 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$] ein /Øye64/, /Kuma83/. Wie schon in Kap. 2.2.2. beschrieben, beträgt im reinen Na_2SO_4 -(I) die Na^+ -Leitfähigkeit $10^{-5} - 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, in Mischkristallen wie $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ $10^{-3} - 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Die Ionenleitfähigkeiten im α - Ag_2SO_4 und in Na_2SO_4 -(I)-Mischkristallen liegen somit in einer vergleichbaren Größenordnung. Eine reine Na^+ -Ionenleitung, wie sie in Na_2SO_4 -(I)-Mischkristallen aufgrund von Leerstellenbildung durch aliovalente Kationsubstitution auftritt, ist daher für Na_2SO_4 - Ag_2SO_4 - bzw. $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ - Ag_2SO_4 -Mischkristalle nicht zu erwarten. Die Transportzahlen t_{Na^+} und t_{Ag^+} sollten je nach Zusammensetzung des Mischkristalls Werte zwischen $0 < t_{\text{Na}^+}, t_{\text{Ag}^+} < 1$ annehmen.

Im ternären $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ - Ag_2SO_4 -Mischkristall ist analog zum binären $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ -Mischkristall für $t_{\text{Ca}^{2+}} = 0$ zu erwarten, da das hexagonale Na_2SO_4 -(I), die hexagonalen $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ - Mischkristalle und α - Ag_2SO_4 isomorph sind. Der Einbau von Ag_2SO_4 in diese Phasen sollte deshalb zu keinen strukturellen Veränderungen führen.

Die EMK soll für die folgende Kette gemessen werden:



Um aus der EMK einer solchen Kette auf die Thermodynamik im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ schließen zu können, kann der Ausdruck für die molare Freie Exzeßenthalpie G^{ex} in Gleichung (18) für binäre Mischungen auf ternäre Mischungen erweitert werden:

$$\mathbf{G}^{\text{ex}} = \mathbf{A}_{12} \cdot \mathbf{x}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot \mathbf{x}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} + \mathbf{A}_{13} \cdot \mathbf{x}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \cdot \mathbf{x}_{\text{CaSO}_4} + \mathbf{A}_{23} \cdot \mathbf{x}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot \mathbf{x}_{\text{CaSO}_4} \quad (33).$$

Nach der Definition von Mischungsgrößen gilt:

$$\mathbf{z}_j = \mathbf{z}_M - \sum_{i \neq j} \mathbf{x}_i (\partial \mathbf{z}_M / \partial \mathbf{x}_i) \quad (34).$$

Die Parameter A_{12} , A_{13} und A_{23} können mit den aus EMK-Messungen berechenbaren Aktivitätskoeffizienten $f_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ für die Mischkristalle nach:

$$\mathbf{G}^{\text{ex}}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = \mathbf{RT} \ln f_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = \mathbf{RT} \ln (a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} / x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}) \quad (35)$$

und

$$\mathbf{G}^{\text{ex}}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = \mathbf{G}^{\text{ex}} - x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} (\partial \mathbf{G}^{\text{ex}} / \partial x_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) - x_{\text{CaSO}_4} (\partial \mathbf{G}^{\text{ex}} / \partial x_{\text{CaSO}_4}) \quad (36)$$

berechnet werden. Vorteilhaft ist die Kenntnis der Parameter A_{12} und A_{13} aus Untersuchungen der binären Systeme, da dann nur noch ein Parameter (A_{23}) aus den experimentellen Daten berechnet werden muß. Im folgenden wurden daher erst die binären Systeme $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ und $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ untersucht.

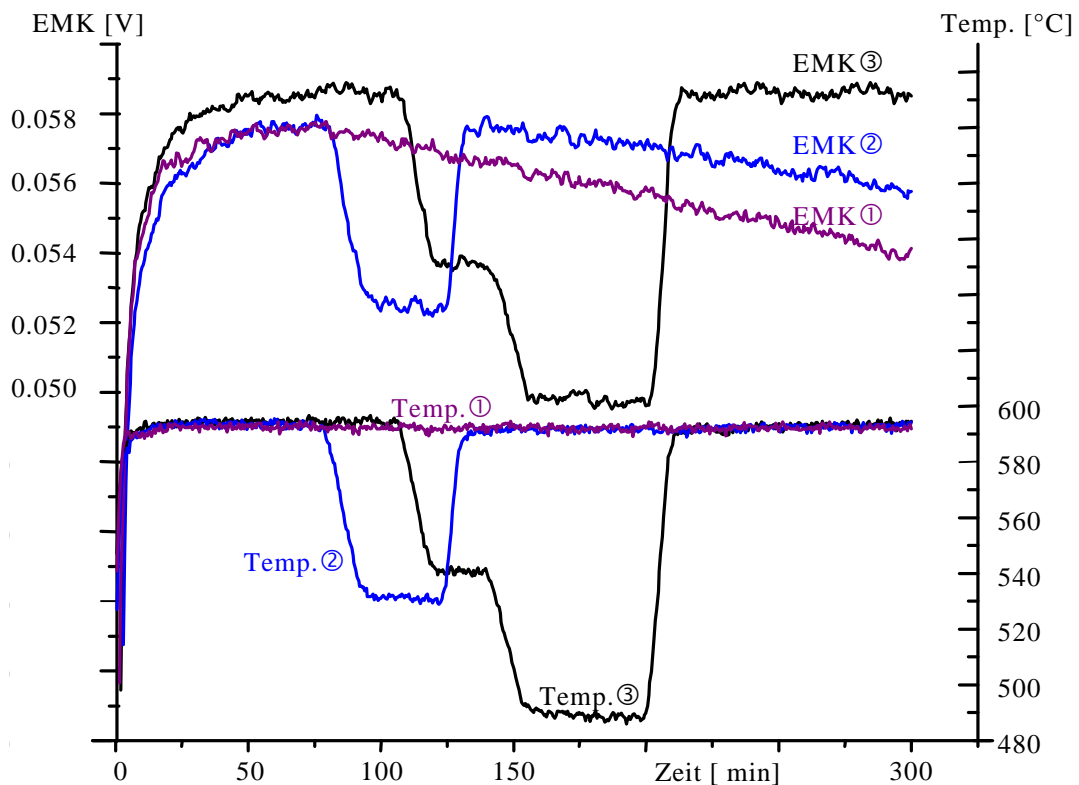
4.1.3.4. EMK-Messungen im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$

Zur EMK-Messung der Kette: $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{SO}_4 \mid \text{Ag} \quad (\text{E})$

wurden Ag_2SO_4 und $(\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{SO}_4$ in Tablettenform mit metallischem Ag kontaktiert. Die EMK wurde mit verschiedenen Mischkristallzusammensetzungen im Temperaturbereich von 420°C bis 590°C gemessen. Für eine Zusammensetzung wurde die Messung mit unterschiedlichen Tablettenstärken des Mischkristalls (1 mm - 5 mm) aber konstanter Tablettenstärke des Ag_2SO_4 (1.5 mm) mehrfach durchgeführt. Die Mischkristalltabletten wurden vor dem Einbau in die Zelle zwei Tage bei 500°C getempert um die Homogenität des Mischkristalls zu verbessern.

Abb. 33 zeigt die EMK der Kette: $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{0.80}\text{Ag}_{0.20})_2\text{SO}_4 \mid \text{Ag}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. In den Messungen ①, ② und ③ betrug die Mischkristalltablettenstärke jeweils 1.5 mm, 2.5 mm und 4 mm. Für die Messung ① mit der geringsten Tablettenstärke driftet die EMK nach Erreichen eines Maximums sofort ab. Der Grund dafür dürfte im Konzentrationsausgleich durch Diffusion zwischen beiden Tabletten zu sehen sein. In Kette ② ist über einen Zeitraum von ca. 100 h ein Plateau zu beobachten, wobei zwischenzeitlich eine Temperaturstufe gefahren wurde. Wie verschiedene Messungen mit unterschiedlichen Ag_2SO_4 -Tablettenstärken (1.0 mm – 2.5 mm) gezeigt haben, macht sich eine Konzentrationsänderung durch den beginnenden Abfall der EMK auf der Seite des Mischkristalls eher bemerkbar als auf der Seite des reinen Ag_2SO_4 . Aus diesem Grund wurde in weiteren Messungen die Ag_2SO_4 -Tablettenstärke mit ca. 1.5 mm konstant gehalten und nur die des Mischkristalls geändert.

Die EMK der Zelle: $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 | (\text{Na}_{0.80}\text{Ag}_{0.20})_2\text{SO}_4 | \text{Ag}$ in Messung ③ weicht ca. 1 mV von Messung ① und ② ab. Ursache ist ein mit zunehmender Tablettenstärke zwischen beiden Elektroden auftretender Temperaturgradient. Dieser kann bei 1 cm voneinander entfernten Elektroden bei dem verwendeten Ofen bis zu 2°C betragen. Nach vergleichenden Messungen resultiert daraus ein Fehler für die EMK von etwa $\pm 3 \text{ mV}$ für Ag_2SO_4 -arme Mischkristalle



A

bb. 33: EMK-Messungen der Konzentrationskette: $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 | (\text{Na}_{0.80}\text{Ag}_{0.20})_2\text{SO}_4 | \text{Ag}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und der Tablettenstärke (d) des Mischkristalls $(\text{Na}_{0.80}\text{Ag}_{0.20})_2\text{SO}_4$ bei konstanter Tablettenstärke von Ag_2SO_4 (1.5 mm), Messung ①: d = 1.5 mm, ②: d = 2.5 mm, ③: d = 4 mm

($x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 0.05; 0.10$), für Ag_2SO_4 -reiche Mischkristalle verringert sich dieser auf $\pm 1 \text{ mV}$ ($x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 0.50; 0.80$). Da mit größeren Tablettenstärken für längere Zeit eine konstante EMK gemessen werden konnte, wurde mit d = 5 mm die obere Grenze für die Mischkristalltabletten festgesetzt. Der Fehler der EMK liegt damit in den genannten Bereichen. Die Widerstände wurden für die Zellen ①, ② und ③ bei 595°C mit $120 \text{ } \ddot{\text{U}}$, $260 \text{ } \ddot{\text{U}}$ und $480 \text{ } \ddot{\text{U}}$ gemessen. Mit verschiedenen Tablettenstärken und damit unterschiedlichen Zellwiderständen wurde die EMK reproduziert.

Die für die Zelle $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 | (\text{Na}_{0.80}\text{Ag}_{0.20})_2\text{SO}_4 | \text{Ag}$ erhaltenen EMK-Werte sind in Abb. 34 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die eingetragenen Meßpunkte resultieren aus 7 Meßzellen über den gesamten Temperaturbereich.

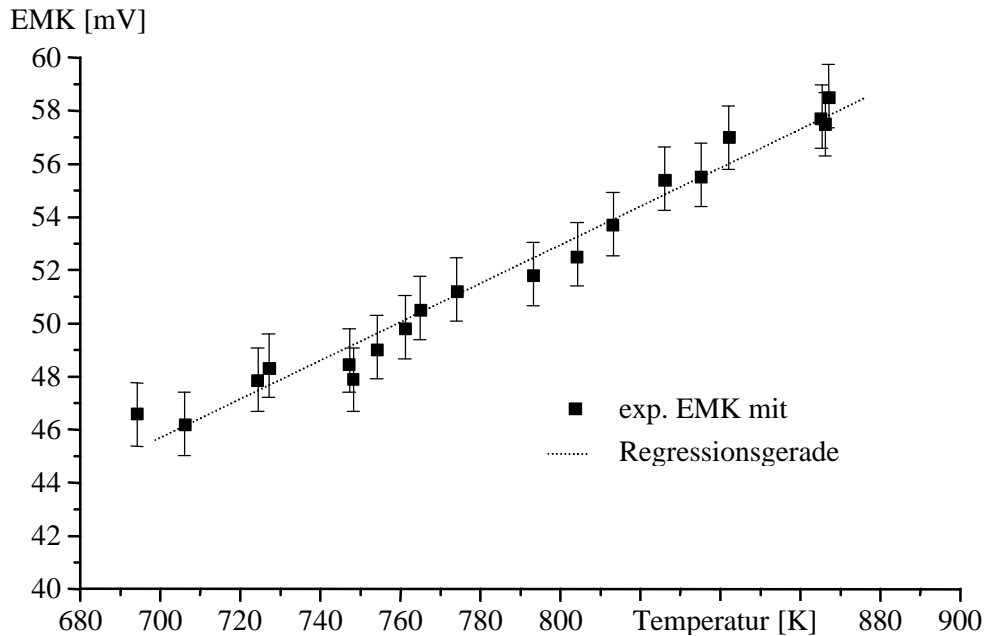


Abb. 34: EMK-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur für den Mischkristall $(\text{Na}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{SO}_4$

Für das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ wurden 9 verschiedene Mischkristallzusammensetzungen untersucht. Die jeweils mit Zelle (E) erhaltenen EMK-Werte sind in Abb. 35 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Über die Regressionsgeraden wurden die EMK-Werte für 520°C berechnet (Tab. 8).

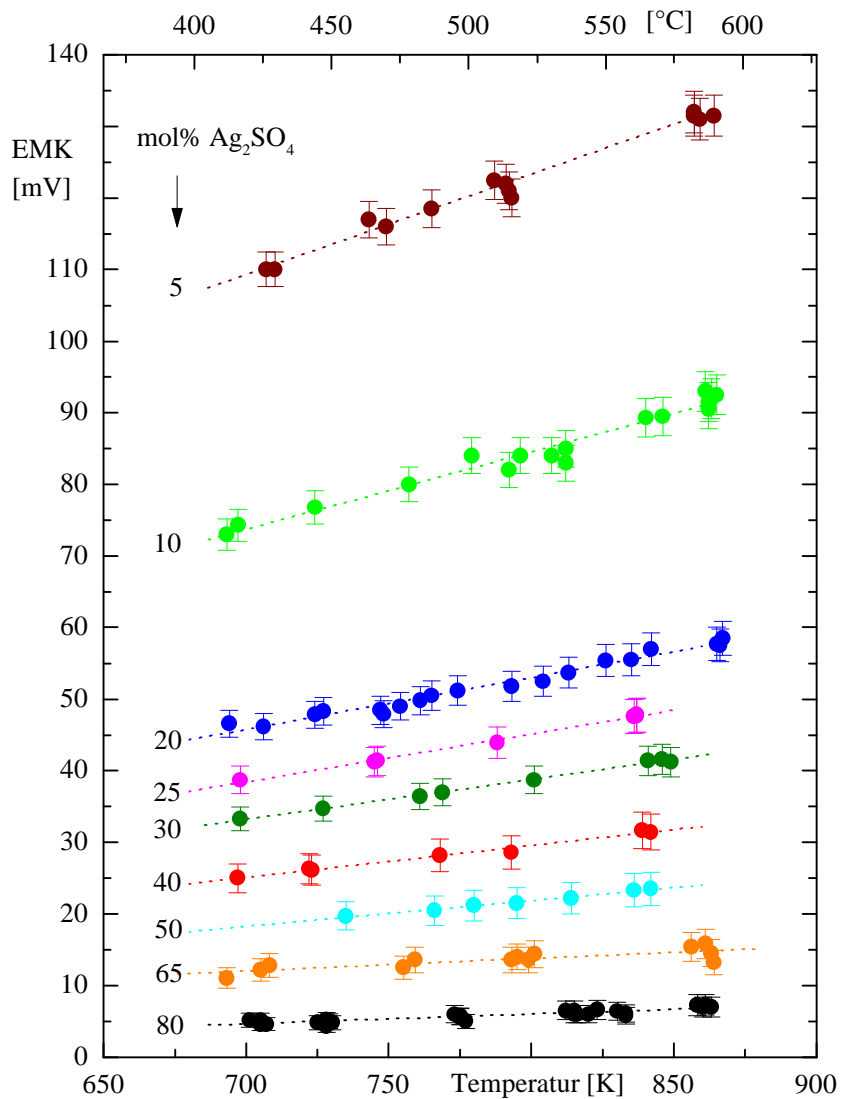


Abb. 35: EMK-Werte für verschiedene $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ Mischkristalle in Abhängigkeit von der Temperatur

Tab. 8: EMK-Werte der $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ Mischkristalle bei 520°C

Mischkristallzusammensetzungen	EMK $_{520^\circ\text{C}}$ [mV]
$(\text{Na}_{0.95}\text{Ag}_{0.05})_2\text{SO}_4$	122.4 ± 3
$(\text{Na}_{0.90}\text{Ag}_{0.10})_2\text{SO}_4$	83.8 ± 3
$(\text{Na}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{SO}_4$	52.3 ± 2
$(\text{Na}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_2\text{SO}_4$	44.7 ± 2
$(\text{Na}_{0.7}\text{Ag}_{0.3})_2\text{SO}_4$	38.4 ± 2
$(\text{Na}_{0.6}\text{Ag}_{0.4})_2\text{SO}_4$	29.3 ± 2
$(\text{Na}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_2\text{SO}_4$	21.6 ± 2
$(\text{Na}_{0.35}\text{Ag}_{0.65})_2\text{SO}_4$	12.7 ± 1.5
$(\text{Na}_{0.2}\text{Ag}_{0.8})_2\text{SO}_4$	5.8 ± 1

4.1.3.5. EMK-Messungen im System $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$

Bisher existieren keine Informationen über eine Mischkristallbildung im System $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$.

Die EMK-Messungen mit der Kette:

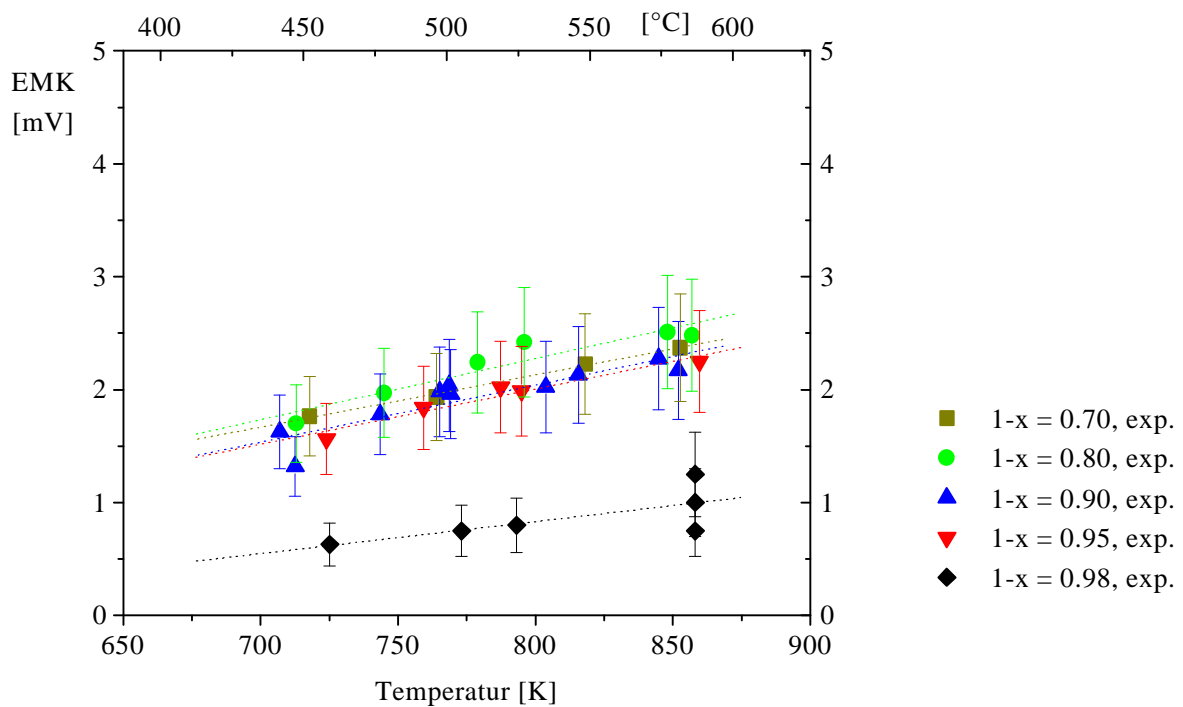


sollten im folgenden dazu Hinweise liefern.

EMK-Messungen im $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ - System wurden mit Zelle (F) im Temperaturbereich von 430°C bis 590°C und den folgenden Mischungen, welche vor der Messung 2 Tage bei 500°C in Tablettenform getempert wurden, durchgeführt:

- 70 mol% Ag_2SO_4 + 30 mol% CaSO_4 ,
- 80 mol% Ag_2SO_4 + 20 mol% CaSO_4 ,
- 90 mol% Ag_2SO_4 + 10 mol% CaSO_4 ,
- 95 mol% Ag_2SO_4 + 5 mol% CaSO_4 ,
- 98 mol% Ag_2SO_4 + 2 mol% CaSO_4 .

Die Messungen lieferten geringe EMK-Werte bis ca. 2 mV. Aus Abb. 36 und 37 ist ersichtlich, daß sich die EMK-Werte für die Mischungen ab 5mol% CaSO_4 mit steigendem CaSO_4 -Gehalt nicht mehr ändern. Die Zusammensetzung des Mischkristalls bleibt ab dieser Abb. 36: EMK-Werte in



Abhängigkeit von der Temperatur für Mischungen im System $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$

CaSO₄-Konzentration konstant, da die maximale Einbaugrenze von CaSO₄ im Ag₂SO₄ erreicht ist. Das überschüssige CaSO₄ liegt somit als reine Phase neben dem Mischkristall vor und hat keinen Einfluß auf die EMK.

Ausgehend vom binären System Na₂SO₄ - CaSO₄ ist mit der Messung einer EMK 0 mV für Mischkristalle im System Ag₂SO₄ - CaSO₄ die Transportzahl $t_{Ca^{2+}} = 0$. Die Annahme, daß die gemessenen 2 mV im Fehlerbereich einer eigentlichen EMK von 0 mV liegen könnten, demnach $t_{Ca^{2+}} = 0$ und $t_{Ag^+} = 1$ ist bzw. überhaupt keine Mischkristallbildung stattfindet, konnte durch DSC/DTA-Messungen der Ag₂SO₄ - CaSO₄ - Mischungen ausgeschlossen werden. Eine stetige Änderung der Phasenumwandlungstemperatur von Ag₂SO₄ durch einen möglichen kontinuierlichen Einbau von CaSO₄ entsprechend dem System Na₂SO₄ - CaSO₄ konnte nicht beobachtet werden. Die für alle Mischungen vergleichbaren DSC/DTA-Kurven wiesen lediglich auf eine Mischkristallbildung mit einem sehr geringen Anteil an CaSO₄ hin. Entsprechend den EMK-Messungen und deren Fehlerbereich von ± 0.5 mV kann die Einbaugrenze mit 5 ± 2 mol% CaSO₄ im Ag₂SO₄ angegeben werden.

Tab. 9 zeigt die über die Regessionsgeraden berechneten EMK-Werte der Ag₂SO₄ - CaSO₄ Mischungen bei 520°C.

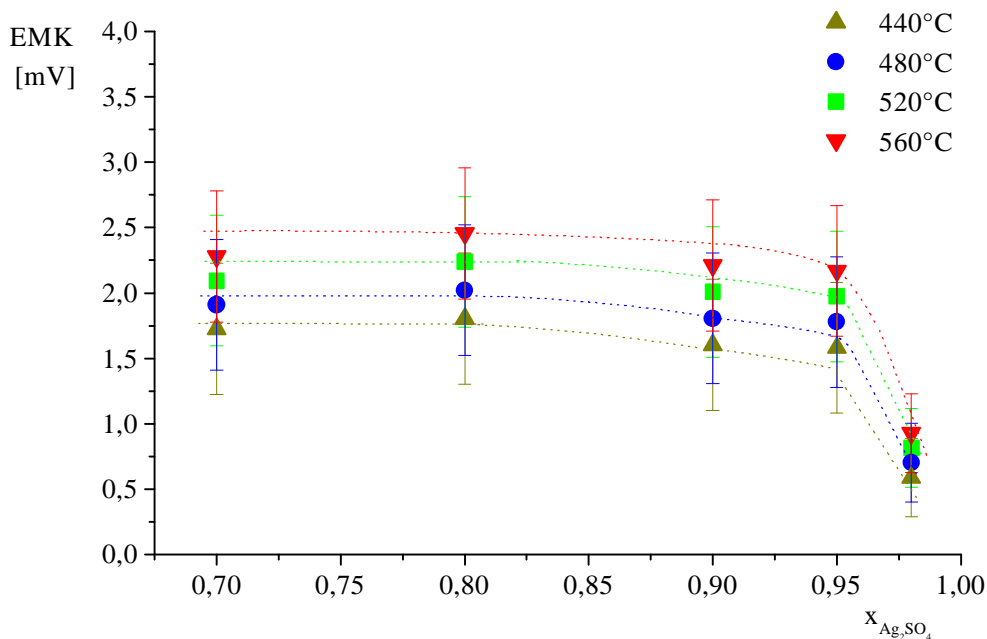


Abb. 37: EMK in Abhängigkeit von $x_{Ag_2SO_4}$ im binären System Ag₂SO₄ - CaSO₄

Tab. 9: EMK für Mischungen im System Ag₂SO₄ - CaSO₄ bei 520°C

mol% Ag ₂ SO ₄	70	80	90	95	98
EMK [mV]	2.1 ± 0.5	2.2 ± 0.5	2.0 ± 0.5	2.0 ± 0.5	0.8 ± 0.3

4.1.3.6. EMK-Messungen im ternären System Na_2SO_4 - Ag_2SO_4 - CaSO_4

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, daß im System Na_2SO_4 - CaSO_4 eine Mischkristallbildung in Abhängigkeit von der Temperatur bis ca. 40 mol% CaSO_4 möglich ist. Im System Na_2SO_4 - Ag_2SO_4 bilden beide Hochtemperaturphasen Na_2SO_4 (I) und $\alpha\text{-Ag}_2\text{SO}_4$ eine lückenlose Mischkristallreihe. Für das System Ag_2SO_4 - CaSO_4 konnte dagegen nur ein schmaler Zusammensetzungsbereich der Mischkristallbildung gefunden werden. Ausgehend davon wird im ternären System Na_2SO_4 - Ag_2SO_4 - CaSO_4 eine teilweise Mischkristallbildung auf der Na_2SO_4 -reichen Seite, entsprechend des grau gekennzeichneten Bereichs in Abb. 38, angenommen.

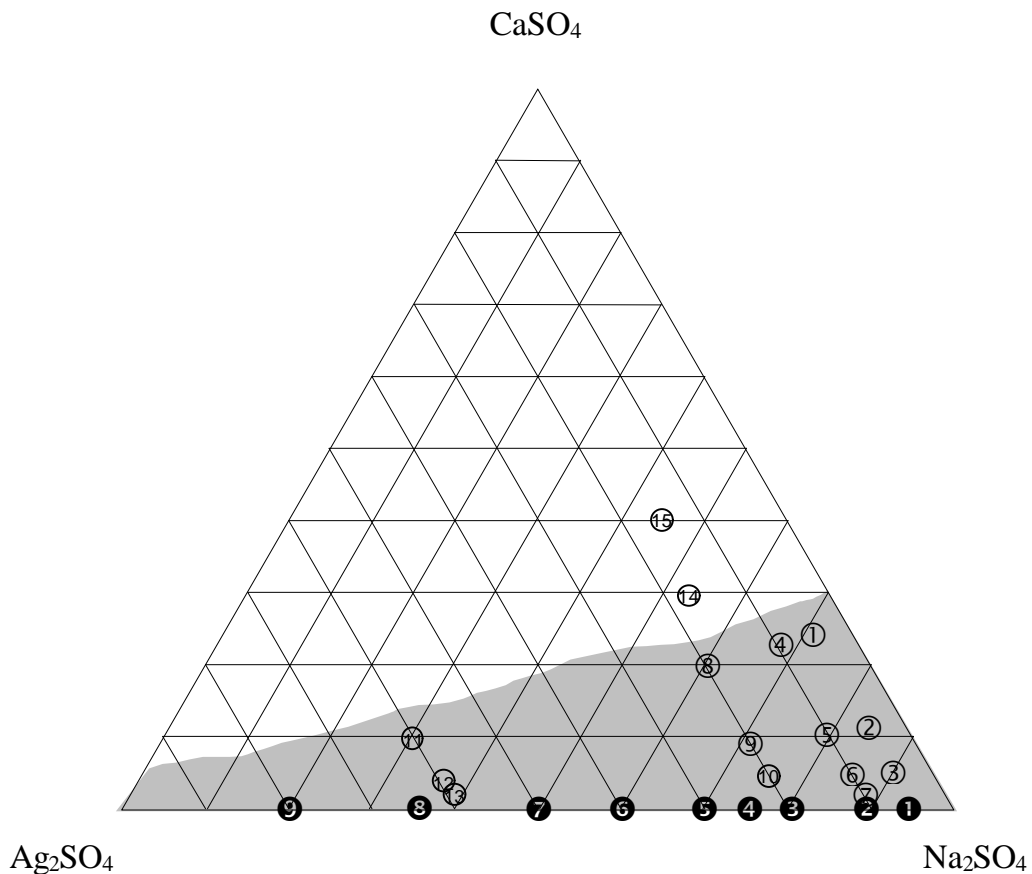
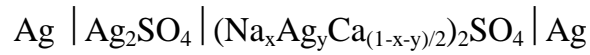


Abb. 38: Anzunehmende Mischkristallbildung (graues Feld) im ternären System zwischen 420°C und 600°C , sowie die für die EMK-Messungen gewählten ternären Zusammensetzungen \bigcirc 1 \bigcirc 15 und die untersuchten binären Na_2SO_4 - Ag_2SO_4 Mischungen (● 1-9)

Mit der Zelle (D):

I

II



wurden EMK-Werte für die Zusammensetzungen 1 bis 15 gemessen und sind für 1 bis 13 in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 39 dargestellt.

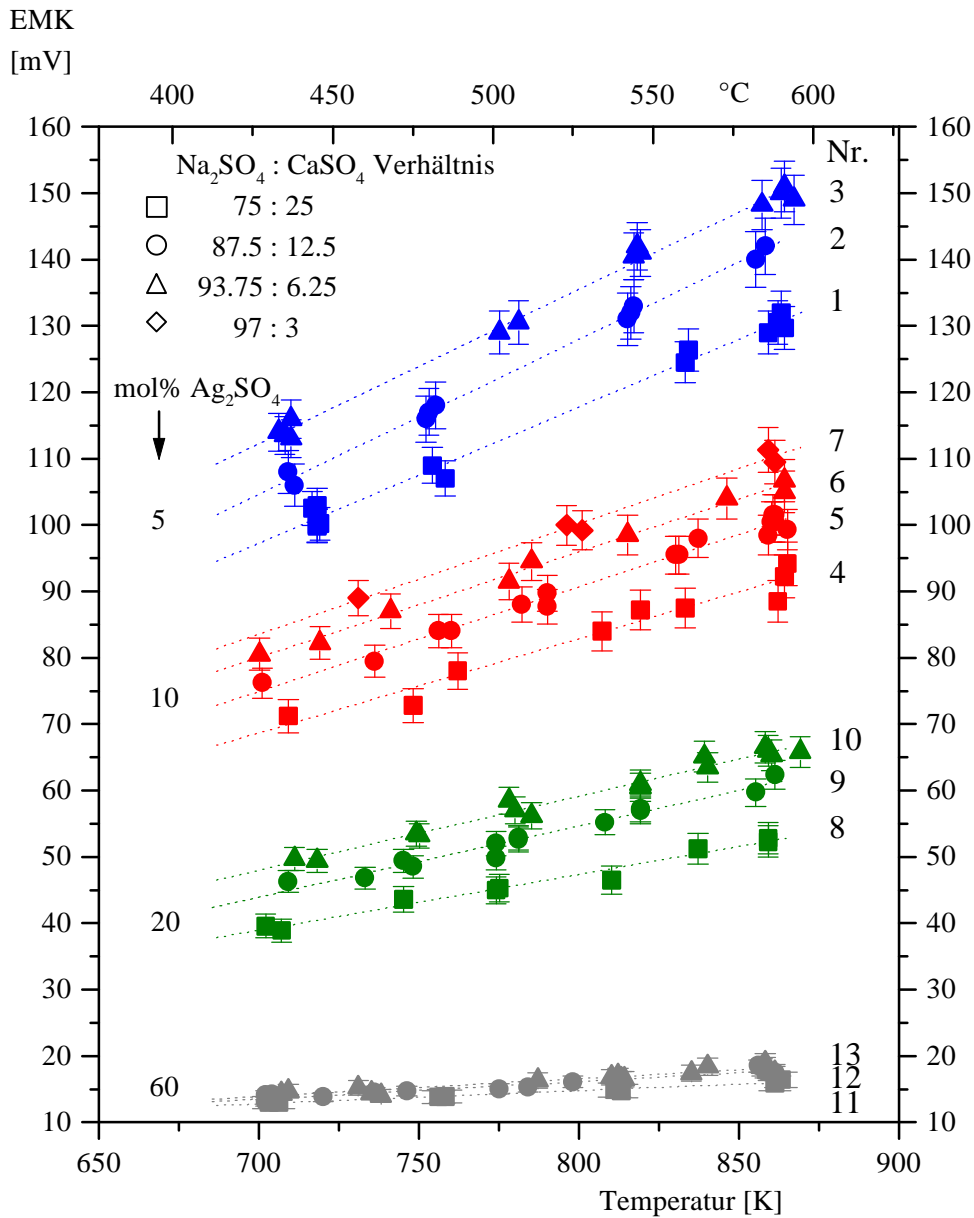


Abb. 39: EMK-Werte von Mischkristallen im System Na₂SO₄ – Ag₂SO₄ – CaSO₄ in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Verlassen des Mischkristallgebietes in Abb. 39 wurde mit gleichen EMK-Werten für die Probenzusammensetzungen 14 und 15 angezeigt.

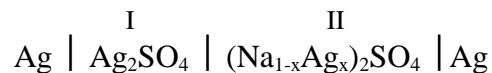
Für jede Mischkristallzusammensetzung wurden die Messungen im Temperaturbereich von 420°C bis 600°C mit Tablettenstärken zwischen 1 mm und 4 mm mehrfach bei Widerständen von 50 Ω bis 500 Ω reproduziert. Analog zum binären System Na₂SO₄ – Ag₂SO₄ wurde auch hier bei dünnen Tabletten eine schneller abfallende EMK im Vergleich zu stärkeren Tabletten beobachtet. In Tab. 10 sind die aus den Regressionsgeraden bestimmten EMK-Werte für die ternären Mischkristalle bei 520°C angegeben.

Tab. 10: EMK-Werte der ternären Mischkristalle bei 520°C

Nr.	Mischkristall	EMK [mV]	Nr.	Mischkristall	EMK [mV]
1	(Na _{0.713} Ag _{0.05} Ca _{0.119}) ₂ SO ₄	116.4 ± 3	9	(Na _{0.7} Ag _{0.2} Ca _{0.05}) ₂ SO ₄	53.9 ± 2
2	(Na _{0.831} Ag _{0.05} Ca _{0.059}) ₂ SO ₄	126.4 ± 3	10	(Na _{0.75} Ag _{0.02} Ca _{0.025}) ₂ SO ₄	58.4 ± 2
3	(Na _{0.891} Ag _{0.05} Ca _{0.03}) ₂ SO ₄	133.9 ± 3	11	(Na _{0.3} Ag _{0.6} Ca _{0.05}) ₂ SO ₄	14.6 ± 1
4	(Na _{0.675} Ag _{0.1} Ca _{0.113}) ₂ SO ₄	81.9 ± 3	12	(Na _{0.35} Ag _{0.6} Ca _{0.025}) ₂ SO ₄	16.0 ± 1
5	(Na _{0.787} Ag _{0.1} Ca _{0.057}) ₂ SO ₄	92.6 ± 3	13	(Na _{0.375} Ag _{0.6} Ca _{0.0125}) ₂ SO ₄	17.4 ± 1
6	(Na _{0.844} Ag _{0.1} Ca _{0.028}) ₂ SO ₄	94.9 ± 3	14	(Na _{0.525} Ag _{0.175} Ca _{0.15}) ₂ SO ₄	50.3 ± 2
7	(Na _{0.873} Ag _{0.1} Ca _{0.014}) ₂ SO ₄	99.0 ± 3	15	(Na _{0.45} Ag _{0.15} Ca _{0.20}) ₂ SO ₄	50.3 ± 2
8	(Na _{0.6} Ag _{0.2} Ca _{0.1}) ₂ SO ₄	46.8 ± 2			

Zur Auswertung der EMK-Messungen mit den Ketten (D) - (F) ist der Ausdruck für die EMK formal nach Gleichung (28) herzuleiten.

Für die EMK im binären System Na₂SO₄ - Ag₂SO₄ mit Kette (E):



erhält man folgenden Ausdruck:

$$zF \cdot \Phi = - \int_{\text{I}}^{\text{II}} t_{\text{Ag}^+} \cdot d\mu_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} + t_{\text{Na}^+} \cdot d\mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (37).$$

Mit Einführung der GIBBS-DUHEM-Gleichung: $\sum x_j d\mu_{j,T} = 0$ (p,T:konstant),

$$d\mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = - x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} / x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot d\mu_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \quad (38)$$

und $t_{\text{Ag}^+} + t_{\text{Na}^+} = 1$ ergibt sich:

$$zF \cdot \Phi = - \int_I^II (1-t_{Na^+}) \cdot d\mu_{Ag_2SO_4} + t_{Na^+} \cdot (-x_{Ag_2SO_4} / x_{Na_2SO_4}) \cdot d\mu_{Ag_2SO_4} \quad (39).$$

Die Transportzahlen sind Funktionen der Zusammensetzung und ergeben sich über die Ionenbeweglichkeiten u_j nach:

$$t_{Na^+} = x_{Na_2SO_4} \cdot u_{Na^+} / (x_{Na_2SO_4} \cdot u_{Na^+} + x_{Ag_2SO_4} \cdot u_{Ag^+}) \quad (40a),$$

$$t_{Ag^+} = x_{Ag_2SO_4} \cdot u_{Ag^+} / (x_{Ag_2SO_4} \cdot u_{Ag^+} + x_{Na_2SO_4} \cdot u_{Na^+}) \quad (40b).$$

Daraus ergibt sich das Verhältnis der Transportzahlen:

$$t_{Na^+} / t_{Ag^+} = x_{Na_2SO_4} \cdot u_{Na^+} / x_{Ag_2SO_4} \cdot u_{Ag^+} \quad (41).$$

Mit der Annahme, daß die Ionenbeweglichkeiten von Na^+ und Ag^+ im Mischkristall $(Na_{1-x}Ag_x)_2SO_4$ nahezu identisch sind, $u_{Na^+} \approx u_{Ag^+}$, ist

$$t_{Na^+} = x_{Na_2SO_4} \quad (42a),$$

$$t_{Ag^+} = x_{Ag_2SO_4} \quad (42b).$$

Bei Einführung dieser Ausdrücke für die Transportzahlen in Gleichung (39) erhält die EMK den Ausdruck:

$$zF \cdot \Phi = - \int_I^II x_{Ag_2SO_4} \cdot d\mu_{Ag_2SO_4} + x_{Na_2SO_4} \cdot (-x_{Ag_2SO_4} / x_{Na_2SO_4}) \cdot d\mu_{Ag_2SO_4} \quad (43).$$

$$zF \cdot \Phi = 0$$

Da jedoch für Kette (E) eine EMK $\neq 0$ gemessen wurde, ist $u_{Na^+} \neq u_{Ag^+}$ und (42a) bzw. (42b) nicht zutreffend.

Die Zerlegung des Integrals von (39) in:

$$zF \cdot \Phi = \underbrace{- \int_I^II d\mu_{Ag_2SO_4}}_{1. \text{ Term}} + \underbrace{\int_I^II t_{Na^+} \cdot (1 + x_{Ag_2SO_4} / x_{Na_2SO_4}) \cdot d\mu_{Ag_2SO_4}}_{\text{Korrekturterm}} \quad (44)$$

zeigt deutlich, daß die EMK der Kette (E) nicht einfach nach $\Phi = -RT/zF \ln a_{Ag_2SO_4(II)}$ (1. Term) berechnet werden kann, sondern ein sogenannter Korrekturterm hinzu kommt, welcher die Transportzahl t_{Na^+} als Funktion der Zusammensetzung entsprechend (40a) enthält.

Berechnet man die Aktivitäten $a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ bzw. die Aktivitätskoeffizienten $f_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} / x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ für die $(\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{SO}_4$ -Mischkristalle nur über den 1. Term in (44), also nach $\Phi = -RT/zF \ln a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{II})}$, wird eine Abhängigkeit von $x_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, wie in Abb. 40 dargestellt, gefunden. Im Zusammensetzungsbereich $0.2 \leq x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \leq 0.8$ nimmt $f_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ einen Wert zwischen 1 und 1.1 an. Dieser Wert entspricht Mischkristallen mit nahezu idealem Verhalten ($a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$), was für $(\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{SO}_4$ -Mischkristalle erwartet werden kann. Das bedeutet auch gleichzeitig, daß der 1. Term in (44) gegenüber dem Korrekturterm dominiert. Dies ändert sich für den Bereich $x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} > 0.8$, da $f_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ sehr unwahrscheinliche Werte annimmt. Der Korrekturterm bzw. die darin enthaltene Transportzahl t_{Na^+} bekommt nun einen größeren Einfluß.

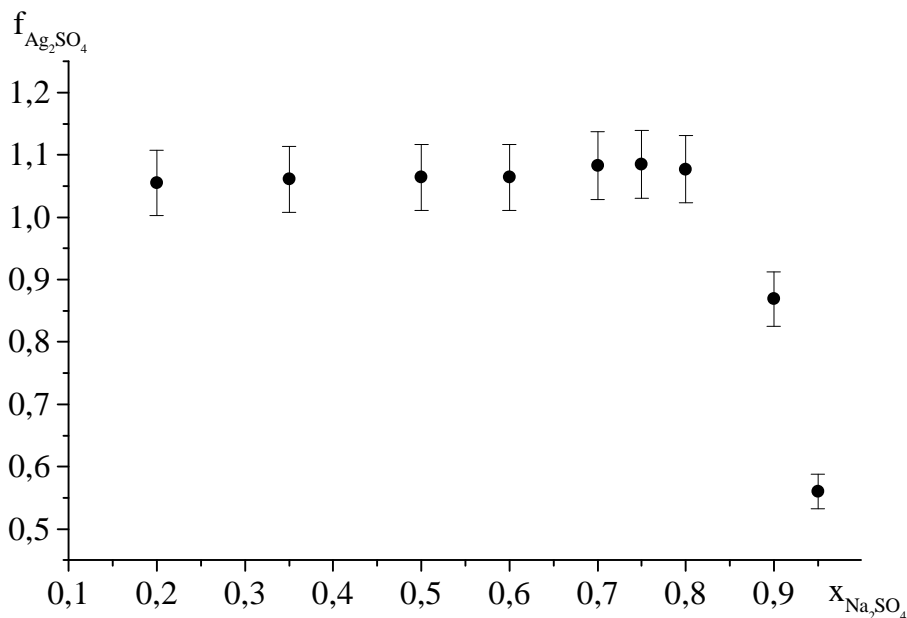


Abb. 40: Aktivitätskoeffizienten $f_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ der $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ Mischkristalle in Abhängigkeit von $x_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ bei 520°C nach 1. Term in (44) berechnet

Für den schmalen Bereich der Mischkristallbildung im System $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ wurde mit Kette (F) eine EMK $\neq 0$ gemessen. Der Ausdruck für die EMK der Kette (F) ist daher analog der Kette (E) in Gleichung (44).

Der Ausdruck für die EMK der Kette (D): $\text{Ag} \mid \overset{\text{I}}{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \mid \overset{\text{II}}{(\text{Na}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{(1-x-y)/2})_2\text{SO}_4} \mid \text{Ag}$
nach Gleichung (28) unter Einführung von GIBBS-DUHEM und $t_{\text{Na}^+} + t_{\text{Ag}^+} + t_{\text{Ca}^{2+}} = 1$ ergibt sich wie folgt:

$$zF \cdot \Phi = - \int_{\text{I}}^{\text{II}} t_{\text{Ag}^+} \cdot d\mu_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} + t_{\text{Na}^+} \cdot d\mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + t_{\text{Ca}^{2+}} \cdot d\mu_{\text{CaSO}_4} \quad (45),$$

$$zF \cdot \Phi = - \int_{\text{I}}^{\text{II}} \{ (1 - t_{\text{Na}^+} - t_{\text{Ca}^{2+}}) \cdot d\mu_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} + t_{\text{Na}^+} \cdot (-x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} / x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot d\mu_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} - x_{\text{CaSO}_4} / x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot d\mu_{\text{CaSO}_4}) + t_{\text{Ca}^{2+}} \cdot d\mu_{\text{CaSO}_4} \} \quad (46).$$

Nach einer Zerlegung der Gleichung (46) in 2 Terme kann der Korrekturterm mit der Annahme $t_{\text{Ca}^{2+}} = 0$, abgeleitet von System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$, den folgenden Ausdruck erhalten:

$$zF \cdot \Phi = - \int_{\text{I}}^{\text{II}} d\mu_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \quad \left. \vphantom{\int_{\text{I}}^{\text{II}}} \right\} \text{1. Term} \\ + \int_{\text{I}}^{\text{II}} \{ t_{\text{Na}^+} \cdot (1 + x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} / x_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \cdot d\mu_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} + t_{\text{Na}^+} \cdot x_{\text{CaSO}_4} / x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot d\mu_{\text{CaSO}_4} \} \quad \left. \vphantom{\int_{\text{I}}^{\text{II}}} \right\} \text{Korrekturterm} \quad (47).$$

Da aber aus den EMK-Messungen der Ag_2SO_4 - CaSO_4 -Mischkristalle hervorging, daß $t_{\text{Ca}^{2+}} \neq 0$ ist, könnte dies auch für die ternären Na_2SO_4 - Ag_2SO_4 - CaSO_4 -Mischkristalle zutreffen und der Korrekturterm in (47) erhält einen erweiterten Ausdruck:

$$zF \cdot \Phi = - \int_{\text{I}}^{\text{II}} d\mu_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \quad \left. \vphantom{\int_{\text{I}}^{\text{II}}} \right\} \text{1. Term} \\ + \int_{\text{I}}^{\text{II}} \{ t_{\text{Na}^+} \cdot (1 + t_{\text{Ca}^{2+}} + x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} / x_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \cdot d\mu_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} + (t_{\text{Na}^+} \cdot x_{\text{CaSO}_4} / x_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - t_{\text{Ca}^{2+}}) \cdot d\mu_{\text{CaSO}_4} \} \quad \left. \vphantom{\int_{\text{I}}^{\text{II}}} \right\} \text{Korrekturterm} \quad (48).$$

Eine Berechnung der Aktivitätskoeffizienten $f_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} / x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ für die ternären Mischkristalle nur über den 1. Term in (47) bzw. (48) führt zu Werten, welche in Abhängigkeit von $x_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ in Abb. 41 dargestellt sind. Die ungewöhnliche Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung zeigt, daß ein entsprechender Korrekturterm bzw. die Transportzahlen maßgebend für die gemessene EMK über den gesamten Zusammensetzungsbereich der ternären Mischkristalle sind.

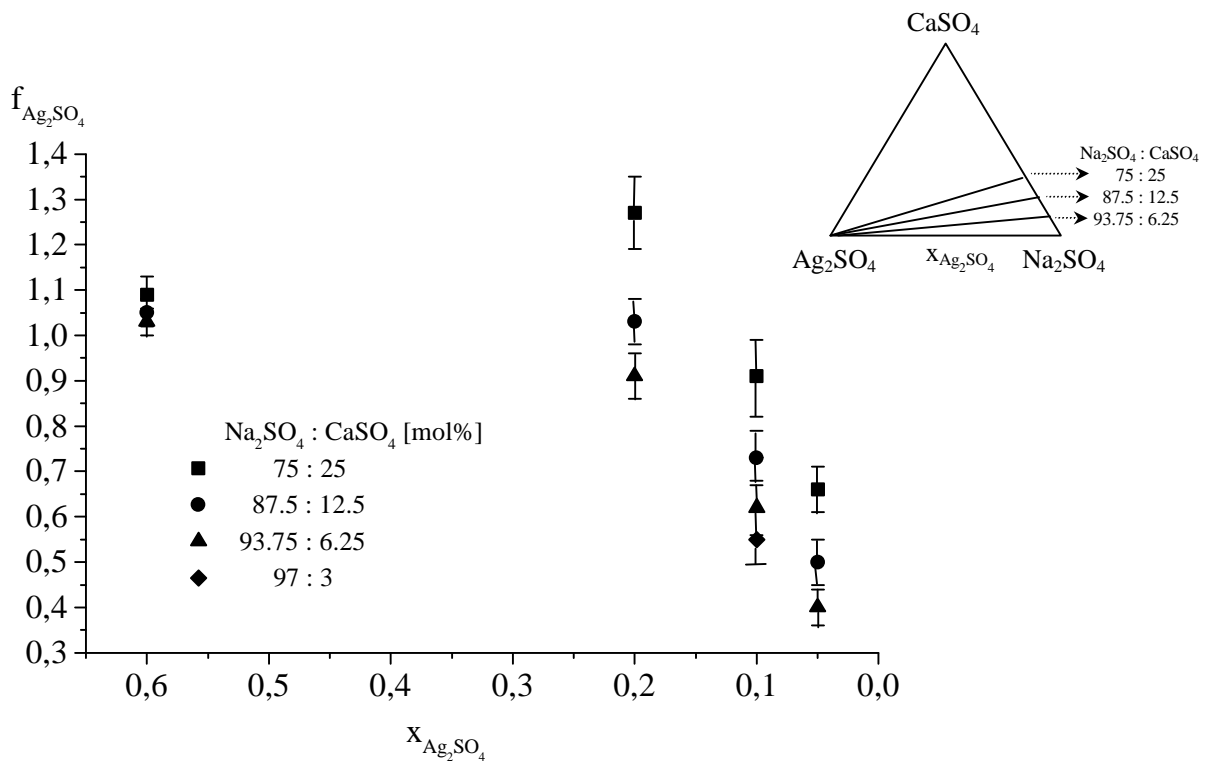


Abb. 41: Aktivitätskoeffizienten $f_{Ag_2SO_4}$ der Na_2SO_4 - Ag_2SO_4 - $CaSO_4$ -Mischkristalle in Abhängigkeit von $x_{Ag_2SO_4}$ bei $520^\circ C$ nach 1. Term in (47) bzw. (48) berechnet

Die nach formaler Herleitung erhaltenen Ausdrücke für die EMK der Ketten (D) und (E) führen zu der Schlußfolgerung, daß eine Berechnung der Aktivität $a_{Ag_2SO_4}$ aus den gemessenen EMK-Werten ohne Kenntnis der Transportzahlen nicht möglich ist. Da es auch keinerlei Hinweise aus der Literatur dazu gibt und die Transportzahlen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr bestimmt werden können, muß auf eine Berechnung von $a_{Ag_2SO_4}$ in den entsprechenden Mischkristallen verzichtet werden. Folglich können über die durchgeführten elektrochemischen Messungen noch keine Aussagen zur Thermodynamik im System $Na_2SO_4 - CaSO_4$ abgeleitet werden.

#

4.1.4. Die Glauberitlöslichkeit bis $250^\circ C$

Obwohl nun auf einen Vergleich von $\Delta_R G_Z^\ominus$ bei 520°C aus elektrochemischen Messungen mit dem über C_p -Messungen erhaltenen Wert verzichtet werden muß, kann mit dem temperaturabhängig bestimmten $\Delta_R G_Z^\ominus$ die Löslichkeitskonstante für Glauberit nach Gleichung (4) bis 250°C berechnet werden. In Abb. 42 ist das so erhaltene $\ln K_{\text{Glauberit}}$ vergleichend wie in Abb. 6 dargestellt.

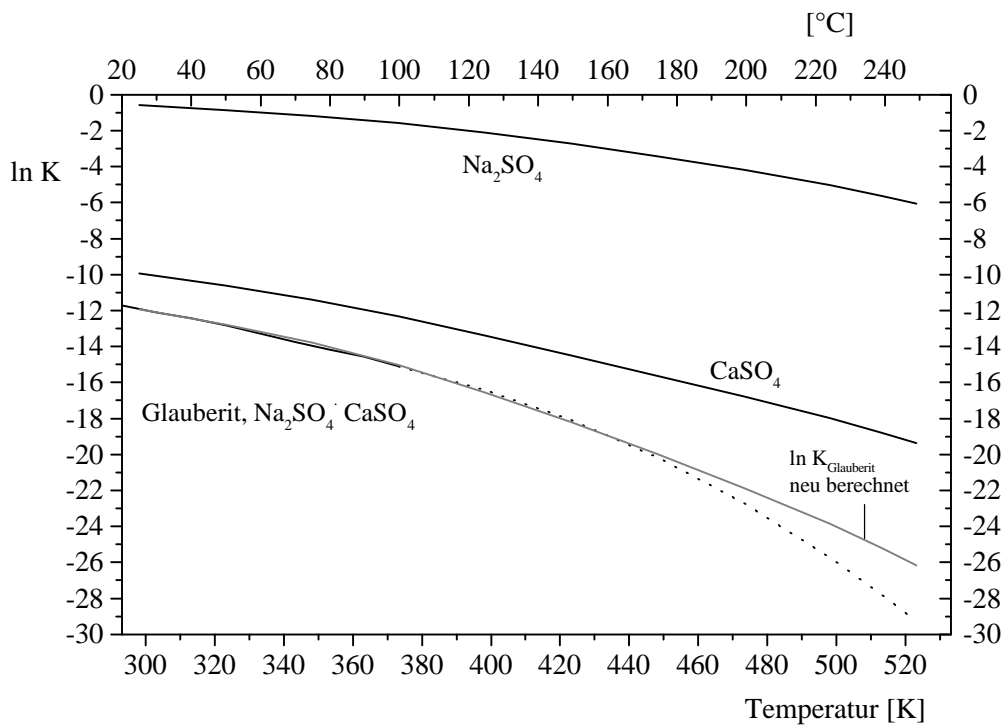


Abb. 42: Vergleich der neu berechneten Temperaturabhängigkeit von $\ln K_{\text{Glauberit}}$ mit dem von /Möll88/, /Gree89/ modellierten $\ln K_{\text{Glauberit}}$

Die Löslichkeit des Glauberits nimmt demnach nicht so stark ab, wie die ab 100°C extrapolierten Daten anzeigen. Diese weniger abnehmende Löslichkeit bei steigender Temperatur führt zu einer von MØLLER /Möll88/ abweichenden Beschreibung des ternären Systems oberhalb 100°C. Abb. 43 zeigt dies im Vergleich mit dem bei 200°C von MØLLER berechneten System. Zur Modellierung des Systems bei 200°C und 250°C wurden die neu berechneten $\ln K_{\text{Glauberit}}$ -Werte und die von MØLLER angegebenen Pitzer-Parameter verwendet. Demnach ist bei 200°C die Glauberit ausfällung um einen Faktor von mindestens 2 geringer als bisher angenommen. Mit weiter steigender Temperatur erfolgt eine Destabilisierung des Glauberits, wie die Löslichkeitskurve von 250°C zeigt. Diese Tendenz ist übereinstimmend mit der Tatsache, daß bei 520°C die Zersetzung des Doppelsalzes erfolgt.

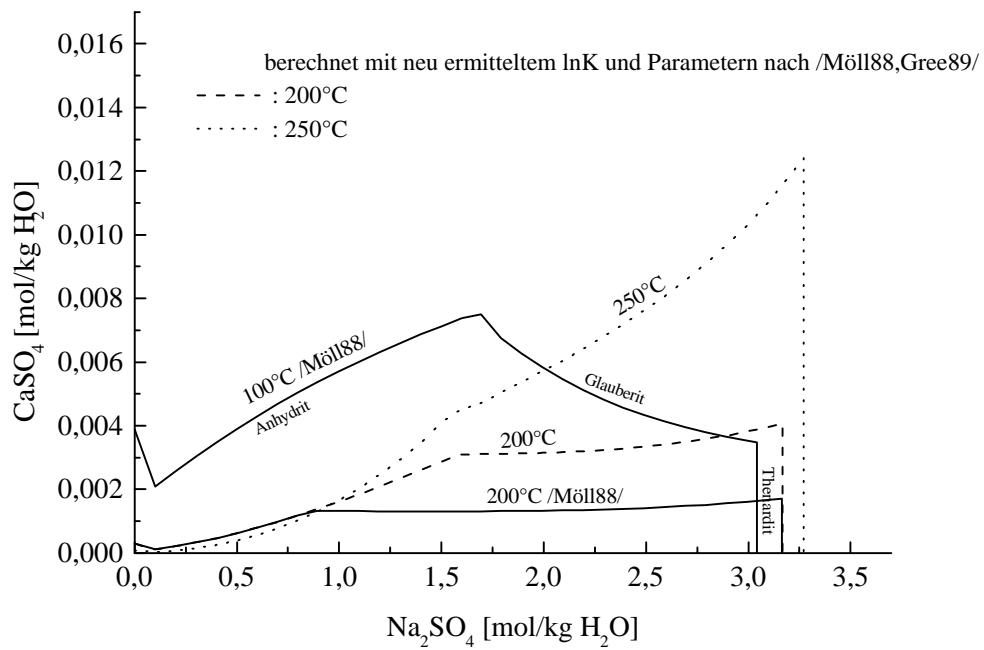


Abb. 43: Vergleich der von /Möll88/ modellierten Löslichkeitskurven mit den über neu ermitteltes $\ln K_{\text{Glauberit}}$ berechneten Löslichkeitskurven unter Nutzung der Parameter /Möll88/, /Gree89/ für das System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

4.2. Die strukturelle Verwandtschaft Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ – Natriumpentasalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Von den metastabil existierenden Doppelsalzhydraten „Labiles Salz“, $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, und Natriumpentasalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, liegen bisher keine Einkristallstrukturanalysen vor, wenngleich für das Natriumpentasalz in den vergangenen 40 Jahren zahlreiche Hypothesen zur Struktur veröffentlicht wurden /Sugi58/, /Powe62/, /Lage84/, /Reis87/. Wie in Kap. 2.3.2. beschrieben, geht man von einer strukturellen Verwandtschaft zum Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, bezüglich der Analogie der Pulverdiffraktogramme beider Phasen aus. Abb. 44 zeigt die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme von Halbhydrat und Natriumpentasalz, welche wie in Tab. 12 (Kap. 5) angegeben dargestellt wurden. Der Vergleich in Abb. 44 a) und b) zeigt für

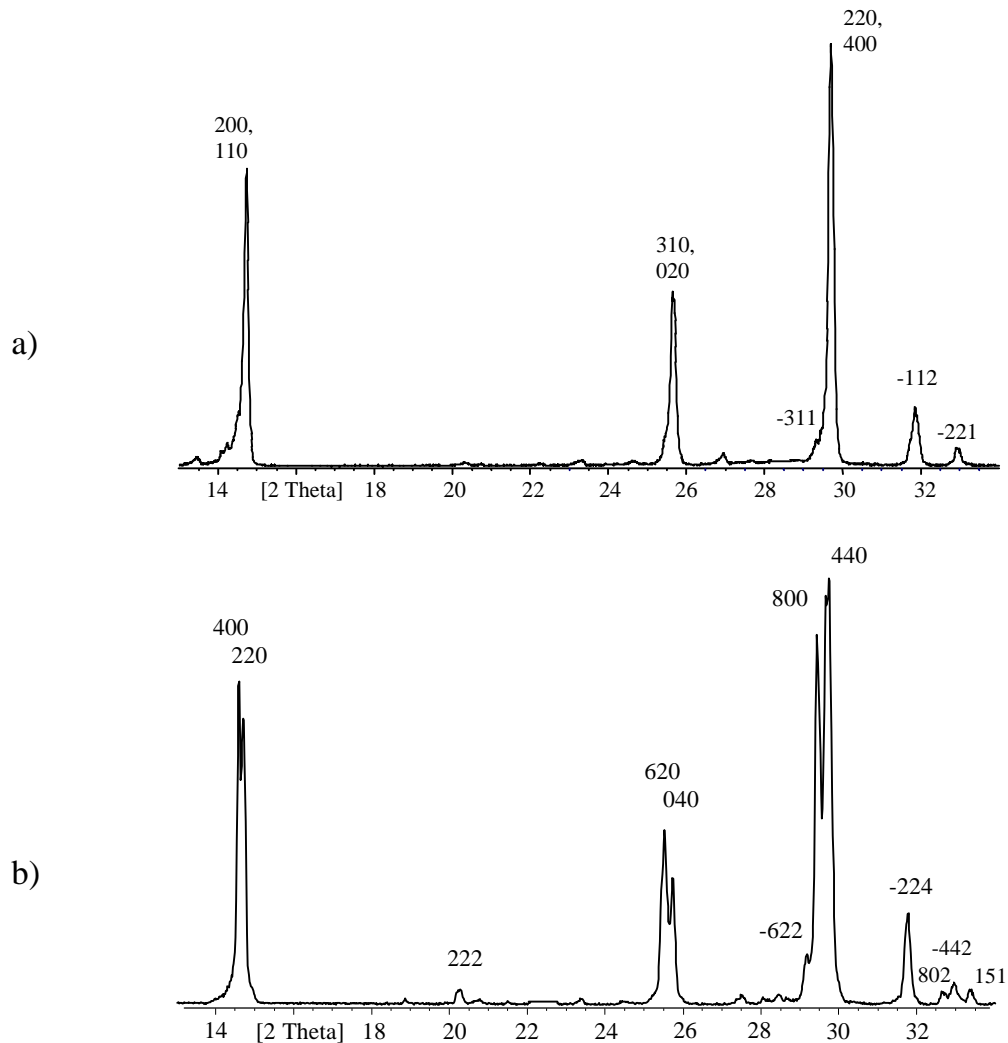


Abb. 44: Ausschnitt aus dem Pulverdiffraktogramm a) des Halbhydrats, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (I, Tab. 12),
b) des Natriumpentasalzes, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (V, Tab. 12)

beide Hydrate identische Reflexlagen, die im Pulverdiffraktogramm des Natriumpentasalzes (NPS) aufgespalten sind. Außerdem kommen beim NPS zusätzliche Reflexe mit schwachen Intensitäten hinzu. Die Indizierung der Reflexe für das Halbhydrat wurde aus der Literatur /Bezo95/ übernommen, die des NPS erfolgte nach der im folgenden Abschnitt beschriebenen Strukturanalyse.

4.2.1. Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Für eine detailliertere Aussage zur Verwandtschaft beider Phasen wurde eine Strukturanalyse des NPS an der BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin) durchgeführt. In mehreren Chargen ca. 100 μm - 200 μm großer NPS-Kristalle konnte kein Einkristall gefunden werden. Die Kristalle waren zumeist mehrfach verwachsen. Es wurde ein 0.12 x 0.02 x 0.02 mm großer Zwillingskristall mit den relativen Volumina von 72% und 28% (über die spätere Verfeinerung errechnet) ausgewählt. Die Strukturanalyse ergab eine monokline Zelle der Raumgruppe C 121 mit den Gitterparametern: $a = 24.1781$, $b = 13.805$, $c = 12.7074$ und $\beta = 90.089^\circ$. Die Strukturdaten sowie Parameter der Messung und Strukturbestimmung sind im Anhang aufgeführt.

Aus der Intensitätsanalyse geht hervor, daß alle Reflexe mit geradzahigen Indizes systematisch stark und die ungeradzahigen systematisch schwach sind. Verwendet man nur die geradzahigen Reflexe zur Bestimmung der Zelle, führt dies zu einer dem Halbhydrat analogen Elementarzelle C 121 mit den Gitterparametern: $a = 12.0890$, $b = 6.903$, $c = 6.3537$ und $\beta = 90.089^\circ$ (Abb. 45). Diese Zelle enthält 6 Formeleinheiten mit 4 Ca(1) und 2 Ca(2) Atomen. Nahezu 3 H_2O -Moleküle ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) sind statistisch auf 4 äquivalenten Positionen verteilt. Natrium [Na(2)] substituiert ausschließlich die Ca(2) Positionen. Das für den Ladungsausgleich benötigte zweite Natriumatom [Na(3)] befindet sich im „Hydratwasserkanal“ in unmittelbarer Nähe zum matrixsubstituierten Na(2) in spezieller Lage auf einer zweizähligen Achse. Für das Calcium resultieren somit zwei unterschiedliche Koordinationssphären (Abb. 46 a und b). Das Na(3) kann in den Kanal eingebaut werden, weil die 4 $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Positionen nur zu $\frac{3}{4}$ besetzt sind und so zusätzlicher Platz im Kanal vorhanden ist. Die Na(3)-Position befindet sich in unmittelbarer

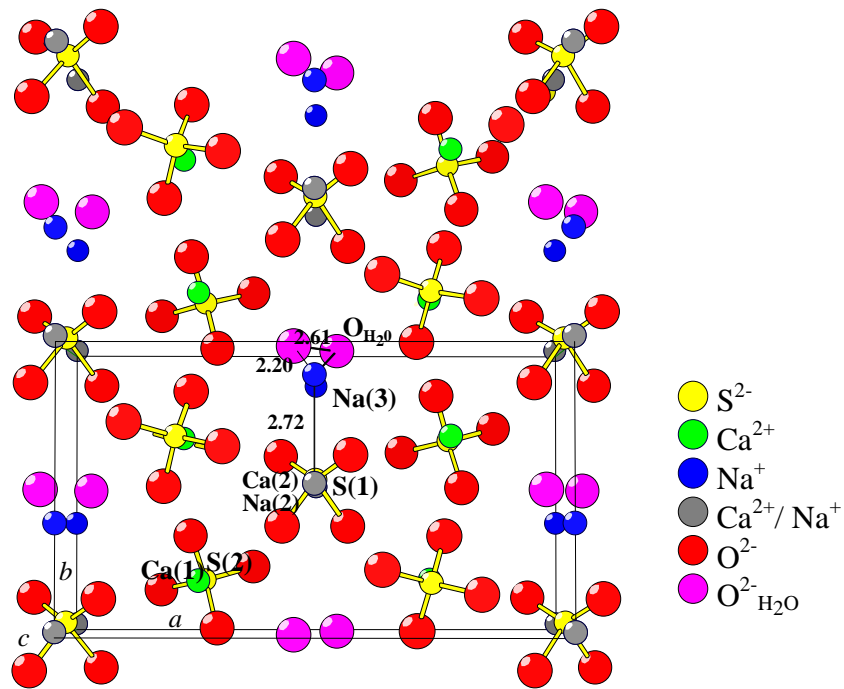


Abb. 45: $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ -analoge Subzelle des Natriumpentasalzes, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Nähe zur unbesetzten $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Lage. Der Einbau von Natrium in den Kanal des Halbhydrats ist auf ein Verhältnis von 1 Natriumatom zu 3 Wassermolekülen begrenzt. Somit ist die Substitution von Calcium durch Natrium nur auf einer Ca(2)-Position möglich, deren benachbarte $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Lage im Kanal nicht besetzt ist. Ausgehend von der Formeleinheit $6 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ kann ein Ca-Atom pro 3 H_2O -Moleküle substituiert werden, wobei 2 Na-Atome in die Struktur eingebaut werden. Mit der NPS-Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist der maximale Substitutionsgrad

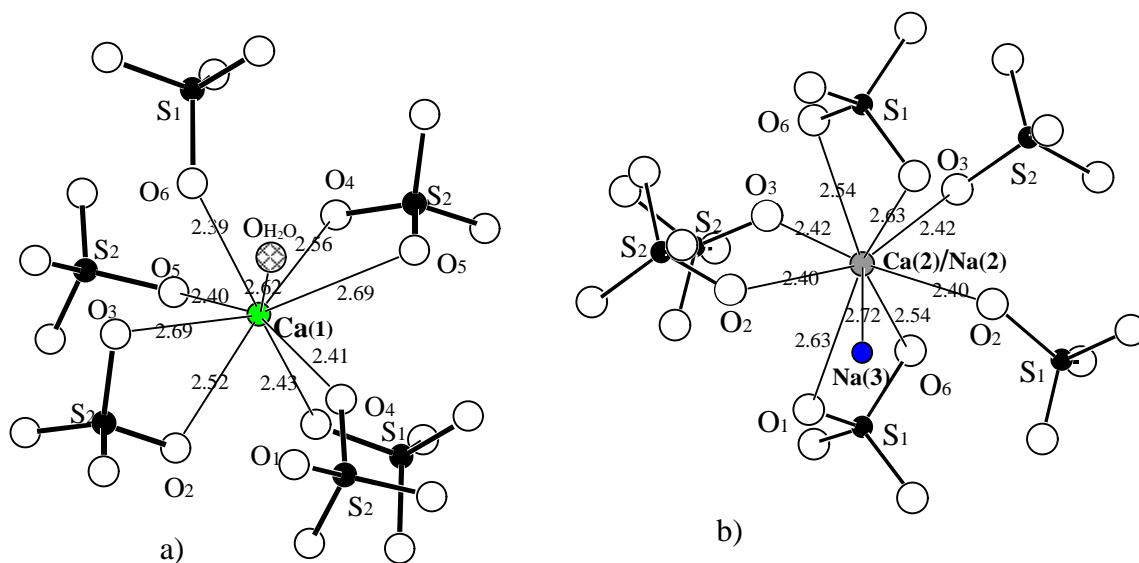


Abb. 46: Koordinationssphäre a) des Ca(1) und b) des Ca(2) in der NPS-Subzelle mit Atomabständen [\AA]

des Ca^{2+} durch 2Na^+ erreicht. In der halbhydratanlogon Subzelle betragen jedoch die Na(2) - Na(3) und Na(3) - $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ Abstände nur 2.72 Å bzw. 2.20 Å. Speziell der Na(2) - Na(3) Abstand ist zu kurz und sollte mindestens 3.2 Å betragen. Aus diesem Grund beginnt mit fortschreitender Ca(2) Substitution eine Verzerrung der Struktur, was zur Bildung einer Überstrukturzelle (Abb. 47) unter Verdopplung aller Gitterkonstanten und einem schwach aufgeweiteten monoklinen Winkel führt. Die Bestimmung der Atomlagen und Besetzungsfaktoren in der Überstrukturzelle war kompliziert, da die Informationen über die Abweichung von der Subzellensymmetrie nur in systematisch kleinen Reflexen mit ungeradzahlgiger Indizierung enthalten sind. Die anisotropen Temperaturfaktoren des H_2O -Sauerstoffs in der Subzelle deuteten auf eine Aufspaltung in zwei Positionen hin. Dies wurde als Startpunkt für eine Verfeinerung der Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für Calcium, Natrium und H_2O genutzt. Um eine akzeptable Konvergenz der Verfeinerung zu erreichen, wurden Nebenbedingungen für Bindungslängen und Besetzungsfaktoren für Calcium und Natrium eingeführt. Für die Na(2) - Na(3) Abstände wurden akzeptable Werte von 3.1 Å - 3.2 Å erhalten. Der relativ hohe R-Wert [$R_1 = (|F_0| - |F_c|) / |F_0|$] von 0.139 erklärt sich aus statistischen Gründen. Da 7/8 aller Reflexintensitäten systematisch schwach sind, führt dies zu einem kleinen Wert von $|F_0|$ im Nenner und somit zu einem großen R-Wert im Vergleich zu einer „normalen Struktur“. Zudem stand für die Strukturbestimmung nur ein Zwilling mit der Zwillingsebene 100 und den relativen Volumina von 72% und 28% zur Verfügung, was bei der Verfeinerung berücksichtigt

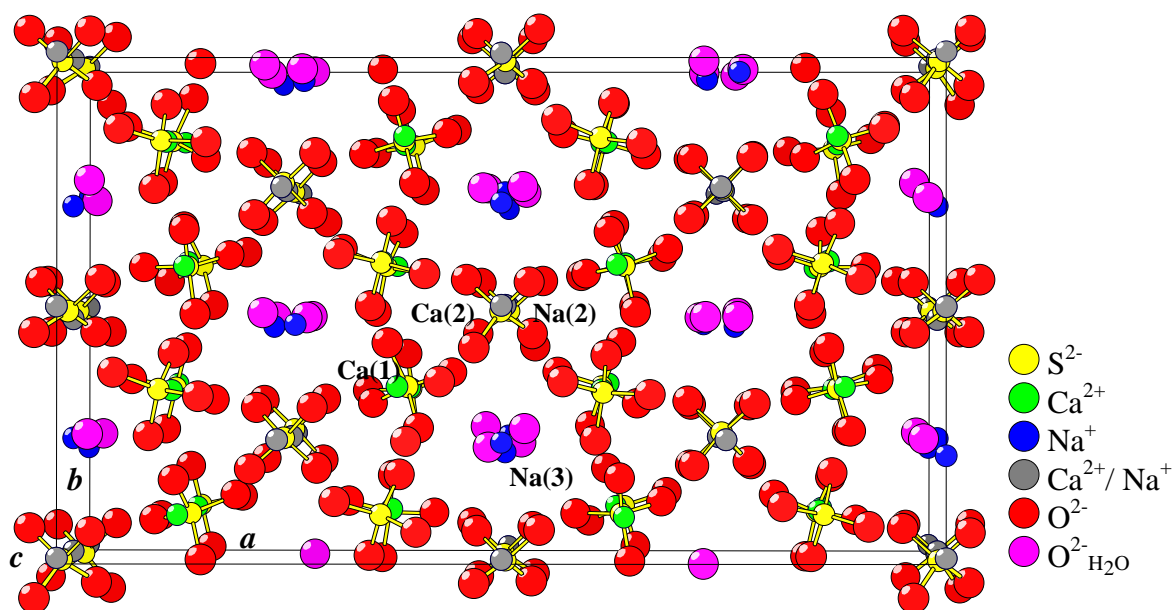


Abb. 47: Überstrukturzelle des Natriumpentasalzes, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

wurde. Die Strukturverfeinerung ergab die empirische Zusammensetzung $\text{Ca}_{0,857}\text{Na}_{0,285}\text{SO}_4 \cdot 0,482 \text{H}_2\text{O}$, welche der Formel $0,86 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5,15 \text{CaSO}_4 \cdot 2,89 \text{H}_2\text{O}$ entspricht. In Anbetracht der relativen Standardabweichungen der Besetzungsfaktoren steht dieses Ergebnis im Einklang mit der chemischen Analyse des NPS (Tab. 11).

In Abb. 48 wird das Ergebnis einer Überlagerung der Überstruktur mit sich selbst nach einer Verschiebung um $\frac{1}{2}$ in alle drei Richtungen des Raumes dargestellt, welche die Abweichung der Orientierung der Sulfattetraeder im Vergleich zur Halbhydratstruktur verdeutlicht.

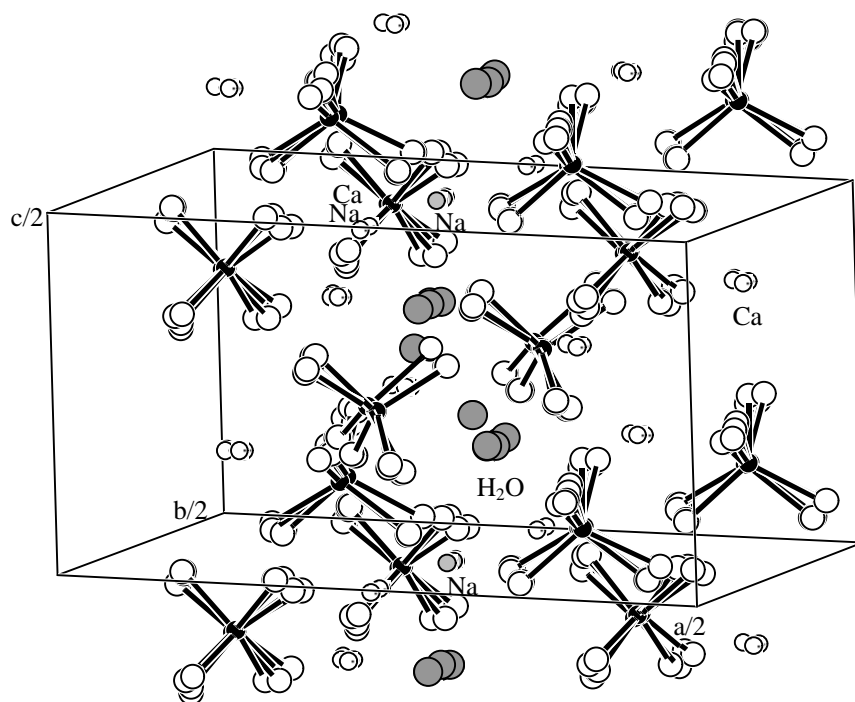


Abb. 48: Überlagerung der NPS-Elementarzelle mit sich selbst nach einer Verschiebung um $\frac{1}{2}$ in x-, y- und z-Richtung

Das NPS wurde außerdem spektroskopisch mittels ^{23}Na -MAS-Festkörper-NMR untersucht. Abb. 49 zeigt den Zentralübergang sowie das Satellitenspektrum des NPS. Wie mehrfach in der Literatur /Koll93/, /Jäge94/ beschrieben, bereitet die Interpretation von ^{23}Na -Festkörper-NMR-Spektren nach wie vor Schwierigkeiten, da es sich bei ^{23}Na um einen Quadrupolkern mit $I = 3/2$ handelt. Die Spektren sind aufgrund der auftretenden Quadrupolwechselwirkungen z.T. stark verbreitert. Für das NPS zeigt das Spektrum des Zentralübergangs in Abb. 49 ein entsprechend

breites asymmetrisches Signal. Mit der Überlagerung der Resonanzen wird eine quantitative Bestimmung der Natriumspesies erschwert. Informationen können daher ohne Kenntnis der

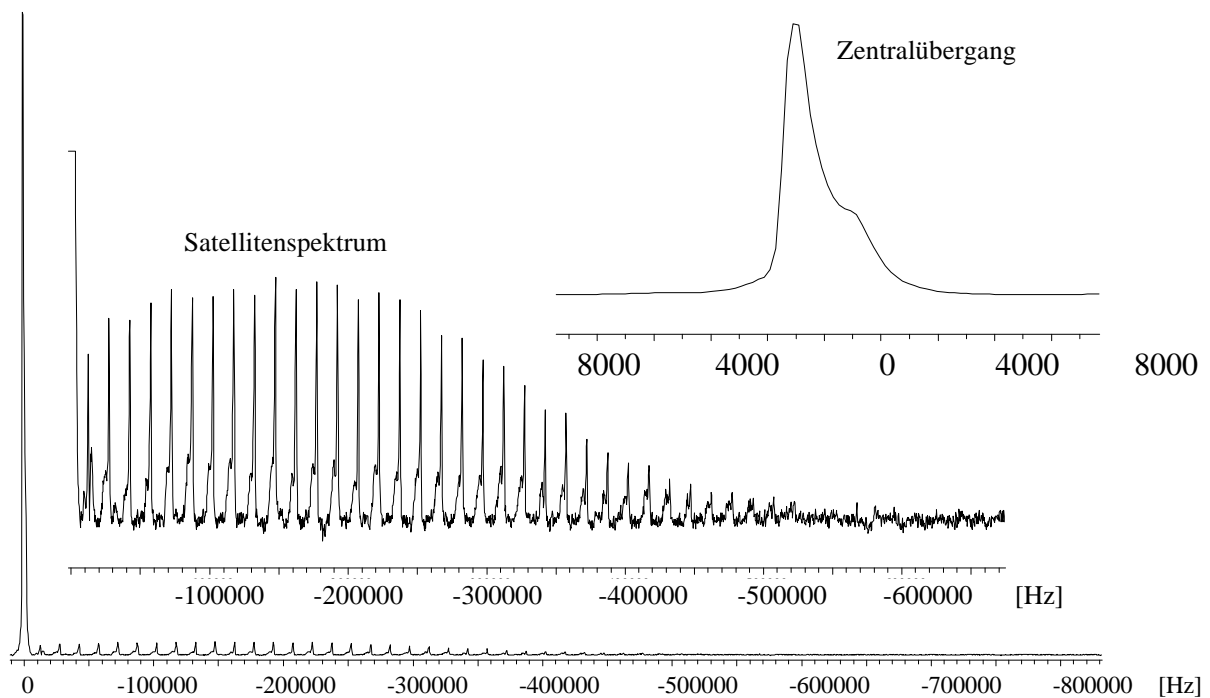


Abb. 49: Zentralübergang und Satellitenspektrum des Na^{23} -Festkörper-NMR-MAS Spektrums von Natriumpentasalz (Hydrat V, Tab. 12)

Quadrupolwechselwirkungsparameter nicht direkt aus dem Zentralübergang entnommen werden. Zur Bestimmung der Parameter Q_{WW} (Quadrupolwechselwirkungskonstante), ζ_{Q} (Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten) und δ_{CS} (chemische Verschiebung) bedarf es der Simulation des Spektrums, was aber für verschieden koordinierte ^{23}Na -Spezies wiederum schwierig ist.

Weit einfacher können Strukturinformationen aus dem Satellitenspektrum erhalten werden /Jäge94/, /Herz96/. Die MAS-Seitenbänder der Satellitenübergänge sind besser aufgelöst als im Zentralübergang. In Abb. 49 bzw. Abb. 50 zeigt der Ausschnitt des Satellitenspektrums zwei deutlich voneinander getrennte ^{23}Na -Spezies. Aufgrund der Linienbreiten der Satelliten läßt sich in der breiten flachen Linienform (bL) eine weniger gut definierte Umgebung im Vergleich zur schmalen intensiven Linie (sL) der zweiten Natriumspesies vermuten. Das relative Verhältnis des unterschiedlich koordinierten ^{23}Na kann aufgrund der guten Auflösung durch Integration der beiden Linienformen über das gesamte Spektrum bestimmt werden. Die Summation der über Gauß/Lorenz Funktionen berechneten Flächen (Abb. 50) ergab für die beiden Na-Spezies ein

Verhältnis von 45% (sL) : 55% (bL). Unter Berücksichtigung der Abweichungen der simulierten von den realen Linienformen kann angenommen werden, daß die Na-Spezies in gleichen

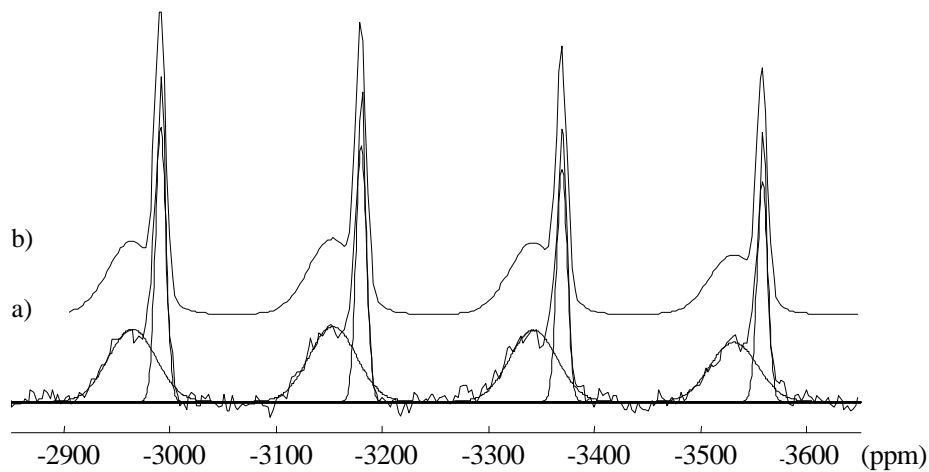


Abb. 50: Ausschnitt aus dem Satellitenspektrum des Na^{23} -NMR Spektrums von Natriumpentasalz (Hydrat V, Tab. 12);
a) experimentelles Spektrum mit Integrationsflächen für die beiden Linienformen;
b) simuliertes Satellitenspektrum

Anteilen vorliegen. Ein Verrauschen der Seitenbänder beim Auslaufen des Satellitenspektrums erschwert zudem eine exakte Berechnung der Flächenanteile.

Die strukturellen Aussagen zum NPS sind bezüglich röntgenographischer und ^{23}Na - MAS-Festkörper-NMR Untersuchungen übereinstimmend. Es existieren zwei kristallographisch unterschiedlich koordinierte Na-Positionen in gleichen Anteilen, wobei die Umgebung des im „H₂O-Kanal“ befindlichen Natriums weniger definiert ist als die des matrixsubstituierten Na-Atoms.

Aus der Strukturanalyse des NPS kann auf den maximal substituierbaren Ca-Gehalt im Halbhydrat geschlossen werden. Gleichzeitig liegt die Vermutung nahe, daß mit der Substitution geringerer Mengen Calcium durch Natrium weitere Hydratzusammensetzungen auftreten könnten und Halbhydrat und NPS die Endglieder einer Mischkristallreihe bilden.

Eine gezielte Darstellung von Hydraten: $x \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (6-x) \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $0 \leq x \leq 1$ sollte die Frage nach der Existenz einer solchen Mischkristallreihe klären.

In Tab. 11 sind die aus verschiedenen Lösungssystemen erhaltenen Hydratstöchiometrien angegeben. Die Zusammensetzungen wurden mit naßchemischen Analysenmethoden und thermoanalytisch bestimmt. Die Pulverdiffraktogramme der Hydratphasen sind in Abb. 51

dargestellt. Wie diese zeigen, ist das Hydrat II mit $x = 0.23$ nicht vom reinen Halbhydrat zu unterscheiden. Erst ab $x = 0.90$ (Hydrat III) ist eine Verbreiterung der Reflexe zu beobachten,

Tab. 11: Hydratzusammensetzungen, aus verschiedenen Lösungssystemen kristallisiert

Nr.	Hydratzusammensetzung	Lösungssystem	CaSO ₄ -Ausgangsphasen
I	6 CaSO ₄ · 2.90 H ₂ O	HNO ₃ - H ₂ O	CaSO ₄ · 2 H ₂ O
II	0.23 Na ₂ SO ₄ · 5.77 CaSO ₄ · 2.95H ₂ O	NaCl - H ₂ O,	CaSO ₄ · 0.5 H ₂ O
III	0.90 Na ₂ SO ₄ · 5.10 CaSO ₄ · 2.85H ₂ O	NaCl - H ₂ O	CaSO ₄ · 2 H ₂ O
IV	0.94 Na ₂ SO ₄ · 5.06 CaSO ₄ · 2.98H ₂ O	NaCl - Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	CaSO ₄ · 2 H ₂ O
V	1.01 Na ₂ SO ₄ · 4.99 CaSO ₄ · 2.90H ₂ O	Na ₂ SO ₄ - H ₂ O	CaSO ₄ · 2 H ₂ O
VI	1.01 Na ₂ SO ₄ · 4.99 CaSO ₄ · 2.86H ₂ O	NaCl - Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	CaSO ₄ · 2 H ₂ O

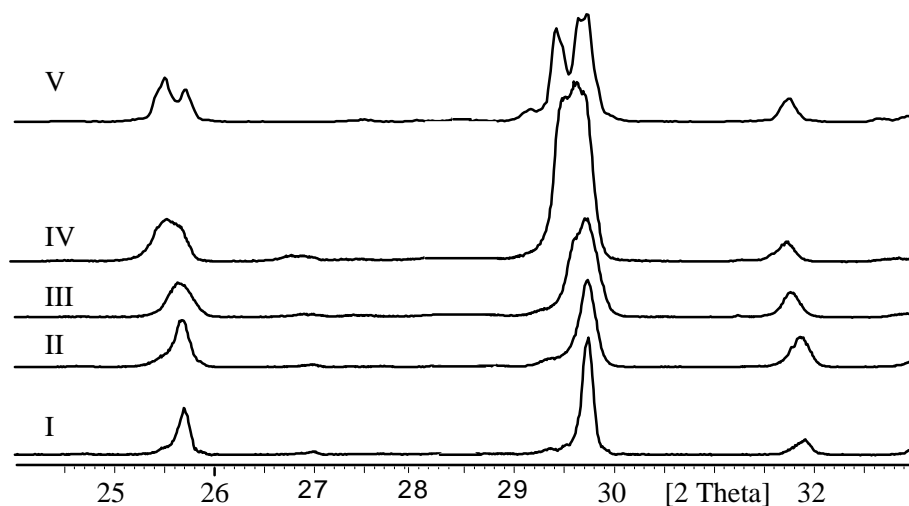


Abb. 51: Ausschnitt der Pulverdiffraktogramme der Hydrate I: 6 CaSO₄ · 2.90 H₂O, II: 0.23 Na₂SO₄ · 5.77 CaSO₄ · 2.95 H₂O, III: 0.90 Na₂SO₄ · 5.10 CaSO₄ · 2.85 H₂O, IV: 0.94 Na₂SO₄ · 5.06 CaSO₄ · 2.98 H₂O, V: 1.01 Na₂SO₄ · 4.99 CaSO₄ · 2.90 H₂O

eine deutliche Aufspaltung der Reflexe wird dann mit dem Erreichen der NPS-Zusammensetzung, bei $x = 1$, sichtbar. Eine beginnende Verzerrung der Struktur ist somit im Pulverdiffraktogramm nur bei einem entsprechend hohen Substitutionsgrad ($0.90 \leq x \leq 1$) zu beobachten.

Die IR-Spektren in Abb. 52 a und b lassen ebenfalls keine Unterscheidung zwischen Halbhydrat und Hydrat II zu. Dagegen sind für Hydrat III und das NPS (Hydrat V) die Streckschwingungen der Kristallwassermoleküle im Raumtemperatur- sowie im Tieftemperaturspektrum im Vergleich zum Halbhydrat und Hydrat II um ca. 30-40 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Das

bedeutet, daß im NPS die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H_2O -Molekülen im Kanal und dem Sulfatsauerstoff der Matrix (Abb. 53) etwas stärker ausgebildet sind. Bei Streckschwingungen im Bereich von $3500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ handelt es sich jedoch nur um schwache H-Brücken. Die Aufspaltung der $\hat{i}_s(\text{H}_2\text{O})$ - und $\hat{i}_{as}(\text{H}_2\text{O})$ -Banden im Tieftemperaturspektrum des Halbhydrats sowie des Hydrats II deuten darauf hin, daß hier zwei kristallographisch unabhängige Kristallwassermoleküle vorliegen. Auch die Bande der $\hat{a}(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingung bei 1620 cm^{-1} (nicht abgebildet) ist im Tieftemperaturspektrum beider Hydrate aufgespalten. Die Untersuchung von teildeuterten Proben brachte vergleichbare, jedoch keine zusätzlichen Ergebnisse. Da aus DSC-Tieftemperaturmessungen des Halbhydrats kein Hinweis auf eine Phasenumwandlung erhalten wurde, sollte eine Strukturänderung als Ursache der Bandenaufspaltung im Tieftemperaturspektrum ausgeschlossen sein. Die IR-Spektren verdeutlichen hingegen die Problematik der andauernden Diskussionen zur Halbhydratstruktur. Einerseits wird dem Halbhydrat eine trigonale Raumgruppe mit einer $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Lage, andererseits eine monokline Struktur mit zwei kristallographisch unabhängigen $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Positionen zugeordnet. Die von ABRIEL /Abri83/ angegebene hohe Anisotropie der $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Lage in der trigonalen Elementarzelle deutet schon auf das Vorhandensein von zwei, jedoch nur geringfügig unterschiedlichen $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Positionen hin. Erst mit dem Einfrieren bei tiefen Temperaturen sind diese im IR-Spektrum des Halbhydrats detektierbar. Hierin bestätigt sich die in den letzten

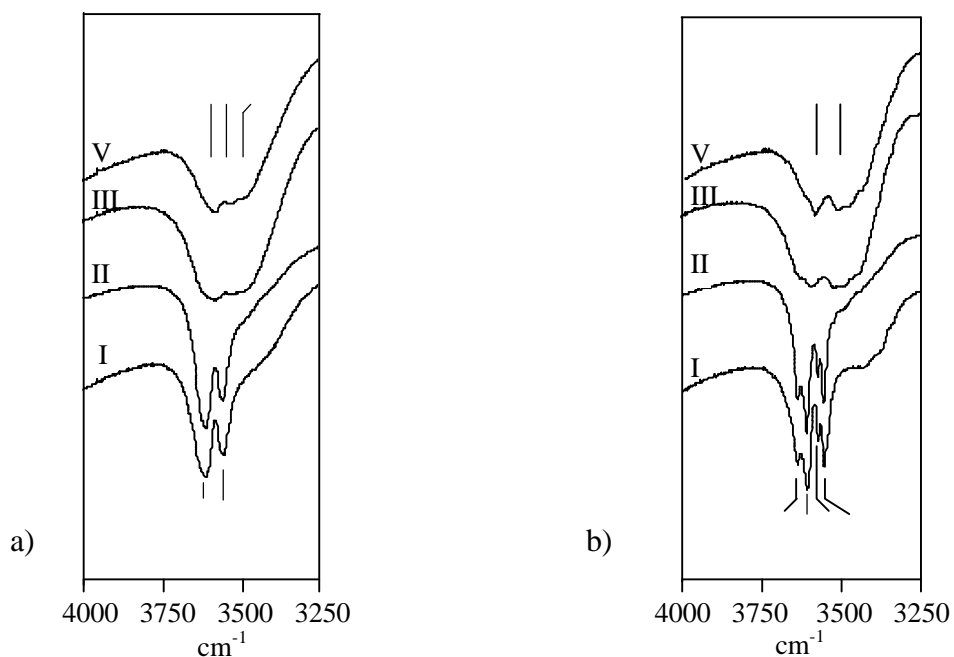


Abb. 52: Ausschnitt aus den IR-Spektren a) bei Raumtemperatur und b) bei -175°C der Hydrate I: $6 \text{ CaSO}_4 \cdot 2.90 \text{ H}_2\text{O}$, II: $0.23 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5.77 \text{ CaSO}_4 \cdot 2.95 \text{ H}_2\text{O}$, III: $0.90 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5.10 \text{ CaSO}_4 \cdot 2.85 \text{ H}_2\text{O}$, V: $1.01 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4.99 \text{ CaSO}_4 \cdot 2.90 \text{ H}_2\text{O}$

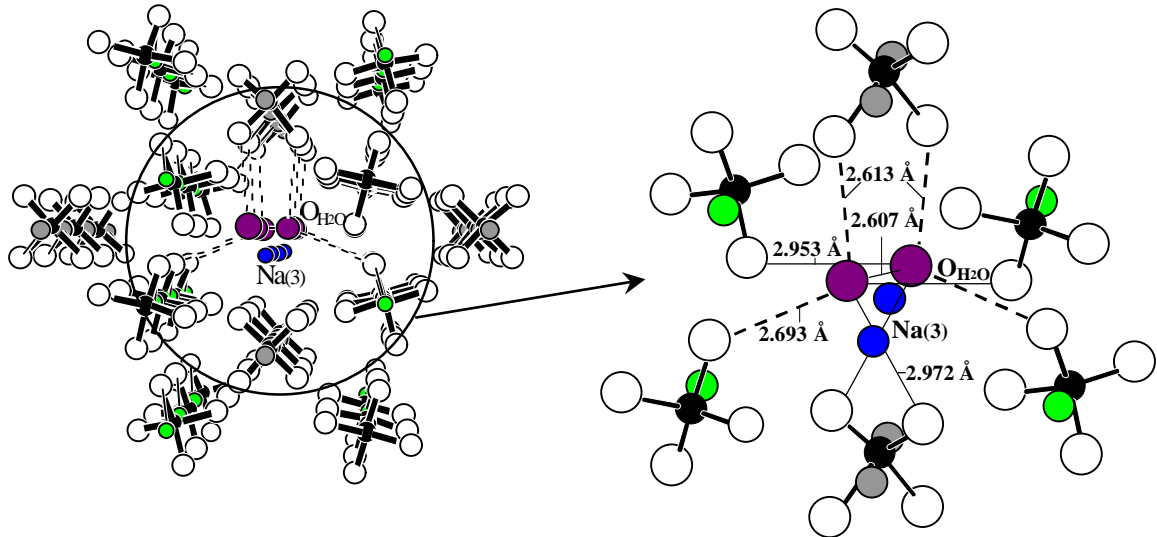


Abb. 53: „Wasserkanäle“ im Natriumpentatasalz; unterbrochene Linien zwischen Wassermolekülen und dem Sulfatsauerstoff symbolisieren Wasserstoffbrückenbindungen

2 Jahren mehr befürwortete monokline Symmetrie des Halbhydrats. Die Raumtemperaturspektren der Hydrate III und V unterscheiden sich nicht von den entsprechenden Tieftemperaturspektren. Aufgrund der durch die leichte Verzerrung der Struktur neu entstandenen 8 kristallographisch unabhängigen $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Positionen, die nur geringfügig von der höheren Symmetrie der Subzelle abweichen, sind die $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$ - und $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingungen in einer breiten, kaum aufgespaltenen Bande überlagert. Auch bei tiefen Temperaturen wird keine Aufspaltung erreicht.

4.2.2. Kristallitgröße und thermisches Verhalten

Bei den thermoanalytischen Untersuchungen wird schon ein geringer Na_2SO_4 -Gehalt mit einer Erhöhung der Dehydratationstemperatur im Vergleich zum reinen Halbhydrat angezeigt (Abb. 54). Damit ist auch Hydrat II deutlich von Halbhydrat zu unterscheiden. Der aus der TG-Kurve resultierende Hydratwasserverlust ist für alle Hydrate identisch und liegt zwischen 5.9% und 6.2% (theoretisch: 6.18%). Masseverluste $< 5.9\%$ wurden immer für Proben aus NaCl -haltigen

Lösungen gefunden. Mit der Bestimmung des Gehaltes an anhaftendem NaCl konnte der Hydratwassergehalt korrigiert und in Tab. 11 exakt angegeben werden.

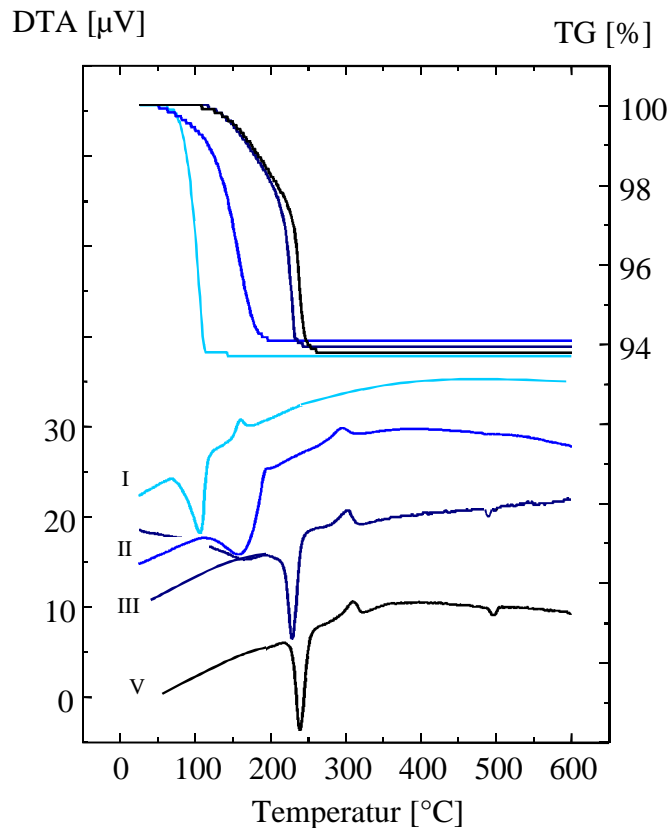


Abb. 54: TG/DTA Kurven der Hydrate I: $6 \text{ CaSO}_4 \cdot 2.90 \text{ H}_2\text{O}$, II: $0.23 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5.77 \text{ CaSO}_4 \cdot 2.95 \text{ H}_2\text{O}$, III: $0.90 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5.10 \text{ CaSO}_4 \cdot 2.85 \text{ H}_2\text{O}$, V: $1.01 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4.99 \text{ CaSO}_4 \cdot 2.90 \text{ H}_2\text{O}$ (vergrößerte Aufnahme im Anhang)

Die Dehydratation des Halbhydrats (Hydrat I) erfolgt bei ca. 100°C. Für die auf naßchemischem Wege hergestellte α -Form wird mit dem exothermen Effekt zwischen 150°C und 170°C die Umwandlung des wasserfreien Halbhydrats bzw. löslichen Anhydrits, CaSO_4 -(III), in den unlöslichen, CaSO_4 -(II), angezeigt. Dieses Thermogramm wird auch für das NPS (Hydrat V) um ca. 135°C zu höheren Temperaturen verschoben wiedergefunden. Ursache dieser hohen Dehydratationstemperatur ist der mit der Substitution des Calciums verbundene Einbau von Natrium in die „Wasserkanäle“ des Halbhydrats. Das Natrium blockiert dort einen zeitigen Austritt der sonst gut beweglichen H_2O -Moleküle. Mit abnehmendem Natriumgehalt wird der Austritt der H_2O -Moleküle weniger blockiert und ist bei tieferen Temperaturen, wie für Hydrat II bei ca. 180°C und für Hydrat III bei 230°C, abgeschlossen. Mittels TG/DTA-Messungen können die unterschiedlich Na_2SO_4 -haltigen Hydratphasen auch in Gemischen unterschieden werden. Ein

exothermer Effekt wird für alle Na_2SO_4 -haltigen Hydrate bei ca. 300°C beobachtet. In Analogie zum Halbhydrat liegt die Vermutung nahe, daß unabhängig vom Na_2SO_4 -Gehalt eine dem löslichen Anhydrit analoge wasserfreie NPS-Struktur im Anschluß an die Entwässerung bis zur Zersetzung in die stabilen Phasen Glauberit und CaSO_4 -(II) vorliegt. Röntgenographische Untersuchungen des NPS bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur von 25°C auf 500°C konnten jedoch keinen Aufschluß darüber geben.

Bei den thermoanalytischen Untersuchungen wurden für Halbhydrat und Natriumpentasalz, entsprechend Abb. 55, je zwei voneinander abweichende TG/DTA-Kurven reproduzierbar erhalten. Der einzige Unterschied der sonst jeweils völlig identischen Zusammensetzungen ist die Kristallitgröße, wie Abb. 56 für das NPS zeigt. Für Halbhydrat wurden analoge Größenverhältnisse gefunden. Der exotherme Effekt wird nur für Proben mit Kristallitgrößen von ca. $10 - 20 \mu\text{m}$ Nadellänge beobachtet. Bei großen Kristallen ($50 - 200 \mu\text{m}$) ist dieser nicht mehr zu beobachten. Die exotherme Umwandlung von CaSO_4 -(III) in CaSO_4 -(II) läuft kinetisch kontrolliert ab. Wie schon für die topotaktischen Umwandlungen der hydratwasserhaltigen CaSO_4 -Phasen von BOBROV et al. /Bobr87/ beschrieben, beginnt die Reorganisation der CaSO_4 -Ketten an einer bestimmten Stelle im Kristall und pflanzt sich dreidimensional durch das

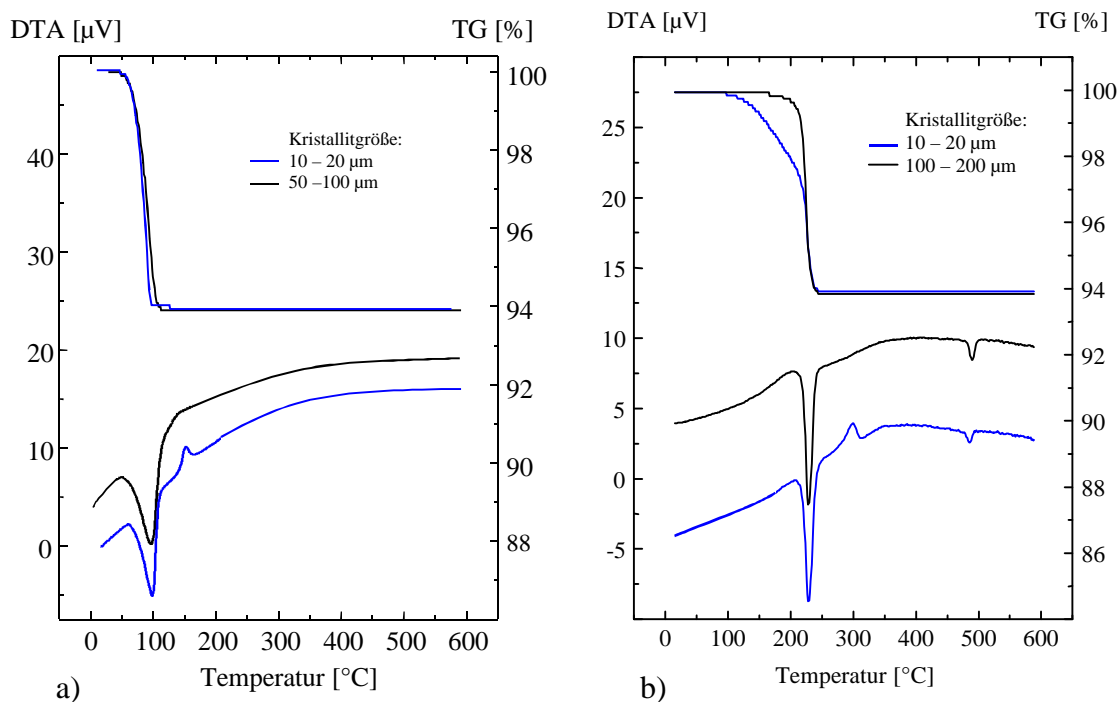
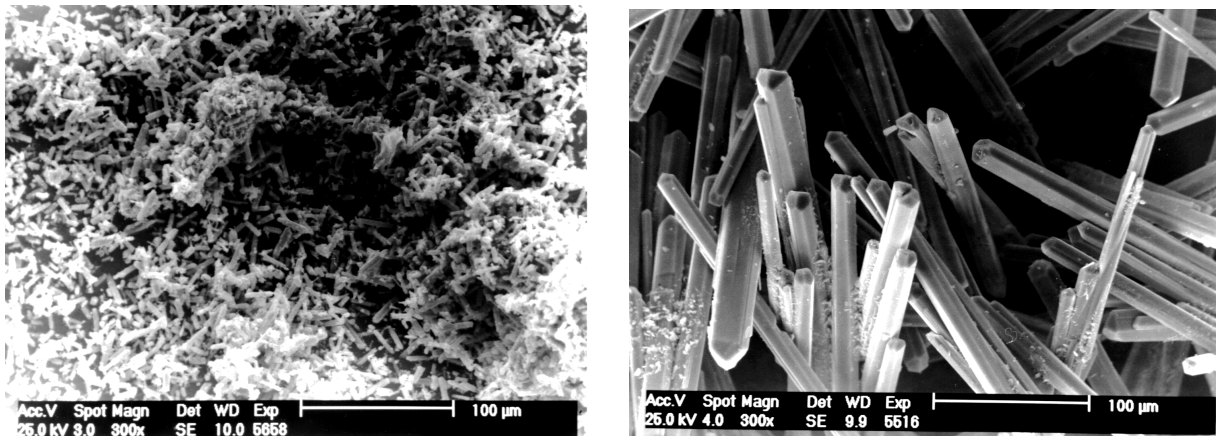


Abb. 55: TG/DTA-Kurven kleiner und großer Kristallite von a) Halbhydrat und b) Natriumpentasalz (vergrößert im Anhang)

gesamte Netzwerk fort. Dementsprechend tritt in einer Probe mit kleinen Kristalliten eine größere Phasenumwandlungsgeschwindigkeit im Vergleich zu Proben mit großen Kristalliten auf. Bei einer kleinen Reaktionsgeschwindigkeit wird die auftretende Reaktionswärme über einen längeren Zeitraum abgegeben und kann daher nicht als deutliches Signal in der DTA-Kurve, im Vergleich zu einer Probe mit kleinen Kristalliten und kurzen Wärmeabgabezeiten, registriert werden.



a)

b)

Abb. 56: REM-Aufnahmen a) kleiner ($< 20 \mu\text{m}$, Hydrat VI) und b) größer ($100 - 200 \mu\text{m}$ Nadellänge, Hydrat V) Kristalle des Natriumpentasalzes

Für die NPS-Probe mit kleinen Kristallen beginnt zudem die Dehydratation bei einer niedrigeren Temperatur als bei großen Kristallen. Im Kanal sind jeweils drei H_2O -Moleküle von zwei Na-Atomen eingeschlossen, welche den Austritt des H_2O blockieren. Beginnt die Abfolge am Kanalausgang mit H_2O -Molekülen und nicht mit einem Na-Atom, können diese wie im Halbhydrat die Matrix ungestört verlassen. Die Blockierung durch das Natrium setzt erst für die nachfolgenden H_2O -Moleküle ein. Mit der größeren Oberfläche resultiert für kleine Kristalle auch eine größere Anzahl von „Kanalausgängen“ pro Probenvolumen. Der Anteil an unblockierten H_2O -Molekülen am Kanalausgang ist statistisch größer und macht sich in der TG-Kurve durch die früher einsetzende Masseabnahme bemerkbar. In großen Kristallen ist der Anteil unblockierter H_2O -Moleküle im Vergleich zu blockierten H_2O -Molekülen bedeutend geringer.

Die Unterschiede im thermischen Verhalten in Abhängigkeit von der Kristallitgröße konnten nur für das Halbhydrat und NPS beobachtet werden, da für die anderen Hydratzusammensetzungen, aus NaCl-haltigen Lösungen hergestellt, nur kleine Kristalle erhalten wurden.

Werden die bisher mechanisch unbehandelten Hydrate in einem Mörser oder einer Kugelmühle zerkleinert, sind in den anschließend aufgenommenen Thermogrammen unabhängig von der ursprünglichen Kristallitgröße weitere Veränderungen zu beobachten (Abb. 57-59).

Nach der mechanischen Behandlung der Halbhydratkristalle ist kein exothermer Effekt zu beobachten. Wie Abb. 57 zeigt, ist der nadelförmige Kristallhabitus des Halbhydrats nicht mehr zu erkennen. Die Kristallite sind soweit zerstört, daß nach der Dehydratation des sehr feinverteilten Halbhydrats das wasserfreie Netzwerk in Form des löslichen Anhydrits nicht mehr für kurze Zeit metastabil auftreten kann. Möglicherweise bricht die Struktur mit dem Verlassen des Kristallwassers sofort zusammen, da eine schnelle bzw. direkte Umlagerung der CaSO_4 -Ketten in die CaSO_4 -(II) Struktur begünstigt wird.

Bei den Na_2SO_4 -haltigen Hydraten treten die exothermen Effekte auch bei den stark zerkleinerten Kristallen unabhängig von der ursprünglichen Kristallitgröße bei 300°C auf. Veränderungen wurden für die Dehydratation in Analogie zum thermischen Verhalten kleiner und großer NPS-Kristallite beobachtet.

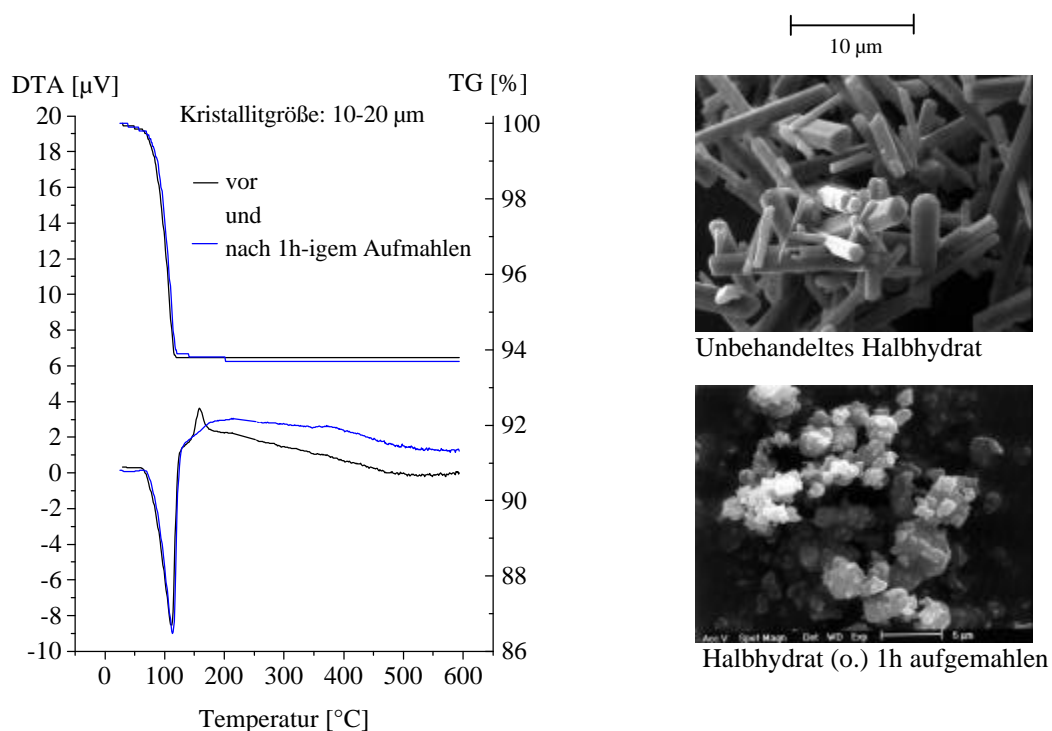


Abb. 57: Änderung des thermischen Verhaltens von Halbhydrat nach 1-stündigem Aufmahlen in der Kugelmühle (vergrößert im Anhang)

Im Hydrat II ist nur sehr wenig Na_2SO_4 eingebaut, so daß die Na-Positionen statistisch in größeren Abständen im Kristall verteilt sind. Entgegen dem NPS sind hier nicht drei H_2O -Moleküle, sondern entsprechend der statistisch substituierten $\text{Ca}(2)$ -Positionen auch mehr H_2O -Moleküle vom Natrium eingeschlossen. Mit dem Aufmahlen und Zerkleinern der Kristalle werden die Kanäle vielfach aufgebrochen und das H_2O kann unbehindert austreten. Nur wenige Moleküle sind noch von Na-Atomen eingeschlossen. Zudem sind jetzt auch Na^+ -freie Bruchstücke vorhanden. Die nun eher heterogene Probenzusammensetzung zeigt sich im Abfall der TG-Kurve und den 2 Minima in der DTA-Kurve der aufgemahlen Probe durch 2 unterschiedliche kinetische Schritte der H_2O -Abgabe verursacht (Abb. 58). Eine dem Hydrat II analoge Erklärung kommt den behandelten NPS-Kristallen zu. Die Kanäle werden durch das Zertrümmern der Kristalle aufgebrochen und H_2O -Moleküle können an den Bruchstellen unbehindert austreten. Wie Abb. 59 zeigt, sind in größeren Bruchstücken aber noch immer erhebliche Menge an H_2O -Molekülen zwischen Na-Atomen mit dichter Abfolge eingeschlossen, welche erst bei 238°C das Gitter verlassen. Für das Na^+ -freie Halbhydrat hat das Aufmahlen keinen oder nur wenig Einfluß auf die H_2O -Abgabe, da zwar die Kanallänge reduziert wird, es sich für alle H_2O -Moleküle aber um offene Kanäle handelt (Abb. 57).

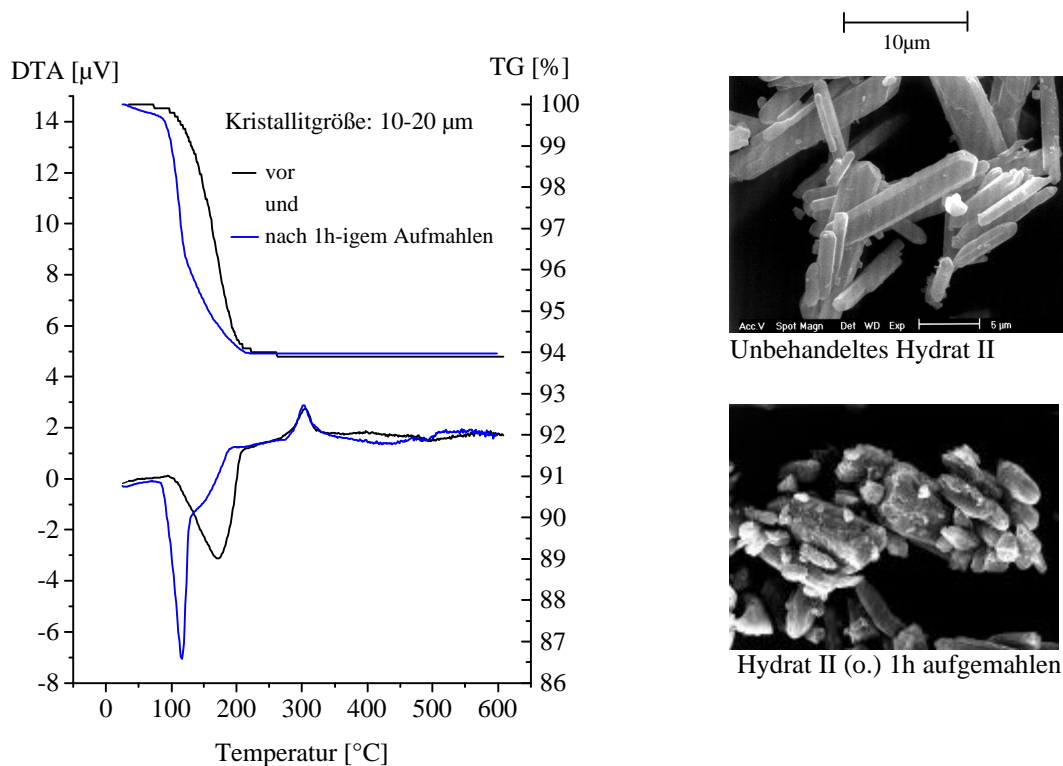


Abb. 58: Änderung des thermischen Verhaltens von Hydrat II nach 1-stündigem Aufmahlen in der Kugelmühle (vergrößert im Anhang)

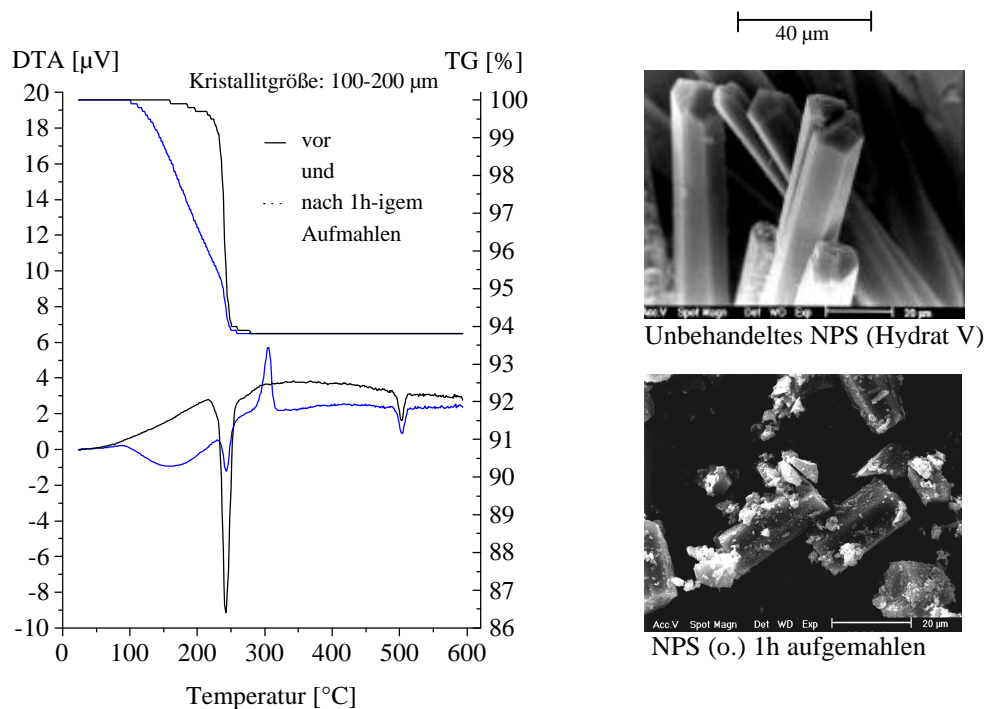


Abb. 59: Änderung des thermischen Verhaltens von NPS (Hydrat V) nach 1-stündigem Aufmahlen in der Kugelmühle (vergrößert im Anhang)

4.2.3. Zur Kinetik der Kristallisation von Natriumpentasalz

Die im vorigen Abschnitt erhaltenen thermodynamischen Charakteristika konnten für erste kinetische Untersuchungen zur Bildung von NPS aus Gips in unterschiedlichen wässrigen Lösungen ausgenutzt werden, um die Änderung der Bodenkörperzusammensetzung zeitlich zu verfolgen. Abb. 60 zeigt den Kristallisationsprozeß von NPS aus Gips in 3 molaler Na_2SO_4 -Lösung bei 75°C . Nachdem die Ausgangsphase Gips noch 2 Tage als Bodenkörper in der Lösung vorliegt, treten intermediär Halbhydrat und Hydrat II auf. Nach 15 Tagen besteht der Bodenkörper nur noch aus NPS, wobei nicht zwischen $x = 0.90$ oder 1.0 unterschieden werden kann. Nach 30 Tagen wurde die kontinuierliche Probenahme beendet. Die Umwandlung des metastabilen NPS in Glauberit und Anhydrit, $\text{CaSO}_4\text{-(II)}$, war in nachfolgenden Stichproben erst Wochen später zu beobachten.

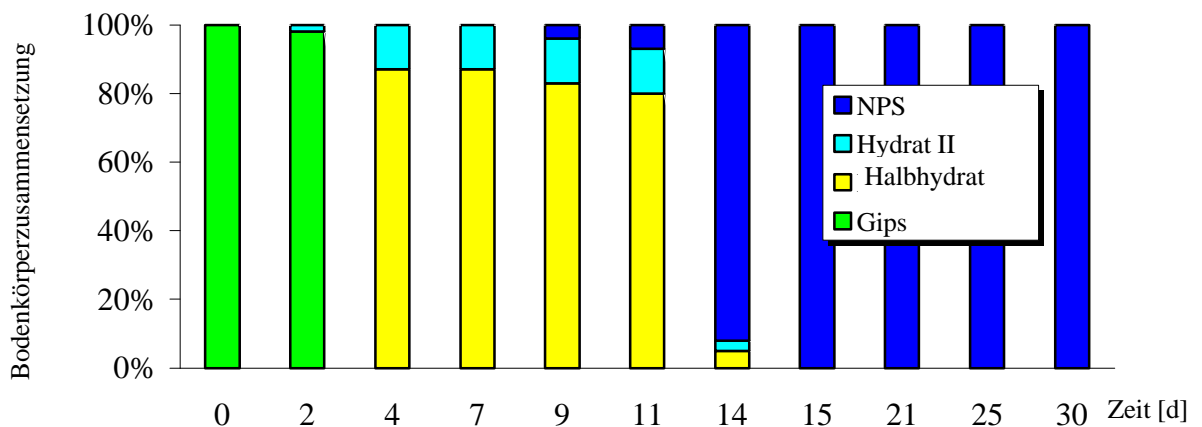


Abb. 60: Kristallisationskinetik des Natriumpentasalzes aus Gips in 3 molaler Na₂SO₄-Lösung

Bei der Kristallisation des Natriumpentasalzes in konzentrierter NaCl-Lösung (6.14 molal), ebenfalls bei 75°C, hat sich die Ausgangsphase Gips schon nach 2 h in ein Gemisch aus Halbhydrat und NPS umgewandelt. Bereits nach 9 h bestand der Bodenkörper nur noch aus NPS (Abb. 61). Das Auftreten der natriumarmen Hydratphase II konnte hier nicht beobachtet werden.

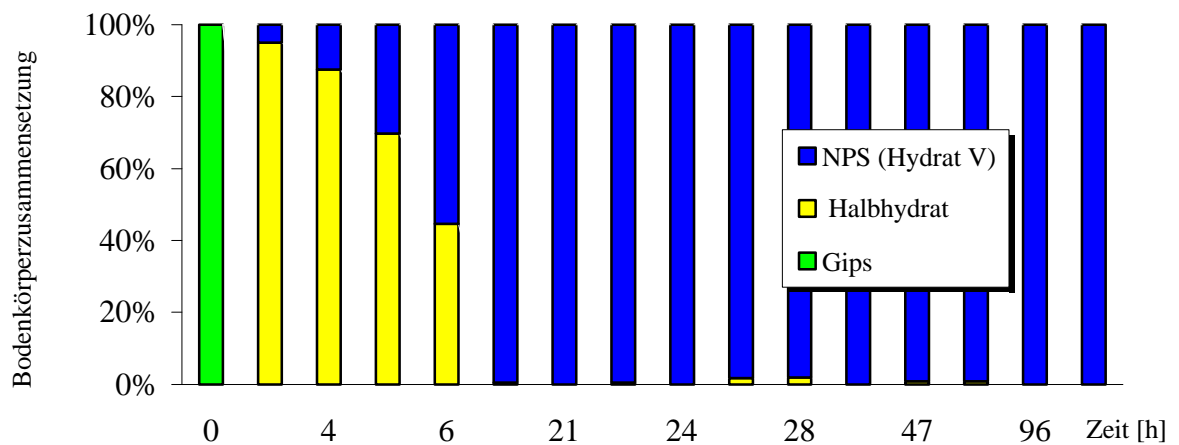


Abb. 61: Kristallisationskinetik des Natriumpentasalzes aus Gips in konzentrierter NaCl-Lösung

Aus den Untersuchungen zum Kristallisationsverlauf sowie den Ergebnissen einer Vielzahl von Präparationsversuchen kann nicht auf die Existenz weiterer als der bisher beschriebenen Hydratphasen geschlossen werden.

Auf Grundlage der bisherigen Untersuchungen wird daher die vermutete lückenlose Mischkristallbildung zwischen Halbhydrat und NPS nicht bestätigt.

Ein geringer Substitutionsgrad mit $0 \leq x \leq 0.25$ in $x \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot (6-x) \text{ CaSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ führt noch zu keiner strukturellen Veränderung (Verzerrung) der Halbhydratstruktur, wie die Pulverdiffraktogramme und IR-Spektren des geringfügig substituierten Hydrats II im Vergleich zum Halbhydrat zeigen. Beide Phasen sind darin nicht zu unterscheiden.

Deutlich höhere Na^+ -Konzentrationen ($0.90 \leq x \leq 1$), welche der leicht variablen NPS-Zusammensetzung $[(1-0.9) \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot (5 - 5.1) \text{ CaSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}]$ entsprechen, führen zur Bildung einer Überstruktur, die sich im Pulverdiffraktogramm und IR-Spektrum deutlich vom Halbhydrat und Hydrat II unterscheidet.

Das Auftreten weiterer, die Mischkristallreihe ergänzender Zusammensetzungen, konnte außer den genannten Hydratzusammensetzungen nicht beobachtet werden.

5. Experimenteller Teil

5.1. Darstellung der Verbindungen

5.1.1. Na_2SO_4 – CaSO_4 Phasen

Zur Untersuchung des Phasendiagramms wurden Mischungen aus Na_2SO_4 (p.a. Merck) und CaSO_4 hergestellt. Das CaSO_4 wurde durch die Dehydratation von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merck) bei 500°C erhalten. Entsprechende Mischungen wurden bei 1200°C etwa 15 min aufgeschmolzen und anschließend auf Raumtemperatur durch Aufgießen auf eine Kupferplatte gequenchet. Die erstarrten Schmelzen wurden im Achatmörser gepulvert und sofort untersucht bzw. für spätere Analysen im Exsikkator über CaCl_2 aufbewahrt.

5.1.2. Glauberit, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$

Entsprechend dem Phasendiagramm Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O bei 75°C /Hill38/ wurde Glauberit aus einem Gemisch von 7.22 g Na_2SO_4 , 1.4604 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 16.32 g H_2O hergestellt. Die Lösung mit Bodenkörper wurde 2 Tage bei 75°C gerührt und anschließend bei gleicher Temperatur vom Bodenkörper getrennt. Dieser wurde 1 Tag bei 80°C getrocknet und für weitere Untersuchungen im Exsikkator über CaCl_2 aufbewahrt.

5.1.3. Die Hydrate $x \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (6 - x) \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $0 \leq x \leq 1$

Die Darstellung der Hydrate erfolgte unter den in Tab. 12 angegebenen Bedingungen. Als Ausgangssubstanzen dienten $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 und NaCl (alle p.a. Merck). Die Hydrate wurden bei entsprechender Reaktionstemperatur von ihren Lösungen getrennt und anschließend bei 60°C 2 Tage getrocknet.

Tab. 12: Darstellungsbedingungen der Hydrate $x \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (6 - x) \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $0 \leq x \leq 1$

Hydrat	CaSO_4 - Ausgangsphase	Reaktionsmedium, Reaktionsdauer und Temperatur	Kristallit- größe [μm]
I $6 \text{CaSO}_4 \cdot 2.90 \text{H}_2\text{O}$	$25\text{g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	200 ml konz. HNO_3 , 24 h bei $60 \pm 2^\circ\text{C}$ im Glaskolben unter Rückfluß gerührt	10-20
I $6 \text{CaSO}_4 \cdot 2.90 \text{H}_2\text{O}$	$5\text{g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	100 ml konz. HNO_3 , 24 h bei $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ im geschlossenen Teflongefäß gerührt	50-100
II $0.23 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5.77 \text{CaSO}_4 \cdot 2.95 \text{H}_2\text{O}$	$20\text{g CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, präpariert wie I	250 ml bei Raumtemperatur gesättigte NaCl -Lösung, 24 h bei $70 \pm 2^\circ\text{C}$ im Glaskolben unter Rückfluß gerührt	10-20
III $0.90 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5.10 \text{CaSO}_4 \cdot 2.85 \text{H}_2\text{O}$	$15\text{g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	200 ml bei Raumtemperatur gesättigte NaCl -Lösung, 20 h bei $70 \pm 2^\circ\text{C}$ im Glaskolben unter Rückfluß gerührt	10-20
IV $0.95 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5.05 \text{CaSO}_4 \cdot 2.98 \text{H}_2\text{O}$	$2\text{g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	20g bei Raumtemperatur gesättigte NaCl -Lösung + 0.25g Na_2SO_4 , 1 Woche bei $75 \pm 0.5^\circ\text{C}$ im geschlossenen Teflongefäß gerührt	10-20
V $1.01 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4.99 \text{CaSO}_4 \cdot 2.90 \text{H}_2\text{O}$	$2\text{g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	20g H_2O + 3.336g Na_2SO_4 , 1 Woche bei $75 \pm 0.5^\circ\text{C}$ im geschlossenen Teflongefäß gerührt	100-200
VI $1.01 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4.99 \text{CaSO}_4 \cdot 2.86 \text{H}_2\text{O}$	$2\text{g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	20g bei Raumtemperatur gesättigte NaCl -Lösung + 0.515g Na_2SO_4 , 1 Woche bei $75 \pm 0.5^\circ\text{C}$ im geschlossenen Teflongefäß gerührt	10-20

5.2. Naßchemische Analysenmethoden

Zur Bestimmung der Hydratzusammensetzungen: $x \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (6 - x) \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurde für die in konzentrierter NaCl -Lösung hergestellten Phasen das aus der Mutterlösung anhaftende NaCl durch potentiometrische Titration mit 0.1 n AgNO_3 bestimmt.

Der Calciumgehalt der Hydrate wurde mittels komplexometrischer Titration mit Komplexon III (0.05 m EDTA) gegen Calconcarbonsäure (Cal-Red, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$) als Indikator bestimmt.

Für die in größeren Mengen hergestellten Proben wurde der CaSO_4 -Gehalt durch Auflösen der Hydrate in destilliertem H_2O über den dabei ausfallenden Anteil an Gips bestimmt. Nach 3-maligem Waschen mit destilliertem H_2O wurde der Gips 24 h bei 300°C dehydratisiert und anschließend als CaSO_4 (Anhydrit) ausgewogen. Bei der Berechnung des CaSO_4 -Anteils in den Hydraten wurde die Löslichkeit von Gips in dem zum Ausfällen und Waschen benötigten H_2O bei 25°C berücksichtigt. Der auf diesem Weg bestimmte CaSO_4 -Gehalt stimmt mit $\pm 0.05\text{mol CaSO}_4$ (bezogen auf die Hydratzusammensetzung) mit dem komplexometrisch bestimmten Ca-Gehalt überein. Der Sulfatgehalt wurde gravimetrisch als BaSO_4 ermittelt.

5.3. Festkörperanalysen

5.3.1. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenpulveraufnahmen zur Phasenanalyse wurden mit dem Pulverdiffraktometer D5000 der Firma Siemens mit $\text{CuK}\alpha$ Strahlung angefertigt. Die Proben wurden mit Silicium als inneren Standard und einer Schrittweite von 0.01° bei einer Zählrate von 10s vermessen.

Die Bestimmung der Phasenumwandlungen bei höheren Temperaturen erfolgte ebenfalls am Pulverdiffraktometer D5000 mit einem ortsempfindlichen Detektor (OED, Braun). Für diese Untersuchungen wurden die feingepulverten Proben in Kapillaren mit einem Durchmesser von 0.7 mm gefüllt und im Temperaturbereich von 20°C bis 1100°C vermessen. Die Diffraktogramme wurden bei Temperaturen vor und nach Phasenumwandlungen, entsprechend den beobachteten DTA- bzw. DSC-Effekten, aber auch kontinuierlich aufgenommen.

Zur Untersuchung der Kristallstruktur des Natriumpentasalzes an der BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin) diente ein Bruker AXS Smart Diffraktometer mit einem CCD Flächendetektor. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit SHELX97 /Shel97/.

5.3.2. Thermische Analyse

Für die Untersuchungen stand eine DTA/TG 22 der Firma Seiko zur Verfügung. Es wurden jeweils Proben von 10 mg – 20 mg eingewogen und unter Stickstoffstrom (300 ml/min) vermessen. Die Na_2SO_4 – CaSO_4 Phasen wurden mit unterschiedlichen Raten von 2 K/min, 5 K/min und 10 K/min bis 700°C im Platintiegel und bis 1100°C im Keramiktiegel erhitzt. Die Untersuchung der Hydrate $x \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (6 - x) \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte mit 5 K/min bis 600°C im Platintiegel.

Zusätzlich wurden die Phasenumwandlungen der gequenchten Na_2SO_4 - CaSO_4 -Mischkristalle mit einem DSC 92 (Setaram) untersucht. Die Messungen erfolgten mit Einwaagen von 50-80 mg in geschlossenen Al-Tiegeln. Mit Heizraten von 2 K/min und 10 K/min wurden die Aufheiz- und Abkühlkurven zwischen Raumtemperatur und 500°C aufgenommen.

5.3.3. Spektroskopische Untersuchungen

5.3.3.1. Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen mit einem Bruker IFS 113V Spektrometer im Spektralbereich von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} bei Raumtemperatur (RT) und der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (TT) mit einer Graxby Specac PN21.500 Tieftemperaturzelle aufgenommen. Die spektrale Auflösung lag mit 128 Scans bei 2 cm^{-1} . Die Messungen wurden an der Gesamthochschule Siegen am Institut für Anorganische Chemie durchgeführt.

5.3.3.2. ^{23}Na -NMR-Spektren

Zur Aufnahme der ^{23}Na -Festkörper-NMR-Spektren diente ein Bruker MSL 300 Spektrometer (Institut für Analytische Chemie) mit einem 4 mm Standard VT CP/MAS Probenkopf und 4 mm Zirkonoxid Rotoren. Die Meßfrequenz betrug 79.39 MHz, die Rotationsfrequenz 15 kHz. Die sweep-Weite lag bei 1.6 MHz und der Pulswinkel bei 15° , was einer Pulslänge von $1 - 2 \mu\text{s}$ entspricht.

5.3.4. Elektronenmikroskopie

Für die rasterelektronischen Aufnahmen der mit Gold bedampften Proben stand ein Gerät XL30 der Firma Philips mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV am Institut für Silikattechnik zur Verfügung.

5.4. EMK-Messungen

5.4.1. Zelle $\text{Na} \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4 \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}$

Die EMK-Messungen mit der Zelle $\text{Na} \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4 \mid \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{Na}$ wurden in Trondheim am Institut für Physikalische Chemie durchgeführt.

Pulver von Na_2SO_4 (p.a. Merck) und Mischkristallen (nach 5.1.1. präpariert) wurden in ein hochpoliertes Preßwerkzeug gefüllt und mit einer hydraulischen Presse und einem Preßdruck von 10^6 kp/m^2 zu Tabletten von 1cm Durchmesser gepreßt. Die Tablettenstärke variierte von 1 mm bis 5 mm. Das $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde in Form von 1.5 mm dicken Keramikscheiben mit 1 cm Durchmesser am Institut für Keramische Werkstoffe (Freiberg) hergestellt. Als sich gegenüber metallischem Natrium inert verhaltender Behälter erwies sich Al_2O_3

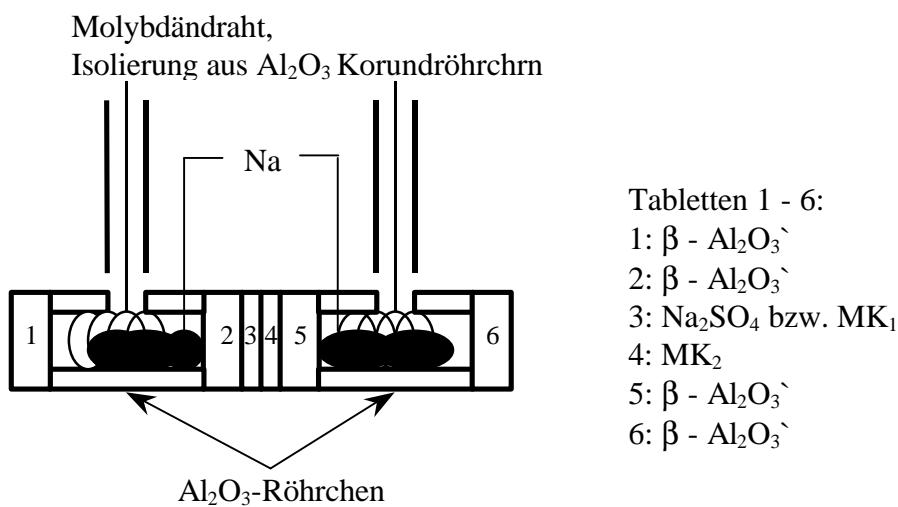


Abb. 62: Zellkonstruktion mit Natriumelektroden

(PYTHAGORAS). Die ca. 1.5 cm langen Al_2O_3 -Keramikröhrchen (\varnothing 1 cm) wurden beidseitig mit β - Al_2O_3 verschlossen. Im Röhrchen befand sich eine Wicklung aus Molybdändraht (Endphase), der durch eine kleine Öffnung im Röhrchen nach außen führte. Zwischen den mit β - Al_2O_3 verschlossenen Natriumelektrodenbehältern befanden sich die Probetabletten (Abb. 62). Die Gesamtlänge der Zelle betrug je nach Tablettenstärke 4 cm bis 5 cm. Die einzelnen Bestandteile der Zelle wurden mit einer eigens dafür hergestellten Klemme aus Edelstahl zusammengehalten (Abb. 63). Die Stabilität der Klemme wurde bei 500°C getestet. Somit war eine gute Kontaktierung der Tabletten gewährleistet und der Austritt von flüssigem Natrium wurde verhindert.

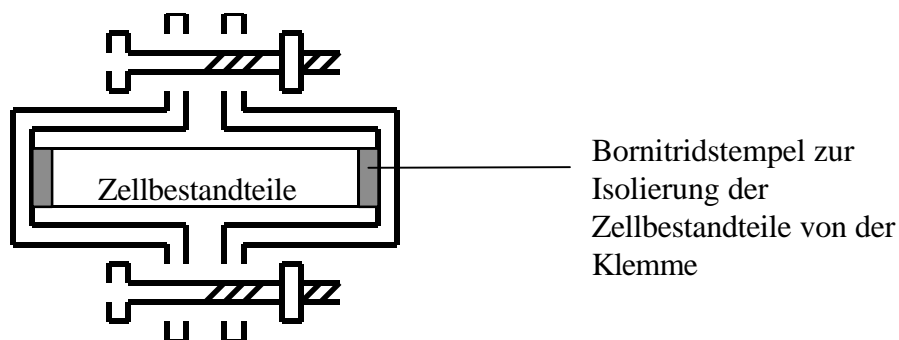


Abb. 63: Edelstahlklemme zum Zusammenpressen der Zellbestandteile

Die Zelle befand sich während des Experiments in einem dicht verschlossenen Quarzglascontainer (Abb. 64), welcher mit hochreinem Argon (99.999 %) gespült wurde, um eine Reaktion des Natriums mit O_2 bzw. H_2O zu vermeiden. Über 5 Anschlüsse am Containerkopf erfolgte die Gasspülung und die Ableitung der Mo-Endphasen sowie des Thermoelements zum Multimeter (Hewlett Packard Digital Multimeter, HP 3457A). Die Temperatur der Zelle wurde mit einem Pt/Pt10Rh Thermoelement unmittelbar neben der Zelle im Glascontainer gemessen, Eiswasser diente als Referenz. Der untere Teil des Glascontainers (3/4) wurde bis kurz unterhalb des Kopfes in einen Röhrenofen eingesetzt. Die Ofentemperatur wurde über einen Temperaturregler (Regutherm EDD/TR-TR10, PIPD) gesteuert.

Abb. 65 zeigt den EMK-Meßplatz.



Abb. 64: Quarzglascontainer mit Zelle

Die Präparation der Zelle erfolgte anfangs in einer Glovebox. Da jedoch die Bildung einer Na_2O -Schicht auf dem metallischen Natrium keinen Einfluß auf die spätere Funktionsfähigkeit der Zelle hatte, wurde diese im weiteren an der Luft präpariert. Die EMK-Messungen konnten mit dem Einsetzen der hohen Ionenleitfähigkeit bei einer Temperatur ab ca. 240°C durchgeführt werden. Die Temperatur wurde dann stufenweise erhöht. Bei Abkühlung der Zelle konnte die EMK von jeweils $0 \pm 1 \text{ mV}$ noch bis etwa 90°C verfolgt werden. Mehrstündige konstante Temperaturen oberhalb 380°C erwiesen sich durch die beginnende Verdampfung des flüssigen Natriums als ungünstig. Die Weißfärbung des Containerkopfes in Abb. 64 zeigt das sich durch Spuren von O_2 gebildete und an der kältesten Stelle des Containers abgesetzte Na_2O . Mitunter war ab 380°C auch ein Austritt des flüssigen Natriums durch die Öffnungen für die Ableitung der Endphasen in der Al_2O_3 -Keramik oder ein Aufplatzen der Keramik zu beobachten. Die Messungen mußten daraufhin abgebrochen werden.

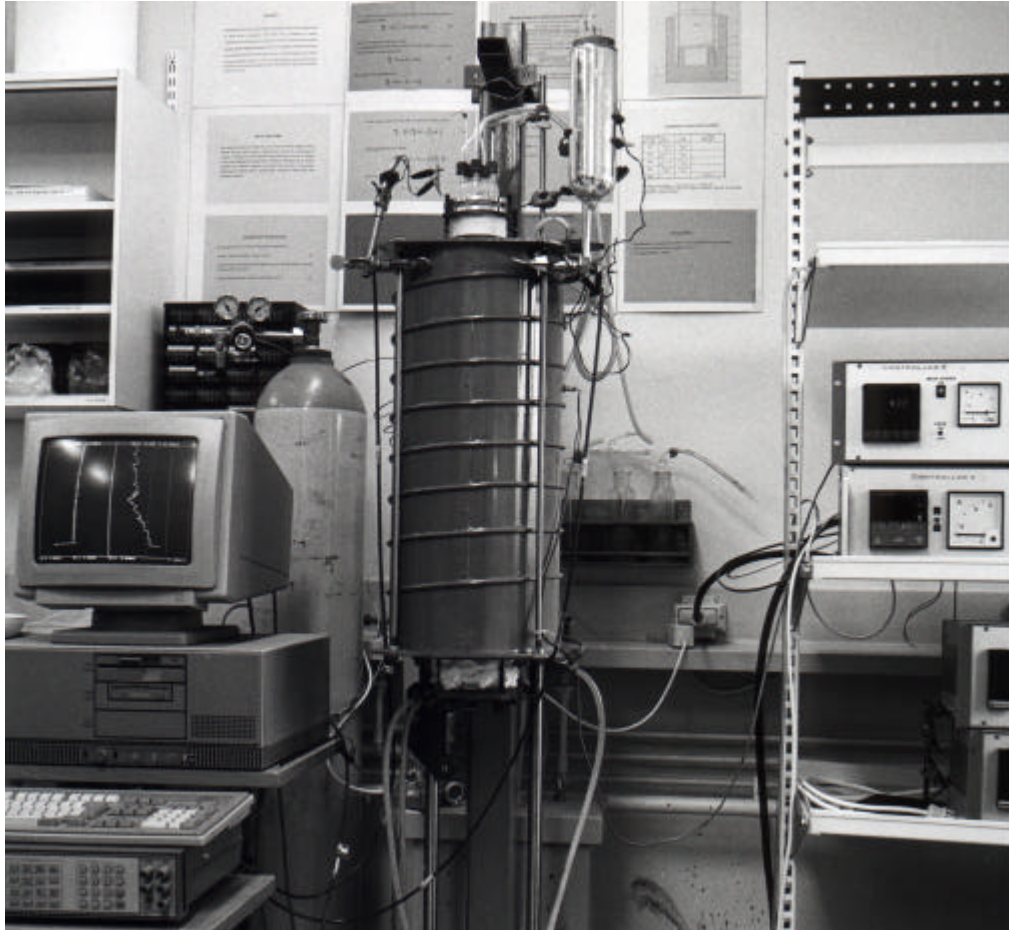
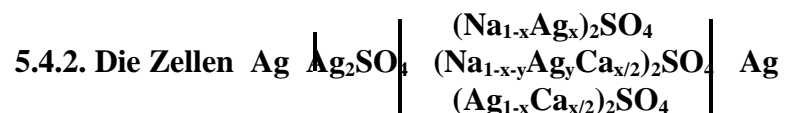


Abb. 65: EMK-Meßplatz



Die EMK-Messungen mit diesen Zellen (Abb. 66) wurden in Freiberg fortgesetzt. Es wurde ein analoger Meßplatz mit einem Keithley Multimeter DMM 2000 eingerichtet. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Fe/Ko Thermoelement. Als Referenz diente ein auf 50°C geeichter Kleinthermostat (Ursatherm). Für die gute Kontaktierung der Zellbestandteile wurde die Edelstahlklemme in Abb. 63 wiederverwendet. Die Elektroden bestanden aus 1.5 mm starken Ag-Scheiben mit 1 cm Durchmesser. Als Endphasen dienten ca. 50 cm lange Edelstahldrähte, da sich die Zelle während der Messung wiederum im Quarzglascontainer (Abb. 64) und Röhrenofen befand. Das Thermoelement wurde ca. 2 mm neben einer der beiden Elektroden im Bornitridkern eingebettet. Zur Messung der Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden wurde ein weiteres

Thermoelement neben der zweiten Elektrode eingebettet. Der maximale Temperaturgradient betrug 2°C bei 1 cm voneinander entfernten Elektroden.

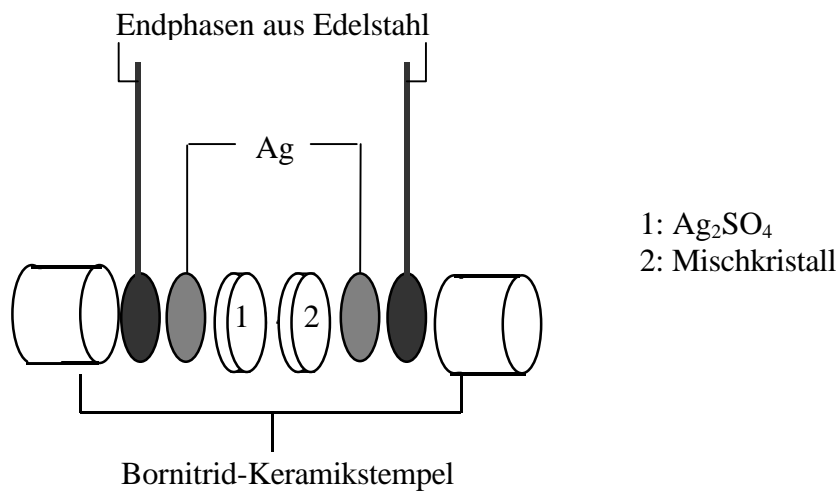


Abb. 66: Zellkonstruktion mit Silberelektroden

Zur Präparation der Mischkristalle wurden entsprechende Anteile aus Na_2SO_4 (Merck, p.a.), CaSO_4 (s. 5.1.1.) und Ag_2SO_4 (Heraeus, 99.9%) in einer Kugelmühle homogenisiert. Die Mischungen wurden wie in 5.4.1. beschrieben, zu Tabletten verpreßt und anschließend für 1 bis 3 Tage bei 500°C getempert. Die reinen Ag_2SO_4 -Tabletten wurden ungetempert verwendet. Für diese Zellen wurde die EMK-Messung zwischen 430°C (ab 424°C liegt Ag_2SO_4 in der Ag^+ -leitenden Modifikation vor) und 600°C durchgeführt. Der Wechsel in eine andere Temperaturstufe erfolgte, wenn die EMK wenigsten 20 min einen konstanten Wert anzeigte.

Die Gleichgewichtseinstellung war im binären System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ bei Mischkristallen (ab 30 mol% Ag_2SO_4) sehr schnell zu beobachten. Bei geringeren Gehalten wurden zur Einstellung des Gleichgewichts mehrere Stunden benötigt. Da in dieser Zeit auch die Durchmischung der Tabletten weiter fortgeschritten war, konnte meist nur eine Temperaturstufe bis zum Abfall der EMK angefahren werden. Um eine ausreichende Anzahl an Meßwerten zu erhalten, mußten eine Vielzahl von Zellen für die Mischkristalle mit 5mol%, 10mol% und 20mol% Ag_2SO_4 vermessen werden. Für die ternären Mischkristalle wurde unabhängig von der Zusammensetzung eine rasche Gleichgewichtseinstellung (maximal 1 h) beobachtet.

5.5. Wärmekapazitätsmessungen

Die Wärmekapazitäten von Glauberit und Anhydrit wurden mit einem Setaram Micro-DSC II und einem Setaram DSC 111 am Institut für Physikalische Chemie gemessen. In Tab. 13 sind die Meßgeräte und Methoden genauer charakterisiert.

Tab. 13: Meßgeräte und Methoden der Wärmekapazitätsmessungen

SETARAM Micro-DSC II	SETARAM DSC 111
<p>Hastelloy-Probenbehälter 1 cm³, dicht verschlossen</p> <p>Einwaage: ca. 1 g</p> <p>diskontinuierliche Methode (Inkrementmethode)</p> <p>bei 19°C, 39°C, 59°C und 79°C jeweils 3 Temperaturschritte (+2 K, -2 K, +2 K) mit 0.3 K/min,</p> <p>isotherme Haltezeit: 2000 s</p> <p>als Relativmethode,</p> <p>Standard: synth. Saphir NIST SRM 720</p> <p>relative Unsicherheit: < ± 0.5%</p>	<p>Tiegel: Aluminium, lose verschlossen</p> <p>Einwaagen: 233.94 mg Anhydrit, 358.49 mg Glauberit</p> <p>diskontinuierliche Methode (step heating)</p> <p>ÄT = 5 K mit 2 K/min</p> <p>isotherme Haltezeit: 400 s Temperaturbereich: 25°C – 540°C (Anhydrit) 25°C – 510°C (Glauberit), Begrenzung durch Umwandlung bei 520°C</p> <p>Referenz: Leertiegel gleicher Masse</p> <p>Atmosphäre: Argon</p> <p>als Relativmethode, Standard: synth. Saphir</p> <p>Standarddaten nach: D. A. DITMARS, S. ISHIHARA, S. S. CHANG, G. BERNSTEIN, J. Res. Nat. Bur. Stand. 1985, 87(2), 159</p> <p>Masseverlust: beide Proben jeweils ca. 0.1%</p> <p>Unsicherheit (Schätzung): ca. ± 1.0 - 1.5%</p>

6. Zusammenfassung

Die Kristallisationsfelder CaSO_4 -haltiger Doppelsalze in den Lösungen des hexären Systems ozeanischer Salze sind nur nahe 25°C mit einiger Sicherheit angebar. Die Bewertung der Sicherheit von Endlagern radioaktiver Abfälle in tiefliegenden Salzstöcken erfordert die Kenntnis der Löslichkeitsgleichgewichte bis zu Temperaturen von etwa 200°C . Bei tieferen Temperaturen ist der Kristallisation der Gleichgewichtsphasen zumeist die Ausscheidung metastabiler Kristallite vorgelagert.

In der vorliegenden Arbeit sollen durch Untersuchungen zur Phasenbildung und -stabilität im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Kenntnislücken und Widersprüche in einem wichtigen Teilsystem beseitigt werden. Wesentliche Zielsetzungen waren:

- Klärung der Widersprüche im Phasendiagramm des wasserfreien Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$
- Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Glauberit, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, für $\vartheta > 100^\circ\text{C}$ über eine Auswertung thermodynamischer Daten des wäßrigen und wasserfreien Systems
- Untersuchungen zur Struktur und den Bildungsbedingungen des Doppelsalzes



Ursache für die widersprüchlichen Angaben zum Phasenbestand im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ ist das Auftreten von drei metastabilen Mischkristallphasen in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen. Nach dem Quenchen von Na_2SO_4 - CaSO_4 -Schmelzen über den gesamten Zusammensetzungsbereich werden bei Raumtemperatur die Mischkristalle A: $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ mit $0 < x < 0.03$, B: $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ mit $0.05 < x < 0.20$ und C: $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4$ mit $0.33 < x < 0.40$ erhalten. Bei Mischkristall A handelt es sich um die auf Raumtemperatur stabilisierte Na_2SO_4 -(III)-Modifikation, bei Mischkristall B und C um stabilisiertes Na_2SO_4 -(I). Mischkristall B wird durch die Substitution von bis zu 20mol% Na_2SO_4 durch CaSO_4 bei Raumtemperatur erhalten. Die Stabilisierung mit einem höheren Substitutionsgrad (33mol% bis 40mol%) führt dann zur Bildung von Mischkristall C. Dabei erfolgen in unterschiedlichem Grad Verzerrungen der Na_2SO_4 -(I)-Symmetrie, was in den voneinander abweichenden Pulverdiffraktogrammen der Mischkristalle B und C zu sehen ist.

Die Umwandlung der drei Mischkristalle in die bei Raumtemperatur stabilen Phasen Glauberit, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, und Thenardit, Na_2SO_4 -(V), ist kinetisch so stark gehemmt, daß Mischkristall B 2-3 Jahre, Mischkristall A noch länger in Gegenwart trockner Luft metastabil existieren kann.

Mischkristall C ist bedeutend instabiler, wobei die Bildung der stabilen Phasen über den Mischkristall B erfolgt.

Die Mischkristalle A und B wandeln sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im Temperaturbereich von 200°C bis 280°C, ohne vorher in die stabilen Gleichgewichtsphasen zu zerfallen, in einen stabilen Hochtemperaturmischkristall um. Dieses Verhalten kann reproduzierbar beobachtet werden und wurde wahrscheinlich von verschiedenen Autoren häufig als Wechsel von Phasengebieten in einem schmalen Temperaturbereich gedeutet.

Die stabile Hochtemperaturmischkristallphase stellt die mit CaSO_4 substituierte Na_2SO_4 -(I)-Phase dar. Der Substitutionsgrad erhöht sich mit steigender Temperatur bis auf maximal 40mol% CaSO_4 , wobei durch die aliovalente Mischkristallbildung gleichzeitig bis zu 40% Kationenleerstellen erzeugt werden. Diese Leerstellen stehen für den alleinigen Transport von Na-Ionen zur Verfügung.

Außer den Randphasen Na_2SO_4 -(V), Na_2SO_4 -(III) sowie CaSO_4 existiert im anhydritischen System nur noch Glauberit als stabile Phase. Glauberit zersetzt sich bei 520°C in CaSO_4 und den Hochtemperaturmischkristall.

Für den auch im wäßrigen System stabil auftretenden Glauberit wurde die Löslichkeitskonstante bis 250°C bestimmt. Diese ist bei Temperaturen über 100°C größer als bisher angenommen wurde.

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante wurde die Temperaturabhängigkeit der Freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G_Z^\ominus$ für die Zersetzungsreaktion des Glauberits ermittelt. Dazu wurden einerseits die C_p -Funktionen für die an der Reaktion beteiligten Phasen Glauberit und Anhydrit über C_p -Messungen bis 510°C bestimmt. Die der Na_2SO_4 -Phasen wurden aus Literaturwerten berechnet.

Auf der anderen Seite wurde versucht, $\Delta_R G_Z^\ominus$ durch Ermittlung der thermodynamischen Aktivität von Na_2SO_4 in der Hochtemperaturmischkristallphase mit EMK-Messungen an Festkörperketten zu bestimmen. Der Aufbau einer geeigneten Kette stößt jedoch elektrodenseitig und bezüglich des Festelektrolyten auf erhebliche Schwierigkeiten. Eine Kette mit Natriumelektroden:



bestätigte eine Transportzahl von 1 für Na^+ im Mischkristall.

Die EMK-Messungen wurden auf das System Na_2SO_4 - Ag_2SO_4 - CaSO_4 erweitert, weil hier mit Silberelektroden gearbeitet werden kann. Mit Hilfe eines Mischungsmodells des ternären Systems sollte dann auf die thermodynamischen Aktivitäten im System Na_2SO_4 - CaSO_4 geschlossen

werden. Dazu wurden EMK-Messungen auch in den binären Randsystemen $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ und $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ durchgeführt. Die Messungen erfolgten für das ternäre System an der Kette:



und an analogen Ketten für die binären Systeme.

Die Messungen bestätigten eine lückenlose Mischkristallbildung im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ oberhalb 430°C bis 600°C . Für das System $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ konnte in diesem Temperaturbereich eine Mischkristallbildung nur bis 5 ± 2 mol% CaSO_4 beobachtet werden. Aufgrund dessen wurde auch eine begrenzte Mischkristallbildung im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ registriert. Für das binäre System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ wurden 9 Mischkristallproben über den gesamten Zusammensetzungsbereich, im ternären System 13 vermessen.

Der Aufbau der Kette (D) ähnelt dem einer Konzentrationskette. Die korrekte Ableitung der Gleichung für die EMK ergibt einen Ausdruck, in dem der Einfluß der Überführungszahlen der wanderungsfähigen Kationen dominiert. Es konnte mit diesen Messungen somit gezeigt werden, daß Ag^+ - und Na^+ -Ionen in den Mischkristallen unterschiedliche Beweglichkeiten besitzen. Für das Randsystem $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ weisen die Messungen auf eine Beteiligung des Ca^{2+} am Stromtransport hin. Thermodynamische Aktivitäten sind aus den Resultaten erst berechenbar, wenn Überführungszahlen mit einer unabhängigen Methode bestimmt werden.

Für das im System $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ metastabil auftretende Natriumpentasalz (NPS), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die schon mehrere Jahre andauernden Diskussionen bezüglich der strukturellen Verwandtschaft zum Calciumsulfat-Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, konnten damit direkt bestätigt werden. Die Struktur des NPS ist jedoch weitaus komplizierter als bisher angenommen. Im $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ existieren zwei kristallographisch unabhängige Ca-Positionen [Ca(1), Ca(2)]. Im NPS ist nur eine der zwei Ca-Positionen [Ca(2)] durch ein Na^+ substituiert. Das zum Ladungsausgleich benötigte zweite Na^+ befindet sich im „Hydratwasserkanal“ in unmittelbarer Nähe zum matrixsubstituierten Na^+ . Zwei kristallographisch unabhängige Na-Positionen wurden durch die ^{23}Na -MAS-Festkörper-NMR bestätigt.

Die Calciumsubstitution im Halbhydrat ist verbunden mit der Bildung einer Überstruktur. Die Gitterkonstanten des Halbhydrats werden dabei verdoppelt und der monokline Winkel geringfügig aufgeweitet. Ein geringer Substitutionsgrad mit der Zusammensetzung $0.25 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5.75 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ führt noch zu keiner Überstrukturbildung. Zwischen dieser Zusammensetzung und der

leicht variablen NPS-Zusammensetzung [(1-0.9) Na₂SO₄ · (5-5.1) CaSO₄ · 3 H₂O] konnte eine Bildung von Hydraten mit weiter variierendem Na₂SO₄-Gehalt nicht beobachtet werden. Diese Aussage wird durch die kinetischen Untersuchungen zur Bildung des Natriumpentasalzes in NaCl- und Na₂SO₄-haltigen Lösungen unterstützt. Eine bisher vermutete lückenlose Mischkristallbildung zwischen Halbhydrat und Natriumpentasalz kann somit nicht bestätigt werden.

Mit der Einlagerung von Na⁺ in die „Hydratwasserkanäle“ des Halbhydrats wird die Dehydratation zu höheren Temperaturen, von 100°C bis auf 235°C, verschoben. Diese Erhöhung der Entwässerungstemperatur ist ein empfindliches analytisches Kriterium zur Bestimmung des Na⁺-Anteils im Halbhydrat. Der Austritt der H₂O-Moleküle wird zunehmend durch Na-Ionen blockiert. Zusätzlich liegen in der NPS-Zusammensetzung etwas stärkere H-Brücken zwischen Hydratwassermolekülen und Sulfatsauerstoff der Matrix vor als im Halbhydrat. Für das Hydrat 0.25 Na₂SO₄ · 5.75 CaSO₄ · 3 H₂O konnte eine Zunahme der H-Brückenstärken in den IR-Spektren nicht beobachtet werden. Diese sind identisch mit denen im Halbhydrat. Die Aufspaltung der ν_s(H₂O)- und ν_{as}(H₂O)-Banden im IR-Tieftemperaturspektrum deutet auf zwei kristallographisch unabhängige O_{H₂O}-Positionen im Halbhydrat hin. Damit wird die monokline Symmetrie des Halbhydrats gegenüber der auch häufig diskutierten trigonalen Symmetrie bestätigt.

Eine Auflösung der ν_s(H₂O)- und ν_{as}(H₂O)-Banden für das NPS wird im IR-Tieftemperaturspektrum nicht erreicht. Da sich die durch Verdopplung der halbhydratanalogen Subzelle in x-, y- und z-Richtung entstandenen acht kristallographisch unabhängigen O_{H₂O}-Positionen nur geringfügig voneinander unterscheiden, sind diese nur in einer breiten, kaum aufgespalteten Bande zu beobachten.

Charakteristische Veränderungen im thermischen Verhalten wurden für Halbhydrat und NPS in Abhängigkeit von der Kristallitgröße und damit von der Größe der Oberfläche in einer Probe beobachtet. Der exotherme Effekt im Anschluß an die Entwässerung des Natriumpentasalzes und des α- Halbhydrats tritt nur bei kleinen Kristalliten (10-20 µm) auf.

7. Literaturverzeichnis

- /Abri83/ W. Abriel, *Acta Cryst. C* **1983**, 36, 956
- /Abri90/ W. Abriel, K. Reisdorf, J. Pannetier, *J. Solid State Chem.* **1990**, 85, 23
- /Abri93/ W. Abriel, R. Nesper, *Z. Krist.* **1993**, 205, 99
- /Arak67/ T. Araki, T. Zoltai, *Am. Min.* **1967**, 52, 1272
- /Atoj58/ M. Atoji, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1306
- /Aute58/ H. Autenrieth, *Kali u. Steinsalz* **1958**, 2(6), 181
- /Band88/ P.W.S.K. Bandaranayake, B.-E. Mellander, *Solid State Ionics* **1988**, 26, 33
- /Barr11/ M. Barre, *Ann. Chim. Phys.* **1911**, 24 (8), 162
- /Bell42/ A. Bellanca, *Period. Mineral. (Roma)* **1942**, 13, 21
- /Bens68/ J. Bensted, S. Prakash, *Nature* **1968**, 219, 60
- /Bens71/ J. Bensted, S. P. Varma, *Z. Naturforsch.* **1971**, 26b, 690
- /Bezo91/ C. Bezou, A. N. Christensen, M. Lehmann, A. Nonat,
C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **1991**, 312, 43
- /Bezo95/ C. Bezou, A. Nonat, J.-C. Mutin, A. N. Christensen, M. S. Lehmann,
J. Solid State Chem. **1995**, 117, 165
- /Bloc69/ J. Block, O. B. Waters, *J. Chem. Eng. Data* **1968**, 13, 338
- /Bobr87/ B. S. Bobrov, A. W. Romaschkov, E. P. Andreewa,
Neorg. Mat. **1987**, 23(3), 497
- /Brod72/ G. E. Brodale, W. F. Giaque, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 737
- /Budn53/ P. O. Budnikov, Z. S. Kosyрева, *Voprosy Petrograf. i Minera. Akad. Nauk SSSR* **1953**, 2, 342 (*Chem. Abstr.* **1954**, 48, 13314a)
- /Burm67/ K. P. Burmistrova, E. G. Volozhanina, L. N. Markova,
Russ. J. Inorg. Chem. **1967**, 12(3), 411
- /Bush80/ N. N. Bushev, V. M. Bosisov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, 27, 341 oder
Doklady Akademii Nauk SSSR **1980**, 255, 1104
- /Byou89/ C. Byoung-Koo, D. J. Lockwood, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 4683
- /Calc10/ G. Calcagni, G. Manzini, *Atti Linc.* **1910**, 19 II (5), 426
- /Came07/ F. K. Cameron, J. M. Bell, W. O. Robinson, *J. Phys. Chem.* **1907**, 11, 396
- /Chas26/ L. Chassevent, *Ann. Chim.* **1926**, Ser. 10 (6), 244
- /Clif71/ J. R. Clifton, *Physical Science* **1971**, 232(32), 125

- /Clif72/ J. R. Clifton, *J. of Research*. **1972**, 76 A, 41
- /Cocc65/ G. Cocco, E. Corazza, C. Sabelli, *Kristallog*. **1965**, 122, 175
- /Cody81/ C. A. Cody, L. Dicarlo, R. K. Darlington, *J. Inorg. Nucl. Chem*. **1981**, 43, 398
- /Cohe87/ R. Cohen-Adad, Annual Report TEC, Contract PL 964379, **1987**
- /Cole74/ W. F. Cole, C. I. Lancucki, *Acta Cryst. B* **1974**, 30, 921
- /Conl58/ R. F. Conley, W. M. Bundy, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1958**, 15, 57
- /D`Ans09/ J. D`Ans, O. Schreiner, *Z. anorg. allg. Chem*. **1909**, 62, 129
- /D`Ans55/ J. D`Ans, D. Bredtschneider, H. Eick, H.-E. Freund,
Kali u. Steinsalz **1955**, 9, 17
- /Davi75/ J. E. D. Davis, W. E. Sandford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. **1975**, 19, 1912
- /Denm61/ W. L. Denman, *Ind. Eng. Chem*. **1961**, 53, 819
- /Dhar93/ G. Dharmasena, R. Frech, *J. Chem. Phys*. **1993**, 99, 8929
- /Druz62/ Druzinin, Lopina-Sendrik,
Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR Ser. Estestr. i Tekknol Nauk **1962**, 4, 61
- /Eipe56/ E. Eipeltauer, *Zement-Kalk-Gips* **1956**, 9, 501
- /Emon71/ H.-H. Emons, H.-H. Seyfarth, E. Stegmann, *Kristall u. Technik* **1971**, 6, 85
- /Erdo78/ E. Erdoes, H. Altorfer, *J. Appl. Cryst*. **1978**, 11, 159
- /Eyse71/ W. Eysel, *J. Therm. Anal*. **1971**, 2, 179
- /Eyse73/ W. EYSEL, *Am. Mineral*. **1973**, 58, 736
- /Eyse85/ W. Eysel, H.H. Hoefler, K.L. Keester, TH. Hahn, *Acta Cryst. B* **1985**, 41, 5
- /Feje88/ E. Fejer, G. Cressey,
British Museum, London, England, UK, *JSPDS Grant-in-Aid, Report* **1988**
- /Fisc62/ H. Fischmeister, *Monatsh. Chem*. **1962**, 93, 420
- /Flör52/ O. W. Flörke, *Neues Jb. Mineral. Abh*. **1952**, 4(2), 189
- /Frey97/ D. Freyer, St. Fischer, K. Koehnke, W. Voigt, *Solid State Ionics* **1997**, 96, 29
- /Frey98/ D. Freyer, W. Voigt, K. Koehnke,
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **1998**, 35, 595
- /Frid53/ Y. D. Fridmann, A. A. Zinov`ev, R. S. Bogdanovskaya,
Tr. Inst. Khim. Filiala Akad. Nauk SSSR **1953**, 5, 49
- /Frik82/ M. Frik, H.-J. Kuzel, *Fortschr. Miner*. **1982**, 60, 79
- /Frit1857/ J. Fritzsche, *J. für prakt. Chemie* **1857**, 72, 291
- /Gall33/ P. Gallitelli, *Periodico Mineral Roma* **1933**, 4, 1

- /Gay65/ P. Gay, *Min. Mag.* **1965**, 35, 347
- /Gree89/ J. P. Greenberg, N. Möller, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, 53, 2503
- /Gudo79/ E. Gudowius, R. v. Hodenberg, *Kali u. Steinsalz* **1979**, 7(12), 501
- /Haas56/ M. Haas, B. B. M. Sutherland, *Proc. Roy. Soc.* **1956**, 236A, 427
- /Hall26/ R. E. Hall, J. A. Robb, G. E. Coleman, *J. Amer. chem. Soc.* **1926**, 48, 927
- /Hama81a/ S. EL D. Hamad, *Trans. J. Br. Cera. Soc.* **1981**, 80, 51
- /Hama81b/ S. EL D. Hamad, *Trans. J. Br. Cera. Soc.* **1981**, 80, 56
- /Hart89/ P. Hartman, *Eur. J. Mineral.* **1989**, 1, 721
- /Hawt75/ F. C. Hawthorne, R. B. Ferguson, *Can. Miner.* **1975**, 13, 289
- /Herz96/ K. Herzog, C. Jäger, B. Thomas, *Freiberger Forschungshefte* **1996**, C465, 151
- /Hill37/ A. E. Hill, *J. Amer. chem. Soc.* **1937**, 59, 2242
- /Hill38/ A. E. Hill, J. H. Will, *J. Amer. chem. Soc.* **1938**, 60, 1647
- /Hode83/ R. Hodenberg, F.-D. Miotke, *Kali u. Steinsalz* **1983**, 8, 374
- /Höfe79/ H. Hofer, *PhD Thesis, Technische Hochschule Aachen*, **1979**
- /Hoff1899/ J. H. van`t Hoff, *Ber. Berl. Akad.* **1899**, 811
- /Hoff03/ J. H. van`t Hoff, *Z. phys. Chem.* **1903**, 45, 257
- /Hoff05a/ J. H. van`t Hoff, *Ber. Berl. Akad.* **1905**, 478
- /Hoff05b/ J. H. van`t Hoff, *Z. anorg. allg. Chem.* **1905**, 47, 500
- /Hule02/ G. A. Hulett, L. E. Allen, *J. Amer. chem. Soc.* **1902**, 24, 674
- /Jäge94/ C. Jäger, Solid-State NMR II: Inorganic Matter,
Springer-Verlag Berlin Heidelberg **1994**
- /Kell41/ K. K. Kelley, J. C. Southard, C. T. Anderson,
U.S. Bureau of Mines, Tech. Paper No. 625, **1941**
- /Kirf80/ A. Kirfel, G. Will, *Acta Cryst. B* **1980**, 36, 2881
- /Koll93/ H. Koller, *Dissertation, Universität Stuttgart*, **1993**
- /Kolo61/ A. S. Kolosov, *Izvest. sibirskogo Otd. Akad. Nauk SSSR*, **1961**, 12, 64
- /Komi55/ L. N. Komissarova, V. E. Plyushev, S. B. Stepina,
Tr. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol. **1955**, 5, 3;
auch in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage,
System-Nr.22, Kalium-Anhangsband-Ergänzungsbd., S. 120
- /Krön75/ W. Krönert, P. Haubert, *TIZ* **1975**, 99(10), 238
- /Kuma83/ S. Kumari, E. A. Secco, *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 2804

- /Kunt65/ R. A. Kuntze, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 2522
- /Kuri51/ A. Kuris, H. Späth, *TIZ* **1951**, 75 (21/22), 341
- /Kuze87a/ H.-J. Kuzel, M. Hauner, *Zement-Kalk-Gips* **1987**, 12, 628
- /Kuze87b/ H.-J. Kuzel, *N. Jb. Min., Abh.* **1987**, 156, 155
- /Lage84/ G. A. Lager, Th. Armbruster, F. J. Rotella, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, *Am. Min.* **1984**, 69, 910
- /Lehm73/ H. Lehmann, K. Rieke, *TIZ* **1973**, 97, 157
- /Lehm74/ H. Lehmann, K. Rieke, *TIZ* **1974**, 98, 81
- /Lepe59/ I. N. Lepeshkov, Kh. B. Fradkina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1959**, 4 (12), 1297
oder *Zh. neorg Khim.* **1959**, 4, 10
- /Lund95/ A. Lunden, L. Nilsson, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50a, 327
- /McAd64/ H. G. McAdie, *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 792
- /Mehr73/ B. N. Mehrotra, *Dissertation, Technische Hochschule Aachen* **1973**
- /Mehr78/ B. N. Mehrotra, Th. Hahn, W. Eysel, H. Roepke, A. Illguth, *N. Jb. Min., Mh.* **1978**, 1978, 408
- /Mehr81/ B. N. Mehrotra, *Kristallogr.* **1981**, 155, 159
- /Mori75/ H. Morikawa, T. Tomita, I. Minato, S. Iwai, *Acta Cryst. B* **1975**, 31, 2164
- /Morr63/ R. J. Morris, *Nature* **1963**, 198, 1298
- /Möll88/ N. Møller, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, 52, 821
- /Mura71/ M. Murat, C. Comel, *TIZ* **1971**, 95, 31
- /Murr78/ R. M. Murray, E. A. Secco, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 2616
- /Müll10/ H. Müller, *N. Jb. Min., Beilagebd.* **1910**, 30, 36
- /Naru87/ H. Naruse, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Maruno, B. N. Mehrotra, *Acta Cryst. B* **1987**, 43, 143
- /Nord73/ A. G. Nord, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 814
- /Omor63/ K. Omori, P. F. Kerr, *Bull. Geol. Soc. Am.* **1963**, 74-1, 709
- /Øye64/ H. A. Øye, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 361
- /Paba87/ R. T. Pabalan, K. S. Pitzer, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, 51, 2429
- /Part29/ E. P. Partridge, A. H. White, *J. Amer. Chem. Soc.* **1929**, 51, 360
- /Pede82/ B. F. Pedersen, D. Semmingsen, *Acta Cryst. B* **1982**, 38, 1074
- /Pitz91/ K. S. Pitzer, *Activity Coeffitions in Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, CRC Press **1991**

- /Posn38/ E. Posnjak, *Amer. J. Sci. [5]Sd.* **1938**, 35A, 247
- /Powe58/ D. A. Powell, *Nature* **1958**, 182, 792
- /Powe62/ D. A. Powell, *Austr. J. Chem.* **1962**, 15, 868
- /Raju90/ K. U. G. Raju, G. Atkinson, *J. Chem. Eng. Data* **1990**, 35, 362
- /Rams29/ L. S. Ramsdell, E. P. Partridge, *J. Min. Soc. Am.* **1929**, 14, 59
- /Rasm96/ S. E. Rasmussen, J.-E. Jorgensen, B. Lundtoft, *J. Appl. Cryst.* **1996**, 29, 42
- /Rass61/ I. S. Rassonskaya, N. K. Semendyaeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1961**, 6, 891
- /Reis87/ K. Reisdorf, *Dissertation, Universität Hannover* **1987**
(K. Reisdorf, W. Abriel, *N. Jb. Min., Abh.* **1987**, 157, 44)
- /Robe63/ J. Robert, J. Morris, *Analytical Chem.* **1963**, 35, 1489
- /Rogo80/ M. S. Rogosowskaya, T. I. Konontschuk, N. K. Lukjanowa,
Zh. Neorg. Khim. **1980**, 25, 1095
- /Sbor40/ U. Sborgi, C. Bianchi, *Gazz. chim. ital.* **1940**, 70, 823
- /Scha63/ G. Schaack, *Phys. kondens. Materie* **1963**, 1, 245
- /Scho41/ E. P. Schoch, W. A. Cunningham, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* **1941**, 37, 1
- /Shel97/ G. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, 1997
- /Slju69/ M. N. Sljusareva, *Zap. vses. mineralog. Obsc.* **1969**, 98(2), 59
- /Sper61/ E. I. Speranskaja, I. B. Baraskaja, *Zh. Neorg. Khim.* **1961**, 6, 1392
- /Sugi58/ K. Sugimoto, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **1958**, 8, 32
- /Tana91/ K. Tanaka, H. Naruse, H. Morikawa, F. Marumo, *Acta Cryst. B* **1991**, 47, 581
- /Vasi59/ A. G. Vasilevskaya, *Izvest. sibirskovo Otd. Akad. Nauk SSSR* **1959**, 1, 76
- /Verg81/ Vergouen, *Am. Min.* **1981**, 66, 632
- /Voig97/ W. Voigt, S. Göring, H. Leipner, H. Voigt,
Abschlußbericht BMBF, Nr.02 E 8613, **1997**
- /Wied80/ H. G. Wiedemann, W. Smykatz-Kloss, W. Eysel, *Thermal Analysis, Vol. 2,*
Proceedings of the Sixth International Conference of Thermal Analysis,
Bayreuth, **1980** (Birkhäuser Verlag, Basel, 1980)
- /Wieg66/ E. Wiegel, H. H. Kirchner, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **1966**, 43, 718
- /Zach32/ W. H. Zachariasen, G. E. Ziegler, *Z. Kristall.* **1932**, 81, 92
- /Zait55/ G. S. Zaitsev, B. C. Neporent, *Theoret. Phys. USSR* **1955**, 29, 857

EMK-Werte der Kette: Ag | Ag₂SO₄ | (Na_{1-x}Ag_x)₂SO₄ | Ag

1: $(\text{Na}_{0.95}\text{Ag}_{0.05})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
707.15	110
710.15	110
743.15	117
749.15	116
765.15	118.5
787.15	122.5
791.15	122
792.15	121
793.15	120
853.15	133
857.15	132
857.15	131.5
859.15	131
860.15	132.5
861.15	129
864.15	131.5
864.15	135
865.15	130
868.15	134.5

3: $(\text{Na}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
694.15	46.6
706.15	46.2
724.15	47.9
727.15	48.3
747.15	48.5
748.15	47.9
754.15	49
761.15	49.8
765.15	50.5
774.15	51.2
793.15	51.8
804.15	52.5
813.15	53.7
826.15	55.4
835.15	55.5
842.15	57
865.15	57.7
866.15	57.5
867.15	58.5

2: $(\text{Na}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
693.15	73
697.15	74.3
720.15	72
724.15	76.8
757.15	80
779.15	84
792.15	82
796.15	84
807.15	84
812.15	83
812.15	85
840.15	89.3
846.15	89.5
861.15	93
862.15	91.5
862.15	90.5
863.15	92
865.15	92.5

4: $(\text{Na}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
699.15	38.7
745.15	41.2
748.15	41.4
788.15	43.9
836.15	47.6
837.15	47.8

5: $(\text{Na}_{0.70}\text{Ag}_{0.3})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
699.15	33.4
699.15	33.3
726.15	34.8
727.15	34.7
760.15	36.4
761.15	36.2
768.15	37
769.15	36.9
801.15	38.7
841.15	41.4
846.15	41.8
847.15	41.5

6: $(\text{Na}_{0.6}\text{Ag}_{0.4})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
----------------	----------

9: $(\text{Na}_{0.2}\text{Ag}_{0.8})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
----------------	----------

696.15	25.2
698.15	24.9
720.15	26.5
722.15	26.2
723.15	26.2
724.15	25.9
766.15	28.4
768.15	27.9
792.15	28.7
794.15	28.4
837.15	31.9
840.15	31.4
840.15	31.6
843.15	31.2

7: $(\text{Na}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
733.15	20
736.15	19.6
766.15	20.7
768.15	20.4
779.15	21.4
780.15	21.1
793.15	21.6
795.15	21.4
813.15	22.4
815.15	22
836.15	23.2
838.15	23.2
841.15	23.6
843.15	23.4

8: $(\text{Na}_{0.35}\text{Ag}_{0.65})_2\text{SO}_4$

705.15	12.2
708.15	12.8
755.15	13
759.15	13.6
793.15	13.6
795.15	14
799.15	13.6
801.15	14.4
856.15	15.4
861.15	15.8
863.15	14.5
864.15	13.2

701.15	5.2
705.15	4.6
705.15	5.2
707.15	4.6
725.15	4.8
728.15	4.3
728.15	5.2
730.15	4.8
729.09	5.0
773.15	6
775.15	5.6
775.15	5.7
777.15	5
812.15	6.5
815.15	6
815.15	6.5
816.15	6
820.15	6
823.15	6.6
830.15	6.4
833.15	5.8
833.15	6.1
858.15	7.3
860.15	7
861.15	7.3
863.15	7

EMK-Werte für die Kette: $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4 \mid (\text{Ag}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})_2\text{SO}_4 \mid \text{Ag}$

70 mol% Ag₂SO₄ + 30 mol% CaSO₄

Temperatur [K]	EMK [mV]
717.78	1.8
764.01	1.9
818.10	2.2
852.65	2.4

80 mol% Ag₂SO₄ + 20 mol% CaSO₄

Temperatur [K]	EMK [mV]
713.15	1.7
745.15	2.0
779.15	2.2
796.15	2.4
848.15	2.5
857.15	2.5

90 mol% Ag₂SO₄ + 10 mol% CaSO₄

Temperatur [K]	EMK [mV]
707.04	1.6
712.52	1.3
743.60	1.8
765.19	2.0
768.57	2.0
769.16	2.0
803.70	2.0
815.64	2.1
844.84	2.3
851.99	2.2

95 mol% Ag₂SO₄ + 5 mol% CaSO₄

Temperatur [K]	EMK [mV]
724.01	1.6
759.34	1.8
787.27	2.0
794.90	2.0
859.67	2.3

98 mol% Ag₂SO₄ + 2 mol% CaSO₄

Temperatur [K]	EMK [mV]
725.15	0.6
773.15	0.8
793.15	0.8
858.15	0.8
858.15	1.3
858.15	1.0

EMK-Werte für die Kette: Ag | Ag₂SO₄ | (Na_xAg_yCa_{(1-x-y)/2})₂SO₄ | Ag

1: $(\text{Na}_{0.713}\text{Ag}_{0.05}\text{Ca}_{0.119})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
716.65	102.5
718.15	99.8
718.15	100
719.15	100.2
718.15	103
754.15	109
758.15	107
833.15	124.5
834.15	126.4
859.15	129
860.15	135.3
862.15	130.5
863.15	132
863.65	134
864.15	126
864.15	129.7
864.65	134.5

2: $(\text{Na}_{0.831}\text{Ag}_{0.05}\text{Ca}_{0.059})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
709.15	104.3
711.15	103.7
752.15	117
753.15	118
755.15	119
815.15	131
816.15	132
817.15	133
817.15	131
819.15	132
855.15	146
858.15	145.3

3: $(\text{Na}_{0.891}\text{Ag}_{0.05}\text{Ca}_{0.03})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
706.15	114
708.15	113.5
710.15	113
710.15	116
775.15	129
781.15	130.5

6: $(\text{Na}_{0.844}\text{Ag}_{0.1}\text{Ca}_{0.028})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
700.15	80.5
719.15	82.2

817.15	140.5
818.15	142
819.15	141
857.15	148.2
862.15	146
863.15	146.5
863.15	150
864.15	151
867.15	149

4: $(\text{Na}_{0.675}\text{Ag}_{0.1}\text{Ca}_{0.113})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
709.15	71.2
748.15	72.8
762.15	78
807.15	84
819.15	87.2
833.15	87.5
862.15	88.5
864.15	92.3
865.15	94.2

5: $(\text{Na}_{0.787}\text{Ag}_{0.1}\text{Ca}_{0.057})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
701.15	76.2
736.15	79.5
756.15	84
760.15	84
782.15	88
790.15	87.7
790.15	89.7
830.15	95.5
831.15	95.5
837.15	98
859.15	98.5
860.15	100.5
860.65	101.5
861.15	101.5
861.15	100.5
865.15	99.3

10: $(\text{Na}_{0.75}\text{Ag}_{0.02}\text{Ca}_{0.025})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
711.15	49.7
718.15	49.4

741.15	87
778.15	91.5
785.15	94.5
815.15	98.5
846.15	104
864.15	105
864.15	106.7

7: $(\text{Na}_{0.873}\text{Ag}_{0.1}\text{Ca}_{0.014})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
731.15	89
796.15	100
801.15	99.2
859.15	111.3
861.15	109.5

8: $(\text{Na}_{0.6}\text{Ag}_{0.2}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
702.15	39.6
707.15	38.9
745.15	43.6
774.15	45
775.15	45.3
810.15	46.5
837.15	51.2
859.15	52.3
859.15	52.8

9: $(\text{Na}_{0.7}\text{Ag}_{0.2}\text{Ca}_{0.05})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
709.15	46.3
733.15	46.8
745.15	49.4
748.15	48.5
774.15	52
774.15	49.8
781.15	52.6
781.15	52.9
808.15	55.2
819.15	57
819.15	57.3
855.15	59.7
861.15	62.4

13: $(\text{Na}_{0.375}\text{Ag}_{0.6}\text{Ca}_{0.0125})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
707.15	14.3
709.15	14.7

749.15	53.5
750.15	53.2
778.15	58.5
780.15	57
785.15	56.2
819.15	60.5
819.15	61
839.15	65.1
840.15	63.5
858.15	66.5
859.15	66
860.15	65.3
869.15	65.8

11: $(\text{Na}_{0.3}\text{Ag}_{0.6}\text{Ca}_{0.05})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
703.15	13
706.15	13
756.15	13.8
758.15	13.9
811.15	14.9
813.15	14.7
861.15	15.9
863.15	16.4

12: $(\text{Na}_{0.35}\text{Ag}_{0.6}\text{Ca}_{0.025})_2\text{SO}_4$

Temperatur [K]	EMK [mV]
702.15	14.1
702.15	13.1
703.15	13.4
704.15	14.3
704.15	13.5
720.15	13.8
736.15	14.5
746.15	14.7
775.15	15
784.15	15.3
798.15	16.1
812.15	16.3
856.15	18.5
858.15	17.6
861.15	17.5

731.15	15.2
735.15	14.4
738.15	14
787.15	16.3
810.15	16.8
812.15	17
813.15	16.5
814.15	16.5
835.15	17.4
840.15	18.4
857.15	18.3
858.15	19
858.15	18.5
859.15	17.5
861.15	17.5

14: $(\text{Na}_{0.525}\text{Ag}_{0.175}\text{Ca}_{0.15})_2\text{SO}_4$,
Mischkristall ?

Temperatur [K]	EMK [mV]
740.15	47.4
741.15	47.2
742.15	47
774.15	48
777.15	48.5
782.15	50
783.15	49.8
784.15	49.6
817.15	51
819.15	50.5
859.15	55
861.15	55.8
863.15	56
865.15	55.6

15: $(\text{Na}_{0.45}\text{Ag}_{0.15}\text{Ca}_{0.20})_2\text{SO}_4$
Phasengemisch, kein
Mischkristall

Temperatur [K]	EMK [mV]
794.15	49.5
795.15	51.2
798.15	48.2
855.15	55.5

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für die Subzelle des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$:

Empirische Formel

H1.42 Ca1.29 Na0.43 O6.71 S1.50

Formelmasse	218.26
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2 (No.5)
Elementarzellparameter	a = 12.0890 (11) Å b = 6.903 (2) Å c = 6.3537 (12) Å $\beta = 90.089 (12)^\circ$
Volumen der EZ	530.2 (2) Å ³
Formeleinheiten der EZ	4
berechnete Dichte	2.734 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.056 mm ⁻¹
F (000)	438
Kristallgröße	0.12 x 0.02 x 0.02 mm
Theta-Meßbereich	3.21 - 23.42 deg.
Reflexbereich	-12 ≤ h ≤ 13; -7 ≤ k ≤ 7; -7 ≤ l ≤ 7
Zahl der Reflexe	1237
Zahl der unabhängigen Reflexe	670 [R(int) = 0.0987]
Completeness to 2theta = 23.42	49.5%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.151
R1; wR2 [I>2sigma(I)]	0.0938; 0.2363
R1; wR2 (alle Daten)	0.0970; 0.2406
Extinktionskoeffizient	0.002 (4)
Restelektronendichte	0.990 e· Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^{-4}$) und equivalente isotrope Temperaturfaktoren U(eq) ($\text{Å}^2 \cdot 10^{-3}$) für die
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Subzelle

	Wyck	x	Y	z	U(eq)	SOF
S (1)	2b	0	40(5)	5000	19(1)	
S (2)	4c	2726(2)	1842(3)	1690(3)	17(1)	
Ca (1)	4c	2685(2)	1884(3)	6671(3)	33(1)	
Ca (2)	2a	0	-66(6)	0	21(1)	0.572(10)
Na (2)	2a	0	-66(6)	0	21(2)	0.428(19)
O (1)	4c	710(6)	1244(11)	6354(12)	37(2)	
O (2)	4c	1782(6)	1464(16)	203(11)	43(2)	
O (3)	4c	3691(6)	2302(14)	422(14)	41(2)	
O (4)	4c	2453(8)	3417(11)	3020(11)	42(2)	
O (5)	4c	2988(7)	143(12)	2934(12)	34(2)	
O (6)	4c	655(6)	-1235(13)	3584(10)	34(2)	
O (1W)	4c	430(15)	5030(3)	3120(4)	119(9)	0.71(3)
Na (3)	2a	0	3880(5)	0	100(10)	0.428(19)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für die Überstrukturzelle
des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$:

Empirische Formel

H11.56 Ca10.29 Na3.42 O53.78 S12

Formelmasse	1747.91
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2 (No.5)
Elementarzellparameter	a = 24.1781 (11) Å b = 13.805 (2) Å c = 12.7074 (12) Å β = 90.089 (12)°
Volumen der EZ	4241.6 (8) Å ³
Formeleinheiten der EZ	4
berechnete Dichte	2.737 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.057 mm ⁻¹
F (000)	3509
Kristallgröße	0.12 x 0.02 x 0.02 mm
Theta-Meßbereich	1.60 - 23.70 deg.
Reflexbereich	-20 ≤ h ≤ 26; -15 ≤ k ≤ 15; -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der Reflexe	8292
Zahl der unabhängigen Reflexe	5451 [R(int) = 0.1449]
Completeness to 2theta = 23.42	46.3%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.987
R1; wR2 [I>2sigma(I)]	0.1387; 0.3332
R1; wR2 (alle Daten)	0.1867; 0.3634
Extinktionskoeffizient	0.00201 (16)
Restelektronendichte	0.841 e· Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und equivalente isotrope Temperaturfaktoren $U(\text{eq})$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^{-3}$) für die $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Überstrukturzelle

	Wyck	x	y	z	U(eq)	SOF
S (11)	4c	5029(1)	5017(3)	2474(2)	27(1)	

S (12)	4c	4967(1)	13(3)	2543(2)	26(1)	
S (15)	4c	2500(2)	2572(3)	2505(3)	25(1)	
S (16)	4c	2503(2)	7454(3)	2502(3)	27(1)	
S (21)	4c	1357(2)	966(3)	826(3)	26(1)	
S (22)	4c	1378(2)	5953(3)	832(3)	24(1)	
S (23)	4c	3645(2)	908(3)	4177(3)	26(1)	
S (24)	4c	3620(2)	5899(3)	4164(3)	22(1)	
S (25)	4c	3843(2)	3385(3)	814(3)	31(1)	
S (26)	4c	3888(2)	8440(3)	872(3)	24(1)	
S (27)	4c	1159(1)	3431(2)	4194(3)	13(1)	
S (28)	4c	1123(1)	8464(3)	4134(3)	22(1)	
Ca (11)	4c	1399(2)	987(2)	3338(3)	42(1)	
Ca (12)	4c	1275(2)	6020(3)	3348(3)	52(1)	
Ca (13)	4c	3615(1)	879(2)	1673(3)	29(1)	
Ca (14)	4c	3706(2)	5935(3)	1652(3)	50(1)	
Ca (15)	4c	3867(1)	3413(3)	3341(3)	31(1)	
Ca (16)	4c	3813(2)	8405(3)	3352(3)	44(1)	
Ca (17)	4c	1115(2)	3490(3)	1656(3)	42(1)	
Ca (18)	4c	1198(2)	8499(3)	1628(3)	61(2)	
Ca (21)	2b	5000	89(4)	0	22(2)	0.519(12)
Na (21)	2b	5000	89(4)	0	22(2)	0.48(2)
Ca (22)	2a	5000	-155(4)	5000	37(2)	0.806(12)
Na (22)	2a	5000	-155(4)	5000	37(2)	0.18(3)
Ca (23)	2b	5000	4838(3)	0	26(1)	0.856(12)
Na (23)	2b	5000	4838(3)	0	26(1)	0.15(3)
Ca (24)	2a	5000	5092(4)	5000	10(2)	0.335(11)
Na (24)	2a	5000	5092(4)	5000	10(2)	0.66(2)
Ca (25)	4c	2469(2)	2448(4)	14(4)	21(1)	0.320(5)
Na (25)	4c	2469(2)	2448(4)	14(4)	21(1)	0.693(15)
Ca (26)	4c	2528(2)	2438(4)	4989(3)	33(1)	0.710(9)
Na (26)	4c	2528(2)	2438(4)	4989(3)	33(1)	0.288(18)
Na (31)	2b	5000	7150(15)	0	700(4)	0.15(4)
Na (32)	2a	5000	7341(14)	5000	280(3)	0.66(3)
Na (33)	2b	5000	2380(15)	0	510(8)	0.48(3)
Na (34)	2a	5000	2164(15)	5000	260(4)	0.18(3)
Na (35)	4c	2772(9)	4685(13)	-345(11)	281(17)	0.69(2)
Na (36)	4c	2285(14)	4702(16)	5200(2)	310(4)	0.29(2)
O (11)	4c	5437(3)	5630(6)	3016(7)	52(4)	
O (12)	4c	5313(3)	589(6)	3258(6)	98(4)	
O (13)	4c	4574(3)	645(5)	1970(6)	27(3)	
O (14)	4c	4699(3)	5621(5)	1736(6)	41(3)	
O (15)	4c	2886(3)	3188(5)	3115(6)	24(3)	
O (16)	4c	2841(3)	8061(6)	3233(7)	59(4)	
O (17)	4c	2129(3)	3173(5)	1882(6)	73(3)	
O (18)	4c	2166(3)	8085(5)	1824(7)	151(5)	
O (21)	4c	857(3)	733(8)	209(6)	115(7)	
O (22)	4c	960(3)	5639(7)	53(5)	44(4)	
O (23)	4c	4172(3)	888(8)	4778(6)	70(5)	
O (24)	4c	4068(3)	5753(6)	4945(6)	42(3)	
O (25)	4c	3315(3)	3362(7)	214(6)	44(4)	
O (26)	4c	3426(3)	8314(7)	124(6)	55(4)	
O (27)	4c	1643(3)	3197(7)	4854(6)	74(5)	

O (28)	4c	1539(3)	8123(7)	4889(6)	61(4)	
O (31)	4c	1818(3)	1170(7)	111(6)	58(4)	
O (32)	4c	1889(3)	6237(7)	284(6)	43(4)	
O (33)	4c	3190(3)	1147(8)	4912(6)	69(5)	
O (34)	4c	3123(3)	6248(7)	4719(6)	66(4)	
O (35)	4c	4291(3)	3630(7)	78(6)	52(4)	
O (36)	4c	4387(3)	8778(7)	310(6)	53(4)	
O (37)	4c	684(3)	3611(7)	4901(6)	49(4)	
O (38)	4c	614(3)	8766(6)	4674(6)	56(4)	
O (41)	4c	1251(3)	1781(4)	1523(6)	27(3)	
O (42)	4c	1156(3)	6741(5)	1479(5)	27(3)	
O (43)	4c	3671(5)	1658(5)	3358(5)	140(5)	
O (44)	4c	3791(4)	6605(6)	3370(6)	136(6)	
O (45)	4c	3807(5)	4118(6)	1642(6)	140(8)	
O (46)	4c	3743(5)	9167(6)	1675(6)	140(8)	
O (47)	4c	1268(3)	4264(4)	3536(6)	41(3)	
O (48)	4c	1339(3)	9259(4)	3489(6)	19(3)	
O (51)	4c	1497(3)	95(5)	1462(7)	39(4)	
O (52)	4c	1505(3)	5116(5)	1542(6)	43(3)	
O (53)	4c	3551(4)	-45(5)	3695(8)	85(5)	
O (54)	4c	3496(4)	4963(5)	3650(8)	111(5)	
O (55)	4c	3942(4)	2426(5)	1286(7)	68(5)	
O (56)	4c	4010(5)	7496(5)	1370(8)	97(7)	
O (57)	4c	1030(4)	2580(5)	3525(6)	70(4)	
O (58)	4c	973(4)	7631(5)	3432(7)	52(4)	
O (61)	4c	5323(3)	-427(6)	1709(5)	32(3)	
O (62)	4c	5310(3)	4266(4)	1854(6)	18(3)	
O (63)	4c	4658(3)	4571(7)	3264(6)	72(5)	
O (64)	4c	4676(3)	-754(5)	3111(6)	20(3)	
O (65)	4c	2820(3)	1927(6)	1799(7)	85(6)	
O (66)	4c	2867(3)	6836(7)	1873(7)	89(6)	
O (67)	4c	2197(3)	1968(6)	3272(6)	42(4)	
O (68)	4c	2144(3)	6854(6)	3171(7)	53(4)	
O (1W1)	4c	5251(7)	7411(14)	1572(11)	93(7)	1.00(2)
O (1W2)	4c	5218(11)	2150(2)	2060(2)	122(12)	0.69(2)
O (1W3)	4c	4767(7)	2694(14)	3470(11)	99(7)	1.00(2)
O (1W4)	4c	4780(3)	7950(5)	3440(3)	220(7)	0.22(3)
O (1W5)	4c	2757(9)	10270(3)	1580(17)	119(14)	0.52(3)
O (1W6)	4c	2628(15)	5190(4)	1261(19)	150(2)	0.45(3)
O (1W7)	4c	2232(8)	9800(2)	3347(15)	128(9)	0.93(3)
O (1W8)	4c	2268(9)	4784(18)	3442(16)	121(9)	0.96(3)

DTA [μV]

TG [%]

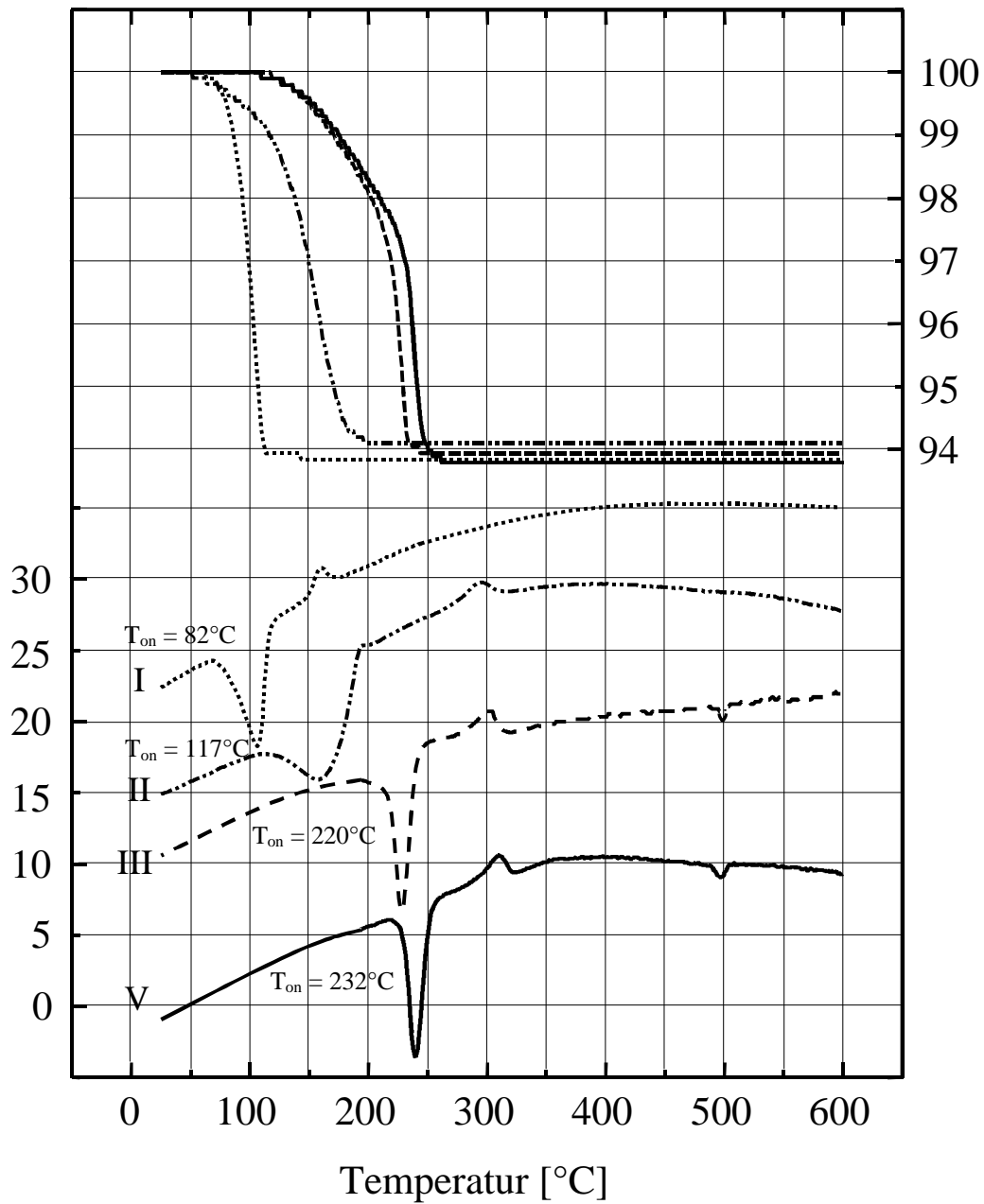


Abb. 54: TG/DTA-Kurven der Hydrate I: $6 \text{CaSO}_4 \cdot 2.90 \text{H}_2\text{O}$,
 II: $0.23 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5.77 \text{CaSO}_4 \cdot 2.95 \text{H}_2\text{O}$,
 III: $0.90 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5.10 \text{CaSO}_4 \cdot 2.85 \text{H}_2\text{O}$,
 V: $1.01 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4.99 \text{CaSO}_4 \cdot 2.90 \text{H}_2\text{O}$

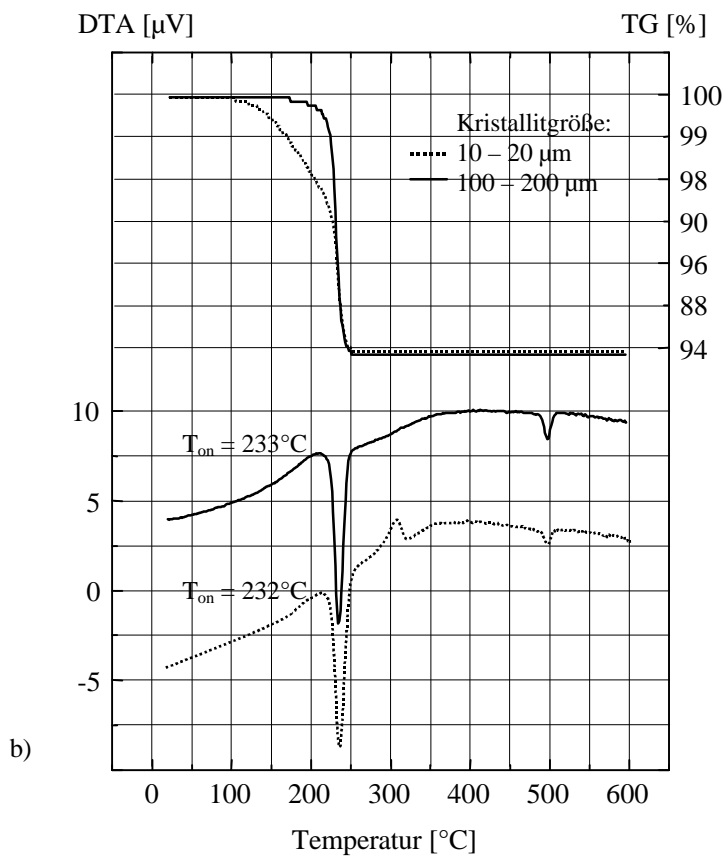
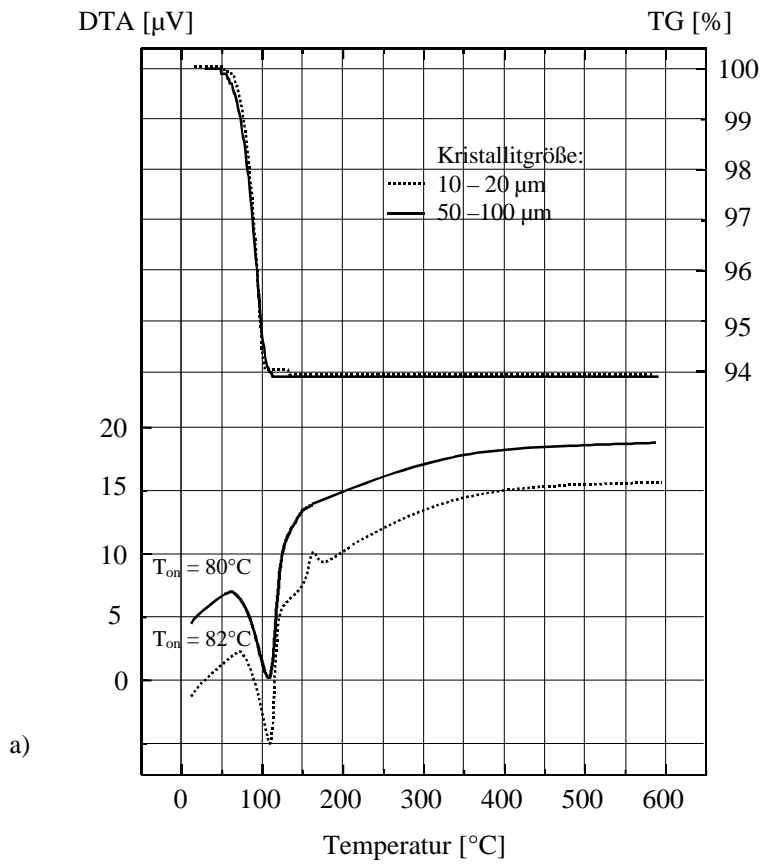


Abb. 55: TG/DTA-Kurven kleiner und großer Kristallite von
 a) Halbhydrat und b) Natriumpentasalz

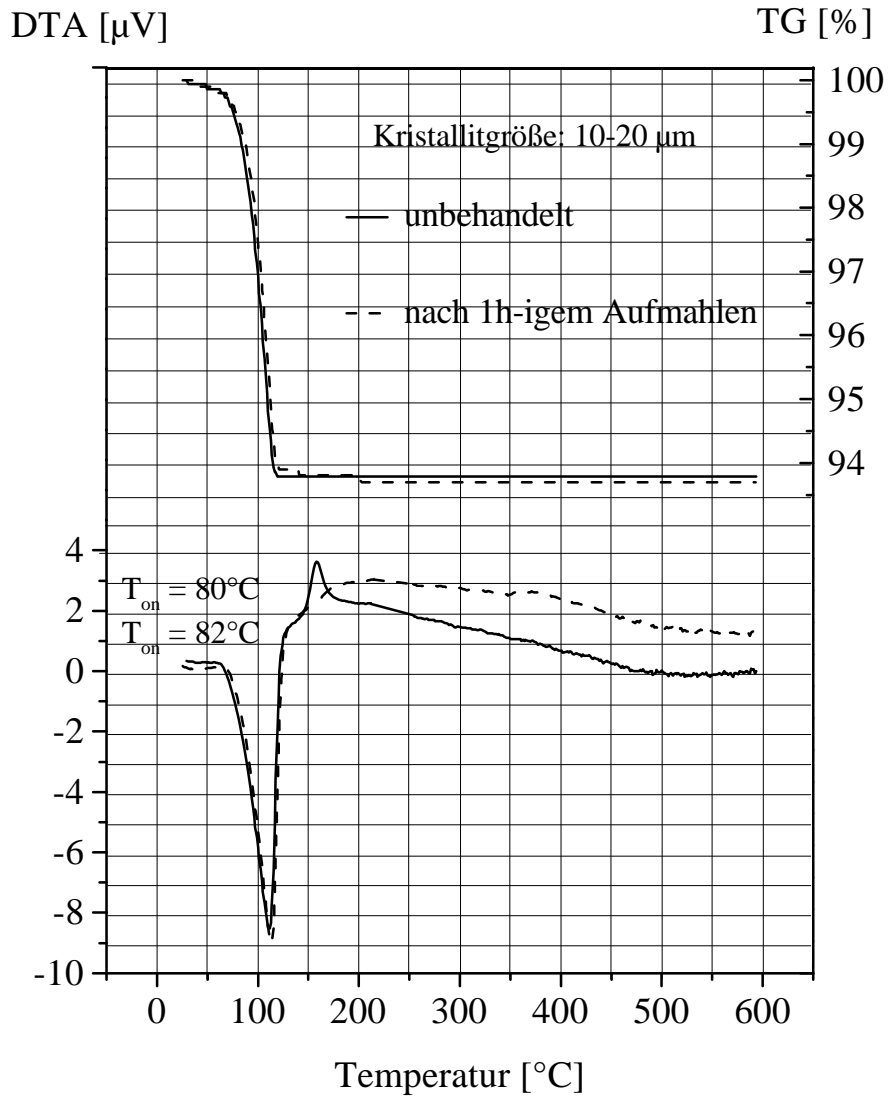


Abb. 57: Änderung des thermischen Verhaltens von Halbhydrat nach 1-stündigem Aufmahlen in der Kugelmühle

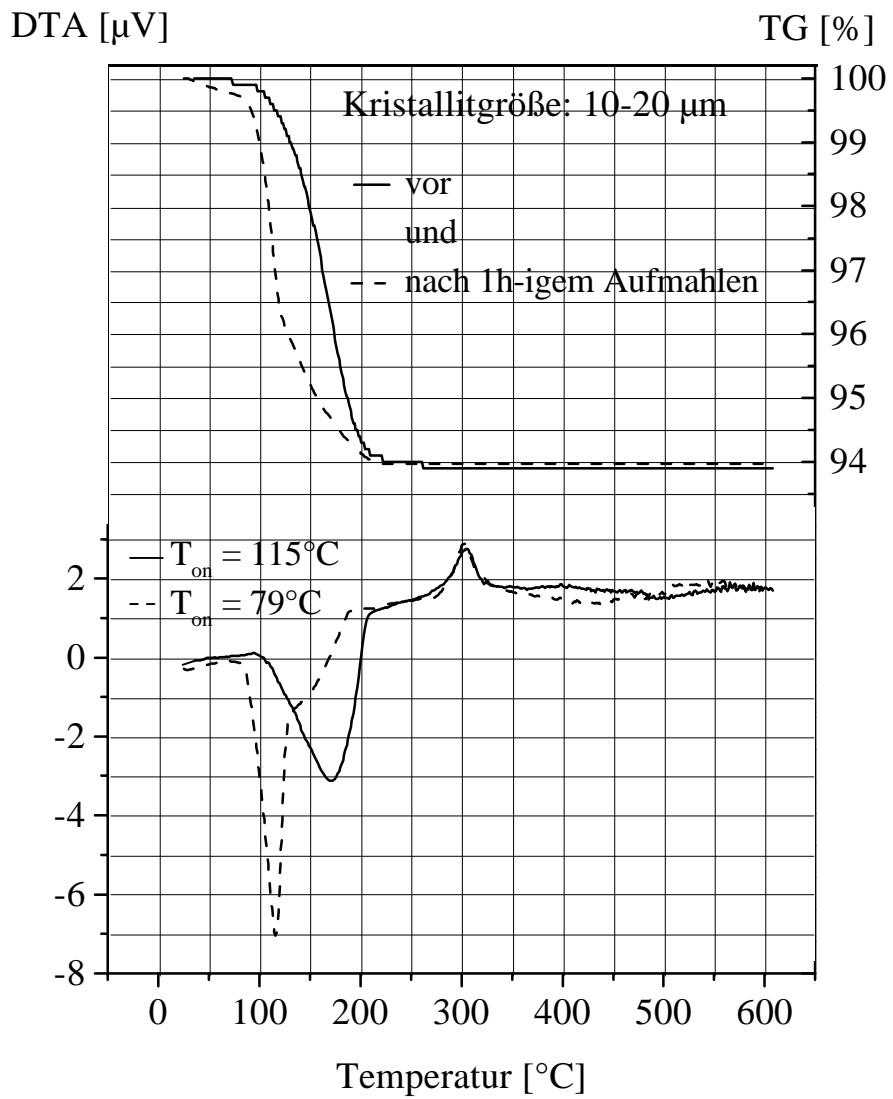


Abb. 58: Änderung des thermischen Verhaltens von Hydrat II nach 1-stündigem Aufmahlen in der Kugelmühle

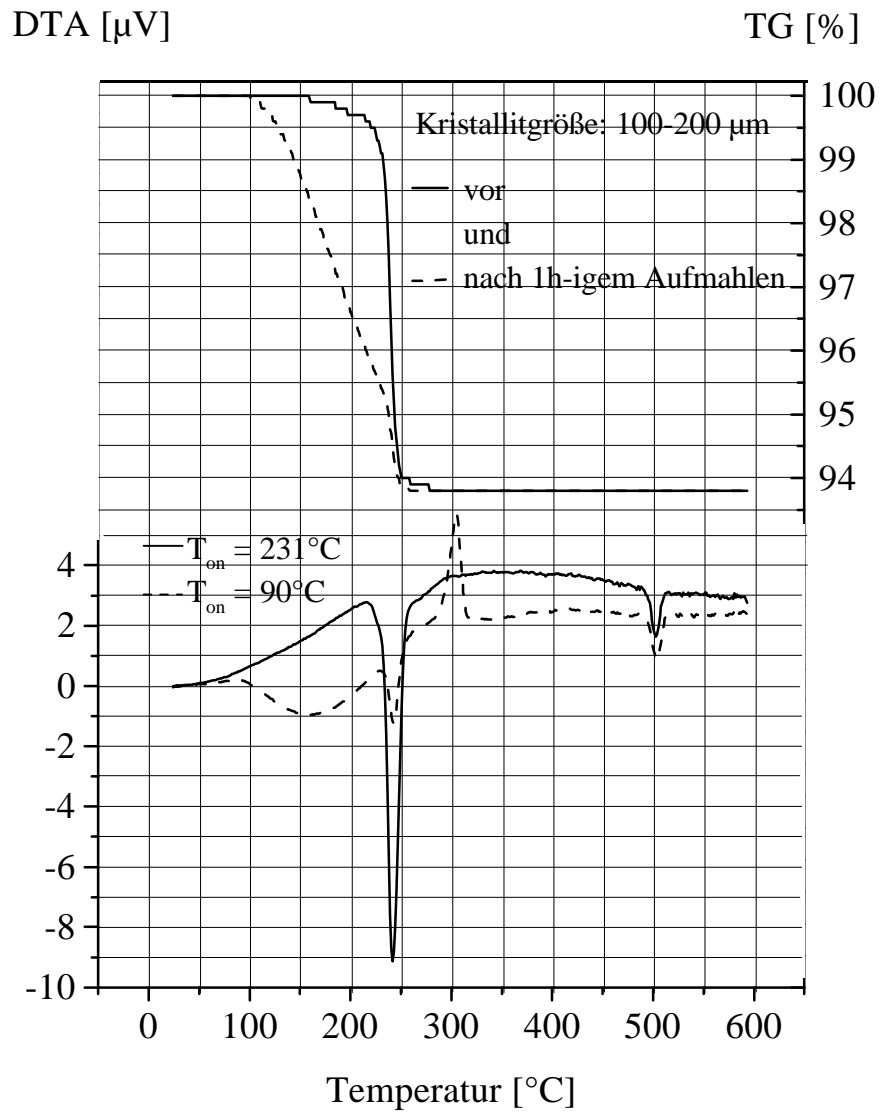


Abb. 59: Änderung des thermischen Verhaltens von NPS (Hydrat V) nach 1-stündigem Aufmahlen in der Kugelmühle