

Kompressenentsalzung – Mechanismen der Salzbindung an
mineralische Zusätze

Diplomarbeit

Katharina Richardt
Institut für Mineralogie
Universität Hannover
September 2002

Herrn Prof. Buhl und Herrn Dr. Schwarz danke ich für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit.

Der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V. Hannover danke ich für die Bereitstellung zahlreicher Probekörper, und der Durchführung der Porenradienmessungen, Herrn Eden sei für die fachlichen Auskünfte recht herzlich gedankt.

Frau Barbara Strittmatter danke ich für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

Herzlichen Dank an Petra Egloffstein (Institut für Steinkonservierung e.V.) für ihre stetige Bereitschaft, Fragen zu diskutieren.

Der Firma Jahn International/Niederlande danke ich für die Bereitstellung der Antisalzpaste aus Sepiolith.

Besonderer Dank gilt meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	0
1. Einleitung	5
2. Salze	6
2.1 Grundlagen.....	6
2.2 Bauschädliche Salze.....	7
3. Entsalzung in der Denkmalpflege	10
3.1 Entsalzungsverfahren.....	10
4. Experimentelles	15
4.1 Kompressenbestandteile.....	15
4.1.1 Tonminerale.....	15
4.1.2 Das LDH-Mineral Hydrotalkit.....	21
4.1.3 Das Speichermineral Zeolith A.....	23
4.1.4 Zellulose.....	24
4.2 Probenbehandlung und Versuchsdurchführung.....	24
4.2.1 Kalksandstein.....	24
4.2.2 Probenpräparation.....	26
4.3 Analysemethoden.....	27
4.3.1 Porenradienverteilung und Wasseraufnahmekoeffizient der Kalksandsteine..	27
4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	28
4.3.3 Die Guinier-Methode:.....	28
4.3.4 IR-Spektroskopie:.....	29
5. Ergebnisse und Diskussion	29
5.1 Kalksandsteine.....	30
5.1.1 Porenradienverteilung der Kalksandsteine.....	30
5.1.2 Wasseraufnahmekoeffizient der Kalksandsteine.....	30
5.2 Allophanhaltige Zellulosekompressen.....	31
5.2.1 Allophanhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid.....	31
5.2.2 Allophanhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat.....	33
5.2.3 Allophanhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat.....	34
5.2.4 Allophanhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat.....	35
5.3 Bentonithaltige Zellulosekompressen.....	38
5.3.1 Bentonithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid.....	38
5.3.2 Bentonithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat.....	39
5.3.3 Bentonithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat.....	40
5.3.4 Bentonithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat.....	42
5.4 Kaolinhaltige Zellulosekompressen.....	44
5.4.1 Kaolinhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid.....	44
5.4.2 Kaolinhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat.....	45
5.4.3 Kaolinhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat.....	47
5.4.4 Kaolinhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat.....	48
5.5 Sepiolithhaltige Zellulosekompressen.....	50
5.5.1 Sepiolithhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid.....	50
5.5.2 Sepiolithhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat.....	51
5.5.3 Sepiolithhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat.....	52
5.5.4 Sepiolithhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat.....	54

5.6 Hydrotalkithaltige Zellulosekompressen.....	56
5.6.1 Hydrotalkithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid .	56
5.6.2 Hydrotalkithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat	58
5.6.3 Hydrotalkithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat....	59
5.6.4 Hydrotalkithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat.....	61
5.7 Zeolith A-haltige Zellulosekompressen	64
5.7.1 Zeolith A-haltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid	64
5.7.2 Zeolith A-haltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat.....	66
5.7.3 Zeolith A-haltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat	68
5.7.4 Zeolith A-haltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat	70
5.8 Verarbeitungstechnische Beobachtungen	73
6. Interpretation der Ergebnisse	74
7. Literaturverzeichnis.....	84
8. Abbildungsnachweis.....	87
9. Tabellennachweis	89

Die mit dem Buchstaben A gekennzeichneten Abbildungs- und Tabellenhinweise befinden sich auf der beigelegten CD-ROM.

Zusammenfassung

Salzbelastung ist eine häufige Schadensursache bei Natursteindenkmälern. Zur Reduzierung dieser Salzbelastung existieren vielfältige Methoden.

Eine in der Denkmalpflege oft angewandte Methode ist die Salzreduzierung durch Entsalzungskompressen. Prinzip dieser Maßnahme ist es, Salze in Wasser zu lösen und aus dem Objekt in die Komresse zu transportieren. Im Allgemeinen bestehen diese Kompressen aus Zellulose und mineralischen Zusätzen (Kaolin, Bentonit, Sepiolith). Auf Grund ihres Funktionsprinzips kann zwischen dauernassen und abtrocknenden Kompressen unterschieden werden. Dauernasse Kompressen werden während der gesamten Anwendungsdauer feucht gehalten, die Salzreduzierung beruht auf der Ionendiffusion. Abtrocknende Kompressen trocknen auf dem Objekt aus. Der Transport der gelösten Salze erfolgt durch die Diffusion sowie durch Flüssigkeitsbewegung, die eine Folge von Feuchte- (Kapillartransport), Druck-, Temperatur- und Dichtegradienten (Konvektion) ist. In der vorliegenden Arbeit wurden dauernasse und abtrocknende Entsalzungskompressen unterschiedlicher Zusammensetzung auf ihre qualitative Wirkung hin untersucht.

Grundbestandteil der eingesetzten Kompressensysteme war Zellulose, die mit den Tonmineralen Allophan, Bentonit, Sepiolith und Kaolin sowie den Speichermineralen Zeolith A und Hydrotalkit versetzt wurde.

Ziel war es, die Rolle dieser mineralischen Zusätze bei der Entsalzung festzustellen (RDA, FT-IR, REM-EDX).

Bei den Entsalzungsvorgängen mit Hilfe der unterschiedlichen Minerale kann zwischen einer intrakristallinen Bindung (Na-Zeolith A, Hydrotalkit, Bentonit, Sepiolith) und der Adsorption salzbildender Ionen an der Mineraloberfläche (Kaolin, Allophan) unterschieden werden.

Die intrakristalline Bindung salzbildender Ionen unterscheidet sich insofern, als dass bei den Tonmineralen Bentonit und Sepiolith eine adsorptive Bindung zwischen den Schichten vorliegt. Hieraus resultierend kann eine Schichtaufweitung beobachtet werden.

Das Speichermineral Zeolith lagert salzbildende Anionen und Kationen in seine Käfigstruktur ein, Folge ist eine Änderung der Gitterkonstante.

Hydrotalkit als Kompressenzusatz zeigt einen Austausch des Karbonats der Zwischenschicht gegen Nitrat. Folglich beschränkt sich die Bindung auf salzbildende Anionen.

Bei den Tonmineralen Kaolin und Allophan ist die Salzbindung durch eine lockere Adsorption an der Mineraloberfläche geprägt.

Die adsorptive Wirkung von Tonmineralen ist eine Folge ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften wie Quellfähigkeit und ein unausgeglichenes Ladungsniveau.

Eine permanente negative Ladung hat bei den in dieser Arbeit verwendeten Produkten nur der Bentonit. Diese wird durch eine Adsorption von Kationen ausgeglichen.

Bei den übrigen Tonmineralen ermöglicht eine variable Ladung die Ionenadsorption. Diese ist von diversen Faktoren abhängig, die nur schwer kontrollierbar sind.

Die bisher in der Denkmalpflege nicht verwendeten Minerale Zeolith A und Hydrotalkit zeigen insofern eine gute entsalzende Wirkung, als dass sie salzbildende Ionen fest in ihre Struktur integrieren und so aus der Lösung auf Seiten der Komresse entfernen. Auf diese Weise wird der Konzentrationsgradient aufrecht erhalten. Die aus dem Konzentrationsgradienten der salzbildenden Ionen in der Lösung resultierende Diffusion kann über einen längeren Zeitraum in die Komresse hinein stattfinden.

1. Einleitung

Die Erfahrung der Verwitterungsanfälligkeit von Natursteinen ist seit langem bekannt:

Im ersten Jahrhundert nach Christus äußert sich PLINIUS d. Ä. über die begrenzte Widerstandsfähigkeit der Gesteine: "...da die Natur des Steines ähnlich wie die des Holzes, Regen, Sonne oder den Winter je nach Art nicht aushält. Es gibt sogar einige, die den Mondschein nicht vertragen und sich im Alter mit Rost bedecken." (Plinius, Übers. König + Hopp (1992)).

Bereits vor 2500 Jahren schrieb Herodot über die zerstörende Wirkung der Salze auf die Bausteine der Pyramiden, gleichfalls erwähnt er die Wirkung von Feuchtigkeit und Salzlösungen: "Gebäude, die der Feuchtigkeit ausgesetzt sind, oder, wo Salzwasser Schaden bringt, erhalten besser eine Unterlage aus Ziegelstein." (Vieser (1986)).

Wasserlösliche Salze wirken auf vielfältige Weise und durch verschiedene Prozesse schädigend auf Baustoffe und auch auf Konservierungsmaßnahmen ein.

Salze können auf unterschiedlichen Wegen in das Gestein eingetragen werden, oder auch erst im Gestein als Reaktionsprodukt entstehen.

Durch Feuchte- und Temperaturwechsel werden Salze gelöst, mobilisiert und erneut abgelagert, was zu gravierenden Schäden führen kann.

Durch unterschiedliche Entsalzungsmethoden kann der Salzgehalt in Natursteinen reduziert werden.

Dabei wird bei ortsgebundenen Objekten meist das Verfahren der Kompressenentsalzung angewandt.

Um einen optimalen Entsalzungserfolg zu erreichen, werden je nach örtlicher Gegebenheit unterschiedliche Kompressensysteme eingesetzt, die im Wesentlichen aus Zellulose, Tonmineralen und Sand in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen bestehen.

In der Literatur existieren einige systematische Untersuchungen über die Wirksamkeit unterschiedlicher Kompressenzusammensetzungen (Grassegger et al (2002), Wagner (1993), Eggloffstein & Auras (2000), Legrum (1993)).

In der Regel wird der Entsalzungserfolg durch Bestimmung des Gehaltes an salzbildenden Ionen im wässrigen Auszug der Kompressen kontrolliert.

Wie jedoch die salzbildenden Ionen in den Kompressen vorliegen, wurde bisher noch nicht detailliert untersucht. Hierbei stellen sich die Fragen, ob und wie die Ionen an den anorganischen Kompressenbestandteilen gebunden sind, wie fest die Ionen dort gebunden sind und ob eventuelle Mineralreaktionen stattfinden.

Eine feste Bindung innerhalb der Struktur oder aber Mineralneubildungen würden den Entsalzungserfolg insofern steigern, als dass die Ionen dauerhaft aus der Lösung auf der Seite der Kompressen entfernt werden, so dass weitere Ionen zum Erreichen des Konzentrationsausgleiches nachdiffundieren können.

Diese Fragestellungen sollen in der vorliegenden Arbeit untersucht werden.

Neben Tonmineralen, die übliche Kompressenbestandteile darstellen, werden erstmals auch das Speichermineral Zeolith A und das Layered Double Hydroxide - Mineral Hydrotalkit in Bezug auf Mineralreaktionen bzw. Bindung der salzbildenden Ionen untersucht.

Die Salzbelastung wird modellhaft für Nitrate und Natriumchlorid untersucht, die unterschiedlichen Salze liegen getrennt voneinander vor. Jedoch darf nicht außer acht gelassen werden, dass in natürlichen Systemen immer unterschiedliche Salze nebeneinander vorliegen, die Wechselwirkungen aufeinander ausüben. Solche Untersuchungen müssen wegen der Komplexität späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

2. Salze

2.1 Grundlagen

Salze sind das Produkt der chemischen Reaktion von Säuren mit Basen. Das Reaktionsprodukt einer schwachen Säure mit einer starken Base ist ein basisches Salz und Wasser, reagiert eine starke Säure mit einer schwachen Base, so entstehen ein saures Salz und Wasser (Schwarz (2000)).

Wenn ein Salz in einer wässrigen Lösung auskristallisiert, kontrolliert folgende Beziehung die Ausfällung:

$$[M^{n+}]^x \cdot [A^{m-}]^y = K$$

mit x, y = Zahl der Kationen, Anionen

$[M^{n+}]$ und $[A^{m-}]$ sind die Ionenaktivitäten, K ist die Gleichgewichtskonstante bei gegebener Temperatur und Druck.

Ist das Ionenaktivitätsprodukt (IAP)

$$(M^{n+}) \cdot (A^{m-}) = IAP$$

größer als die Gleichgewichtskonstante K, so kommt es zur Kristallisation.

Für feste Stoffe mit positiver Lösungswärme steigt die Löslichkeit mit der Temperatur, im umgekehrten Fall sinkt sie. Die Löslichkeit beschreibt die maximale Menge eines Salzes, die sich bei einer bestimmten Temperatur in Lösungsmitteln, z.B. Wasser, lösen kann.

Dieser Wert ist für jedes Salz charakteristisch, und wird unter anderem von der Gitterenergie bestimmt.

In polaren Lösungsmitteln wie Wasser sind Salze, solange die Gitterenergie nicht zu hoch ist,

leicht löslich. Ein weiterer Parameter, der Kristallisation und Lösung beeinflusst, ist die sogenannte Gleichgewichtsfeuchte (von manchen Autoren wird diese auch als Dekompressionsfeuchte bezeichnet (Steiger et al (1998)).

Die Gleichgewichtsfeuchte entspricht der relativen Luftfeuchte, bei der im Objekt enthaltene Salze weder in Lösung gehen, noch auskristallisieren und ist ein spezifisches Maß für die Hygroskopizität. Unterhalb der Gleichgewichtsfeuchte kristallisiert das Salz, darüber löst es sich in der aus der Luft aufgenommenen Feuchte auf. Eine Variation der relativen Luftfeuchtigkeit verursacht einen ständigen Wechsel von Kristallisation und Auflösung (Schwarz (2000)).

In Tabelle 1 sind Löslichkeit und Gleichgewichtsfeuchte häufig auftretender bauschädlicher Salze dargestellt.

Durch eine Kombination unterschiedlicher Salze werden die Ionenstärken und

Tab. 1: Löslichkeit und Gleichgewichtsfeuchten häufig auftretender Salze bei 20°C nach Schwarz (2000)

Salz	Löslichkeit [g/l (°C)]	Gleichgewichtsfeuchte [%rF (°C)]
CaCl ₂ · 6H ₂ O	5360 (20)	29,0 (25)
MgCl ₂ · 6H ₂ O	1670	33 (25)
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	2660	50 (25)
Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	330	71 (35)
NaCl	358	75,3 (25)
NaNO ₃	880	75,4 (20)
Na ₂ SO ₄	162	81,7 (25)
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	900	87 (25)
MgSO ₄ · 7H ₂ O	710	90,1 (20)
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	215,2	92 (18,5)
KNO ₃	315	94,6 (20)
K ₂ Ca(SO ₄) · H ₂ O	2,5	-
CaSO ₄ · 2H ₂ O	2	-
CaCO ₃	0,014 (25)	-
BaSO ₄	0,002	-

damit die Aktivitätskoeffizienten aller in der Lösung vorhandenen Komponenten verändert. Daraus ergeben sich Veränderungen von Gleichgewichtskonzentration, Dampfdrücken über Lösungen und Löslichkeiten (Einsalz-, Aussalzeffekt) (Pitzer (1991)).

2.2 Bauschädliche Salze

In den Porensystemen von Natursteinen können sich über verschiedenen Prozesse Fremdstoffe einlagern. In der Regel handelt es sich um Salze, die ohne Frage einen großen Schadensverursacher darstellen.

Bauschädliche Salze können als leicht lösliche, ionare, meist anorganische Verbindungen angesehen werden. Die von ihnen hervorgerufenen Schäden können sowohl mechanischen als auch chemischen Ursprungs sein (Grassegger et al (2002)).

Für die Verwitterungsprozesse am Bauwerk sind in erster Linie die Umgebungsbedingungen bedeutsam. Entscheidend ist die Gegenwart von Wasser. Es dient als Lösungs- und Transportmedium und ist flüssig und gasförmig wirksam (Goudie & Viles (1997)).

In Tabelle 2 sind häufig auftretende, bauschädliche Salze, nach Anionen gruppiert, aufgeführt - ohne Anspruch auf Vollständigkeit:

Tab. 2: Bauschädliche Salze nach Zender (1982)

Karbonate: Salze der Kohlensäure, wichtigstes Strukturelement ist das Komplexanion $[\text{CO}_3]^{2-}$; die Wasserlöslichkeit ist vor allem bei kohlenensäurehaltigem Wasser hoch.	
Natrit	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Thermonatrit	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nahcolit	NaHCO_3
Trona	$\text{Na}_3 \text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Sulfate: Entstehen durch Oxidation von Schwefel oder Schwefelverbindungen. Sulfate sind Verbindungen mit dem zweiwertigen Anion $[\text{SO}_4]^{2-}$. Stabile Verbindungen des $[\text{SO}_4]^{2-}$ Komplexes werden nur mit großen, zweiwertigen Kationen (z.B. Barium) eingegangen. In anderen Verbindungen stabilisieren sich Sulfate meist durch den zusätzlichen Einbau von Wasser oder zusätzlichen Anionen wie $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{OH}]^-$.	
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bassanit	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$
Epsomit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Hexahydrat	$\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Mirabilit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Thenardit	Na_2SO_4
Arcanit	K_2SO_4
Astrakanit	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Picromerit	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Syngenit	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Glaserit	$\text{K}_3\text{Na} (\text{SO}_4)_2$

Chloride: Ionare Verbindungen mit Cl⁻-Anionen und Erdalkalien bzw. Alkalien. In Wasser sind Chloride leicht löslich.

Halit	NaCl
Sylvin	KCl
Bischofite	MgCl · 6H ₂ O
Antarcticite	CaCl ₂ · 6H ₂ O

Nitrate: Leichtlöslich, Hauptbestandteil ist das [NO₃]⁻ – Anion. Der Stickstoff stammt größtenteils aus der Luft. Durch bakterielle Vorgänge bilden sich durch biogene Oxidationsreaktionen Kalium- bzw. Natriumnitrate, Erdalkalinitrate sind seltener.

Nitrocalcit	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O
Nitromagnesit	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O
Nitronatrit	NaNO ₃
Nitrokalit	KNO ₃
Ammonsalpeter	Na ₄ NO ₃

Allgemeine Angaben für Mindestsalzgehalte, die eine Schädigung hervorrufen, kann auf Grund der unterschiedlichen mineralischen Gefüge und verschiedenster Salzkombinationen nicht gegeben werden. Allerdings lassen sich aus Praxiserfahrungen und Experimenten Größenordnungen angeben, die in Tabelle 3 aufgeführt sind (Grassegger et al (2002)).

Tab. 3: Bewertung der Gefährdung durch unterschiedliche Konzentrationen von Anionen aus bauschädlichen Salzen nach Grassegger et al (2002)

Sulfat [M.-%]	Chlorid [M.-%]	Nitrat [M.-%]	Konzentration [mmol/kg]	Wertung
Bis 0,02	Bis 0,01	Bis 0,02	Bis 2,5	Unbelastet Stufe 0
Bis 0,1	Bis 0,03	Bis 0,05	Bis 8,0	Gering Stufe 1
Bis 0,2	Bis 0,1	Bis 0,2	Bis 25,0	Mittel Stufe 2
Bis 0,8	Bis 0,3	Bis 0,5	Bis 80,0	Hoch Stufe 3
Ab 0,8	Ab 0,3	Ab 0,5	Ab 80,0	Extrem Stufe 4

Die Herkunft von Salzen im Mauerwerk können verschiedenen Quellen zugeordnet werden (Steiger et al (1998)).

Salze können schon primär im Gestein vorhanden sein, d.h. sie wurden mit der Bildung des Sediments zeitgleich ausgeschieden.

Tabelle 4 zeigt natürliche Chlorid- und Sulfatmengen von typischen Bausteinen:

Tab. 4: Natürliche Chlorid- und Sulfatmengen von Gesteinen nach Goudie & Viles (1997)

Gestein	Sulfat (in ppm)	Chlorid (in ppm)
Karbonat	240	130-660
Granit	270-440	130-240
Basalt	250-300	50-160
Sandstein	240	10-20

Diese Grundbelastung des Gesteins führt allerdings selten zu problematischen Salzanreicherungen (Steiger et al (1998)).

Den Eintrag von Salzen bzw. salzbildenden Ionen gewährleistet der natürliche Verwitterungskreislauf durch Verwitterung von Gesteinen, Bodenbildung, Regen- und Grundwasser, Immissionen durch Vulkanismus, mikrobielle Aktivität sowie durch anthropogene Einflüsse (Luftverschmutzung, Industrieabwässer).

Die gelösten Schadstoffe gelangen über Diffusions- bzw. Kondensationsprozesse und kapillare Kräfte in die Baustoffe.

Des Weiteren können Schadstoffe über aufsteigende Bodenwässer in das Bauobjekt gelangen. Oft sind nicht alle Bestandteile der Salze schon in der Bodenlösung vorhanden, sondern entstehen durch chemische Reaktion der Wässer mit den gesteinsbildenden Mineralen und Baustoffen. Ein Beispiel hierfür ist die Gipsbildung aus dem Bindemittel Kalk und schwefelsaurem Regenwasser (Goudie & Viles (1997)).

Salze können sich auf verschiedene Art und Weise schädigend auf Baustoffe auswirken:

Linearer Wachstumsdruck: Wird das Wachstum eines auskristallisierten Salzes behindert, so baut sich zunächst ein Druck auf, der die Löslichkeit des Kristalls erhöht, und so das Wachstum stoppt. Wird diese Löslichkeit durch eine erhöhte Konzentration der Salzlösung überschritten, so kann der Kristall weiterwachsen. Es baut sich ein Druck in die entsprechende Wachstumsrichtung auf. (Correns & Steinborn (1993)).

Hydrostatischer Kristallisationsdruck: Haben ausgefallte Salze und die Restlösung ein größeres Volumen als die ursprüngliche Lösung, so baut sich ein hydrostatischer Druck auf die Porenwandungen auf. Voraussetzung ist, dass die auskristallisierten Salze die Poren verschließen.

Hydratationsdruck: Die Bildung einer hydratisierten Form einer Verbindung ist durch komplette Auflösung und Neubildung sowie durch Umbildung des Kristalls in festem Zustand möglich. Durch den Einbau von Wasser in das Kristallgitter erhöht sich meist das Volumen. Ein Beispiel hierfür ist die Umwandlung von Thenardit zu Mirabilit, was eine Volumenzunahme um das 4,2-fache zu Folge hat.

Beeinflussung der hygrischen Dehnung: Gesteine und Baustoffe können quellen, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen. Herrscht eine Salzbelastung vor, so stellt sich eine höhere Gleichgewichtsfeuchte ein, die Quellprozesse verstärkt.

Osmotische Effekte: Durch Verdunstung und Durchfeuchtung entstehen in einem porösen System lokale Konzentrationsunterschiede in Lösungen. Wenn möglich stellt sich ein Teilchentransport in Richtung des Konzentrationsgefälles ein. Sind die Lösungen durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt (z.B. Kolloide, die sich durch die Befeuchtung bilden), entsteht ein „Osmotischer Druck“ - das Ausmaß der schädigenden Wirkung von osmotischen Drücken ist jedoch nur wenig untersucht.

Dynamisch-synergetische Effekte: Pühringer (1983) geht davon aus, dass nicht nur Lösungen Salze transportieren können, sondern die Salze auch die Flüssigkeit transportieren und fixieren können: Trocknet eine Salzlösung aus, so entstehen Salzflecken. Diese ziehen wiederum Flüssigkeit an die Verdunstungsfront. Dementsprechend werden die kapillaren Kräfte poröser Baustoffe für die Salzwanderung nicht mehr benötigt. Änderungen der Temperatur oder der Luftfeuchtigkeit haben eine Änderung der Kristallgröße oder eine Deformation der Salzablagerung zu Folge. Dies bewirkt eine Schubspannung, die nach und nach den Baustoff zerstören kann. Voraussetzung ist natürlich, dass es im Porenraum zu Feuchteänderungen kommen kann, und der Salzgehalt so gering ist, dass sich keine konstante Luftfeuchte im Porenraum einstellen kann (Rupp (1993), Schwarz (2000)).

Des Weiteren werden in der Literatur ein porenabhängiger Kristallisationsdruck und chemomechanische Effekte als Schadensmechanismen genannt (Schwarz (2000)).

3. Entsalzung in der Denkmalpflege

Mit dem Begriff "Entsalzung" wird in der Denkmalpflege grundsätzlich das Entfernen von bauschädlichen Salzen in porösen Baustoffen verbunden.

Ein vollständiges Entfernen ist jedoch in den wenigsten Fällen durchführbar, so dass der Begriff "Salzreduzierung" womöglich treffender ist.

Ziel jeglicher „Entsalzungsmaßnahmen“ ist eine Reduzierung bauschädlicher Salze im Porensystem von Natursteinen. Unbedingt erforderlich ist, dass dieser Prozess zerstörungsfrei und ohne bleibende Rückstände durchführbar ist (Grassegger et al (2002)).

Trotz allem muss bei salzbelasteten Gebäuden neben der Salzreduzierung versucht werden, eine erneute Salzzufuhr zu unterbinden.

Grundsätzlich gibt es drei Transportmechanismen der Salzwanderung aus Lösungen in porösen Bauteilen:

- Diffusion infolge des Konzentrationsausgleiches zwischen verschiedenen konzentrierten Lösungen
- Kapillarer Transport
- Elektromigration - d.h. Salzionen in der Lösung transportieren bei Spannungsanlegung elektrische Ladungen an den Gegenpool (Fischer (1991))

3.1 Entsalzungsverfahren

Zur Entsalzung von Steindenkmälern werden in der Literatur im Wesentlichen drei Möglichkeiten beschrieben: Entsalzung im Wasserbad, Kompressenentsalzung und elektrochemische Verfahren zur Entsalzung.

Wasserlösliche Salze lagern sich vorzugsweise in Verdunstungsbereichen von Objekten an.

Die **Kompressenentsalzung** beruht auf dem Prinzip, Salze in Wasser zu lösen und aus dem Objekt in die Komresse zu transportieren (Grassegger et al (2002)).

Unter einer Entsalzungskomresse versteht man eine Schicht, die vorübergehend auf das zu entsalzende Objekt aufgebracht wird, und einen Teil der Salze in sich aufnehmen soll.

Die Schicht wird anschließend mitsamt ihrer Salzfracht entfernt (Grassegger et al (2002)).

Es muss beachtet werden, dass eine Kompressenentsalzung nur sinnvoll ist, wenn es sich bei der Salzbelastung hauptsächlich um leichtlösliche Salze handelt (Egloffstein & Auras (2000)).

In ihrem Funktionsprinzip wird zwischen dauer-nassen und abtrocknenden Kompressen unterschieden.

Dauernasse Kompressen werden während der gesamten Anwendungsdauer nass gehalten, so dass kein Feuchtegradient entsteht und die Salzreduzierung auf dem Prinzip der Diffusion beruht. Abbildung 1 zeigt das Funktionsprinzip schematisch.

Durch das Aufbringen von feuchten Kompressen kann die Entsalzungstiefe über den Wassergehalt der Kompressen eingestellt werden (Grassegger et al (2002)).

Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass Salze durch den Flüssigkeitseintrag auch weiter ins Innere des Objekts transportiert werden können.

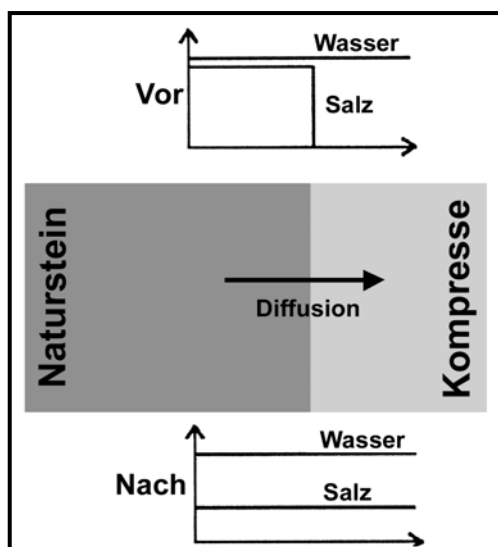


Abb. 1: Funktionsprinzip einer dauernassen Komresse nach Grassegger et al (2002)

Dementsprechend sollten dauernasse Kompressen nur bei stark durchfeuchteten Gesteinen sowie Objekten mit eingeschränkter Trocknungsmöglichkeit eingesetzt werden.

Bei abtrocknenden Kompressen trocknet das Material auf dem Objekt aus, der Verdunstungsbereich wird so verlagert, dass er außerhalb des Objektes, nämlich an der Oberfläche bzw. in der Komresse liegt (Rathgen (1926), Plenderleith (1962), Lehmann (1967), Anon (1973)).

Der Transport der gelösten Salze erfolgt durch die Eigenbewegung der kapillaren Ionen sowie der Flüssigkeitsbewegung, die eine Folge von Feuchte- (Kapillartransport), Druck-, Temperatur- und Dichte- gradienten (Konvektion) ist.

Abbildung 2 zeigt das Funktionsprinzip einer abtrocknenden Komresse (Grassegger et al (2002)).

Eine Kombination einer dauernassen und abtrocknenden Komresse beschreiben Schuh und Ettl (1992), die ein Objekt in ein feuchtes Sandbett gelegt, und die umliegende Sandfläche abgedeckt haben. Auf die Steinoberfläche wurde eine Komresse aufgetragen. Das Sandbett hatte die Funktion, stetig zu befeuchten, die trocknende Komresse sorgte für den kapillaren Transport der gelösten Salze. Hierbei muss beachtet werden, dass diese Methode wie die Entsalzung im Wasserbad nur für transportable Objekte anwendbar ist (Schuh & Ettl (1992)).

Die in der Denkmalpflege angewandten Entsalzungskompressen sollen, neben ihrer eigentlichen Wirkung, bestimmte Eigenschaften haben:

- Kompressenbestandteile müssen frei von löslichen Salzen sein
- Die Kompressenmischung muss gut auftragbar und entfernbar sein, gut haften und darf keine Spuren auf den Untergrund übertragen (Grassegger et al (2002), Anon (1973))

Eine Abwandlung der Kompressenentsalzung ist das Injektionskompressenverfahren nach Friese und Hermoneit (1993). Bei diesem Verfahren wird das Wasser durch Bohrlöcher in das Innere des Mauerwerks gegeben. Das Wasser breitet sich kugelförmig aus, durch Überlappungen der unterschiedlichen Wasserfronten entstehen kapillare Wasserströme aus dem Inneren des Mauerwerks an die Oberfläche der Komresse, an der das Wasser verdunsten kann (Friese & Hermoneit (1993)).

Handelsübliche Entsalzungskompressen bestehen im Allgemeinen aus reiner Zellulose, die ein hohes Flüssigkeitsaufnahmevermögen aufweist, oder Mischungen aus Zellulose, mineralischen Komponenten mit großen spezifischen Oberflächen und guten Adsorptionseigenschaften (Tonminerale), sowie inerten Füllstoffen (Quarzsand), um ein lockeres Gefüge zu erzeugen, die Verarbeitbarkeit und die Schwindneigung zu verbessern.

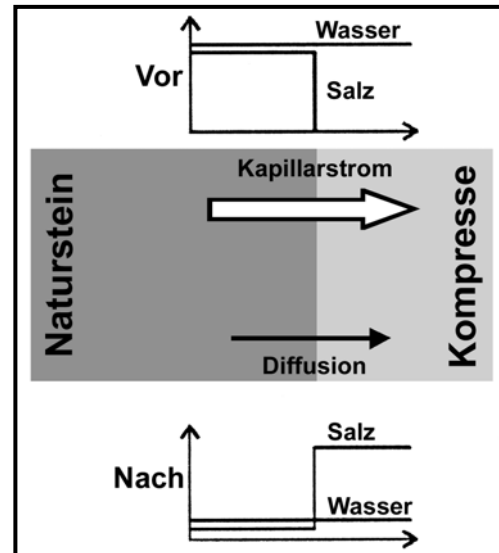


Abb. 2: Funktionsprinzip einer abtrocknenden Komresse nach Grassegger et al (2002)

In Tabelle 5 sind Vor- und Nachteile sowie die vermuteten Wirkungsweisen unterschiedlicher Kompressenzusammensetzungen nach Grassegger et al (2002) aufgeführt.

Tab. 5: Wirkungsweisen unterschiedlicher Kompressenbestandteile nach Grassegger et al (2002)

Bestandteil	Vermutete Wirkungsweise	Behandlungsvorschriften
Reine Zellulose	Trägermaterial das als Quellmittel wirkt Hauptwirkung: Diffusion in freies Wasser	Mit Wasser bis zur Verarbeitbarkeit angeteigt
Bentonit	Feinkapillar, kapillaraktives Saugen Ionentauscher, d.h. Salze werden adsorbiert und gegen Wasser ausgetauscht Quellfähig, d.h. stabilisierende Wirkung, hoher Wassergehalt	Wird mit Wasser angesetzt bis zur Verarbeitbarkeit, zum Teil mit Zellulose gemischt
Attapulgit	Feinkapillar, kapillaraktives Saugen Starker Ionentauscher Wirkung: Wasserbindung durch Tone	Wird mit Wasser angesetzt bis zur Verarbeitbarkeit, zum Teil mit Zellulose gemischt
Kaolin	Feinkapillar, kapillaraktives Saugen Schwacher Ionentauscher Wirkung: Wasserbindung	Wird mit Wasser angesetzt bis zur Verarbeitbarkeit
Zeitungspapier überwiegend Zellulose, aber auch Holzfasern, Füllstoffe	Trägermaterial, das als Quellmittel wirkt, Hauptwirkung: Diffusion in freies Wasser und starke Adsorption an Holzfasern und Füllstoffen?	Vermutlich ähnliche Wirkung wie Zellulosen, aber höhere Standfestigkeit mit geringerem Wasseranteil Nachteile: es können u.U. Bleichmittel, Farben und Herstellungsmittel eingeschleppt werden
Tone ohne nähere Spezifikation	Hohe Saugspannungen durch feine Kapillarität im Idealfall; kann aber auch abdichtend wirken nur z.T. Adsorbereigenschaften, stark materialabhängig	
Zellulose – Abmischungen mit hohem Sandanteil	Kapillare Wirkung durch eine poröse Struktur Adsorptionswirkung durch Zellulose und Tone Standfestigkeit erhöht Wassergehalt niedriger aber konstant	
Gelartiges Trägermaterial, z.B. Methylzellulose, Reismehl, Gelatine	Stark wasserhaltige und quellfähige Gele sollen gelpermeationsähnliche Diffusion in das Gel ermöglichen, hoher Wassergehalt wirkt osmotisch ? Gute Haftung Bei Trocknung Schrumpfen und abziehbarer Film	Ansatz mit hohem Wasseranteil, quellen lassen
Sumpfkalk (plus Additive)-Kompressen	Gute Haftung Kapillare Wirkung durch eine poröse Struktur Bindet manche Salze zu Ca-Salzen Alkalischer Einfluss Rückdiffusionsgefahr durch hohe Ionenkonzentration Sehr lange Standzeiten möglich	mörtelähnlich

Bei der **Entsalzung im Wasserbad** werden bauschädliche Salze in Lösung gebracht (Rathgen (1926)). Das Steinobjekt wird in leicht erwärmtes oder kaltes Wasser gelegt. Grad und Geschwindigkeit der Entsalzung sind abhängig von der Größe des Objektes, des Materials, der Art der Salze und deren Verteilung und Konzentration. Diese Methode ist auf

transportable Objekte beschränkt und zeitaufwendig. Die Eignung der Objekte für diese

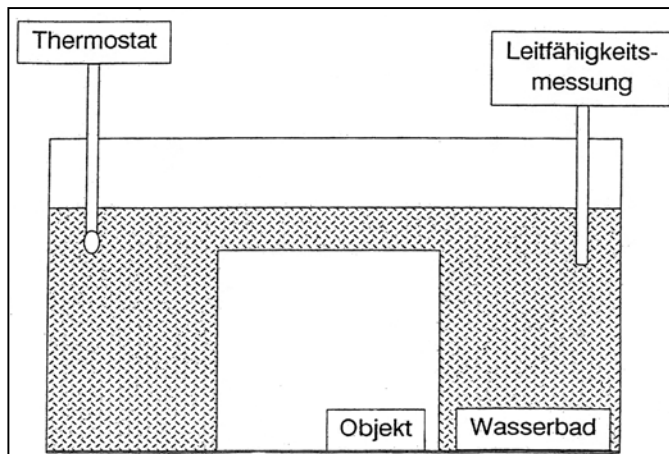


Abb. 3: Schematische Darstellung der Entsalzung im Wasserbad nach Legrum (1993)

Methode muss überprüft werden, um eventuelle Schäden wie Materialverluste bzw. eine Gefährdung von eventuellen Farbschichten durch die vollständige Durchfeuchtung am Objekt auszuschließen.

Abbildung 3 stellt schematisch die Entsalzung im Wasserbad dar.

Eine weitere Entsalzungsmethode, die in der Literatur beschrieben wird, ist **Entsalzung im Vakuum**. Durch eine Vakuumpumpe wird Wasser durch das Objekt gesaugt und soll die Salze auswaschen (Kratz (1963)).

Die **elektrochemische Entsalzung** lässt unterschiedliche Anordnungen zu:

Die **Elektrolyse** beruht darauf, dass ein Flüssigkeitstransport erst oberhalb einer Schwellenspannung zwischen zwei Materialien einsetzt (20-120V/m). Durch eine angelegte Spannung sollen Wassermoleküle und Ionen in Bewegung gesetzt und zu den Elektroden transportiert werden (Wittmann (1981)).

Bei diesem Verfahren müssen die Objekte befeuchtet werden. Abbildung 4 zeigt diesen Prozess schematisch.

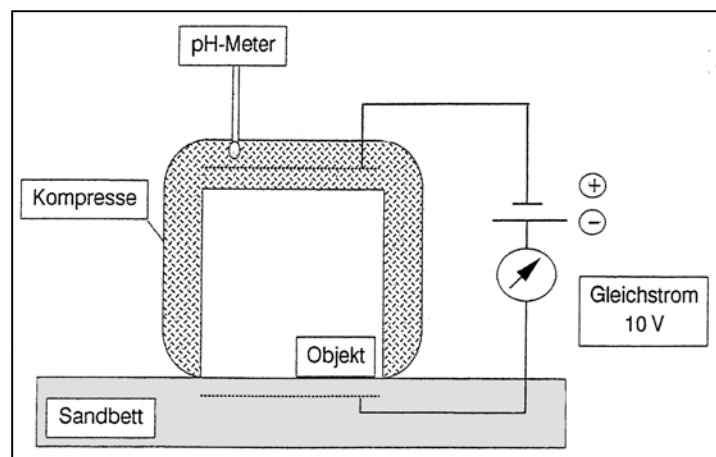
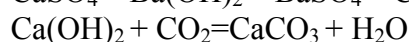
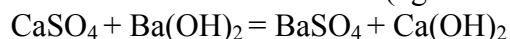


Abb. 4: Schematische Darstellung der elektrolytischen Entsalzung nach Legrum (1993)

Bei der **elektrodialytischen Entsalzung** nach Skibinski (Skibinski (1985), Felix et al (1985)) kommt ein mehrkammeriges Dialysebad zum Einsatz, so dass die Elektrodenpolarisation vermindert wird, und zwei Kammern zur Ansammlung der Salze entstehen.

Ein weiteres Verfahren, Salzsäden zu verhindern, stellt die **Immobilisierung von wasserlöslichen Salzen** dar. Hier werden schwerlösliche Salze in nahezu unlösliche Produkte umgewandelt.

Ein Beispiel hierfür ist die Bariummethode nach Lewyn & Bear (1974), Stambolov (1968) und Sayre (1970) bzw. Matteini (1991). Gips soll sich mit *Bariumhydroxid* in das schwerlösliche Bariumsulfat (vgl. Tabelle 1) umwandeln:



Bei dieser Methode muss jedoch beachtet werden, dass diese Reaktion nur oberflächennah wirkt, und man nie eine vollständige Umwandlung erreichen wird. Für eine optimale Entsalzung muss die genaue Konzentration der Salze, die meist lokal unterschiedlich ist, bekannt sein. Außerdem muss bedacht werden, dass es bei der Umwandlung löslicher Salze zu einer Veränderung der mechanischen Gefügeparameter kommen kann.

Dementsprechend muss abgewägt werden, ob sich dieser Eingriff als lohnend erweist (Fritz (1992), Kollmann (1986)).

Ein als negativ zu beurteilender Aspekt dieser Methode ist, dass hier keine Entsalzung vorliegt, d.h. die schädigenden Substanzen werden im Objekt belassen. Eine Umwandlung ist im Grunde genommen die Erzeugung neuer, wenn auch schwerer löslicher Salze (Legrum (1993)).

Die Möglichkeit, leicht wasserlösliche Salze durch Umwandlung in schwerlösliche Salze zu immobilisieren, wird teilweise bei Sanierungen angewendet.

Der Erfolg der unterschiedlichen Entsalzungsmaßnahmen hängt von den Materialkennwerten des Gesteins (Mineralbestand, Porenverteilung und -radien) und der Art der Salze ab (Schuh & Ettl (1992)).

4. Experimentelles

In der vorliegenden Arbeit wird die Wirkungsweise unterschiedlicher Kompressenmischungen untersucht. Hierbei wird weniger auf die Quantität der Aufnahme schädigender salzbindender Ionen als auf die chemischen und physikalischen Prozesse zwischen den Kompressenbestandteilen und Salzen eingegangen.

Neben üblicherweise eingesetzten Tonmineralen, hier Allophan, Bentonit, Kaolin und Sepiolith wurden das Speichermineral Zeolith A und das LDH-Mineral Hydrotalkit in Verbindung mit Zellulose als Kompressenbestandteile eingesetzt und untersucht.

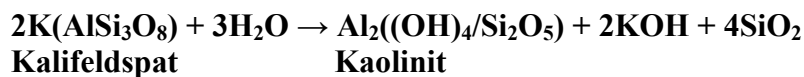
Zweck ist es, die Art der Bindung salzbildender Ionen an Tonmineralen sowie dem Speicher- und LDH-Mineral zu beschreiben.

4.1 Kompressenbestandteile

4.1.1 Tonminerale

Tonminerale werden auch als sekundäre Silikate bezeichnet, da sie bei deren Verwitterung entstehen (Scheffer & Schachtschabel (1992)).

Folgende Reaktionsgleichung zeigt z.B. die Verwitterung von Kalifeldspat zu dem Tonmineral Kaolinit:



Mit Ausnahme des amorphen Allophans gehören Tonminerale zu den Phyllosilikaten.

Sie sind aus miteinander zu einem zweidimensionalen Netz verknüpften SiO_4 -Tetraedern sowie AlO_6 - bzw. MgO_6 - oder FeO_6 -Oktaedern aufgebaut.

Diese Netze lagern sich aneinander und werden über gemeinsame Brückensauerstoffatome verbunden (Hiller (1962)).

Je nach Anordnung der Schichten unterteilt man Tonminerale in Dreischichtminerale und Zweischichtminerale. Während Zweischichtminerale aus einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht aufgebaut sind, bestehen Dreischichtminerale aus zwei Tetraederschichten, die eine Oktaederschicht zwischen sich aufnehmen. Eine weitere Klassifizierung erfolgt nach der Anzahl der besetzten Oktaederpositionen, bei dioktaedrischen sind nur 2/3, bei trioktaedrischen alle besetzt.

Tabelle 6 zeigt eine Einteilung der Schichtsilikate.

Tab. 6: Einteilung der Schichtsilikate nach Huber (1997)

Schichttyp ¹⁾	Gruppe	Untergruppe	Beispiele
1:1	Serpentin-Kaolin-Gruppe ($\xi = 0$) ²⁾	Serpentine (tr) ³⁾ Kaoline (di)	Chrysotil Antigorit Kaolinit Halloysit
2:1	Talk-Pyrophyllit-Gruppe ($\xi = 0$)	Talk (tr) Pyrophyllit (di)	
	Smectite ($\xi \sim 0,2-0,6$)	Smectite (tr) Smectite (di)	Saponit Hectorit Montmorillonit Beidellit Nontronit
	Vermiculite ($\xi \sim 0,6-0,9$)	Vermiculite (tr) Vermiculite (di)	
	Illite ($\xi \sim 0,6-0,9$)	Illite (tr)? Illite (di)	
	Glimmer ($\xi = 1$)	Glimmer (tr) Glimmer (di)	Biotit Phlogopit Lepidolith Muskovit Paragonit
	Sprödglimmer ($\xi \sim 2$)	Sprödglimmer (di)	Margarit
2:1	Chlorite (ξ variabel)	Alle Kombinationen (tr) und (di)	
(2:1)	Sepiolith-Palygorskit-Gruppe		Sepiolith Palygorskit
1) 1:1 = Zweischichtminerale 2:1 = Dreischichtminerale 2) ξ = Schichtladung 3) tr = trioktaedrisch di = dioktaedrisch			

Die Kristalle von Tonmineralen sind meist submikroskopisch kleine Blättchen, deren Größe in der Regel unter $2\mu\text{m}$ liegt.

Tonminerale haben zahlreiche, charakteristische chemisch-physikalische Eigenschaften.

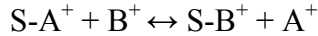
Die mögliche Einlagerung von Wasser sowie anderer Moleküle zwischen die Gitterschichten oder die Umhüllung der Blättchen von Wassermolekülen bedingt eine Quellfähigkeit.

Durch die große Oberflächenaktivität wird außerdem die Fähigkeit zu adsorbieren und adsorbierte oder eingebaute Ionen - vorwiegend Alkalien oder Erdalkalien - auszutauschen, begründet (Hiller (1962)).

Die Adsorption von Kationen und Anionen erfolgt an der Oberfläche, zwischen den Schichten ist ein Kationenausch möglich.

Bei dem Vorgang des Austausches handelt es sich um einen chemischen Umsetzungsvorgang, bei dem Ionen aus der Lösung partiell oder vollständig die an der Oberfläche haftenden Ionen verdrängen. Ionen in Lösung werden an der Oberfläche adsorbiert, eine äquivalente Menge des Ionenbelags wird an die Lösung abgegeben (Hövelmann (2002)).

Kationenaustauschreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Für Kationen gilt:



(S = Sorbent; A^+ , B^+ = austauschbare Kationen)

Die Gleichgewichtskonstante bestimmt wie folgt die Austauschreaktion:

$$K = \frac{a_{B^+} \times a_{A^+}}{a_{A^+} \times a_{B^+}} \text{ mit } a_i = c_i \gamma_i$$

a_i = Aktivität der Ionen in der Lösung bzw. an der Oberfläche

c_i = Konzentration der Ionen in der Lösung bzw. an der Oberfläche

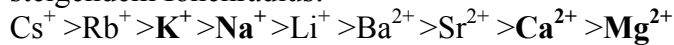
γ_i = Aktivitätskoeffizient der Ionen in der Lösung bzw. an der Oberfläche

Der Selektivitätskoeffizient kann über die Konzentration der Ionen errechnet werden.

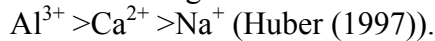
Je stärker B^+ gegen A^+ bevorzugt wird, desto stärker greift dieser, jedoch ändert sich das mit zunehmendem Austauschgrad.

Aus Vergleichen von Austauschreaktionen lassen sich Selektivitätsreihen aufstellen.

Die Selektivität innerhalb einer Hauptgruppe steigt bei ein- und zweiwertigen Kationen mit steigendem Ionenradius:



Mit der Wertigkeit der Kationen steigt auch ihr Bindevermögen an:



Die Kationenaustauschkapazität (KAK) ist abhängig von der Schichtladung und vom pH-Wert.

An der Gesamtkationenaustauschkapazität sind zu $\frac{1}{4}$ die randlichen Schichtladungen beteiligt, zu $\frac{3}{4}$ die Zwischenschichtkationen (Pöllmann (2002)).

In Abbildung 5 wird schematisch das Prinzip des Kationentausches gezeigt.

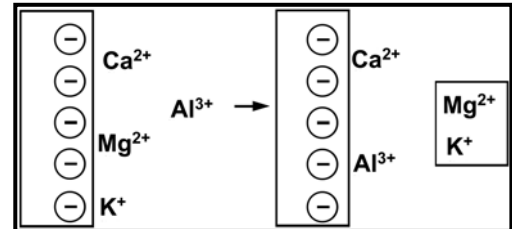


Abb. 5: Kationenaustausch nach Fischer (2002)

Die Adsorption kann als Bindung von Atomen, Molekülen und Ionen an der Oberfläche von Festkörpern durch chemische und physikalische Kräfte definiert werden (Hövelmann (2002)).

Die Bindung von Ionen an der Oberfläche erfordert, dass eine Oberflächenladung besteht. Negative Ladung entstehen zum einen durch isomorphen Ersatz in der Kristallstruktur des

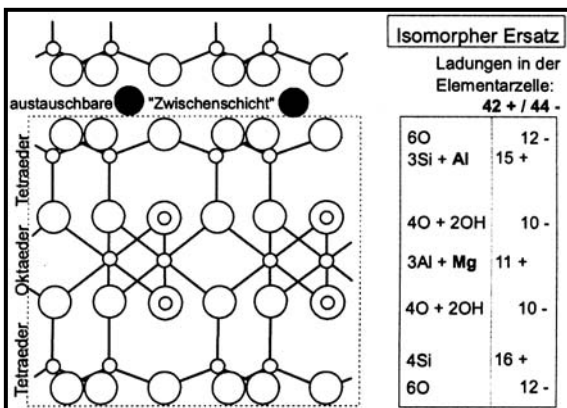


Abb. 6: Isomorpher Ersatz nach Fischer (2002)

Sorbenten (permanente Ladung) sowie durch Abdissoziation von H^+ -Ionen von der Oberfläche (variable Ladung). Mit steigendem pH-Wert der umgebenden Lösung nimmt dieser Vorgang zu. Bei niedrigen pH-Werten wird ein zusätzliches Proton angelagert und die Struktur positiv geladen. Folglich ist die Kationensorption bei hohen pH-Werten, die Anionensorption bei niedrigen pH-Werten vorherrschend (Scheffer & Schachtschabel (1992)).

Abbildung 6 stellt den isomorphen Ersatz schematisch dar.

Die Kationensorption und die Anionensorption steigt mit steigender Konzentration der Salzlösung. Die Einlagerung gitterfremder Anionen erfolgt zwischen den Schichtpaketen auf Grund deren geringer Bindungsstärke untereinander (Scheffer & Schachtschabel (1992)).

4.1.1.1 Allophan

Chemische Formel: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3-2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2,5-3}$

Kristallsystem: Amorph

Strunz Nr. (Strunz (2001)): 9.ED.10.

Typische Lagerstätte: Gräfenthal, Thüringen, Deutschland (Perroud (2002))

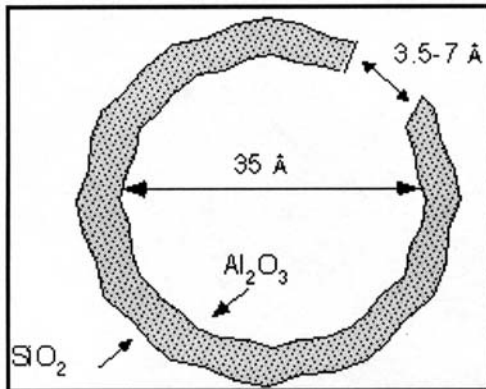


Abb. 7: Schematische Darstellung einer Hohlkugel

Allophane sind keine festen chemischen Verbindungen, sondern ein Gemenge der Gele der Kieselsäure und der Tonerde. Feucht sind sie plastisch.

Allophane entstehen durch Fällung aus Lösungen oder durch die Verwitterung von kristallisierten, salzsäurelöslichen Tonerdesilikaten, z.B. Nephelin, Anorthit oder Zeolith (Dienemann (1928)).

Allophane sind wasserreiche Alumosilikate mit einem variierenden Aluminium- Siliziumverhältnis. Sie bestehen aus 3,5 - 5 nm breiten Hohlkugeln, die aus einer gebogenen Al-O-OH-Oktaederschicht bestehen

(siehe Abbildung 7). An deren Innenseiten und Außenseiten sind unvollständige Si-O-OH - Tetraederschichten gebunden. Da sich die Kristallordnung nur über den Bereich der Hohlkugeln erstreckt, werden Allophane seit langem als amorph angesehen.

Allophane haben auf Grund ihrer kleinen Teilchen die größte spezifische Oberfläche unter den Tonmineralen ($700-1100 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$). Die Ladungen der Allophane sind stark variabel, der Ladungsnullpunkt liegt bei einem pH-Wert zwischen 6 und 7. Die Ladungsverhältnisse im Allophan sind in Abbildung 8 in Abhängigkeit zum pH-Wert dargestellt.

Neben dem pH-Wert ist die Ladung von der Salzkonzentration abhängig (Scheffer & Schachtschabel (1992)).

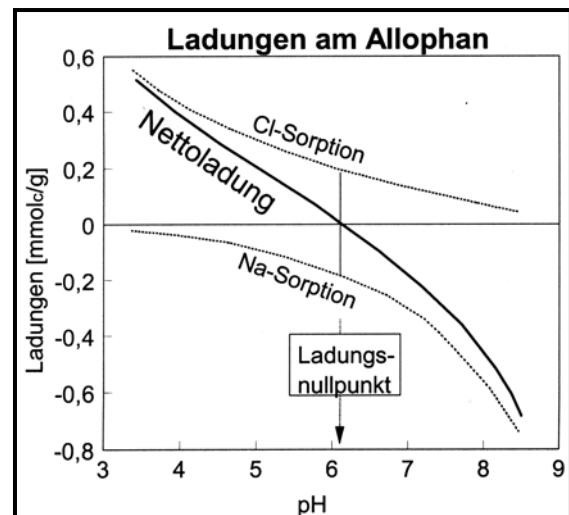


Abb. 8: Ladungsverhältnisse am Allophan in Abhängigkeit vom pH-Wert nach Scheffer & Schachtschabel (1992)

4.1.1.2 Kaolin

Kaolin ist ein überwiegend aus Kaolinit bestehendes Gestein. Nebenkomponenten sind Glimmer, Illit, Feldspat und Quarz. Durch Eisen und Manganhydroxide ist der natürlich entstehende, weiße Kaolin oft verfärbt.

Im Kaolin sind Tonerde und Kieselsäure zu einem sauren Komplex verbunden. Kaolinit weist eine geringe Adsorptionsfähigkeit und Reaktionsfähigkeit auf (Dienemann (1928)).

Kaolinit

Chemische Formel: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Kristallsystem: Triklin

Strunz Nr. (Strunz (2001)): 9.ED.05

Typische Lagerstätte: Kao-ling, Jaucha Fa, Jianxi, China (Perroud (2002))

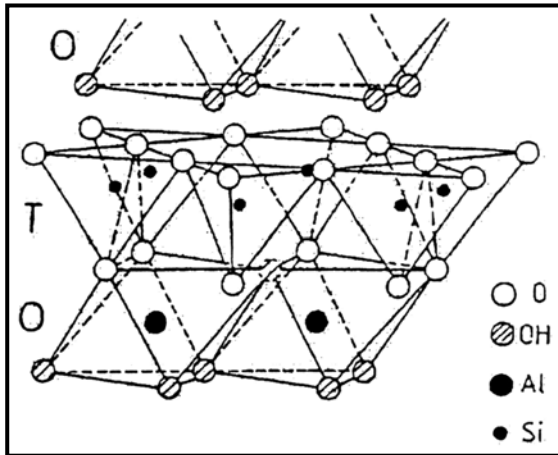


Abb. 9: Struktur des Kaolinit

Das Kaolinitstruktur ist schematisch in Abbildung 9 dargestellt. Es handelt sich um eine typische Zweischichtstruktur, die aus je einer Schicht aus SiO_4 -Tetraedern und AlO_6 -Oktaedern aufgebaut ist. An der Außenschicht der Oktaederschicht werden die O-Atome durch OH-Gruppen ergänzt. Die Schichtpakete sind demnach zweischichtig und polar gebaut (Hiller 1962)).

Die Bindungen innerhalb eines Paketes sind abgesättigt, so dass nur schwache van der Waals-Kräfte wirksam sind. Dies erklärt die gute Spaltbarkeit zwischen den Schichtebenen (Dienemann (2002)).

Die Kationen sind an den Tetraederschichten gebunden. Auf Grund der isomorphen Substitution, dem Austausch von Si^{4+} durch Al^{3+} , entstehen negative Ladungszentren. Bei höheren pH-Werten können Kationen auch an den Kanten gebunden sein (Weiss et al (1963)). Beim Kaolinit steigt die negative Ladung mit steigendem pH-Wert (Scheffer & Schachtschabel (1992)).

Es findet keine Ioneneinbindung zwischen den Schichten statt, der Ionenaustausch ist auf die Oberfläche beschränkt (Huber (1997)).

4.1.1.3 Bentonit

Bentonite sind hochquellbare Tone, die 200-300 Gew% Wasser aufnehmen können. Als Haupttonmineral enthalten sie Montmorillonit. Sie entstehen aus vulkanischen Gesteinen wie Quarztrachyt, Liparit, Rhyolit und deren Tuffen. Sie werden unter anderem als Füllstoffe und Farbträger in der keramischen Industrie verwendet (Hiller (1962)).

Montmorillonit

Chemische Formel: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Kristallsystem: Monoklin

Strunz Nr. (Strunz (2001)): 9.CA.05

Typische Lagerstätte: Montmorillon, Vienne, France (Perroud (2002))

Chemisch nimmt Montmorillonit eine Sonderstellung ein. Die bereits erwähnte hohe Quellfähigkeit ermöglicht es, Neutralkmoleküle einzulagern. Des weiteren fungiert er als Kationentauscher.

Montmorillonit besteht aus zweidimensional unendlichen, negativ geladenen Schichten, zwischen die hydratisierte Kationen eingelagert sind.

Abbildung 10 zeigt das Strukturschema.

Die Schichtpakete tragen eine schwache negative Schichtladung (- 0,6 bis - 0,2 pro Formeleinheit), die statistisch über das Gitter verteilt ist. Die negative Ladung in den Oktaederschichten ist räumlich von den Kationen getrennt. Die Schichten zeigen eine

turbostatische Stapelfolge und sind nur locker miteinander verknüpft. Auch sind die Kationen nur locker an die Schichten gebunden, was Kationentausch und Quellung erleichtert.

Die Quellfähigkeit des Bentonits beruht auf einer nicht ausgeglichenen, elektrostatischen Ladungsverteilung innerhalb der Schichtpakete. Durch die Anlagerung austauschfähiger Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) an den Rändern der Montmorillonitkristalle und zwischen den Silikatschichten kann eine negative Überschussladung kompensiert werden. Sie neigen dazu, zu hydratisieren. Folglich wird Wasser zwischen die Silikatschichten eingelagert, der Schichtabstand erweitert sich (Lewandowski (1991)).

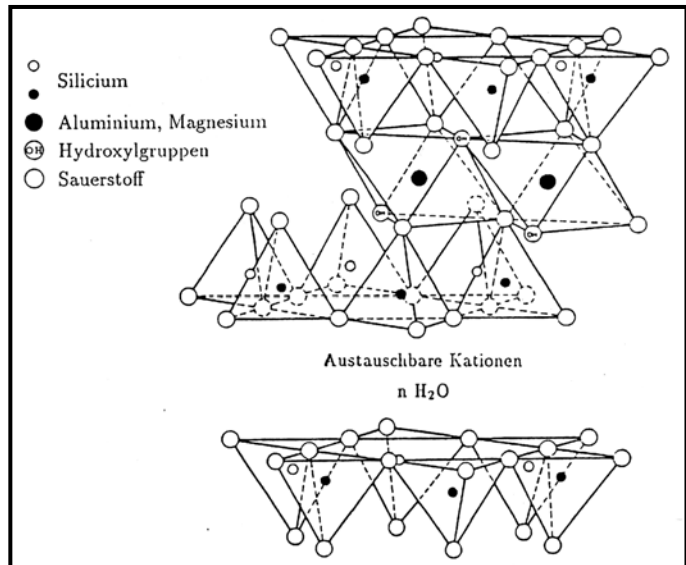


Abb. 10: Struktur des Montmorillonit

4.1.1.4 Sepiolith

Chemische Formel: $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kristallsystem: Orthorhombisch

Strunz Nr. (Strunz (2001)): 9.EE.25.

Typische Lagerstätte: Baldissero Canavese, Piemont, Italien (Perroud (2002))

Sepiolith ist auch unter der Bezeichnung “Meerschaum” bekannt, da er auf Grund seiner hohen Popsität auf dem Wasser schwimmt. Das Mineral kann bis zu 250 Prozent seines Gewichtes an Wasser aufnehmen, und hat daher plastische Eigenschaften.

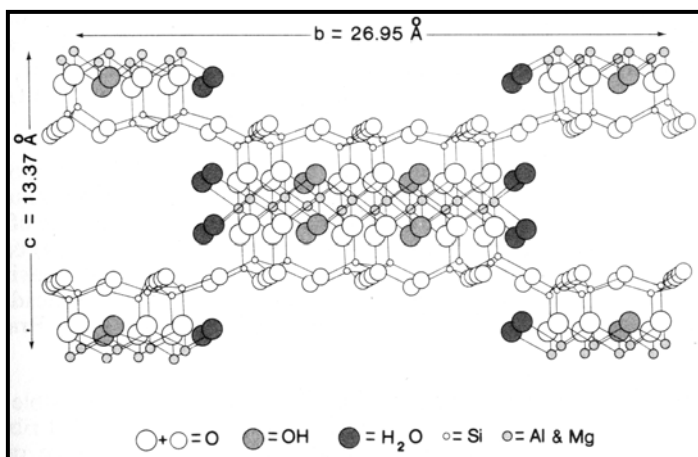


Abb. 11: Schichtstruktur des Sepiolith

Natürlich entsteht Sepiolith als Verwitterungsprodukt von Serpentin und Magnesit.

Sepiolith soll schon im Altertum genutzt worden sein. Noch heute werden aus Sepiolith Gebrauchs- und Luxusgegenstände, z.B. Pfeifenköpfe, hergestellt (Hiller (1962)).

Sepiolith ist ein magnesiumreiches, trioktaedrisches Dreischichtmineral, bei dem die SiO_4 -Tetraeder zusätzlich durch hornblendeähnliche Doppelketten verknüpft sind. Die Schichtstruktur des Sepiolith ist in Abbildung 11 dargestellt.

Sepiolith besteht aus 2:1-Silikatschichtbändern, die senkrecht zur Schichtebene gegeneinander versetzt sind. Abbildung 12 zeigt das Strukturschema. Äußerlich kommt die Oktaeder-Bandstruktur durch die faserige Ausbildung der Kristalle zum Ausdruck. Die Oktaeder sind vorwiegend mit Magnesium besetzt, zum Teil auch mit Aluminium, Eisen und Titan. Zwischen den Bändern liegen Kanäle, die mit Wassermolekülen gefüllt sind. Der negative Ladungsüberschuss ist gering (Scheffer & Schachtschabel (1992)).

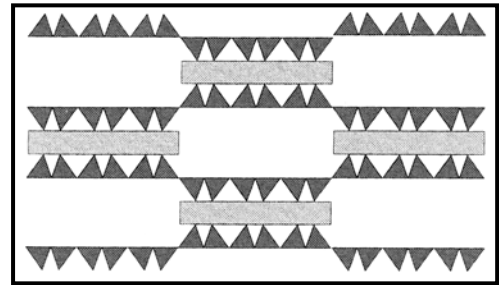


Abb. 12: Struktur der Sepiolith

Auch hier bestehen zwischen den Schichten nur schwache Bindungen. Dies bedingt wiederum eine gute Spaltbarkeit und ermöglicht außerdem die Einlagerung von Wassermolekülen zwischen den einzelnen Schichtpaketen. Als Folge quillt die Struktur, der Identitätsabstand senkrecht zur Schichtfläche vergrößert sich (Hiller (1962)).

In der vorliegenden Arbeit wurde eine “Antisalzpaste” der Firma Jahn, Niederlande verwendet, die vom Institut für Steinkonservierung e.V. röntgenographisch untersucht wurde: Den wesentlichen Bestandteil stellt das faserig ausgebildete Magnesiumsilikat Sepiolith dar. Des weiteren konnte Quarz nachgewiesen werden (Egloffstein & Auras (2000)).

4.1.2 Das LDH-Mineral Hydrotalkit

Chemische Formel: $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$

Kristallsystem: Trigonal

Strunz Nr. (Strunz (2001)): 5.DA.50.

Typische Lagerstätte : Snarum, Norwegen (Perroud (2002))

Das natürliche Mineral Hydrotalkit wurde 1942 von dem Geologen Carl Hochstetter in Norwegen entdeckt.

1972 entwickelten japanische Wissenschaftler ein synthetisches Herstellungsverfahren (Bayer Merkblatt (2002)).

Hydrotalkit ist ein typisches LDH-Mineral (Layer Double Hydroxide).

Die Hydrotalkitstruktur leitet sich von der des Brucit ($Mg(OH)_2$) ab, einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der Hydroxidionen, in der jede zweite Oktaederlücke mit Magnesiumionen besetzt ist, entsprechend einem Schichtaufbau HO Mg OH HO Mg OH (CdI₂-Typ) .

Im Hydrotalkit wird Magnesium teilweise durch Aluminium ersetzt, was eine positive Ladung der einzelnen Schichten bewirkt. Die Doppelschichtstruktur wird durch eine Zwischenschicht aus Anionen erzeugt. Abbildung 13 zeigt das Strukturschema.

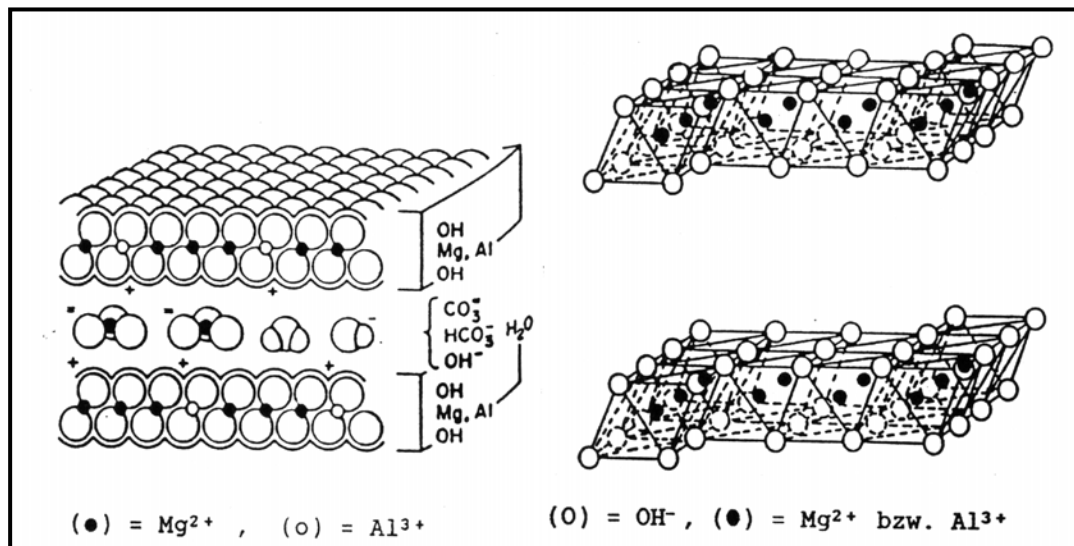


Abb. 13: Struktur des Hydrotalkit

Hydrotalkitartige Doppelschichten lassen sich allgemein durch folgende Formel beschreiben:
 $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2]^{x+} [A_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$

Hierbei stellt M ein zwei- bzw. dreiwertiges Metall dar, m ist im Idealfall 0,5, A steht für ein austauschbares Säureäquivalent der Ladung n. Die Werte für x liegen zwischen 0,2 und 0,33 entsprechend einem Kationenverhältnis von 4:1 bis 2:1. Die Größe von A bestimmt den Basisabstand der Schichtpakete. Hochgeladene Anionen werden stärker gebunden als weniger hoch geladene. Die Festigkeit der Bindung nimmt mit steigender Anionengröße tendenziell ab. Hydrotalkit zeigt auf Grund der trigonal planaren Anordnung des Karbonats und seiner doppelten Ladung eine hohe Karbonataffinität (Lewandowski (1991)).

Hydrotalkit zeigt kein Quellvermögen, folglich ist eine Einlagerung von Wasser oder Neutralkmolekülen möglich, ohne dass eine Volumenzunahme erfolgt.

Die Schichtpakete im Hydrotalkit sind stark geladen (+1 pro Formeleinheit), des weiteren weisen sie eine hohe Stapelordnung auf, jede Elementarzelle hat drei Hauptschichten, entsprechend einer Stapelfolge ABC ABC.

Hydrotalkit stellt eine feste Base dar, der pH-Wert der wässrigen Lösung liegt zwischen 8,5-9. Bei Säurezugabe kommt es zu Auflösungserscheinungen: Intercaliniertes Karbonat entweicht als CO_2 , gleichzeitig wird der Säurerest in die Zwischenschichten aufgenommen - es kommt zum Anionentausch (Lewandowski (1991)).

Die basischen Hauptschichten zersetzen sich, Mg^{2+} und danach Al^{3+} werden freigesetzt.

In der Literatur wird das Anionentauschvermögen häufig als karbonatabhängig beschrieben. Diese These wird von Lewandowski (1991) widerlegt: mit Karbonat gesättigte Mg/Al-Hydrotalkite zeigen keine Beeinträchtigung in ihrem Anionentauschvermögen.

Die Anionen nehmen immer eine möglichst wenig raumbeanspruchende Lage ein.

Die Schichtstruktur bleibt beim Anionentausch vorhanden (Lewandowski (1991)).

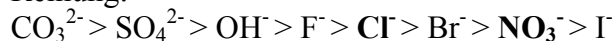
Der Wassergehalt zwischen den Schichten ist abhängig von der Menge der Anionen und der dreiwertigen Kationen. Die Dicke der Zwischenschicht ist abhängig von der Bindung zwischen Anionen und Hydroxylgruppen der brucitähnlichen Schichten. (Cavani et al (1991)).

Die a_0 -Gitterkonstante ist abhängig von den dreiwertigen Kationen in den brucitähnlichen Schichten.

Die Anionen haben eine gewisse Bewegungsfreiheit zwischen den Schichten, was eine gute Austauschkapazität mit sich bringt. Da die spezifische Ladung der brucitähnlichen Schichten ausschließlich von dem Verhältnis der zwei- und dreiwertigen Kationen abhängt, beeinflussen sie auch die Menge und die Austauschkapazität der Anionen. Je höher der Anteil dreiwertiger Kationen ist, umso mehr Anionen werden zum Ladungsausgleich benötigt. Mit einem Anionenaustausch ist häufig eine Veränderung der Schichtzwischenräume gekoppelt, abhängig von den Ionenradien und unterschiedlichen Strukturen der Anionen. Die Anionenaustauschreaktion ist pH-Wert-abhängig (Bish (1980)).

Parker et al (1995) fanden die höchste Affinität für kleine Anionen mit niedriger Hydratationsenergie.

Beavers (1999) untersuchte die Selektivität für verschiedenen Anionen und fand folgende Reihung:



Für die Versuche wurde das handelsübliche Produkt Talcit von der Firma Bayer verwendet.

Der in der Arbeit benutzte Hydrotalkit besteht aus Magnesium- und Aluminiumhydroxidionenschichten, zwischen denen Karbonat-Ionen und Wassermoleküle eingelagert sind (Bayer-Merkblatt (2002)).

4.1.3 Das Speichermineral Zeolith A

Chemische Formel: $\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

Kristallsystem: kubisch

Strunz Nr. (Strunz (2001)): 9.GA.05. (Zeolith-Gruppe)

Der Begriff Zeolith (griechisch zeo: ich koche, lithos: Stein, da Zeolithe vor dem Lötrohr sprudeln) ist eine Sammelbezeichnung für wasserhaltige Tectosilikate mit größeren Hohlräumen in ihrem $(\text{SiAl})\text{O}_4$ -Tetraedergerüst. Die Wassermoleküle sind nur schwach gebunden. Dem entsprechend können sie ihr Kristallwasser leicht abgeben, die Kationen reversibel austauschen, ohne dass das Alumosilikatgerüst zerstört wird. Makroskopisch werden Faserzeolithe, Würfelzeolithe und Blätterzeolithe unterschieden. Zeolithe entstehen weltweit hydrothermal in vulkanischen Gesteinen, sedimentär in Sandstein und metamorph auf Klüften (Lexikon der Geowissenschaften (2002)).

Zeolithe werden in der technischen Anwendung in hohem Maße eingesetzt, vor allem als Ionentauscher, Katalysatoren, Molekularsiebe und Sorbienten.

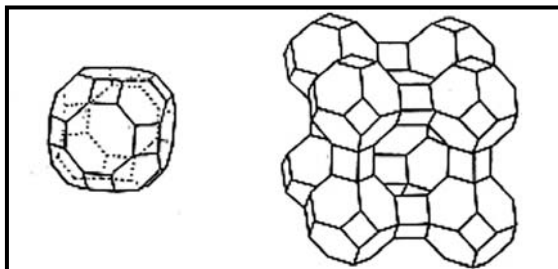


Abb. 14: α -Käfig und Struktur des Zeolith A

Der Zeolith A ist ein synthetisches Tectosilikat mit großen Hohlräumen in ihrem $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ -Tetraedergerüst. Diese Struktur ist in Abbildung 14 dargestellt.

Die negative Ladung im Tetraedergerüst wird durch Metallkationen, in diesem Fall Natrium, ausgeglichen.

Durch Verknüpfungen der primären Baugruppen, der Tetraeder, werden sekundäre Baugruppen gebildet, die sich ihrerseits zu tertiären

Baugruppen, den Polyedern, zusammenfügen. Durch deren Verbindung über Sauerstoffbrücken bildet sich eine Kristallstruktur mit größen-definierten Hohlräumen. Abbildung 15 zeigt den Aufbau der zeolithischen Hohlräume.

Diese Hohlräume werden auch Käfige genannt. Der Zeolith Typ A, auch LTA (Linde Typ A) genannt, besitzt einen α -Käfig mit einer Öffnung der Größe $\sim 4 \text{ \AA}$ (Superkäfig) und einen β -Käfig mit einem Fenster von $\sim 2 \text{ \AA}$.

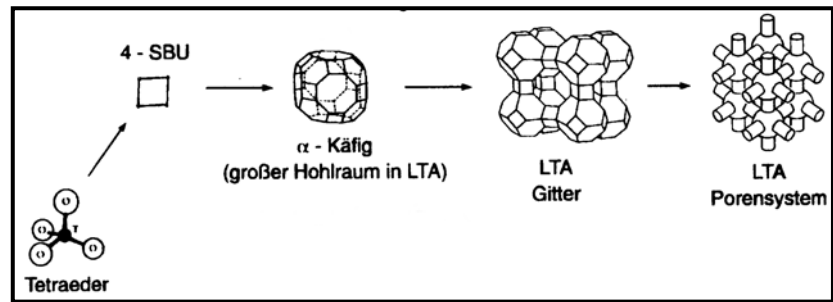


Abb. : 15 Bausteine der zeolitischen Hohlräume

Diese Käfige sind mit

Kationen und Wassermolekülen besetzt, die eine gewisse Bewegungsfreiheit besitzen. Dem entsprechend können sie von einer Pore in die nächste wandern oder das Gerüst verlassen.

Voraussetzung für eine Intercalation eines Stoffes ist die Bildung wasserlöslicher Salze, die im hydratisierten Zustand in die Zeolithporen eindringen können (Bock (1995)).

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde ein Natrium-Zeolith A mit der chemischen Formel $\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ verwendet.

4.1.4 Zellulose

Chemische Formel: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

Zellulose ist ein in jeder Pflanze als Stütz- und Gerüstsubstanz vorhandenes Kohlehydrat.

Es handelt sich um ein Polysaccharid aus Makromolekülen und Glukoseringen. Die sechseckigen Glukoseringe aus fünf C-Atomen und einem O-Atom werden durch Wasserstoffbrücken fest verbunden. Das innere Gefüge der faserig aufgebauten Zellulose hat eine große Oberfläche und ein natürliches Kapillarsystem. Die technische Gewinnung erfolgt aus dem Rohstoff Holz (Wagner (1993)).

4.2 Probenbehandlung und Versuchsdurchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden salzbelastete Kalksandsteine mit Entsalzungskompressen aus Zellulose und den bereits genannten Zusätzen behandelt. Die zugesetzten Minerale wurden getrennt voneinander, in Kombination mit unterschiedlichen bauschädlichen Salzen untersucht.

4.2.1 Kalksandstein

Als Probekörper wurden Kalksandsteinwürfel mit einer Kantenlänge von 4 cm verwendet. Diese wurden von der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V. Hannover zur Verfügung gestellt.

Die Herstellparameter und Eigenschaftswerte der Kalksandsteinverbinder sind im Folgenden aufgeführt:

- Zuschlag: Quarzsand, SiO_2 -Gehalt ca.98 M.-%
- Kalkdosis: 8,5 M.-% CaO (bezogen auf Trockenmasse=100%)
- Pressfeuchte: 6.5 M.-%
- Pressdruck: $\sigma_p 015\text{N/mm}^2$

- Härteparameter: $t=1-5,5-1$ h
 - Aufheizdauer: $t_a=1$ h
 - Haltezeit: $t_h=5,5$ h
 - Entspannung: $t_e=1$ h

Eigenschaftswerte der Steine gemäß DIN 106 Teile 1 und 2:

- Steindruckfestigkeit: $\beta_{D,St}=30,6$ N/mm²
- Steinrohddichte: $\rho_{tr}=1,75$ kg/dm³ (trocken)
- Abmessungen: $l \times b \times h=50 \times 50 \times 50$ mm³

Frostwiderstandsfähigkeit: 50 Frost-Tauwechsel schadenfrei
(Information des Herstellers, Kalksandsteinwerk Hannover (2002))

4.2.1.2 Kompressenbestandteile

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die verwendeten Kompressenbestandteile, in Tabelle 8 sind die eingesetzten Salze und deren Eigenschaften aufgeführt..

Tab. 7: Verwendete Kompressenbestandteile

Substanz	Chemische Formel	Hersteller
Allophan	$Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_{1.3-2} \cdot (H_2O)_{2.5-3}$	Natürliches Produkt-Lagerstätte unbekannt
Bentonit	$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Fluka - 11957
Zellulose	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Rettenmaier & Söhne GmbH & Co
Hydrotalkit	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Bayer AG
Kaolin	$Al_2Si_2O_5 \cdot (OH)_4$	Fluka - 60609
Sepiolith	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$	Jahn International Niederlande
Zeolith A-Typ 4 Å	$Na_{12}((AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}) \cdot 27H_2O$	Fluka – 69836

Tab. 8: Eingesetzte Salze und deren Eigenschaften

Substanz	Kristall-system	Chem. Formel	Hersteller	Löslichkeit 20°C	Gleich-gewichts-feuchte (%) rF (°C)	Minera-logische Salz-bezeichnung
Natrium-chlorid	Kubisch	NaCl	Merck 1.06404	358,8 g/l	75 (25)	Halit
Natriumnitrat	Trigonal	NaNO ₃	Fluka 71758	880 g/l	94,6 (20)	Nitronatrit
Kalziumnitrat	Monoklin	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Fluka 21195	2660 g/l	50 (25)	Nitrocalcit
Kaliumnitrat	Ortho-rhombisch	KNO ₃	Merck 1.05061.	315 g/l	94,6 (20)	Nitrokalit

4.2.2 Probenpräparation

Die Kalksandsteinwürfel wurden in einmolaren Lösungen der Salze Natriumnitrat, Kalziumnitrat, Kaliumnitrat und Natriumchlorid kontaminiert.

Diese Salze wurden gewählt, da die Nitrate von Kalium, Kalzium und Natrium häufig beobachtete Ausblühphasen sind (Schwarte (2001)).

Natriumchlorid wurde gewählt, da es im Winter häufig als Streusalz verwendet wird.

Die Lagerung in der Salzlösung betrug jeweils 5 Tage bei Raumtemperatur (je nach Jahreszeit 15-18°C). Getrocknet wurden die Probekörper ebenfalls bei Raumtemperatur.

Um eine Einmauerung zu simulieren, d.h. eine Verdunstung in alle Richtungen zu verhindern, wurden die Kalksandsteinwürfel mit Klebeband an den Seiten abgeklebt. Ein Versuchskörper mit Entsalzungskompressen ist in Abbildung 16 dargestellt.



Abb. 16: Versuchskörper mit kaolinhaltiger Entsalzungskompressen

Auf die getrockneten Probekörper wurden die in H₂O deion. angeschlammten Probesubstanzen, vermischt mit Zellulose gegeben. Das Massenverhältnis von Zellulose und Testsubstanz betrug 1:1, zusätzlich wurde die Testsubstanz dünn auf die Steinoberfläche aufgestrichen, um die Probenentnahme nach dem Versuch zu erleichtern. Es wurde pro Probesubstanz und pro Salzart je eine abtrocknende und eine dauernasse Kompressen mit einer Dicke von 20 mm aufgebracht. Bei mit Sepiolith versetzten Kompressen wurden nur Versuche mit dauernassen Kompressen durchgeführt, bei bentonithaltigen Kompressen nur abtrocknende. Diese Einschränkung konnte gemacht werden, da im Allgemeinen

keine unterschiedlichen Reaktionen zwischen dauernassen und abtrocknenden Kompressen beobachtet werden konnten.

Die Lagerungstemperaturen betragen 10°C, 20°C und 30°C.

Die dauernassen Kompressen wurden nach 9 Tagen beprobt, die abtrocknenden Kompressen, sobald sie ausgetrocknet waren, nach 5-7 Tagen.

Um die Reaktionen zwischen den Kompressenzugaben und den im Porensystem gelösten Salzen gesteinsunabhängig untersuchen zu können, wurden entsprechende Reinversuche durchgeführt, bei denen also weder das Gestein noch die Zellulose die Reaktion beeinflussen können. Ein Laborlöffel der Tonminerale sowie des Zeolith und Hydrotalkit wurden mit 50ml der jeweiligen einmolaren Salzlösung versetzt.

Nach fünf Tagen Versuchsdauer bei Raumtemperatur (18-20°C) wurde die Probesubstanz abfiltriert. Dreiviertel der Probesubstanz wurde entnommen, und mit 50ml H₂O deion. gewaschen. Anhand dieses Waschens soll geprüft werden, wie leicht sich adsorbierte Salze von den Testsubstanzen entfernen lassen. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, es wurde nach jeder Waschung ¼ der Probesubstanz entnommen und untersucht.

Auf die Analyse nach dem ersten Waschdurchgang wurde verzichtet, sofern die ungewaschene Probe und die nach dem zweiten Waschdurchgang identische Ergebnisse lieferten.

Sämtliche Proben wurden IR-spektroskopisch und röntgenographisch mit der Guinier-Methode untersucht.

Des Weiteren wurden einige REM-Aufnahmen und EDX-Analysen erstellt. Die hier ermittelten Ergebnisse wurden auf entsprechende Proben, d.h. Proben mit gleicher Salz- und Kompressenart, die röntgenographisch und IR - spektroskopisch übereinstimmen, übertragen.

Von einigen Proben wurde die Leitfähigkeit durch wässrigen Auszug bestimmt, aus der der Salzgehalt in Massenprozent ermittelt werden kann. (Diese Messungen wurden im Zentrum für Materialkunde in Hannover von B. Strittmatter durchgeführt).

4.3 Analysemethoden

4.3.1 Porenradienverteilung und Wasseraufnahmekoeffizient der Kalksandsteine

Kristalle wachsen bevorzugt in großen Poren, der Lösungsnachschub erfolgt aus den kleinen Poren. Der Sprengdruck, den der wachsende Kristall ausübt, ist umso größer, je mehr Kleinporen eine Großpore umgeben (Sneath et al (1986)).

Die Porenverteilung hat folglich einen entscheidenden Einfluss auf eventuelle Salzsäden.

So müssen die Poren groß genug sein, um eine kapillare Saugfähigkeit des versalzene Steines zu ermöglichen. Dies ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Kompressenentsalzung.

Die Ermittlung der Porenradienverteilung von Kalksandsteinen erfolgt mittels Quecksilberdruckporosimetrie (Merkblatt des Bundesverbandes Kalksandsteinindustrie e.V. (1999)).

Dem Eindringen einer Flüssigkeit in eine Pore wird ein Widerstand entgegengesetzt, der von der Oberflächenspannung herrührt (Kapillarphänomen). Um eine Flüssigkeit in die Pore einzupressen, ist eine Kraft erforderlich, die abhängig vom Porenradius ist.

Mittels der Kraft, die notwendig ist, um Quecksilber in die Poren zu pressen, werden die Porenradien bestimmt.

Dieses Verfahren wird in der Kalksandsteinindustrie angewandt, um die Frostwiderstandsfähigkeit abschätzen zu können.

In diesem Falle werden die Porenradien von einem Kalksandstein sowie einem gebrannten Ziegelstein ermittelt und verglichen.

Die Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten erfolgt nach der DIN 52617: „Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizient von Baustoffen 1987“, die auszugsweise aufgeführt wird:

„Der Wasseraufnahmekoeffizient kennzeichnet die durch kapillare Kräfte bedingte, flächenbezogene Wasseraufnahme von Baustoffen. Die flächenbezogene Wasseraufnahme ist durch Grenzflächenkräfte zwischen Wasser und Stoff bedingt. Diese führen zu Transportvorgängen unterschiedlicher Art im Stoff, z.B. Wassertransport in Kapillaren.“

Durch aufsteigende Feuchte, durch Kapillarkräfte werden Salze in das Objekt transportiert. Eine weitere Transportmöglichkeit für salzbildende Ionen ist die Diffusion. Da Salze folglich mit Hilfe von Wasser in einem Steinobjekt transportiert werden, ist der Wasseraufnahmekoeffizient verschiedener Materialien zu beachten (Rupp (1993)).

Die Wasseraufnahme wurde nach Din 52103 durchgeführt.

Die Ermittlung wird unter Atmosphärendruck durchgeführt.

Zur Probenvorbereitung wird der Kalksandstein bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet.

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops der Firma Hitachi, Typ S-530, Beschleunigungsspannung 15-25 kV, wurden einige Produkte elektronenmikroskopisch untersucht. Für diese Methode wird die Probenoberfläche mit einer dünnen Goldschicht (ca.30 nm) besputtert. Im REM wird dann die Probenoberfläche mit einem, auf einen Ausschnitt von etwa 10 nm fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die austretenden Elektronen bzw. Röntgenstrahlen werden gemessen. Durch Energieanalysen der Sekundärelektronen (abgebremste Primärelektronen und sehr langsame, oberflächennah aus der Probe emittierte Elektronen mit geringem Energiegehalt) kann zwischen den verschiedenen elektrischen Potentialen der Präparatoberfläche unterschieden werden.

Charakteristisch für die Rasterelektronenmikroskopie ist eine große Tiefenschärfe bei hohem Auflösungsvermögen.

Gleichzeitig ist eine punktuelle Elementanalyse in Form eines EDX-Spektrums (Energy Dispersive X-ray) möglich (Lexikon der Geowissenschaften (2002)). Abbildung 17 zeigt die schematische Darstellung eines REMs.

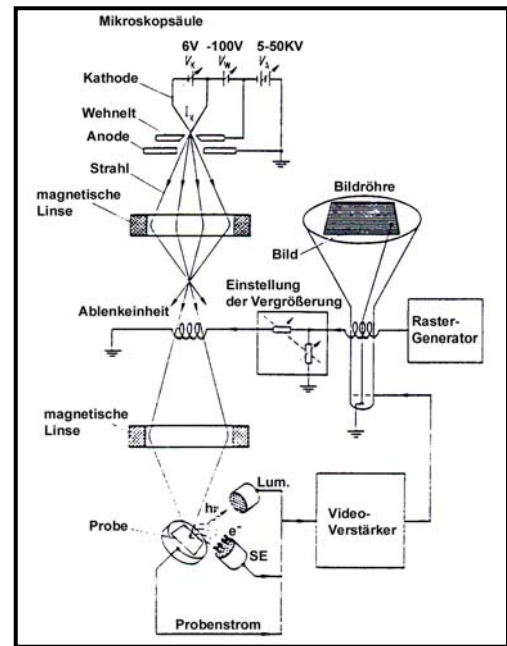


Abb. 17: Schema des Rasterelektronenmikroskop mit Detektoren für Sekundärelektronen (SE) und sichtbare oder Röntgenstrahlung (Lum.) nach Reimer und Pfefferkorn

4.3.3 Die Guinier-Methode:

Sämtliche Proben wurden hinsichtlich ihres qualitativen Phasenbestandes und der Gitterkonstanten mittels Röntgenbeugung untersucht.

Es wurde eine Guinier-Kamera mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung verwendet (Eigenbau, Institut für Mineralogie, Universität Hannover). Die Belichtungszeit betrug jeweils 30 Minuten.

Als Standard wurde Silizium verwendet.

Aus den Abmessungen der Reflexe auf dem Röntgenfilm können direkt R-Werte ermittelt werden, die mit Hilfe von Tabellen d-Werten zugeordnet werden können.

Die Substanz kann dann mittels Hannawalt-Index identifiziert werden.

Röntgenographisch können mit der Guinier-Methode Kationentausch, Kationenadsorption sowie Anionentausch und Anionenadsorption nur durch eine Veränderung der Gitterkonstante nachgewiesen werden. Daher wurden die Proben außerdem Infrarotspektroskopisch untersucht. Hierdurch kann beispielsweise ein Anionentausch von Karbonat und Nitrat eindeutig nachgewiesen werden. In Abbildung 18a ist das Guinier-Verfahren schematisch dargestellt. Abbildung 18b zeigt die Fokussierungsbedingungen nach Seemann

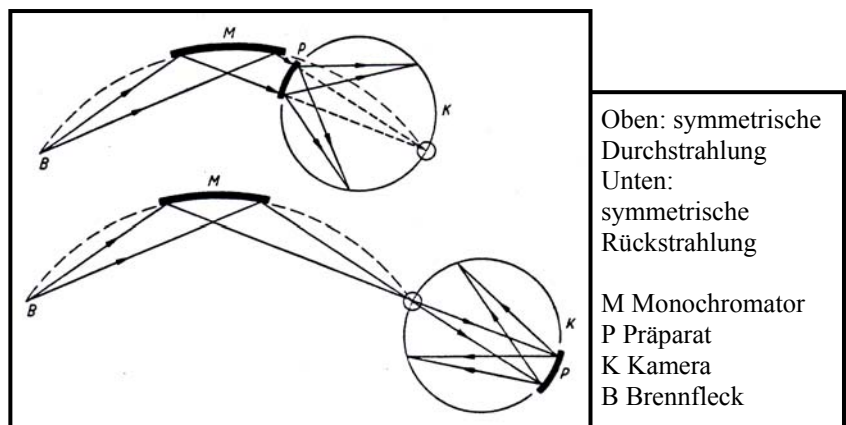


Abb. 18a: Schematische Darstellung des Guinier-Verfahrens

und Bohlin. Bei divergierendem Primärstrahl schneiden sich die am Präparat abgebeugten Strahlen dann, wenn der Reflex mit dem Präparat und dem Eintrittsspalt des Primärstrahls auf einem Fokussierkreis liegt.

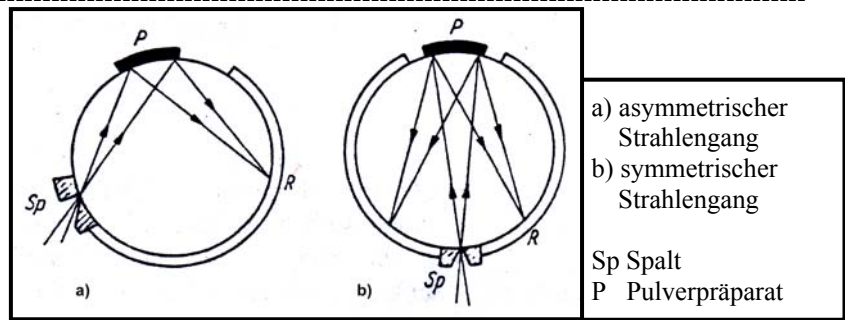


Abb. 18b: Fokussierungsbedingungen nach Seemann und Bohlin

4.3.4 IR-Spektroskopie:

Bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung von Proben wird die Abschwächung der IR-Strahlung beim Durchtritt durch die Probe gemessen. Hierbei werden die Intensitäten der einfallenden Strahlung und der von der Probe transmittierten Strahlung in Abhängigkeit der Frequenz der Strahlung gemessen. Bei vernachlässigbarer Reflexion ist die Transmission ein Maß für die Absorption von Strahlung. Es wird im Zweistrahlverfahren gearbeitet, das heißt, es werden Differenzspektren aufgezeichnet. Die entstehenden Absorptionsspektren sind charakteristisch für jede Substanz.

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurde ein Gerät der Firma Brucker (Modell IFS-66) verwendet. Die Messungen wurden für ein Wellenzahlenintervall von $4000-450\text{cm}^{-1}$ aufgezeichnet. Für die Messungen wurden Mischungen aus 1mg KBr sowie 0,15-0,2 mg der jeweiligen Probensubstanz hergestellt, die bei 10 kbar mit einer hydraulischen Presse (Beckmann, 0-25) zu Presslingen verarbeitet wurden. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei hohen Gehalten hygroskopischer Salze in den Proben wurden diese über Nacht bei 60°C getrocknet. In Abbildung 19 ist der Strahlengang eines IR-Spektrometers dargestellt.

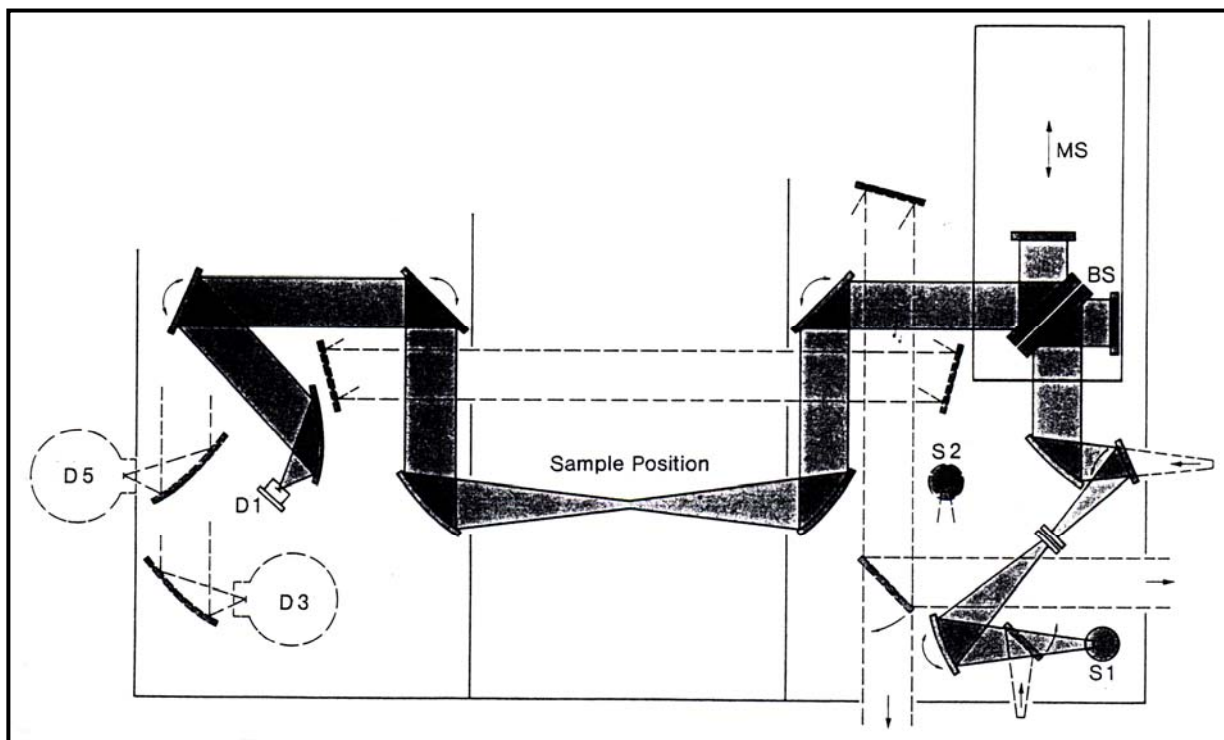


Abb. 19: Strahlengang eines IR-Spektrometers

S1/S2	Quellen	MS	Spiegelscanner
BS	Beamsplitter	D1-D6	Detektoren

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Kalksandsteine

5.1.1 Porenradienverteilung der Kalksandsteine

Abbildung 20 zeigt die Porenradienverteilung des verwendeten Kalksandsteines. Es lässt sich entnehmen, dass ein Maximum des Porenanteils bei einem Porenradius von etwa $10^{-2}\mu\text{m}$ zu verzeichnen ist. Insgesamt haben 81,1 Volumenprozent der Poren einen Radius $\leq 5\mu\text{m}$.

Bei einem gebrannten Ziegelstein (Abb. A1; A = Anhang) ist ein Maximum bei einem Porenradius von etwa $10^{-1,5}\mu\text{m}$ zu finden. 97,5 Volumenprozent der Poren haben einen Radius $\leq 5\mu\text{m}$. Die Verteilung der Porenradien variiert zwischen den beiden Steinen, der gebrannte Ziegelstein zeigt einen deutlich geringeren Anteil an Großporen, in denen Salze auskristallisieren.

Der Anteil an Kleinporen hat Auswirkungen auf den Sprengdruck des wachsenden Kristalls, der bei einem höheren Anteil an Kleinporen steigt (Snehlage et al. (1986)).

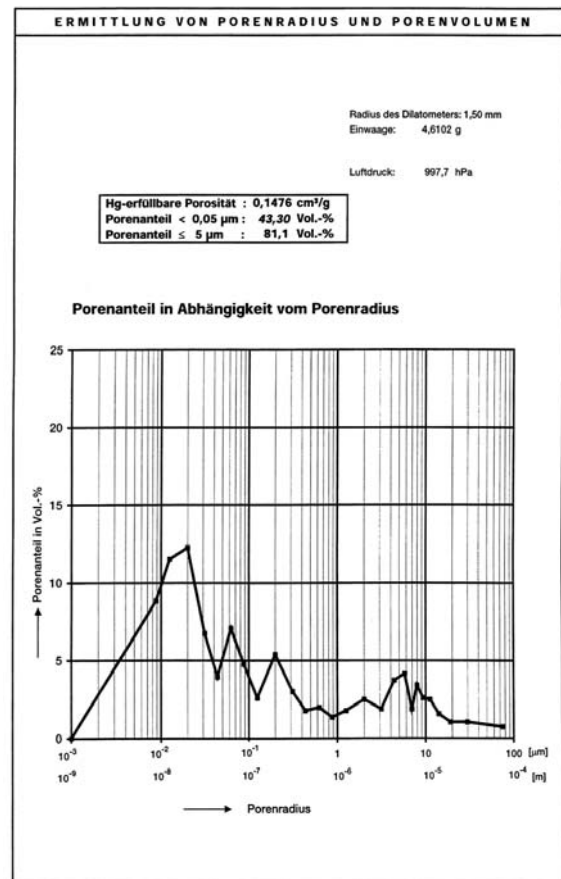


Abb. 20: Porenradienverteilung des Kalksandsteines

5.1.2 Wasseraufnahmekoeffizient der Kalksandsteine

Die prozentuale Wasseraufnahme errechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{Wasseraufnahme } t(n)(\%) = \frac{\text{Feuchtgewicht } t(n) - \text{Trockengewicht}}{\text{Trockengewicht}} \times 100 \%$$

Trockengewicht: 224,59 g

Die ermittelten Daten sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tab. 9: Kapillare Wasseraufnahme des Kalksandsteins in Abhängigkeit der Zeit

Zeit (min)	Einwaage (g)	Prozentuale Wasseraufnahme (%)
5	241,76	7,64
10	245,04	9,10
20	248,86	10,81
30	251,01	11,76
45	252,67	12,50
60	253,05	12,67
120	253,22	12,74
1440	253,62	12,93
4320	254,29	13,22
18720	255,78	16,12

Es lässt sich erkennen, dass der verwendete Kalksandsteinwürfel ca. 16% seines Gewichtes an Wasser aufnehmen kann. Eine Saugfähigkeit des Kalksandsteinwürfels ist gegeben, so dass eine Kompressenentsalzung in diesem Fall sinnvoll ist.

5.2 Allophanhaltige Zellulosekompressen

5.2.1 Allophanhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Tabelle 10 zeigt charakteristische Wellenzahlen der Salze, Nitrate und Karbonat mit Zuordnung der Quellen.

Tab. 10: charakteristische Wellenzahlen der Salze, Nitrate und Carbonat

Chemisches Zeichen	Wellenzahl (cm ⁻¹)	Quelle
KNO ₃	~ 828,1786	Nakamoto (1970)
NaNO ₃	~ 813,1405	Nakamoto (1970)
KNO ₃	~ 832,1764	Nakamoto (1970)
NO ₃ ⁻ -Zwischenschicht	823,1385	Beavers (1999)
NO ₃ ⁻ -frei	835,1762	Beavers (1999)
CO ₃ ²⁻ -Zwischenschicht	879,1415	Beavers (1999)

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 21 dargestellt. In der nebenstehenden Legende werden die Abkürzungen dn (dauernasse Komresse) und at (abtrocknende Komresse) verwendet.

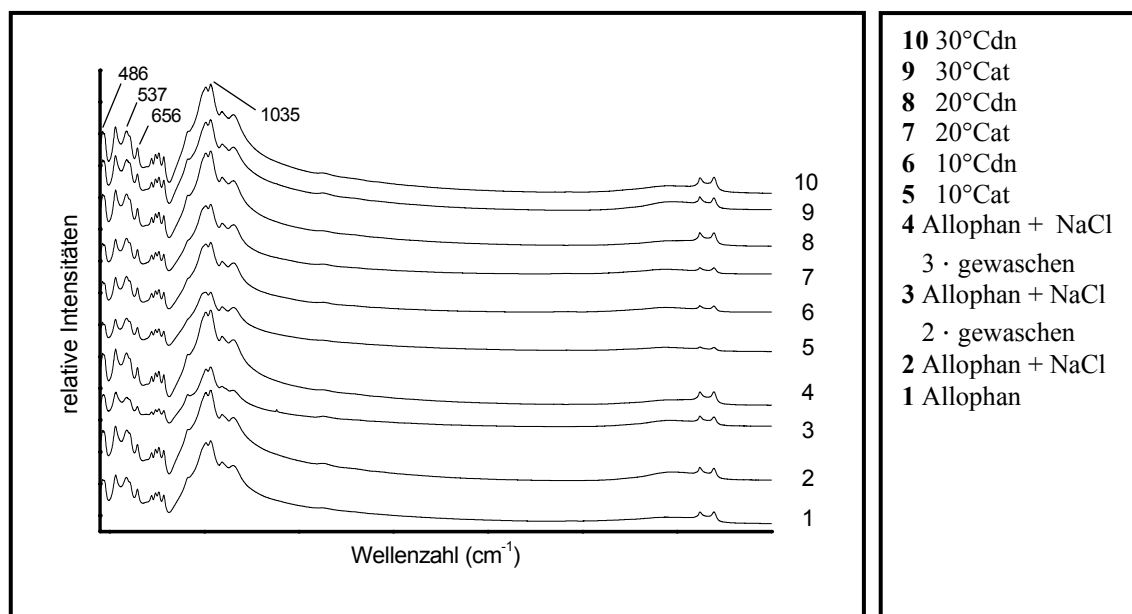


Abb. 21: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

Für Allophane charakteristische Adsorptionsbanden sind einem Wellenzahlenbereich von 700-1050 cm⁻¹ zuzuordnen. Eine Verschiebung dieser Schwingungsbanden ist eine Folge der sich ändernden Kristallinität. Charakteristisch für den hier vorliegenden, kristallinen Feldspatoid-Allophan sind Banden im Bereich von 700 cm⁻¹ bis 1030-1040 cm⁻¹ (Farmer et al (1991)).

Im folgenden werden weitere auftretende Schwingungsbanden kurz beschrieben (Auer (1992)):

468 cm⁻¹ Deformationsschwingung von Si-O-Si-Bindungen

537 cm⁻¹ sechsfach koordiniertes Aluminium der Oktaederschicht

656 cm⁻¹ Deformations- und Valenzschwingung von Si-O-Si-Bindungen

1011-1041 cm⁻¹ Si-O-Si-Bindung der Tetraederschicht

Die beiden Schwingungsbanden im Bereich hoher Wellenzahlen um 3500 cm⁻¹ können Valenzschwingungsbanden unterschiedlich gebundener Hydroxylgruppen zugeordnet werden.

IR-spektroskopisch sind weder eine Veränderung der charakteristischen Banden noch neue Banden zu verzeichnen.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse zeigt Tabelle 11.

Tab. 11: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Allophan und Natriumchlorid		(2)		Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3} NaCl	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt
Allophan und Natriumchlorid 2-mal gewaschen		(3)		Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3} NaCl	
Allophan und Natriumchlorid 3-mal gewaschen		(4)		Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
abtrocknend		10°C	(5)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
	dauernass	10°C	(6)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
abtrocknend		20°C	(7)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
	dauernass	20°C	(8)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
abtrocknend		30°C	(9)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
	dauernass	30°C	(10)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	

Es zeigen sich keine Veränderungen zum Ausgangsprodukt, lediglich bei den Proben 2 und 3 liegt zusätzlich zum Allophan eine zweite Phase vor, die als Natriumchlorid identifiziert werden kann.

Weitere Analysen

Eine durchgeführte EDX-Analyse (Abb. A3) weist Chlor in der Struktur der Probe 9 nach.

Mittels einer durchgeführten Leitfähigkeitsmessung kann bei Probe 7 ein Salzgehalt von 0,1 Ma% (Massenprozent) nachgewiesen werden (Tab. A1).

5.2.2 Allophanhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Abbildung 22 zeigt die aufgenommenen IR-Spektren.

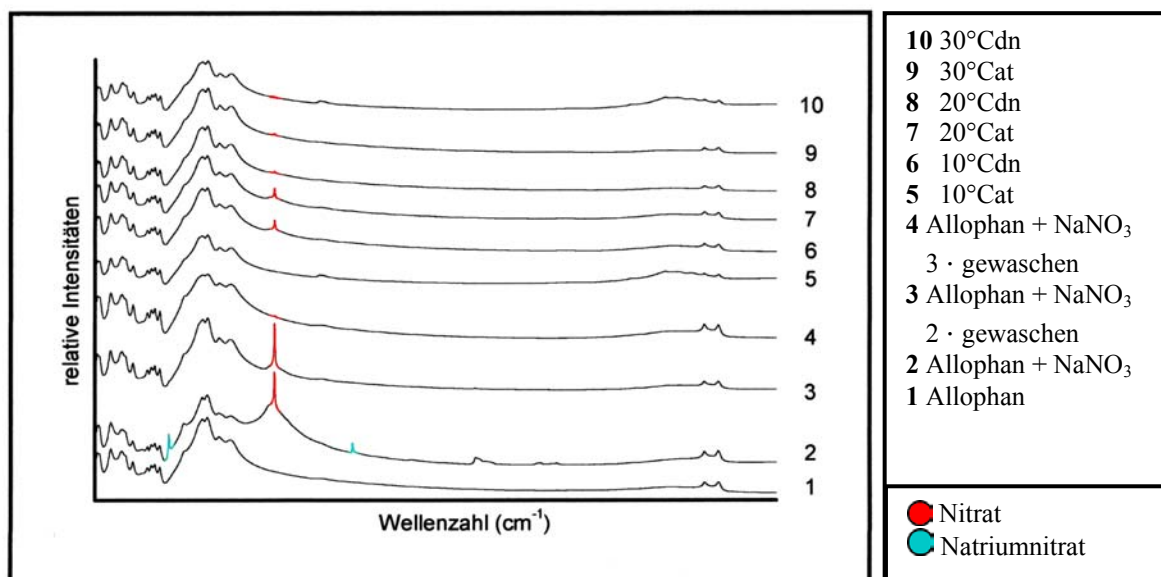


Abb. 22: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹

IR-spektroskopisch ist abgesehen von Probe 5 Nitrat (1387 cm⁻¹) nachzuweisen. Probe 2 zeigt zwei weitere Adsorptionsbanden, die charakteristisch für Natriumnitrat sind (830 cm⁻¹, 1762 cm⁻¹), das hier als zweite Phase vorliegt.

Die Intensitäten der Nitratbanden sind bei der dreimal gewaschenen Probe sowie den Kompressenversuchen gering.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tab. 12: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Allophan und Natriumnitrat (2)				Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3} NaNO ₃	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt
Allophan und Natriumnitrat 2-mal gewaschen (3)				Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3} NaNO ₃	
Allophan und Natriumnitrat 3-mal gewaschen (4)				Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
abtrocknend		10°C	(5)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
	dauernass	10°C	(6)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
abtrocknend		20°C	(7)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
	dauernass	20°C	(8)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
abtrocknend		30°C	(9)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	
	dauernass	30°C	(10)	Al ₂ O ₃ · (SiO ₂) _{1,3}	

Röntgenographisch sind keine Unterschiede zum Ausgangsprodukt erkennbar. Die ermittelten d-Werte stimmen in allen Fällen überein. Allerdings liegt bei Probe zwei und drei eine zweite Phase vor, die als Natriumnitrat identifiziert werden konnte.

Weitere Analysen

Anhand des EDX-Spektrums (Abb. A4) lässt sich die Adsorption von Natrium nachweisen (Probe 10). Zwar ist bereits in der Ausgangsprobe Natrium zu verzeichnen (Abb. A2), allerdings in deutlich geringerer Konzentration, so dass in diesem Fall halbquantitative Aussagen aus dem Spektrum abgeschätzt werden können.

Mittels einer durchgeführten Leitfähigkeitsmessung kann bei Probe 7 ein Salzgehalt von 0,1 Ma% nachgewiesen werden (Tab. A1).

5.2.3 Allophanhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigt Abbildung 23.

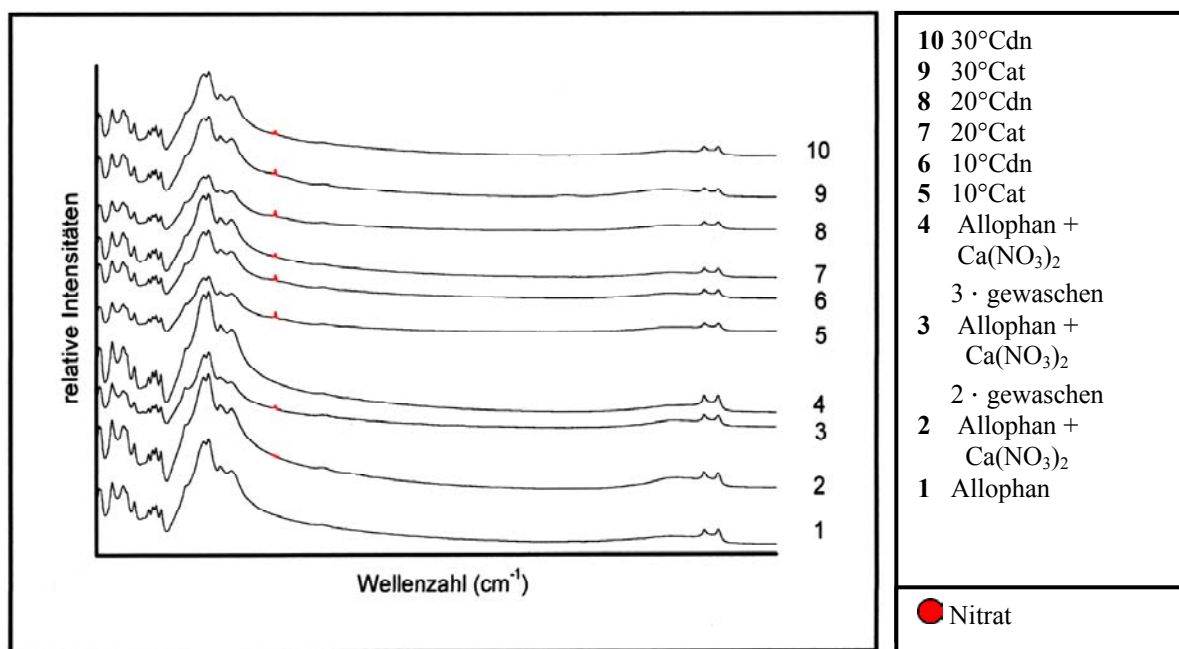


Abb. 23: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹

In den Proben 2, 3 und 5-10 lässt sich gebundenes Nitrat (1387 cm⁻¹) nachweisen, wenn auch mit geringer Intensität. Probe 4 zeigt die für Nitrat charakteristischen Adsorptionsbanden nicht.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen zeigt Tabelle 13.

Tab. 13: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Allophan und Kalziumnitrat (2)				$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$ NaNO_3	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt
Allophan und Kalziumnitrat 2-mal gewaschen (3)				$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$ NaNO_3	
Allophan und Kalziumnitrat 3-mal gewaschen (4)				$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
abtrocknend		10°C	(5)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
	dauernass	10°C	(6)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
abtrocknend		20°C	(7)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
	dauernass	20°C	(8)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
abtrocknend		30°C	(9)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
	dauernass	30°C	(10)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	

Röntgenographisch ist keine Veränderung der Struktur zu erkennen. In den Proben 2 und 3 liegt Kalziumnitrat als zweite Phase vor.

Weitere Analysen

Durch die Aufnahme eines EDX-Spektrums ist Kalzium in Probe 9 nachweisbar (Abb. A5). Mittels einer durchgeführten Leitfähigkeitsmessung konnte bei Probe 7 ein Salzgehalt von 1,9 Ma% nachgewiesen werden (Tab. A1).

5.2.4 Allophanhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Abbildung 24 zeigt die IR-Spektren dieser Reaktionsreihe.

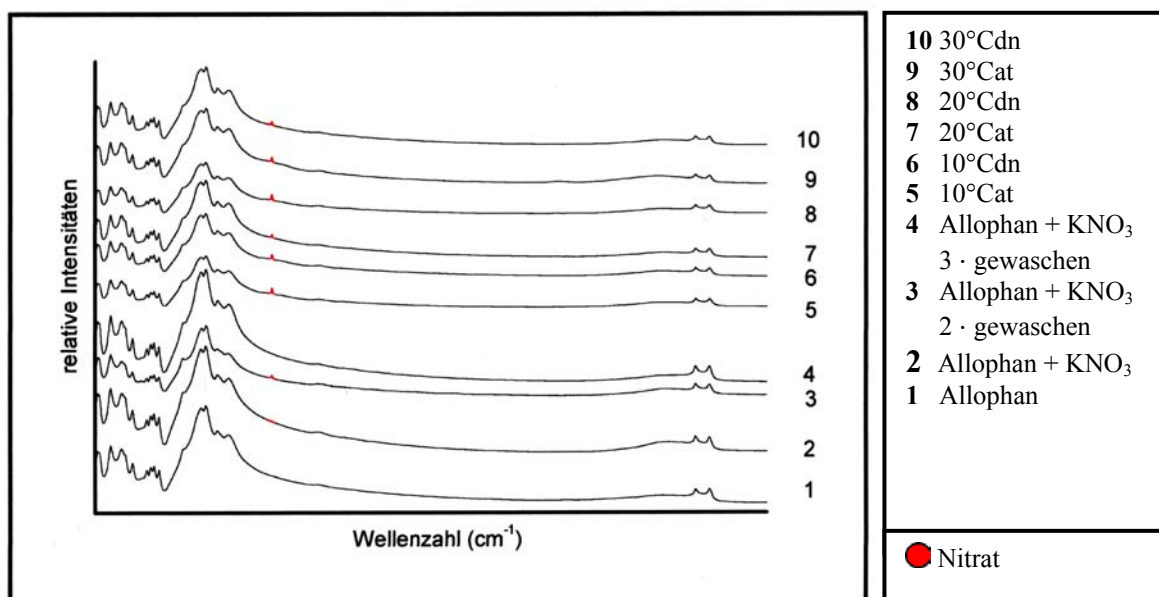


Abb. 24: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹

Anhand der IR-spektroskopischen Analyse ist keine strukturelle Veränderung erkennbar. Alle Kompressenversuche sowie die Proben 2 und 3 zeigen charakteristische Nitratbanden (1386 cm^{-1}). Die Intensität dieser Banden ist gering. Eine Veränderung der für den vorliegenden Allophan charakteristischen Wellenbanden liegt nicht vor.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung.

Tab. 14: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Allophan und Kaliumnitrat (2)				$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$ KNO_3	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt
Allophan und Kaliumnitrat 2-mal gewaschen (3)				$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$ KNO_3	
Allophan und Kaliumnitrat 3-mal gewaschen (4)				$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
abtrocknend		10°C	(5)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
	dauernass	10°C	(6)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
abtrocknend		20°C	(7)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
	dauernass	20°C	(8)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
abtrocknend		30°C	(9)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	
	dauernass	30°C	(10)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1,3}$	

Röntgenographisch ist keine strukturelle Veränderung ersichtlich. Auch hier liegen bei Probe 2 und 3 zwei Phasen nebeneinander vor, die neue Phase konnte als Kaliumnitrat identifiziert werden.

Tabelle 15 zeigt die ermittelten Ergebnisse allophanhaltiger Kompressen als Übersicht:

Tab. 15: Übersichtsdarstellung der Ergebnisse

Allophankompre sse Natriumchloridbelasteter Stein							
Versuchsbedingungen			Analytik				
Art der Kompre sse		Um- gebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Leitfähigkeit/ Salzgehalt	
abtrocknend		10°C	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	-	-	
	dauernass	10°C			Cl nachweis- bar	-	
abtrocknend		20°C			-	0,1 Ma%	
	dauernass	20°C			-	-	
abtrocknend		30°C			-	-	
	dauernass	30°C			-	-	
Allophankompre sse Natriumnitratbelasteter Stein							
Versuchsbedingungen			Analytik				
Art der Kompre sse		Um- gebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Leitfähigkeit/ Salzgehalt	
abtrocknend		10°C	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	Nitrat nachweisbar	-	-	
	dauernass	10°C			-	-	
abtrocknend		20°C			-	0,1 Ma% Salz	
	dauernass	20°C			-	-	
abtrocknend		30°C			-	-	
	dauernass	30°C			-	-	
Allophankompre sse Kalziumnitratbelasteter Stein							
Versuchsbedingungen			Analytik				
Art der Kompre sse		Um- gebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Leitfähigkeit/ Salzgehalt	
abtrocknend		10°C	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	Nitrat nachweisbar	-	-	
	dauernass	10°C			-	-	
abtrocknend		20°C			-	1,9 Ma%	
	dauernass	20°C			-	-	
abtrocknend		30°C			-	Ca nachweis- bar	-
	dauernass	30°C			-	-	
Allophankompre sse Kaliumnitratbelasteter Stein							
Versuchsbedingungen			Analytik				
Art der Kompre sse		Um- gebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Leitfähigkeit/ Salzgehalt	
abtrocknend		10°C	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	Nitrat nachweisbar	-	-	
	dauernass	10°C			-	-	
abtrocknend		20°C			-	-	
	dauernass	20°C			-	-	
abtrocknend		30°C			-	-	
	dauernass	30°C			-	-	

Nitrat konnte IR-spektroskopisch bei allen Versuchen, abgesehen von den natriumchlorid-belasteten Proben, nachgewiesen werden. Mineralneubildungen sowie Verschiebungen der Reflexlagen waren nicht zu verzeichnen. EDX-Analysen zeigen eine Sorption der salz-bildenden Anionen und Kationen, die gemessenen Leitfähigkeiten differieren.

5.3 Bentonithaltige Zellulosekompressen

5.3.1 Bentonithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Abbildung 25 zeigt die IR-Spektren der Versuchsreihe.

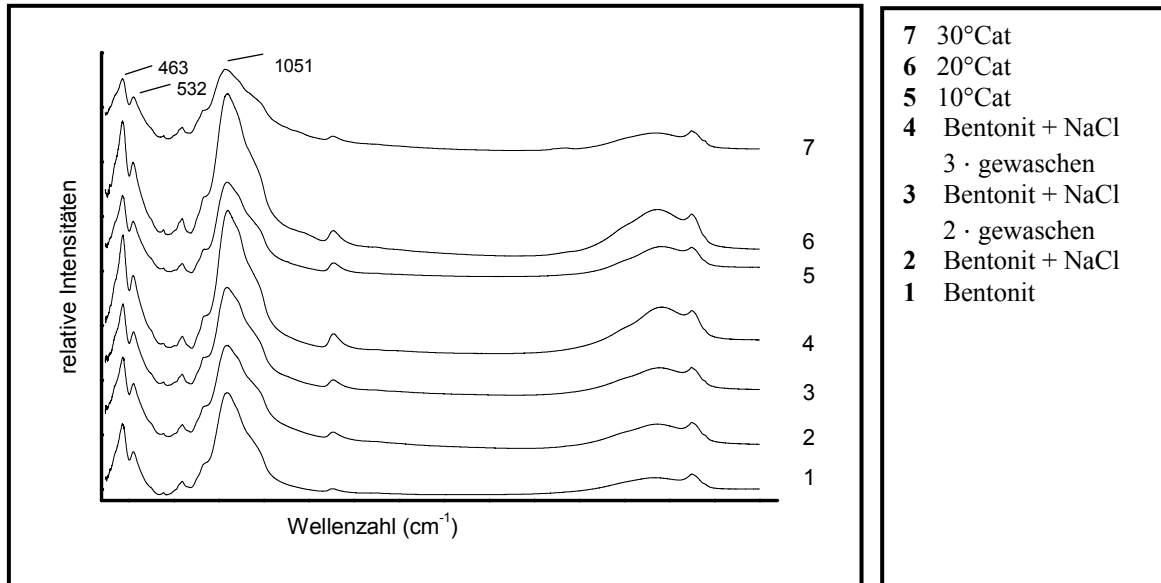


Abb. 25: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}

Für den Bentonit charakteristische Schwingungsbanden sind im Bereich der Wellenzahlen von 400 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} zu finden.

Im Folgenden werden die einzelnen Schwingungsbanden kurz beschrieben (Auer (1992)):

463 cm^{-1} Deformationsschwingung von Si-O-Si-Bindungen

532 cm^{-1} sechsfach koordiniertes Aluminium der Oktaederschicht

$1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ Si-O-Si-Bindung der Tetraederschicht

Der Bereich von $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ ist auf Valenzschwingungsbanden unterschiedlich gebundener Hydroxylgruppen zurückzuführen.

IR-spektroskopisch sind bei den durchgeführten Experimenten weder eine Veränderung der charakteristischen Banden, noch neue Banden zu verzeichnen.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung.

Tab. 16: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Bentonit und Natriumchlorid (2)				$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ NaCl	Reflexverschiebung in Richtung steigender d-Werte
Bentonit und Natriumchlorid 2-mal gewaschen (3)				$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ NaCl	
Bentonit und Natriumchlorid 3-mal gewaschen (4)				$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
abtrocknend		10°C	(5)	$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ NaCl	
abtrocknend		20°C	(6)	$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
abtrocknend		30°C	(7)	$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	

Zweiphasige Systeme liegen bei den Reinversuchen Probe 2 und 3 sowie dem bei 10°C durchgeführten Kompressenversuch vor. Neben Bentonit kann Natriumchlorid identifiziert werden.

Allgemein ist die Tendenz steigender d-Werte zu verzeichnen (Tab. A2). Dies weist auf eine Vergrößerung der Gitterkonstante hin. Dies kann als Folge einer Einlagerung von Wassermolekülen und Salzen zwischen die Schichten interpretiert werden.

Weitere Analysen

Es konnte ein Salzgehalt von 1,3 Ma% in der Komresse bei dem bei 20°C durchgeführten Versuch nachgewiesen werden (Tab. A1).

5.3.2 Bentonithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigt Abbildung 26.

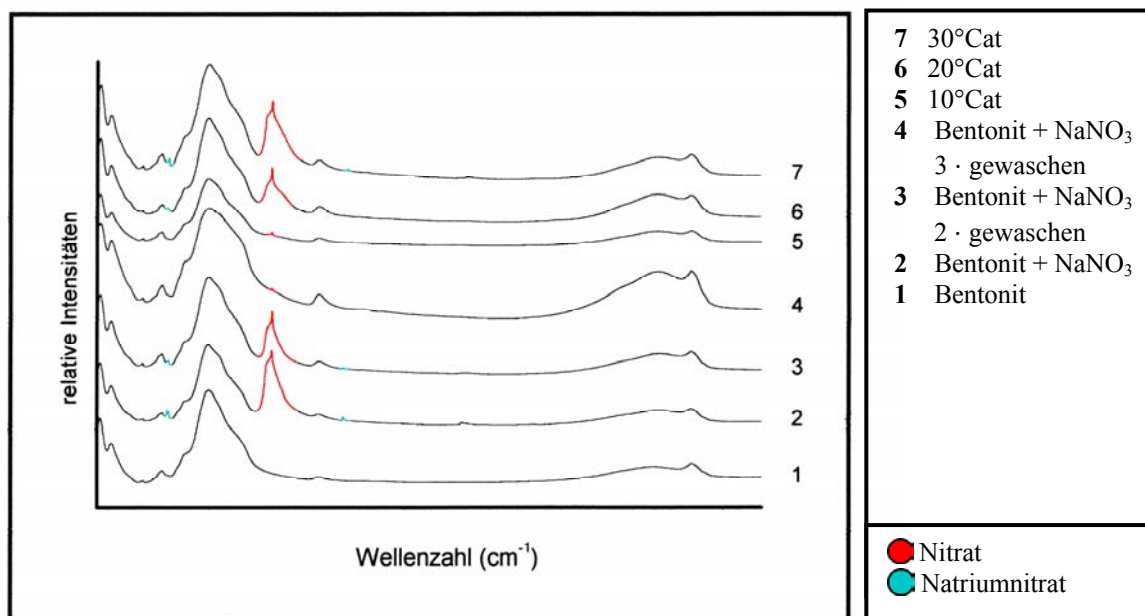


Abb. 26: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

Die erstellten IR-Spektren der Kompressenversuche zeigen, dass bei Temperaturen ab 20°C Nitrat in der Struktur verankert ist (1387 cm⁻¹). Als zweite Phase liegt Natriumnitrat vor (834 cm⁻¹, 1765 cm⁻¹). Diese Aussagen treffen auch auf die Proben 2 und 3 zu. Probe 4 und 5 zeigen Nitratbanden von geringer Intensität. Eine Nebenphase liegt nicht vor.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tab. 17: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Bentonit und Natriumnitrat (2)				$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ $NaNO_3$	Reflexverschiebung in Richtung steigender d-Werte
Bentonit und Natriumnitrat 2-mal gewaschen (3)				$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ $NaNO_3$	
Bentonit und Natriumnitrat 3-mal gewaschen (4)				$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	
abtrocknend		10°C	(5)	$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	
abtrocknend		20°C	(6)	$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ $NaNO_3$	
abtrocknend		30°C	(7)	$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ $NaNO_3$	

Röntgenographisch ermittelte Daten zeigen eine Verschiebung der Reflexe in Richtung höherer d-Werte (Tab. A3). Bei den Proben 2 und 3 sowie 6 und 7 ist als zweite Phase Natriumnitrat zu erkennen.

Weitere Analysen

Eine Messung der Leitfähigkeit ergab einen Salzgehalt von 1,1 Ma% in der Kompressen mit einer Lagerungstemperatur von 20°C (Tab. A1).

5.3.3 Bentonithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse der IR-Spektroskopie.

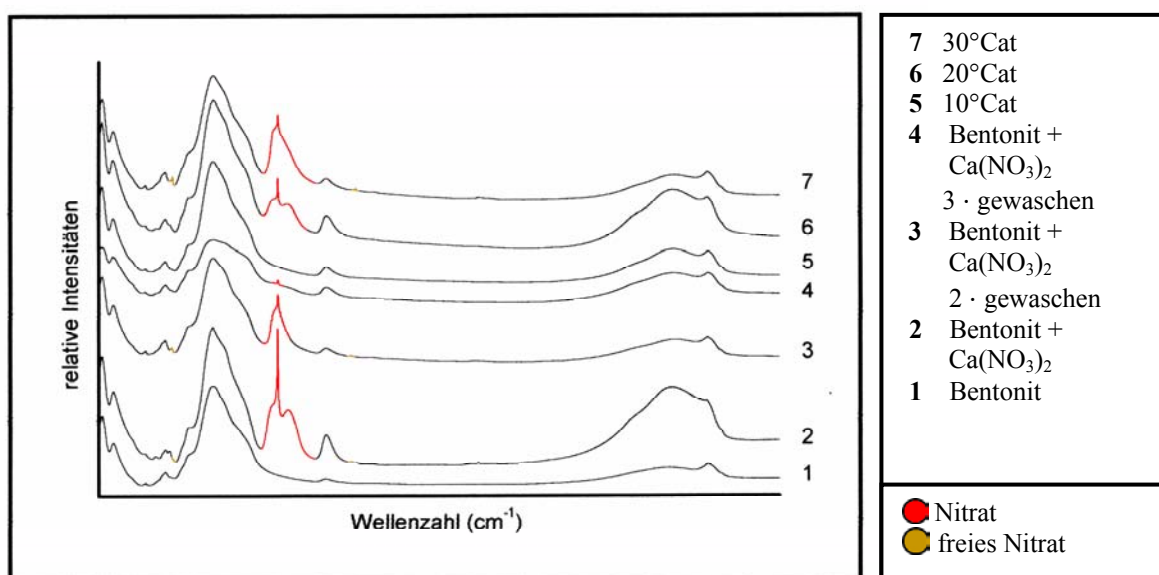


Abb. 27: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}

Die IR-Spektren zeigen, abgesehen von Probe 5, bei allen Experimenten nitratcharakteristische Adsorptionsbanden hoher Intensität (1380 cm^{-1}). Bei den Proben 2, 3 und 7 liegt zusätzlich freies Nitrat vor (823 cm^{-1} , 1793 cm^{-1}).

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Die röntgenographisch ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tab. 18: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Bentonit und Kalziumnitrat (2)				$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Reflexverschiebung in Richtung steigender d-Werte
Bentonit und Kalziumnitrat 2-mal gewaschen (3)				$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
Bentonit und Kalziumnitrat 3-mal gewaschen (4)				$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
abtrocknend		10°C	(5)	$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
abtrocknend		20°C	(6)	$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
abtrocknend		30°C	(7)	$(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	

Anhand der röntgenographischen Daten sind höhere d-Werte im Vergleich zur Ausgangssubstanz ersichtlich, was wiederum auf ein erhöhtes Zellvolumen hinweist (Tab. A4).

Das Salz Kalziumnitrat liegt bei den Proben 2 und 3 sowie dem Kompressenversuch bei 30°C zusätzlich vor.

Weitere Analysen

Mittels einer Messung der Leitfähigkeit konnte ein Salzgehalt von 4,9 Ma% in der bei 30°C aufgetragenen Kompressen nachgewiesen werden (Tab. A1).

5.3.4 Bentonithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Abbildung 28 zeigt die IR-Spektren dieser Reaktionsreihe.

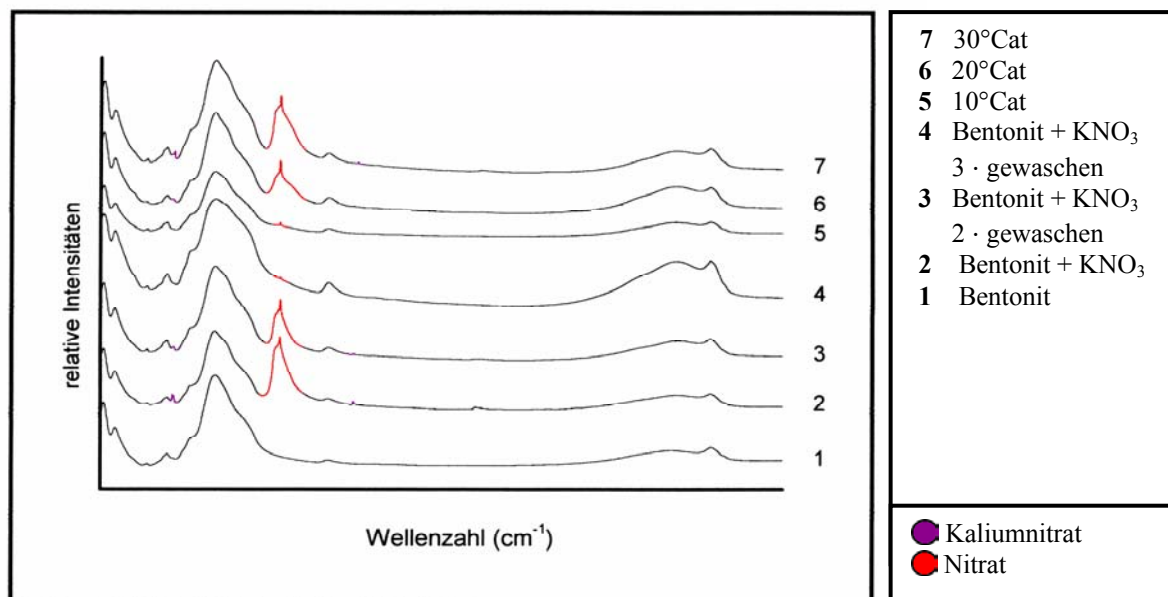


Abb. 28: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000cm⁻¹

Die IR-spektroskopisch ermittelten Daten der Experimente zeigen keinen strukturellen Unterschied zur Ausgangsprobe. Allerdings ist eine neue Bande zu verzeichnen, diese lässt sich als Zwischenschichtnitrat identifizieren (1387 cm⁻¹).

Bei den Proben 2 und 3 sowie 6 und 7 liegt zusätzlich die zweite Phase Kaliumnitrat vor (823 cm⁻¹, 1761 cm⁻¹).

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse zeigt Tabelle 19.

Tab. 19: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Bentonit und Kaliumnitrat (2)				(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O KNO ₃	Reflexverschiebung in Richtung steigender d-Werte
Bentonit und Kaliumnitrat 2-mal gewaschen (3)				(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O KNO ₃	
Bentonit und Kaliumnitrat 3-mal gewaschen (4)				(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O	
abtrocknend		10°C	(5)	(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O	
abtrocknend		20°C	(6)	(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O KNO ₃	
abtrocknend		30°C	(7)	(Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O KNO ₃	

Röntgenographisch ist eine Verschiebung der Reflexe in Richtung steigender d-Werte erkennbar (Tab. A5). Mit Ausnahme der dreifach gewaschenen Reinprobe und dem Kompressenversuch bei 10°C liegt stets Kaliumnitrat als zweite Phase vor.

Weitere Analysen

Aus einer EDX-Analyse der dreifach gewaschenen Reinprobe geht hervor, dass Kalium an die Struktur gebunden ist (Abb. A6).

In Tabelle 20 sind sämtliche ermittelten Ergebnisse bentonithaltiger Entsalzungskompressen zusammenfassend dargestellt.

Tab. 20: Übersichtsdarstellung der Ergebnisse

Bentonitkompresse Natriumchloridbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Komresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Leitfähigkeit/ Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Reflexverschiebung in Richtung höherer d-Werte	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	-	-
abtrocknend		20°C			-	1,3 Ma%
abtrocknend		30°C			-	-
Bentonitkompresse Natriumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Komresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Leitfähigkeit/ Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Reflexverschiebung in Richtung höherer d-Werte	Nitrat nachweisbar	-	-
abtrocknend		20°C			-	1,1 Ma%
abtrocknend		30°C			-	-
Bentonitkompresse Kalziumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Komresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Leitfähigkeit/ Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Reflexverschiebung in Richtung höherer d-Werte	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	-	-
abtrocknend		20°C			Nitrat nachweisbar	-
abtrocknend		30°C		-		4,9 Ma%
Bentonitkompresse Kaliumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Komresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Leitfähigkeit/ Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Reflexverschiebung in Richtung höherer d-Werte	Nitrat nachweisbar	-	-
abtrocknend		20°C			-	-
abtrocknend		30°C			-	-

Bei sämtlichen Versuchen kann eine Reflexverschiebung verzeichnet werden, die auf eine Erhöhung des Zellvolumens hinweist.

Nitrat ist bei den entsprechenden Versuchen nachzuweisen, zum Teil erst ab Temperaturen ab 20°C. Die gemessenen Leitfähigkeiten variieren.

5.4 Kaolinhaltige Zellulosekompressen

5.4.1 Kaolinhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Abbildung 29 zeigt die IR-Spektren dieser Reaktionsreihe.

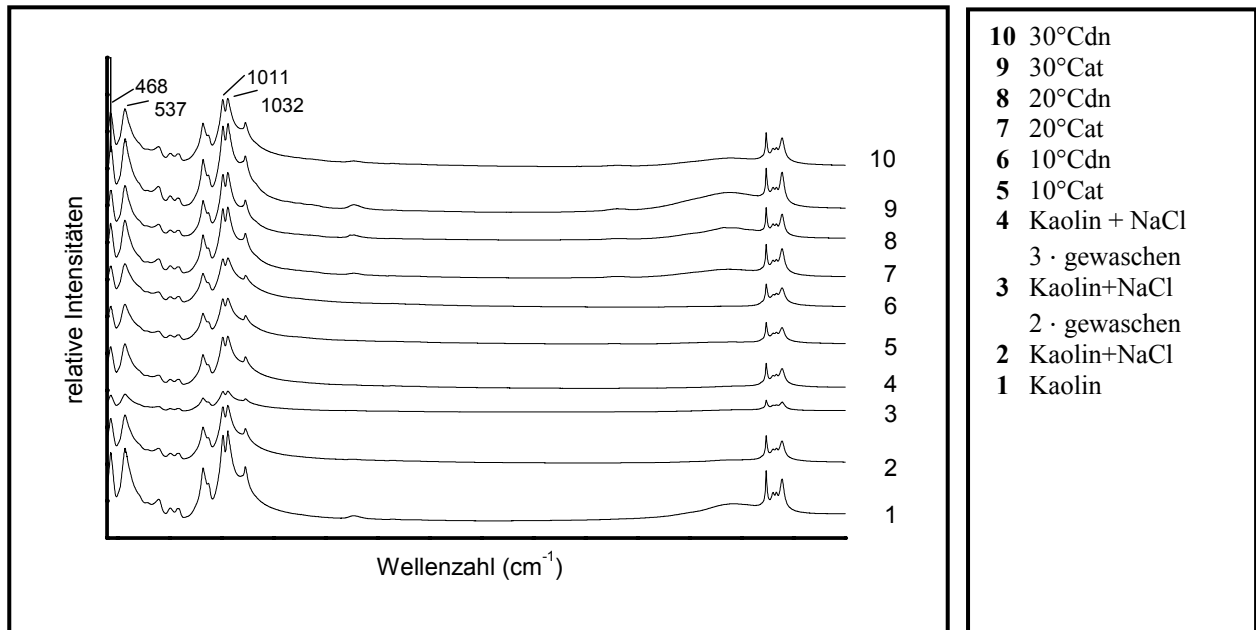


Abb. 29: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹

Die für Kaolin charakteristischen Schwingungsbanden sind im Bereich niedriger Wellenzahlen angeordnet.

Die auftretenden Schwingungsbanden können wie folgt zugeordnet werden (Auer (1992)):

468 cm⁻¹ Deformationsschwingung von Si-O-Si-Bindungen

537 cm⁻¹ sechsfach koordiniertes Aluminium der Oktaederschicht

1011-1041 cm⁻¹ Si-O-Si-Bindung der Tetraederschicht

Die beiden Banden im Bereich hoher Wellenzahlen um 3500 cm⁻¹ können Valenzschwingungsbanden unterschiedlich gebundener Hydroxylgruppen zugeordnet werden.

IR-spektroskopisch ist keine Veränderung der Wellenbanden im Bezug zum Ausgangsprodukt zu verzeichnen.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Tabelle 21 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse.

Tab. 21: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Kaolin und Natriumchlorid (2)				SiO ₂ · Al ₂ O ₃ NaCl	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt
Kaolin und Natriumchlorid 2-mal gewaschen (3)				SiO ₂ · Al ₂ O ₃ NaCl	
Kaolin und Natriumchlorid 3-mal gewaschen (4)				SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
abtrocknend		10°C	(5)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃ NaCl	
	dauernass	10°C	(6)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃ NaCl	
abtrocknend		20°C	(7)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
	dauernass	20°C	(8)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
abtrocknend		30°C	(9)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
	dauernass	30°C	(10)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	

Röntgenographisch ist keine Veränderung zum Ausgangsprodukt zu erkennen, bei den Reinversuchen Probe 2 und 3 liegt als zweite Phase Natriumchlorid vor. Dies kann auch bei den Proben 5 und 6 beobachtet werden.

Weitere Analysen

Mittels einer Leitfähigkeitsmessung wird ein Salzgehalt von 1,7 Ma% in der Komresse (Probe 7) festgestellt (Tab. A1).

5.4.2 Kaolinhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigt Abbildung 30.

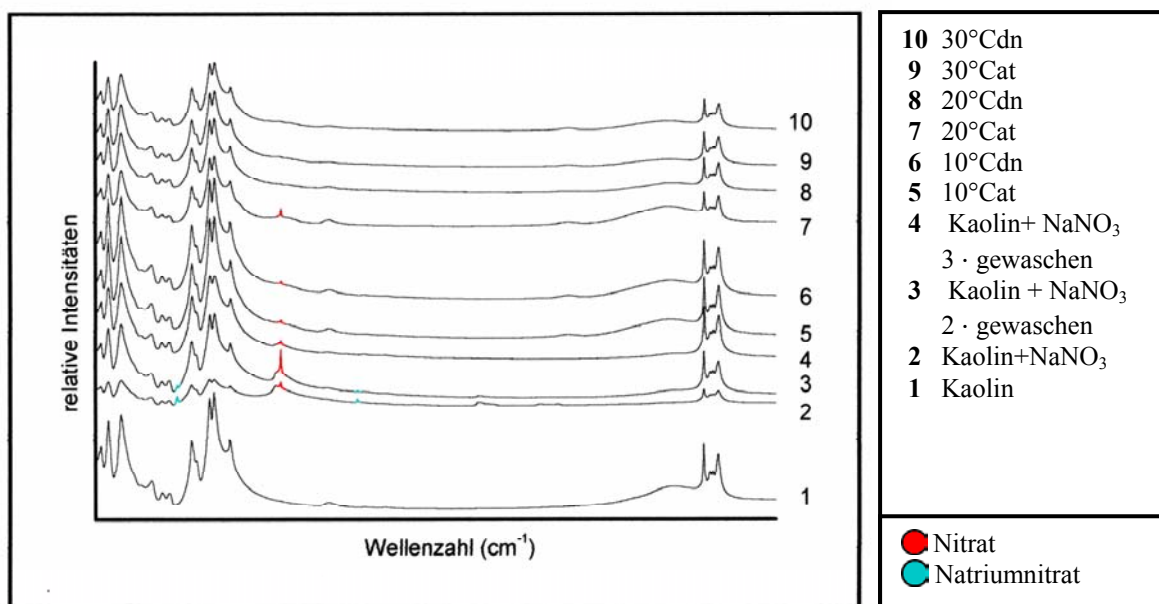


Abb. 30: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

IR-spektroskopische Messungen können bei den Reinversuchen und bei Probe 5-7 Nitrat nachweisen (1385 cm^{-1}). Bei den Proben 5 und 6 ist die relative Intensität der Nitratbanden sehr gering. Bei den Reinversuchen Probe 2 und 3 liegt Natriumnitrat als zweite Phase vor (832 cm^{-1} , 1788 cm^{-1}).

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tab. 22: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Kaolin und Natriumnitrat (2)				$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ NaNO_3	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt
Kaolin und Natriumnitrat 2-mal gewaschen (3)				$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ NaNO_3	
Kaolin und Natriumnitrat 3-mal gewaschen (4)				$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
abtrocknend		10°C	(5)	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
	dauernass	10°C	(6)	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
abtrocknend		20°C	(7)	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
	dauernass	20°C	(8)	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
abtrocknend		30°C	(9)	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
	dauernass	30°C	(10)	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	

Röntgenographisch sind keine Unterschiede zum Ausgangsprodukt zu erkennen. Die Proben 2 und 3 zeigen als zweite Phase Natriumnitrat.

Weitere Analysen

Anhand einer EDX-Analyse ist ersichtlich, dass Natrium nicht an die Struktur gebunden vorliegt (Abb. A8).

Der Salzgehalt in der Kompresse (Probe 7) beträgt 0,5 Ma% (Tab. A1).

5.4.3 Kaolinhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die IR-Spektren dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 31 dargestellt.

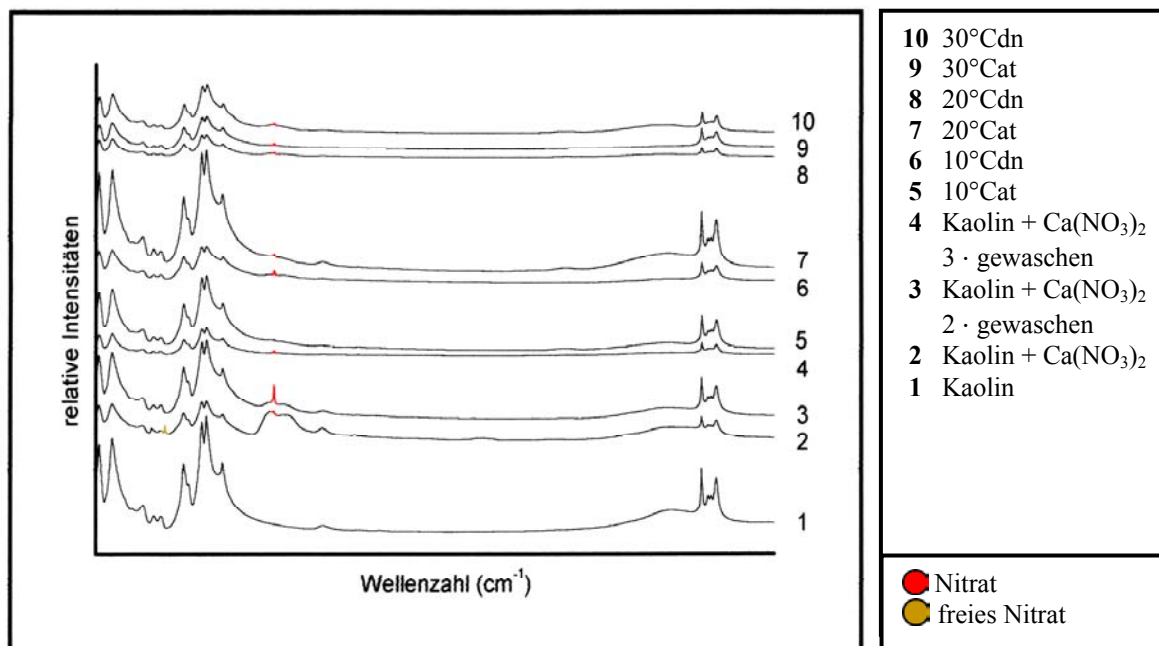


Abb. 31: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

IR-spektroskopisch zeigen abgesehen von Probe 5 alle Kompressenproben sowie Probe 3 Nitratbanden geringer Intensität (1380 cm⁻¹).

Die Reinversuche 2 und 3 zeigen Nitratbanden höherer Intensität.

Bei Probe 2 liegt zusätzlich freies Nitrat vor (823 cm⁻¹).

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Tabelle 23 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung.

Tab. 23: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer				○	Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Kaolin und Kalziumnitrat				(2)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃ Ca(NO ₃) ₂	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt
Kaolin und Kalziumnitrat 2-mal gewaschen				(3)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃ Ca(NO ₃) ₂	
Kaolin und Kalziumnitrat 3-mal gewaschen				(4)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
abtrocknend		10°C	(5)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃		
	dauernass	10°C	(6)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃		
abtrocknend		20°C	(7)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃		
	dauernass	20°C	(8)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃		
abtrocknend		30°C	(9)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃		
	dauernass	30°C	(10)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃		

Röntgenographisch ist keine Veränderung der Struktur zu erkennen, Probe 2 und 3 zeigen als zweite Phase Kalziumnitrat.

Weitere Analysen

Der aus der Leitfähigkeit resultierende Salzgehalt in der Komresse (Probe 10) beträgt 7 Ma% (Tab. A1).

5.4.4 Kaolinhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 dargestellt.

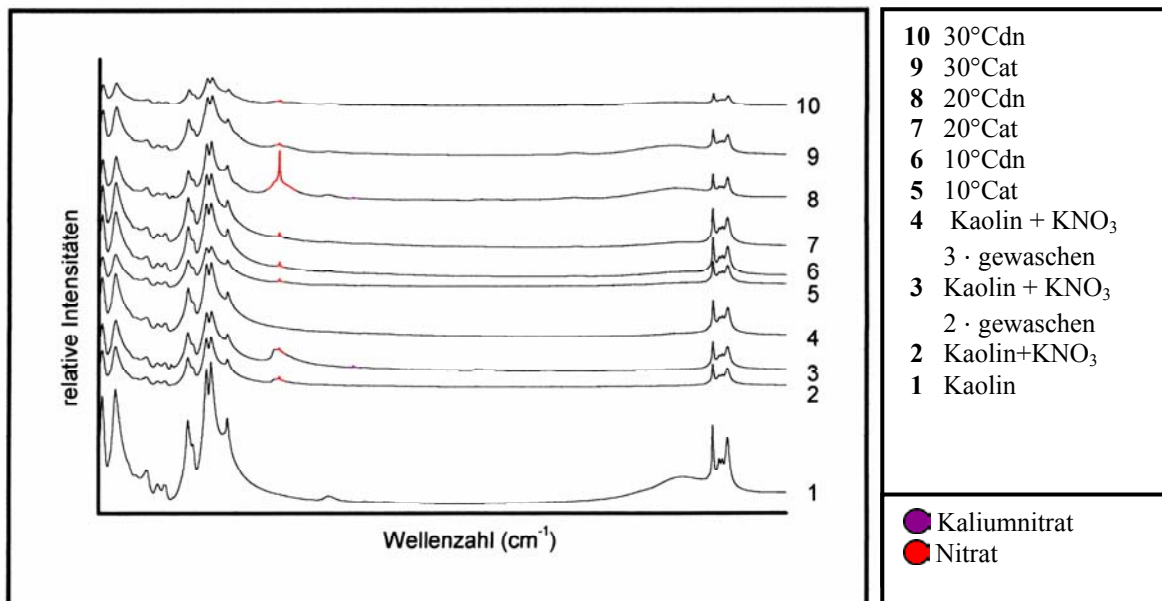


Abb. 32: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

IR-spektroskopisch sind bei allen durchgeführten Experimenten zusätzliche Wellenbanden zu verzeichnen, die gebundenem Nitrat zuzuordnen sind (1385 cm⁻¹). Die mit Abstand höchste relative Intensität dieser Bande zeigt Probe 8.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Tabelle 24 zeigt die röntgenographisch ermittelten Ergebnisse.

Tab. 24: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Kaolin und Kaliumnitrat (2)				SiO ₂ · Al ₂ O ₃ KNO ₃	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt
Kaolin und Kaliumnitrat 2-mal gewaschen (3)				SiO ₂ · Al ₂ O ₃ KNO ₃	
Kaolin und Kaliumnitrat 3-mal gewaschen (4)				SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
abtrocknend		10°C	(5)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
	dauernass	10°C	(6)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
abtrocknend		20°C	(7)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
	dauernass	20°C	(8)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
abtrocknend		30°C	(9)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	
	dauernass	30°C	(10)	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	

Die röntgenographische Analyse zeigt keinerlei Veränderung zum Ausgangsprodukt.
Die Proben 2 und 3 zeigen als zweite Phase Kaliumnitrat.

Weitere Analysen

Anhand einer durchgeführten EDX-Analyse kann erheblich mehr Kalium als im Ausgangsprodukt festgestellt werden (Abb. A9).

Eine Leitfähigkeitsmessung zeigt einen Salzgehalt von 4,7 Ma% in Probe 10 (Tab. A1).

Tabelle 25 zeigt die ermittelten Ergebnisse kaolinhaltiger Kompressen im Überblick

Tab. 25: Übersichtsdarstellung der Ergebnisse

Kaolinkompresse Natriumchloridbelasteter Stein							
Versuchsbedingungen			Analytik				
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt/ Leitfähigkeit	
abtrocknend		10°C	Keine Veränderung zum Ausgangs- produkt	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	-	-	
	dauernass	10°C			-	-	
abtrocknend		20°C			-	1,7 Ma%	
	dauernass	20°C			-	-	
abtrocknend		30°C			-	-	
	dauernass	30°C			-	-	
Kaolinkompresse Natriumnitratbelasteter Stein							
Versuchsbedingungen			Analytik				
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt/ Leitfähigkeit	
abtrocknend		10°C	Keine Veränderung zum Ausgangs- produkt	Nitrat nachweisbar Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	-	-	
	dauernass	10°C			-	-	
abtrocknend		20°C			-	0,5 Ma%	
	dauernass	20°C			-	-	
abtrocknend		30°C			-	Natrium nicht nachweisbar	-
	dauernass	30°C			-	-	
Kaolinkompresse Kalziumnitratbelasteter Stein							
Versuchsbedingungen			Analytik				
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt/ Leitfähigkeit	
abtrocknend		10°C	Keine Veränderung zum Ausgangs- produkt	Nitrat nachweisbar	-	-	
	dauernass	10°C			-	-	
abtrocknend		20°C			-	-	
	dauernass	20°C			-	-	
abtrocknend		30°C			-	-	
	dauernass	30°C			-	7,0 Ma%	
Kaolinkompresse Kaliumnitratbelasteter Stein							
Versuchsbedingungen			Analytik				
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt/ Leitfähigkeit	
abtrocknend		10°C	Keine Veränderung zum Ausgangs- produkt	Nitrat nachweisbar	-	-	
	dauernass	10°C			-	-	
abtrocknend		20°C			-	-	
	dauernass	20°C			-	-	
abtrocknend		30°C			-	Kalium nachweisbar	-
	dauernass	30°C			-	-	4,7 Ma%

Mineralneubildungen sowie strukturelle Änderungen konnten in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet werden.

Die Adsorption der salzbildenden Ionen kann nachgewiesen werden, in der Versuchsanordnung mit Natriumnitrat allerdings nur bei geringen Temperaturen.

Aus Leitfähigkeitsmessungen gehen stark differierende Salzgehalte in den Kompressen vor.

5.5 Sepiolithhaltige Zellulosekompressen

5.5.1 Sepiolithhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Abbildung 33 zeigt die IR-Spektren dieser Reaktionsreihe.

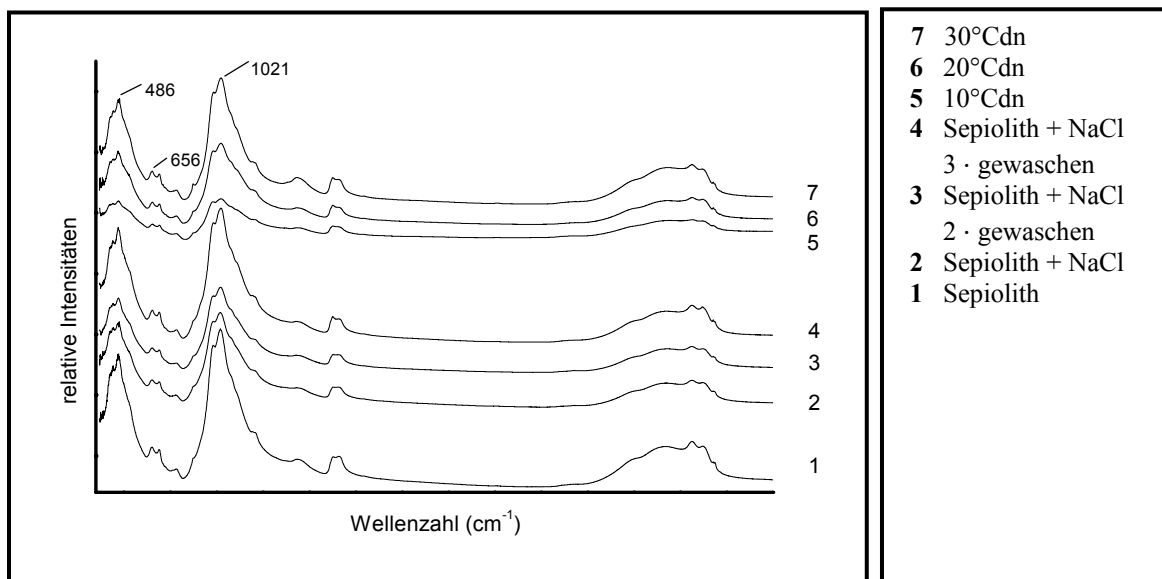


Abb. 33: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

Folgende charakteristische Banden können identifiziert werden (Auer (1992)):

486 cm⁻¹ Mg-O-Bindung

656 cm⁻¹ Deformations- und Valenzschwingungen von Si-O-Si-Bindungen

1021 cm⁻¹ Valenzschwingung der Si-O-Si-Bindung

Adsorptionsbanden im Bereich von 3200 cm⁻¹-3800 cm⁻¹ sind Hydroxylgruppen zuzuordnen.

IR-spektroskopisch sind weder eine Veränderung der charakteristischen Banden, noch neue Banden zu verzeichnen.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Tabelle 26 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung.

Tab. 26: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Sepiolith und Natriumchlorid (2)				$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ NaCl	Reflexverschiebung in Richtung steigender d-Werte
Sepiolith und Natriumchlorid 2-mal gewaschen (3)				$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ NaCl	
Sepiolith und Natriumchlorid 3-mal gewaschen (4)				$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ NaCl	
	dauernass	10°C	(5)	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ NaCl	
	dauernass	20°C	(6)	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ NaCl	
	dauernass	30°C	(7)	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ NaCl	

Röntgenographisch ist bei allen Proben eine Verschiebung der Linien in Richtung höherer d-Werte zu erkennen (Tab. A6). Die Struktur ist erhalten geblieben. Bei allen Proben kann NaCl als Nebenphase identifiziert werden.

Weitere Analysen

Aus einer EDX-Analyse geht hervor, dass sowohl Chlorid als auch geringfügig Natrium adsorbiert wurde (Abb. A11).

5.5.2 Sepiolithhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigt Abbildung 34.

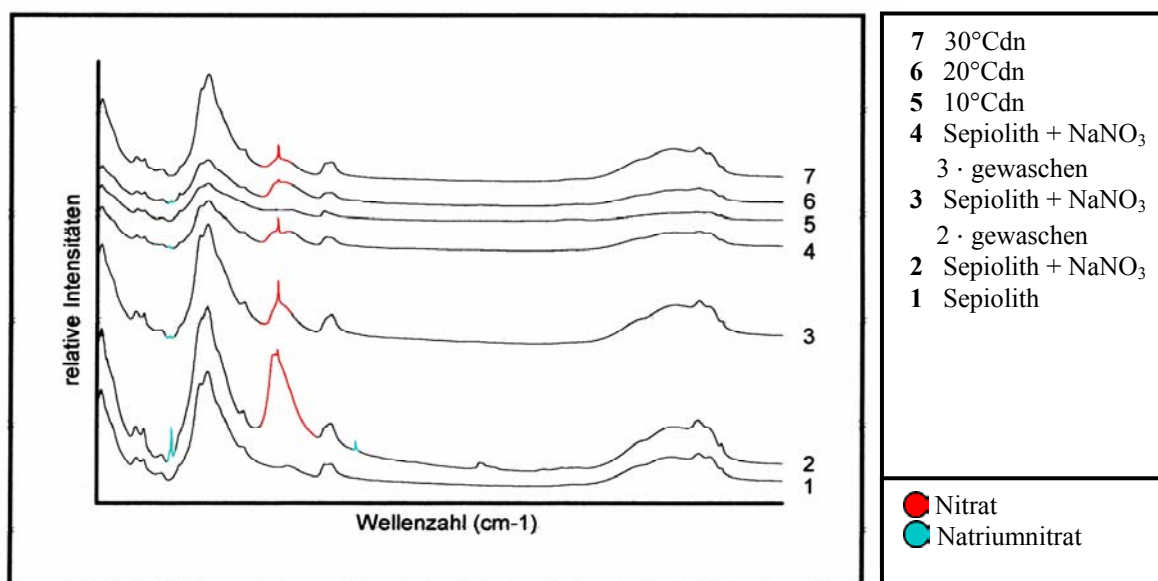


Abb. 34: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

IR-spektroskopisch ist bei den durchgeführten Reinversuchen sowie den Kompressenversuchen ab einer Versuchstemperatur von 20°C adsorbiertes Nitrat erkennbar (1386 cm⁻¹). Die Reinversuche 2 und 3 sowie Probe 6 zeigen als zweite Phase frei vorliegendes Natriumnitrat (832 cm⁻¹, 1788 cm⁻¹).

Darstellung der röntgenographischen Analyse

In Tabelle 27 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse dargestellt.

Tab. 27: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Sepiolith und Natriumnitrat (2)				Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ · 6H ₂ O NaNO ₃	Reflexverschiebung in Richtung steigender d-Werte
Sepiolith und Natriumnitrat 2-mal gewaschen (3)				Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ · 6H ₂ O NaNO ₃	
Sepiolith und Natriumnitrat 3-mal gewaschen (4)				Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ · 6H ₂ O	
	dauernass	10°C	(5)	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ · 6H ₂ O NaNO ₃	
	dauernass	20°C	(6)	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ · 6H ₂ O NaNO ₃	
	dauernass	30°C	(7)	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ · 6H ₂ O	

Röntgenographisch zeigt sich eine Linienverschiebung in Richtung höherer d-Werte in Bezug auf das Ausgangsprodukt (Tab. A7).

Zweiphasige Systeme können bei den Proben 2 und 3 sowie Probe 5 und 6 beobachtet werden. Hier liegen Sepiolith und Natriumnitrat vor.

5.5.3 Sepiolithhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die ermittelten IR-Spektren sind in Abbildung 35 dargestellt.

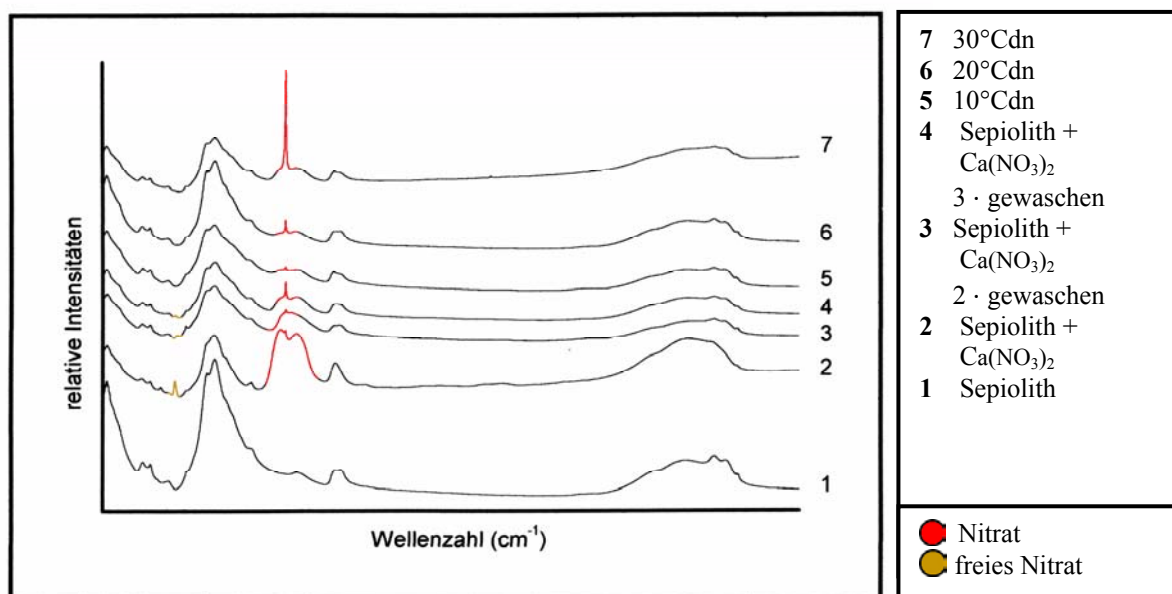


Abb. 35: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

Bei sämtlichen durchgeführten Experimenten kann im IR-Spektrum gebundenes Nitrat festgestellt werden (1382 cm^{-1}). Bei Probe 7 ist die Intensität dieser Bande deutlich höher als bei den restlichen Proben. Als zweite Phase ist bei den Reinversuchen Probe 2,3 und 4 freies Nitrat zu erkennen (831 cm^{-1}).

Darstellung der röntgenographischen Analyse

In Tabelle 28 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse dargestellt.

Tab. 28: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Sepiolith und Kalziumnitrat (2)				$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Reflexverschiebung in Richtung steigender d-Werte
Sepiolith und Kalziumnitrat 2-mal gewaschen (3)				$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
Sepiolith und Kalziumnitrat 3-mal gewaschen (4)				$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
	dauernass	10°C	(5)	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	dauernass	20°C	(6)	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	dauernass	30°C	(7)	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	

Röntgenographisch ist bei allen durchgeführten Experimenten eine Verschiebung der Linien in Richtung höherer d-Werte zu erkennen (Tab. A8). Bei den durchgeführten Reinversuchen kann als zweite Phase Kalziumnitrat bestimmt werden.

Weitere Analysen

Durch eine Bestimmung der Leitfähigkeit konnte ein Salzgehalt von 2,0 Ma% in der Kompressenprobe der Probe 6 nachgewiesen werden (Tab. A1).

5.5.4 Sepiolithhaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die IR-Spektren dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 36 dargestellt.

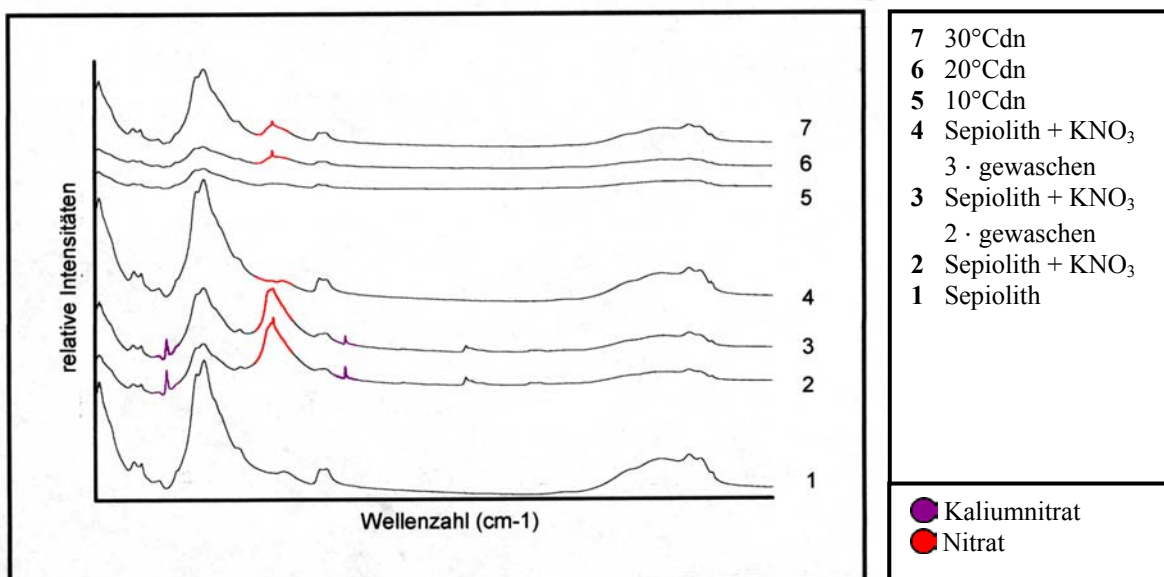


Abb. 36: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}

IR-spektroskopisch ist nur bei den bei 30°C durchgeführten Versuchen Nitrat nachweisbar (1388 cm^{-1}).

Die ungewaschene sowie zweimal gewaschene Reinprobe zeigt, dass sowohl gebundenes Nitrat (1388 cm^{-1}) als auch Kaliumnitrat vorliegt (823 cm^{-1} , 1762 cm^{-1}). Beides konnte beim dritten Wässern nahezu vollständig entfernt werden.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Tabelle 29 stellt die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen dar.

Tab. 29: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()	Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Sepiolith und Kaliumnitrat (2)	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ KNO_3	Reflexverschiebung in Richtung steigender d-Werte
Sepiolith und Kaliumnitrat 2-mal gewaschen (3)	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ KNO_3	
Sepiolith und Kaliumnitrat 3-mal gewaschen (4)	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
dauernass 10°C (5)	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
dauernass 20°C (6)	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
dauernass 30°C (7)	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	

Röntgenographisch ist eine Linienverschiebung in Richtung höherer d-Werte zu verzeichnen (Tab. A9).

Bei den Reinversuchen Probe 2 und 3 liegt zusätzlich Kaliumnitrat vor.

Weitere Analysen

In der Kompresse der Probe 5 konnte ein Salzgehalt von 2,6 Ma% ermittelt werden (Tab. A1). Tabelle 30 zeigt eine Übersicht der ermittelten Ergebnisse sepiolithhaltiger Kompressen

Tab. 30: Übersichtsdarstellung der ermittelten Ergebnisse

Sepiolithkompresse Natriumchloridbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Salzgehalt
	dauernass	10°C	Reflexverschie- bung in Richtung höherer d-Werte	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	-	-
	dauernass	20°C			-	-
	dauernass	30°C			Cl und Na nachweis- bar	-
Sepiolithkompresse Natriumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Salzgehalt
	dauernass	10°C	Reflexverschie- bung in Richtung höherer d-Werte	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt Nitrat nachweisbar	-	-
	dauernass	20°C			-	-
	dauernass	30°C			-	-
Sepiolithkompresse Kaliumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Salzgehalt
	dauernass	10°C	Reflexverschie- bung in Richtung höherer d-Werte	Nitrat nachweisbar	-	-
	dauernass	20°C			-	2,0 Ma%
	dauernass	30°C			-	-
Sepiolithkompresse Kaliumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Salzgehalt
	dauernass	10°C	Reflexverschie- bung in Richtung höherer d-Werte	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt Nitrat nachweisbar	-	2,6 Ma%
	dauernass	20°C			-	-
	dauernass	30°C			-	-

In der durchgeführten Versuchsreihe kann, in den meisten Fällen ab Temperaturen um 20°C, sowohl eine Anionensorption als auch eine Kationensorption nachgewiesen werden.

5.6 Hydrotalkithaltige Zellulosekompressen

5.6.1 Hydrotalkithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Abbildung 37 zeigt die IR-Spektren dieser Reaktionsreihe.

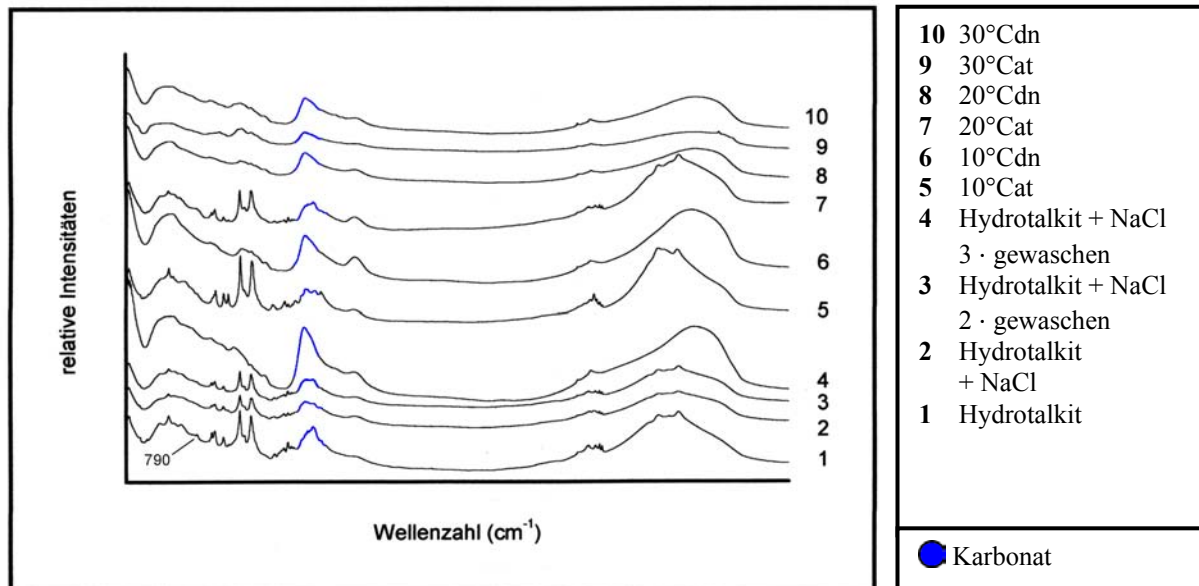


Abb. 37: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}

Eine für den hier verwendeten Hydrotalkit charakteristische Schwingungsbande liegt bei 790 cm^{-1} (Hernandez-Moreno (1985)).

Die Banden bei Wellenzahlen von 1415 cm^{-1} stammen von Zwischenschichtkarbonat (Beavers (1999)).

Im Bereich hoher Wellenzahlen sind Adsorptionsbanden von Hydroxylgruppen zu verzeichnen (Auer (1992)).

IR-spektroskopisch sind weder eine Veränderung der Lagen und relativen Intensitäten der charakteristischen Banden, noch neue Banden zu verzeichnen. Lediglich die Wellenzahlen der Karbonatbanden sind verringert (Verschiebung von 1415 cm^{-1} zu 1377 cm^{-1}), sie sind jedoch dennoch eindeutig als Karbonatbanden zu identifizieren.

Die dreifach gewaschene Reinprobe sowie die Proben 6, 8, 9 und 10 zeigen weniger scharfe hydrotalkitcharakteristische Wellenbanden als das Ausgangsprodukt, was auf einen Verlust an Kristallinität hinweist.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

In Tabelle 31 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse dargestellt.

Tab. 31: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer			()	Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Hydrotalkit und Natriumchlorid			(2)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ NaCl	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt
Hydrotalkit und Natriumchlorid 2-mal gewaschen			(3)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ NaCl	
Hydrotalkit und Natriumchlorid 3-mal gewaschen			(4)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ NaCl	Diffuse Reflexe
abtrocknend		10°C	(5)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,1 SiO_2 \cdot xH_2O$ NaCl	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt
	dauernass	10°C	(6)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $NaMg_4Si_6O_{15}(OH)_3$ NaCl	
abtrocknend		20°C	(7)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Mg(NO_3)_2$ NaCl	Diffuse Reflexe
	dauernass	20°C	(8)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Diffuse Reflexe
abtrocknend		30°C	(9)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	
	dauernass	30°C	(10)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	

Auch röntgenographisch konnte bei den Proben 4 und 7-10 anhand diffuser Reflexe ein Verlust an Ordnung und Kristallinität in der Struktur nachgewiesen werden.

Bei den Proben 5, 6 und 7 können neue Phasen, die neben dem Hydrotalkit vorliegen, identifiziert werden.

Weitere Analysen

Mittels einer EDX-Analyse kann Chlorid in der Struktur der Probe 7 nachgewiesen werden (Abb. A12).

Es konnte ein Salzgehalt von 8,1 Ma% in der Kompressenprobe 8 errechnet werden (Tab. A1).

5.6.2 Hydrotalkithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigt Abbildung 38.

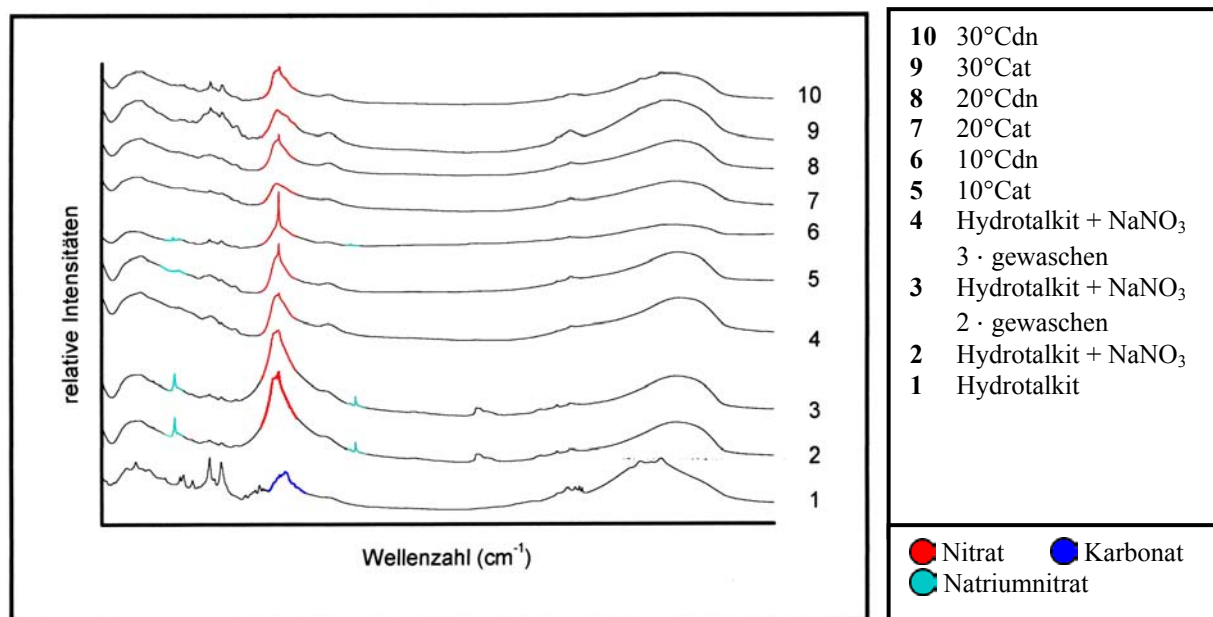


Abb. 38: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹

IR-spektroskopisch ist erkennbar, dass die charakteristischen Banden des Karbonat (1415 cm⁻¹) nicht mehr vorliegen, jedoch sind Banden zu verzeichnen, die Zwischenschichtnitrat zuzuordnen sind (1388 cm⁻¹). Bei der Reinprobe sowie der zweimal gewaschenen Reinprobe und Probe 5 und 6 liegt zusätzlich Natriumnitrat als zweite Phase vor (835 cm⁻¹, 1785 cm⁻¹). Die hydrotalkittypischen Schwingungsbanden im Bereich niedriger Wellenzahlen zeigen eine geringere Schärfe als beim Ausgangsprodukt.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Tabelle 32 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen.

Tab. 32: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Hydrotalkit und Natriumnitrat (2)				Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ · 4H ₂ O NaNO ₃	Diffuse Reflexe
Hydrotalkit und Natriumnitrat 2-mal gewaschen (3)				Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ · 4H ₂ O NaNO ₃	
Hydrotalkit und Natriumnitrat 3-mal gewaschen (4)				Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ · 4H ₂ O	
abtrocknend		10°C	(5)	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ · 4H ₂ O NaNO ₃	
	dauernass	10°C	(6)	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ · 4H ₂ O NaNO ₃	
abtrocknend		20°C	(7)	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ · 4H ₂ O	
	dauernass	20°C	(8)	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ · 4H ₂ O	
abtrocknend		30°C	(9)	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ · 4H ₂ O	
	dauernass	30°C	(10)	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ · 4H ₂ O	

Röntgenographisch kann keine strukturelle Änderung beobachtet werden. Auf Grund diffuser Reflexe kann allerdings auf einen Verlust in der Kristallinität geschlossen werden. Die Reinproben 2 und 3 sowie Probe 5 und 6 liegt Natriumnitrat neben dem Hydrotalkit vor.

Weitere Analysen

Die Messung der Leitfähigkeit ergab einen Salzgehalt von 0,7 Ma% in der Komresse der Probe 7 (Tab. A1).

5.6.3 Hydrotalkithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

In Abbildung 39 sind die IR-Spektren dieser Versuchsreihe dargestellt.

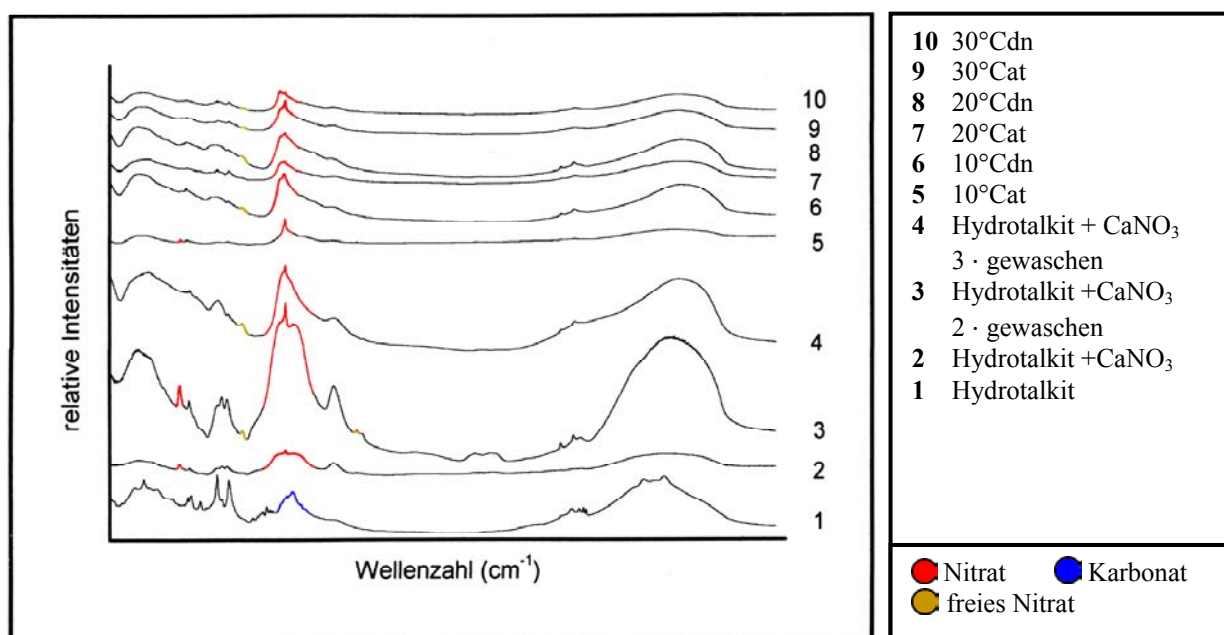


Abb. 39: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

IR-spektroskopisch ist erkennbar, dass die charakteristischen Banden des Karbonat nicht mehr vorliegen, jedoch sind Banden zu verzeichnen, die Zwischenschichtnitrat zuzuordnen sind (823 cm⁻¹, 1388 cm⁻¹).

Bei nahezu allen Proben liegt des weiteren Kalziumnitrat als zweite Phase vor, wenn auch in sehr geringem Maße (1159 cm⁻¹, 1762 cm⁻¹). Probe 2, 5 und 7 zeigen diese zweite Phase nicht.

Mit Ausnahme von Probe 3 zeigen die IR-Spektrogramme zwar für den Hydrotalkit charakteristischen Adsorptionsbanden, allerdings hat die Schärfe dieser Banden abgenommen.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Tabelle 33 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen.

Tab. 33: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Hydrotalkit und Kalziumnitrat (2)				$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Ca(NO_3)_2$	Diffuse Reflexe
Hydrotalkit und Kalziumnitrat 2-mal gewaschen (3)				$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Ca(NO_3)_2$	
Hydrotalkit und Kalziumnitrat 3-mal gewaschen (4)				$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Ca(NO_3)_2$	
abtrocknend		10°C	(5)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Ca(NO_3)_2$	
	dauernass	10°C	(6)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Ca(NO_3)_2$	
abtrocknend		20°C	(7)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Ca(NO_3)_2$	
	dauernass	20°C	(8)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Ca(NO_3)_2$	
abtrocknend		30°C	(9)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Ca(NO_3)_2$	
	dauernass	30°C	(10)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ $Ca(NO_3)_2$	

Röntgenographisch ist der teilweise Verlust an Kristallinität durch verbreitete Reflexe, die ihre Lagen nicht verändert haben, ersichtlich. Bei allen durchgeführten Experimenten ist Kalziumnitrat als zweite Phase vorhanden.

Weitere Analysen

Es kann ein Salzgehalt von 3,4 Ma% in der Kompressen der Probe 8 errechnet werden (Tab. A1).

5.6.4 Hydrotalkithaltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die Ergebnisse sind in Abbildung 40 dargestellt.

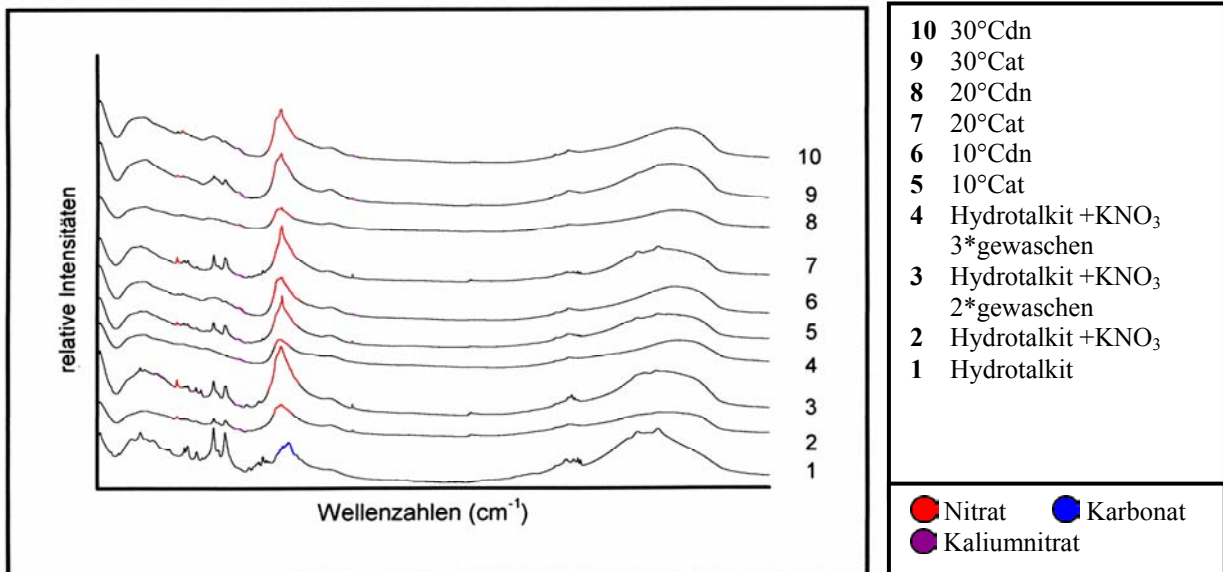


Abb. 40: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}

IR-spektroskopisch ist erkennbar, dass die charakteristischen Banden des Karbonats nicht mehr vorliegen, jedoch sind Banden zu verzeichnen, die Zwischenschichtnitrat zuzuordnen sind (1388 cm^{-1}). Bei der Reinprobe, der zwei- und dreimal gewaschenen Reinprobe, sowie den Proben 4-10 liegt zusätzlich Kaliumnitrat als zweite Phase vor (823 cm^{-1} , 1765 cm^{-1}). Die abtrocknenden Proben zeigen einen Verlust der Kristallinität der Struktur.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen zeigt Tabelle 34.

Tab. 34: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Röntgenographisch ermittelte Phasen	Röntgenographisch ermittelte Reflexe
Hydrotalkit und Kaliumnitrat (2)				$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ KNO_3	Diffuse Reflexe
Hydrotalkit und Kaliumnitrat 2-mal gewaschen (3)				$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ KNO_3	
Hydrotalkit und Kaliumnitrat 3-mal gewaschen (4)				$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ KNO_3	
abtrocknend		10°C (5)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ KNO_3		
	Dauernass	10°C (6)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ KNO_3		
abtrocknend		20°C (7)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ KNO_3 $K_2(Al(NO_3)_5)$ $Mg(NO_3)_2$		
	dauernass	20°C (8)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ KNO_3		
abtrocknend		30°C (9)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ KNO_3		
	dauernass	30°C (10)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ KNO_3		

Röntgenographisch kann keine strukturelle Änderung zum Ausgangsprodukt ermittelt werden. Die Reflexe sind größtenteils diffus.

Eine Veränderung des Schichtabstandes ist nicht ersichtlich. Die Proben 3, 5 und 7 zeigen Kaliumnitrat als zweite Phase.

Zwei weitere Phasen können bei Probe 7 identifiziert werden. Hier liegen zusätzlich Magnesiumnitrat sowie $K_2(Al(NO_3)_5)$ vor.

Die Kristallinität in der Struktur des Hydrotalkit hat vor allem in den dauernass durchgeführten Experimenten erheblich abgenommen. Dies macht sich durch breite und fehlende Reflexe bemerkbar.

Weitere Analysen

Die durchgeführte EDX-Analyse der Probe 8 zeigt, dass sich Kalium in der Struktur befindet (Abb. A13).

Anhand einer Leitfähigkeitsmessung kann ein Salzgehalt von 6,6 Ma% in der Kompressenprobe 6 nachgewiesen werden (Tab. A1).

Tabelle 35 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Tab. 35: Übersichtsdarstellung der ermittelten Ergebnisse

Hydrotalkitkompresse Natriumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Komprese		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Reflexe diffus	Austausch Zwischenschicht- karbonat gegen Zwischenschicht- nitrat	-	-
	dauernass	10°C			-	-
abtrocknend		20°C			-	0,7 Ma%
	dauernass	20°C			-	-
abtrocknend		30°C			-	-
	dauernass	30°C			-	-
Hydrotalkitkompresse Kaliumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Komprese		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Reflexe Diffus	Austausch Zwischenschicht- karbonat gegen Zwischenschicht- nitrat	-	-
	dauernass	10°C			-	6,6 Ma%
abtrocknend		20°C	Neue Phase durch Mineralneubildung: $K_2(Al(NO_3)_5)$ $Mg(NO_3)_2$		-	-
	dauernass	20°C	Reflexe Diffus		Kalium nachweisbar	-
abtrocknend		30°C			-	-
	dauernass	30°C			-	-
Hydrotalkitkompresse Kaliumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Komprese		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Reflexe diffus	Austausch Zwischenschicht- karbonat gegen Zwischenschicht- nitrat	-	-
	dauernass	10°C			-	-
abtrocknend		20°C			-	-
	dauernass	20°C			-	3,4 Ma%
abtrocknend		30°C			-	-
	dauernass	30°C			-	-
Hydrotalkitkompresse Natriumchloridbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Komprese		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Neue Phase durch Mineralneubildung: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot$ $2,1 SiO_2 \cdot xH_2O$	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt	-	-
	dauernass	10°C			-	-
abtrocknend		20°C	Neue Phase durch Mineralneubildung: $K_2(Al(NO_3)_5)$		Cl nachweisbar	-
	dauernass	20°C	Reflexe			8,1 Ma%
abtrocknend		30°C	Diffus			-
	dauernass	30°C				-

In der durchgeführten Versuchsreihe konnte ein Austausch des Zwischenschichtkarbonats gegen das Zwischenschichtnitrat beobachtet werden. In den mit Natriumchlorid und Kaliumnitrat durchgeführten Versuchsreihen konnten Mineralneubildungen bis zu Temperaturen von etwa 20°C nachgewiesen werden.

Die röntgenographischen Untersuchungen weisen auf Grund breiter Reflexe auf einen Verlust an Kristallinität hin. Dies ist auch IR-spektroskopisch ersichtlich.

5.7 Zeolith A-haltige Zellulosekompressen

5.7.1 Zeolith A-haltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumchlorid

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigt Abbildung 41.

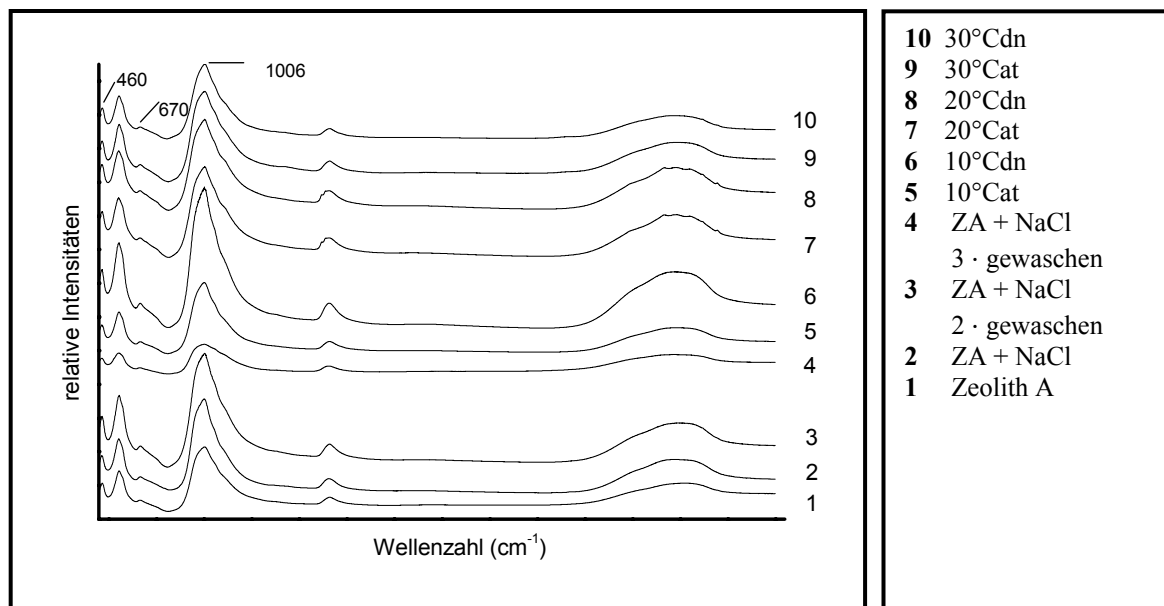


Abb. 41: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

Die Wellenbanden im Bereich niedriger Wellenzahlen können wie folgt zugeordnet werden (Moenke (1962)):

400-460 cm⁻¹ T-O-T-Deformationsschwingung

650-750 cm⁻¹ symmetrische T-O-T-Schwingung

900-1100 cm⁻¹ asymmetrische T-O-T-Schwingung

Banden im Bereich von 3200-3800 cm⁻¹ stammen von Hydroxylgruppen.

IR-spektroskopisch zeigen sämtliche Proben die für die Ausgangssubstanz charakteristischen Wellenbanden. Neue Adsorptionsbanden sind nicht zu erkennen.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Bei sämtlichen zeolithhaltigen Proben wurde eine Gitterkonstantenbestimmung durchgeführt. Deren Veränderung ist ein eindeutiger Hinweis auf eine Veränderung des Käfiginhalts. Des Weiteren wäre eine Gitterkonstantenbestimmung bei den quellfähigen Tonmineralen Sepiolith und Bentonit sinnvoll. Da die genaue Symmetrie bei diesen Mineralen stark variiert, d.h. keine allgemein gültigen Kristallklassen existieren, wurden hier keine Gitterkonstantenbestimmungen durchgeführt.

Die Gitterkonstantenbestimmung wurde mit dem Programm "asin" durchgeführt, die Filmschrumpfung mit dem Programm "korgui" korrigiert. Im Anhang sind die korrigierten d-

Werte aufgeführt. Die Standardabweichungen der Gitterkonstanten lagen im Bereich der dritten Nachkommastelle.

Die röntgenographisch ermittelten Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 36 dargestellt.

Tab. 36: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()				Gitterkonstante	Röntgenographisch ermittelte Phasen
Zeolith A und Natriumchlorid (2)				12,267 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
Zeolith A und Natriumchlorid 2-mal gewaschen (3)				12,284 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
Zeolith A und Natriumchlorid 3-mal gewaschen (4)				12,284 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		10°C	(5)	12,287 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	10°C	(6)	12,297 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		20°C	(7)	12,297 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	20°C	(8)	12,331 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		30°C	(9)	12,297 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	30°C	(10)	12,260 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

Die röntgenographische Analyse zeigt bei Probe 2 und 3 Natriumchlorid als Nebenphase. Zusätzlich ist eine Veränderung der Gitterkonstante ersichtlich. Die berechneten Gitterkonstanten differieren erheblich voneinander. Probe 1 sowie Probe 10 zeigen eine Verkleinerung der Gitterkonstante, während die restlichen Proben eine Vergrößerung der Gitterkonstante aufzeigen (Tab. A10).

Weitere Analysen

Mittels einer EDX-Analyse konnte Chlor in der Struktur von Probe 8 nachgewiesen werden (Abb. A15).

Aus der gemessenen Leitfähigkeit geht ein Salzgehalt von 0,5 Ma% in der Kompressenprobe 7 hervor (Tab. A1).

5.7.2 Zeolith A-haltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Natriumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Abbildung 42 zeigt die IR-Spektren dieser Versuchsreihe.

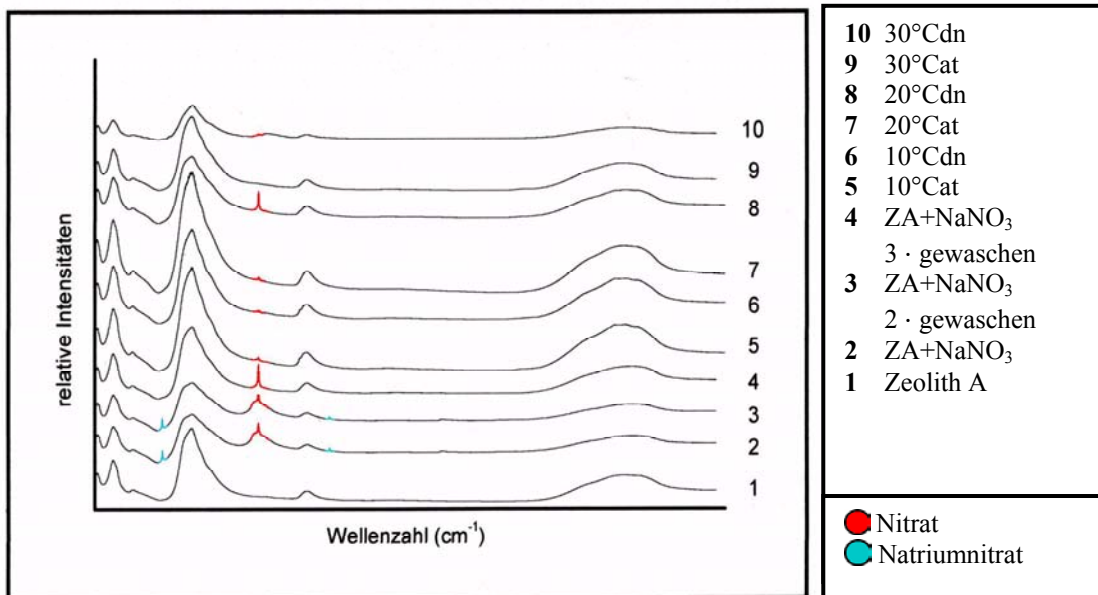


Abb. 42: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

Aus der Darstellung der IR-Spektren kann entnommen werden, dass nur die durchgeführten Reinversuche sowie Probe 8 einen nennenswerten Nitratinbau zeigen (1385 cm⁻¹). Die nitratspezifischen Wellenbanden bei den Proben 5-7 und Probe 10 sind von geringer Intensität.

Ein zweiphasiges System liegt bei den Proben 2 und 3 vor. Die Nebenphase kann als Natriumnitrat zugeordnet werden (832 cm⁻¹, 1788 cm⁻¹).

Darstellung der röntgenographischen Analyse

In Tabelle 37 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenuntersuchung dargestellt.

Tab. 37: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()			Gitterkonstante	Röntgenographisch ermittelte Phasen
Zeolith A und Natriumnitrat (2)			12,323 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$
Zeolith A und Natriumnitrat 2-mal gewaschen (3)			12,323 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$
Zeolith A und Natriumnitrat 3-mal gewaschen (4)			12,323 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		10°C (5)	12,287 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	10°C (6)	12,297 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		20°C (7)	12,297 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	20°C (8)	12,331 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		30°C (9)	12,297 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	30°C (10)	12,308 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

Mit Hilfe der röntgenographischen Analyse können Vergrößerungen der Gitterkonstante berechnet werden (Tab. A11). Diese sind vor allem bei den Reinversuchen sowie den dauernassen Versuchen bei Temperaturen ab 20°C ausgeprägt.

Die Proben 2 und 3 zeigen als zweite Phase Natriumnitrat.

Weitere Analysen

Eine EDX-Analyse der Probe 7 zeigt keine Veränderung zum Ausgangsprodukt (Abb. A16). Der Salzgehalt in der Kompressenprobe 7 beträgt 0,5 Ma% (Tab. A1).

5.7.3 Zeolith A-haltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kalziumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Abbildung 43 zeigt die IR-Spektren.

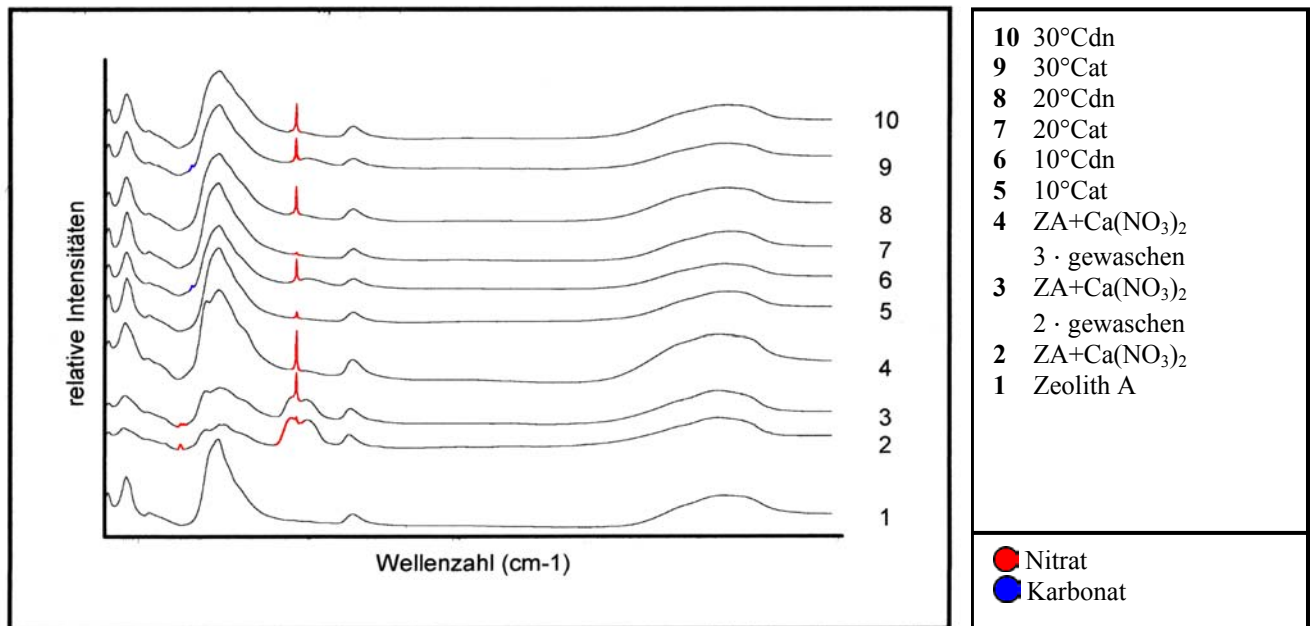


Abb. 43: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

In allen untersuchten Proben ist IR-spektroskopisch Nitrat nachzuweisen (1384 cm⁻¹). Zusätzlich ist bei Probe 2 und 3 eine zusätzliche, nitratcharakteristische Adsorptionsbande zu identifizieren (823 cm⁻¹). Probe 5 und 7 zeigen deutlich geringere Intensitäten der Adsorptionsbanden.

Bei Probe 6 und 9 sind geringe Mengen von Karbonat zu verzeichnen (879 cm⁻¹).

Darstellung der röntgenographischen Analyse

In Tabelle 38 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen zusammengefasst.

Tab. 38: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()			Gitterkonstante	Röntgenographisch ermittelte Phasen
Zeolith A und Kalziumnitrat (2)			12,355 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O} + \text{CaNO}_3$
Zeolith A und Kalziumnitrat 2-mal gewaschen (3)			12,355 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O} + \text{CaNO}_3$
Zeolith A und Kalziumnitrat 3-mal gewaschen (4)			12,355 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		10°C (5)	12,281 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	10°C (6)	12,297 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		20°C (7)	12,342 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	20°C (8)	12,355 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		30°C (9)	12,297 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	30°C (10)	12,342 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

Röntgenographisch konnte mit Ausnahme von Probe 5 eine Veränderung der Gitterkonstante ermittelt werden (Tab. A12). Es kann eine wiederum unterschiedlich stark ausgeprägte Vergrößerung der Gitterkonstante berechnet werden. Vor allem die Reinversuche sowie die dauernass durchgeführten Kompressenversuche weisen eine erhebliche Änderung der Gitterkonstante auf. Des Weiteren kann eine Gitterkonstantenerhöhung bei Probe 7 beobachtet werden.

Probe 2 und 3 zeigen als zweite Phase Kalziumnitrat.

Weitere Analysen

In der Kompressen der Probe 7 kann ein Salzgehalt von 0,5 Ma% errechnet werden (Tab. A1).

5.7.4 Zeolith A-haltige Zellulosekompressen in Verbindung mit Kaliumnitrat

Darstellung der IR-spektroskopischen Analyse

Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 dargestellt.

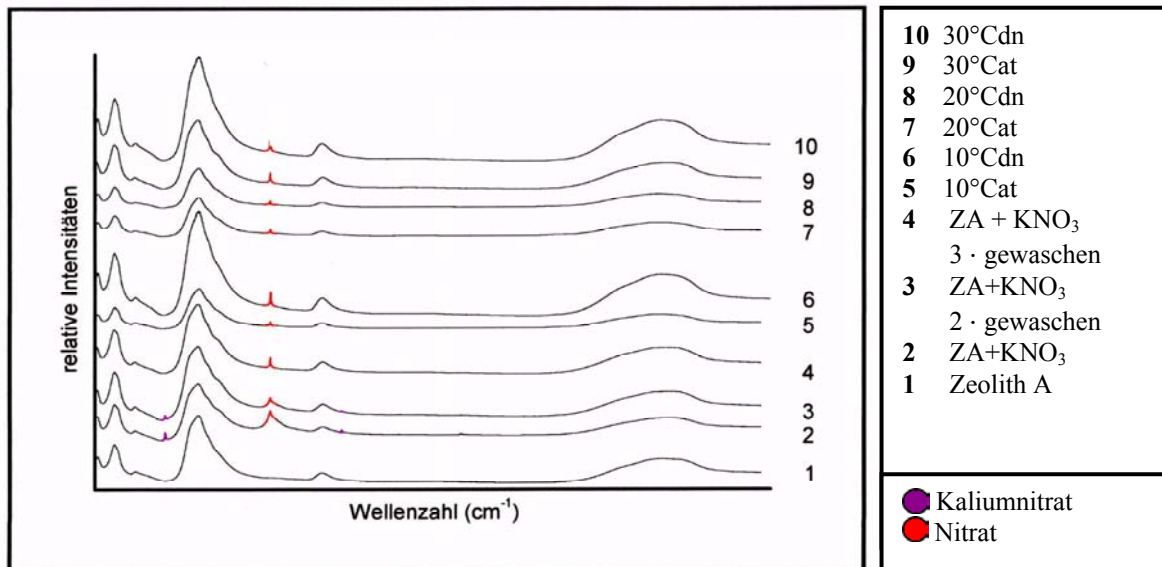


Abb. 44: Darstellung der IR-Spektren im Bereich 450 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹

IR-spektroskopisch ist bei sämtlichen Proben eine Nitratbande erkennbar (1386 cm⁻¹).

Bei der zweimal gewaschenen Reinprobe ist ein hoher Nitratinbau zu verzeichnen (1384 cm⁻¹).

Auch die ungewaschene Reinprobe zeigt das genannte Nitrat ausgeprägt.

In dieser Probe sind neue Adsorptionsbanden (829 cm⁻¹, 1768 cm⁻¹) zu verzeichnen, beide sind Kaliumnitrat zuzuordnen.

Auch bei Probe drei liegt zusätzlich als zweite Phase Kaliumnitrat vor.

Darstellung der röntgenographischen Analyse

Tabelle 39 zeigt die röntgenographisch ermittelten Ergebnisse.

Tab. 39: Darstellung der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse

Versuchsbedingungen/Probennummer ()			Gitterkonstante	Röntgenographisch ermittelte Phasen
Zeolith A und Kaliumnitrat (2)			12,363 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Zeolith A und Kaliumnitrat 2-mal gewaschen (3)			12,363 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Zeolith A und Kaliumnitrat 3-mal gewaschen (4)			12,363 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		10°C (5)	12,282 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	10°C (6)	12,363 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		20°C (7)	12,301 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	20°C (8)	12,301 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
abtrocknend		30°C (9)	12,308 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	dauernass	30°C (10)	12,363 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

Die röntgenographische Analyse zeigt mit Ausnahme von Probe 5 eine Vergrößerung der Gitterkonstante (Tab. A13). Besonders hoch ist diese Gitterkonstantenvergrößerung bei den Reinversuchen sowie dem dauernassen Kompressenversuch in dem Temperaturbereich 10°C. Zweiphasige Systeme konnten nur bei Probe 2 und 3 identifiziert werden, es liegen Zeolith A und Kaliumnitrat nebeneinander vor.

Weitere Analysen

Kalium ist mittels einer EDX-Analyse der Probe 6 in der Struktur nachweisbar (Abb. A17). Der Salzgehalt in der Kompressenprobe 7 beträgt 0,5 Ma% (Tab. A1).

In Tabelle 40 werden alle ermittelten Ergebnisse zeolithhaltiger Kompressen zusammenfassend dargestellt.

Tab. 40: Übersichtsdarstellung der ermittelten Ergebnisse

Zeolith-A-kompresse Natriumchloridbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR- spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Erhöhung der Gitterkonstanten Verkleinerung der Gitterkonstanten	Keine Veränderung zum Ausgangs- produkt	-	-
	dauernass	10°C			-	-
abtrocknend		20°C			-	0,5 Ma%
	dauernass	20°C			-	Cl nachweisbar
abtrocknend		30°C			-	-
	dauernass	30°C			-	-
Zeolith-A-kompresse Natriumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR- spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Erhöhung der Gitterkonstanten	Nitrat nachweisbar Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt Nitrat nachweisbar	-	-
	dauernass	10°C			-	-
abtrocknend		20°C			Keine Veränderung zum Ausgangs- produkt	0,5 Ma%
	dauernass	20°C			-	-
abtrocknend		30°C			-	-
	dauernass	30°C			-	-
Zeolith-A-kompresse Kalziumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR-spektroskopisch	EDX- Analyse	Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Keine Veränderung zum Ausgangsprodukt Erhöhung der Gitterkonstanten	Nitrat nachweisbar	-	-
	dauernass	10°C			-	-
abtrocknend		20°C			-	0,5 Ma%
	dauernass	20°C			-	-
abtrocknend		30°C			-	-
	dauernass	30°C			-	-
Zeolith-A-kompresse Kaliumnitratbelasteter Stein						
Versuchsbedingungen			Analytik			
Art der Kompresse		Umgebungs- temperatur	Röntgeno- graphisch	IR- spektroskopisch	EDX-Analyse	Salzgehalt
abtrocknend		10°C	Erhöhung der Gitterkonstanten	Nitrat nachweisbar	-	-
	dauernass	10°C			Kalium nachweisbar	-
abtrocknend		20°C			-	0,5 Ma%
	dauernass	20°C			-	-
abtrocknend		30°C			-	-
	dauernass	30°C			-	-

Änderungen der Gitterkonstante in positive und negative Richtung lassen auf eine Änderung des Hohlraum Inhaltes schließen. IR-spektroskopisch ist Nitrat in der Struktur nachweisen, das Anion Chlorid kann durch eine EDX-Analyse in der Struktur nachgewiesen werden.

5.8 Verarbeitungstechnische Beobachtungen

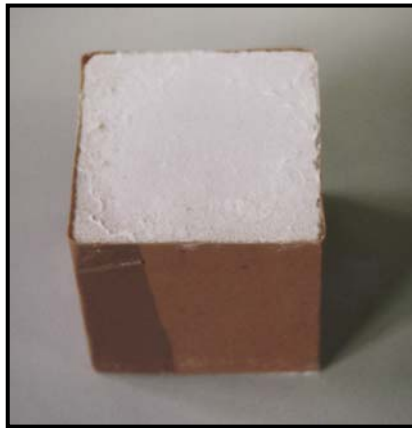


Abb. 45: Weißer Rückstand auf der Gesteinsoberfläche nach der Entsalzung mit kaolin-haltigen Zellulosekompressen

Als problematisch erwies sich das rückstandslose Entfernen der Kaolinit-Kompressen wie auch der mit Zeolith A versetzten Kompressen. Es verbleibt stets ein weißer Schleier (vgl. Abb. 45) Auch nach leichtem bürsten lässt sich mikroskopisch ein dünner Belag auf der Oberfläche erkennen (Abb. 46). Zum Vergleich ist eine Steinunterseite, die nicht mit einer Kompressen behandelt wurde, dargestellt (Abb. 47).

Bei Zeolith-A-versetzten Kompressen ließ sich dieser durch leichtes bürsten entfernen. Bei hydrotalkithaltigen Kompressen erwiesen sich dauernasse Kompressen als problematisch bei der Entfernung. Rückstände auf der Gesteinsoberfläche hinterließen auch sepiolithhaltige Kompressen (Abb. 48). Nach dem vollständigen Abtrocknen ließen sich diese mittels abbürsten entfernen. Ein starkes Schwinden, wie es Egloffstein & Auras (2000) beobachten konnten, wurde nicht festgestellt. Dies ist auf die hier zugesetzte Zellulose zurückführbar.

Schwindung der Kompressen kann nur bei feinkörnigen Materialien beobachtet werden. (Grassegger et al (2002), Egloffstein & Auras (2000)).



Abb. 46: Steinoberseite nach der Entsalzung mittels einer kaolin-haltigen Kompressen
250-fache Vergrößerung



Abb. 47: Steinunterseite
250-fache Vergrößerung



Abb. 48: Steinoberseite nach der Entsalzung mittels einer sepiolithhaltigen Kompressen
250-fache Vergrößerung

Bentonit- und allophanhaltige Entsalzungskompressen wiesen eine gute Verarbeitbarkeit auf, das rückstandslose Entfernen ist gewährleistet.

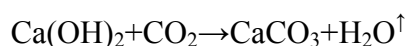
6. Interpretation der Ergebnisse

In allen Versuchsreihen mit Ausnahme des Hydrotalkit sind keine Mineralneubildungen nachweisbar. Dies ist wahrscheinlich den zu geringen Versuchstemperaturen zuzuschreiben. Bei Temperaturen um 80°C ist beispielsweise die Bildung von Cancrinit bzw. Sodalit aus Kaolin und Nitrat/Karbonat zu erwarten. Da der finanzielle Aufwand bei der Entsalzung von Natursteindenkmälern eine große Rolle spielt, und viele Oberflächen nicht auf diese Temperaturen erhitzt werden können, ohne Schäden hervorzurufen, macht eine Erhöhung der Temperatur, beispielsweise mit Heizstrahlern, wenig Sinn.

Da stets die Unterseite der Komresse beprobt wurde, ist es nicht verwunderlich, dass das Salz nicht oder nur in vernachlässigbar geringer Konzentration neben dem jeweiligen Zellulosekompressenzusatz vorliegt. Da die Verdunstungszone der abtrocknenden Kompressen an der Oberfläche der Komresse liegt, dauernasse Kompressen in der selben Position nach der Abnahme abtrocknenden, ist eine Auskristallisation der Salze im oberen Bereich der Komresse zu erwarten. Dies konnte mikroskopisch nachgewiesen werden.

Hydrotalkit

Bei den durchgeführten Versuchen kam es nur bei hydrotalkithaltigen Kompressen zu Mineralneubildungen. In diesen Systemen lagen jeweils mehrere Phasen nebeneinander vor. Bei den entstandenen Phasen sind Bestandteile des Gesteins mit einbezogen. An der Oberfläche frisch produzierter Kalksandsteine laufen zwei Reaktionen ab:



Zeitlich versetzt nach dieser Reaktion:



Wobei neben Kalziumkarbonat gelförmiges Silizium entsteht.

Mineralreaktionen konnten bei Kompressenversuchen, die auf natriumchloridhaltigen Versuchskörpern durchgeführt wurden, nachgewiesen werden. Voraussetzung hierfür ist außerdem ein teilweises lösen der Schichtstruktur. Folgende neuen Verbindungen konnten durch eine röntgenographische Analyse ermittelt werden:

- $\text{NaMg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$
- $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1 \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Abgesehen von Magnesiumnitrat handelt es sich um synthetische Verbindungen. Diese Phasen lagen jeweils neben Natriumchlorid und Hydrotalkit vor, die Reaktion fand also nur teilweise statt.

Die Entstehung einer neuen Phase konnte bei einem weiteren Experiment, das mit Kaliumnitrat durchgeführt wurde, nachgewiesen werden. Durch teilweises Lösen der Schichtstruktur des Hydrotalkit wurde Magnesium freigesetzt, was zur Bildung von Magnesiumnitrat führte.

Anhand der aufgenommenen IR-Spektren lässt sich bei den meisten Proben erkennen, dass die Struktur an Kristallinität und Ordnung verloren hat. Tendenziell ist dies vor allem bei dauernassen Kompressenversuchen der Fall. Laut Information des Herstellers des verwendeten Produkts löst sich die Struktur in saurem Milieu (Bayer Merkblatt (2002)). Das teilweise Anlösen ermöglicht vermutlich den von Beavers (1999) als schwierig beschriebenen Tausch des Zwischenschichtkarbonats gegen Nitrat.

Das durch den Anionenaustausch freigesetzte Karbonat kann insofern nicht als problematisch angesehen werden, da Karbonate eine weit geringere Löslichkeit als Nitrats aufweisen (Tab.3.1.1) und so zu erwarten ist, dass eine Auskristallisation der Karbonate auf Seiten der Komresse stattfindet.

Die Abbildungen 49 und 50 zeigen schematisch und idealisiert den Mineralbestand in der Komresse vor und nach der Entsalzung. Ein Austausch des Zwischenschichtkarbonats gegen Zwischenschichtnitrat ist die vorherrschende Reaktion.

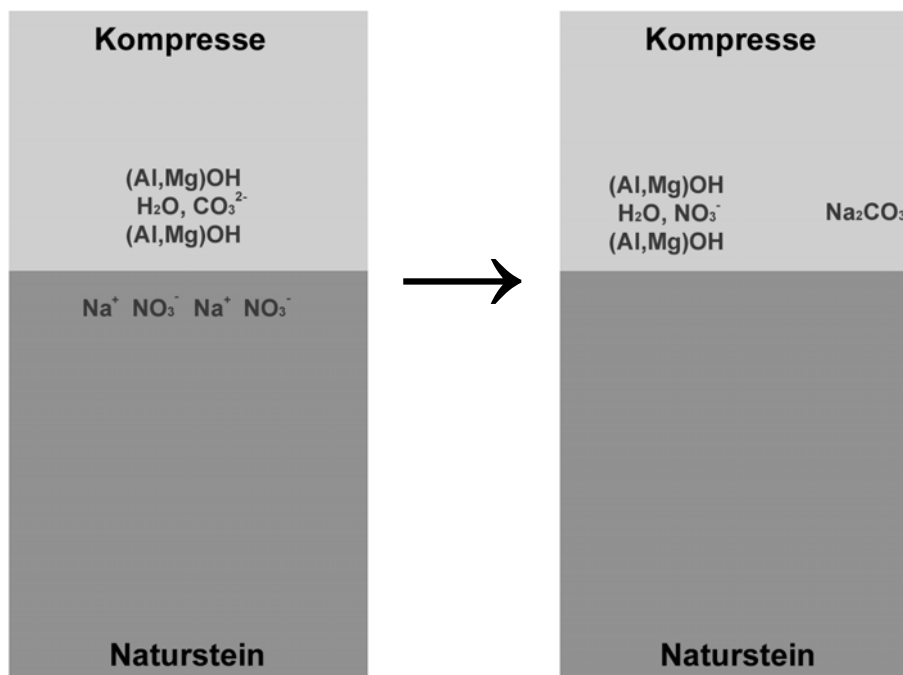
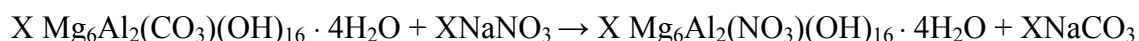


Abb. 49: Idealisierte Darstellung der Ionenpositionen vor der Entsalzung am Beispiel Hydrotalkit und Natriumnitrat

Abb. 50: Idealisierte Darstellung der Ionenpositionen nach der Entsalzung am Beispiel Hydrotalkit und Natriumnitrat

Der Reaktionsablauf kann schematisch folgendermaßen dargestellt werden:



Allophan

Die entsalzende Wirkung von Allophan kann als gering bezeichnet werden. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen bei nahezu allen Proben Nitrat-charakteristische Adsorptionsbanden. Die Intensität dieser Adsorptionsbanden ist aber sehr gering.

Anhand der durchgeführten Reinversuche ist zu erkennen, dass das adsorbierte Nitrat nicht fest an die Struktur gebunden ist, und durch Waschen entfernen werden kann.

Chlorid konnte IR-spektroskopisch bei den entsprechenden Versuchen nicht nachgewiesen werden, allerdings zeigt eine EDX-Analyse Chlor-Gehalte in der Struktur.

Aus EDX-Analysen ist außerdem eine Kationenadsorption ersichtlich.

Röntgenographische Analysen zeigen, dass, abgesehen von den Reinproben und den zweifach gewaschenen Proben, keine zweiphasigen Systeme vorliegen. IR-spektroskopisch ist bei diesen Proben nicht in allen Fällen das reine Salz als Nebenphase zu erkennen. Dies ist auf die weitaus geringere Probenmenge, die hier untersucht wurde, zurückzuführen. Diese Aussage gilt für alle durchgeführten Experimente.

Allophan hat die Eigenschaft, Alkali- bzw Erdalkaliionen sowie die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat in Form von außersphärischen Komplexen relativ locker an sich zu binden (Scheffer & Schachtschabel (1992)).

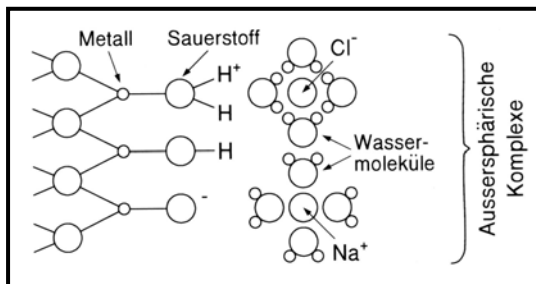


Abb. 51: Außersphärische Komplexbildung nach Scheffer & Schachtschabel (1992)

Es kann daher angenommen werden, dass die adsorbierten Kationen Natrium, Kalium und Kalzium sowie die Anionen Nitrat und Chlorid in Form von außersphärischen Komplexen an die Oberfläche des Allophan gebunden werden (Abb. 51). Diese Bindung ist relativ locker, so dass das Nitrat durch waschen großteils bzw. völlig entfernt werden kann.

Die Adsorptionsfähigkeit kann auch hier von der Konzentration der Salzlösung und dem pH-Wert in Abhängigkeit gebracht werden. Aus der Literatur kann entnommen werden, dass Natrium

und Chlorid von Allophanen leicht adsorbiert werden (Harsh & Bertsch (1992)). Änderungen der Struktur bzw. Mineralneubildungen konnten nicht beobachtet werden.

Allophane werden auf Grund ihrer großen Oberfläche als reaktivste Bestandteile von Böden bezeichnet. Sie haben die Fähigkeit, Anionen zu adsorbieren, Reaktionen mit Anionen sind möglich. Diese Reaktionen sind von mehreren Faktoren abhängig. Bei von Farmer et al (1991) durchgeführten Experimenten bildeten sich bei einem Si/Al- Verhältnis von 1:4 kristalline Aluminiumhydroxide, während ein Verhältnis von 1:2 amorphe Syntheseprodukte lieferte. Bei hohen Temperaturen (80°C) spielte das Silizium/Aluminiumverhältnis eine weitaus geringere Rolle (Farmer et al (1991)). Der bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen verwendete Allophane hat ein Silizium/Aluminiumverhältnis von 2:1. Farmer et al (1991) synthetisierte bei einem derartigen Verhältnis hydratisierte Feldspatoid-Allophane. Die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen ist bei hohen Temperaturen und basischem Milieu hoch, bei Temperaturen um 20°C jedoch gering (Farmer et al (1991)). Dass die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche keine Mineralumbildungen zeigten ist vermutlich den relativ kurzen Versuchszeiträumen sowie den relativ niedrigen Temperaturen zuzuschreiben. Die für Feldspatoid-Allophane charakteristischen IR-Banden können bei dem in dieser Arbeit verwendeten Allophan beobachtet werden (700cm⁻¹, 1030cm⁻¹, 1040cm⁻¹).

Die gemessenen Leitfähigkeiten und die hieraus resultierenden Salzgehalte differieren stark. Ein hoher Salzgehalt in der Komresse kann bei der Kalziumnitrat-haltigen Probe festgestellt werden. Womöglich lässt sich dies auf die höhere Tendenz zur Adsorption zweiwertiger Kationen zurückführen. (vgl. Kapitel Tonminerale).

Auf Grund der geringen Anzahl der durchgeführten Messungen kann jedoch nicht gesagt werden, welche dieser Messungen letztendlich allgemeingültig ist.

Die Abbildungen 52 und 53 zeigen schematisch und idealisiert den Mineralbestand in der Komresse vor und nach der Entsalzung. Eine lockere Bindung der salzbildenden Ionen am Allophan ist die vorherrschende Reaktion. Da die genaue Art der Bindung der salzbildenden Ionen an das Tonmineral nicht ermittelt wurde, wurden die Salze nicht direkt in die Formel integriert.

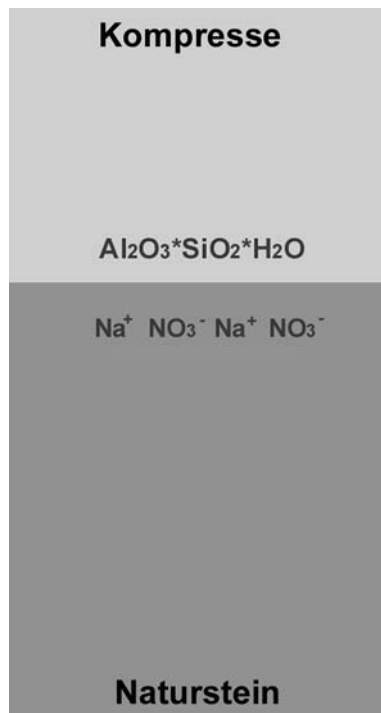


Abb. 52: Idealierte Darstellung der Ionenpositionen vor der Entsalzung am Beispiel Allophan und Natriumnitrat

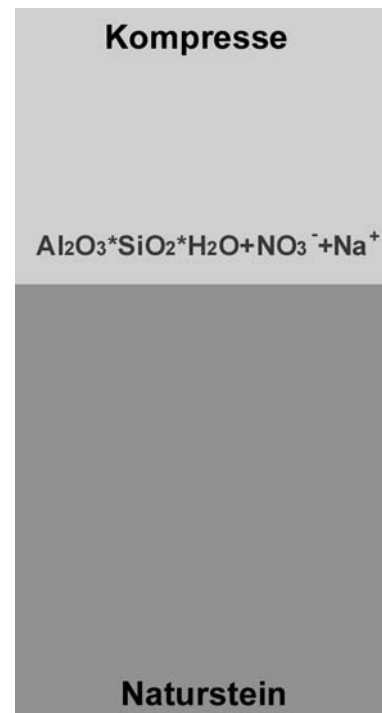


Abb. 53: Idealierte Darstellung der Ionenpositionen nach der Entsalzung am Beispiel Allophan und Natriumnitrat

Kaolin

Die durchgeführten Experimente, bei denen Kaolin als Kompressenbestandteil verwendet wurde, zeigen eine Adsorption der salzbildenden Ionen. Sowohl Kationen als auch Anionen können IR-spektroskopisch und durch EDX-Analysen belegt werden. Eine Hemmung der Kationensorption ist möglich, da der verwendete Kaolin mit Kalium verunreinigt war (vgl. EDX-Analyse Anhang). Auf Grund der Selektivitätsreihe ist kein Tausch dieses Kations zu erwarten (vgl. Kapitel Tonminerale). Auch konnte Natrium durch eine EDX-Analyse nicht nachgewiesen werden.

Anhand der Reinproben ist zu erkennen, dass das gebundene Nitrat nur locker adsorbiert wurde. Die in der Literatur mehrfach erwähnte Adsorptionsfähigkeit von Kaolinit ist auf eine variable Ladung zurückzuführen (Scheffer & Schachtschabel (1991)). Sie variiert in Abhängigkeit von der Umgebungsparameter und des pH-Wertes.

Die dreimal gewaschene Reinprobe zeigt, dass das Nitrat durch Wässern nahezu vollständig entfernt werden kann. Dem entsprechend ist anzunehmen, dass sich kein innersphärischer Oberflächenkomplex gebildet hat, wie es in der Literatur bei Sulfat beobachtet werden kann. Das Sulfat wurde an neutralen und positiven Plätzen adsorbiert, wobei es OH⁻ sowie OH₂-Gruppen ersetzte. Es wurde in innersphärischen Komplexen sowohl monovalent als auch divalent gebunden (Sudhakar et al (1984)).

Eine derartige Bindung kann als stark bezeichnet werden.

In unserem Fall erfolgt die Bindung durch einen außersphärischen Oberflächenkomplex und ist als schwach anzusehen (vgl. Kapitel Tonminerale)

Sowohl röntgenographisch als auch IR-spektroskopisch sind keine strukturellen Unterschiede zum ursprünglichen Kaolin zu erkennen. Dies war in sofern zu erwarten, als dass die Adsorption beim Kaolin generell an die Oberfläche gebunden ist. Eine Änderung der Gitterkonstante durch Schichtaufweitung ist daher nicht zu erwarten.

Eine Ausnahme in den Versuchsreihen bildete das System Kaolin und Natriumnitrat. Bei Temperaturen ab 20°C kann kein Nitrat in der Struktur nachgewiesen werden. Vergleicht man die Salzgehalte in den Kompressen, so ist der natriumnitrathaltiger Kompressen im Vergleich sehr gering.

Eine plausible Erklärung kann auf Grund der nur einfach durchgeführten Versuchsreihe noch nicht gegeben werden.

Die Abbildungen 54 und 55 zeigen schematisch und idealisiert den Mineralbestand in der Komresse vor und nach der Entsalzung. Eine lockere Bindung der salzbildenden Ionen am Kaolin ist die vorherrschende Reaktion.

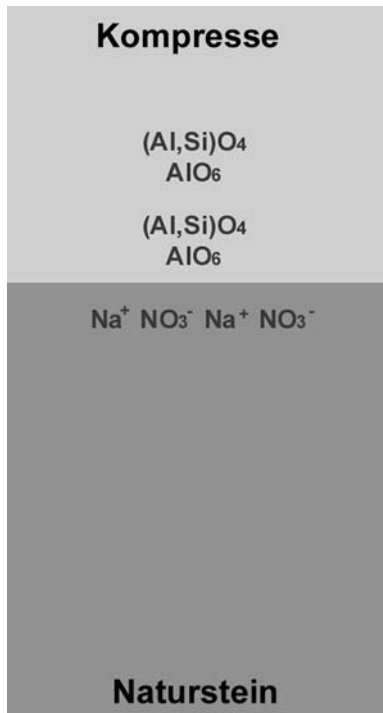


Abb. 54: Idealisierte Darstellung der Ionenpositionen vor der Entsalzung am Beispiel Kaolin und Natriumnitrat

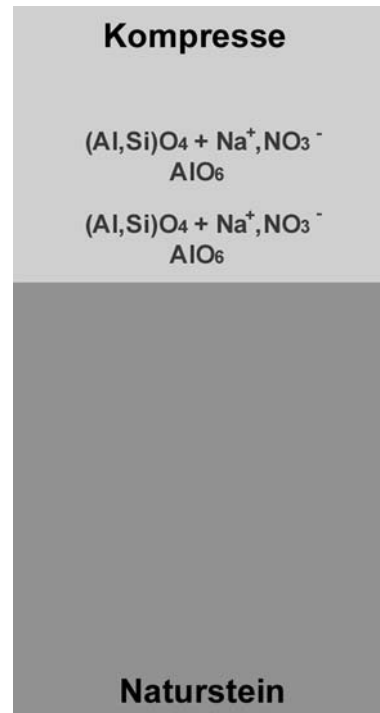


Abb. 55: Idealisierte Darstellung der Ionenpositionen nach der Entsalzung am Beispiel Kaolin und Natriumnitrat

Bentonit

In Bentonithaltigen Kompressen konnte eine Anionensorption und auch eine Kationensorption nachgewiesen werden. Aus der permanenten negativen Ladung des Montmorillonits, dem Hauptmineral in Bentonit, resultiert eine Kationenbindung zum Ladungsausgleich. Diese Kationenbindung ist durch Wässern nicht zu lösen. Dies ist an der Anwesenheit von Kalium in einer dreifach gewaschenen Reinprobe zu erkennen. Zwischen den locker gebundenen Schichtpaketen können Neutralkmoleküle eingelagert werden, die eine Vergrößerung des Schichtabstandes hervorrufen. Dieses Phänomen konnte an Hand der röntgenographisch ermittelten Ergebnisse nachgewiesen werden. Derartige Neutralkmoleküle sind die anwesenden Salze sowie Wasser.

Dass auch hier die Bindung locker ist, wird durch die mögliche Entfernung durch Wässern gezeigt. Die zum Ladungsausgleich nötigen Kationen sind auch nach dem Wässern noch in der Struktur nachweisbar.

Die Abbildungen 56 und 57 zeigen schematisch und idealisiert den Mineralbestand in der Komresse vor und nach der Entsalzung. Eine lockere Bindung der salzbildenden Ionen zwischen den Schichten des Montmorillonit ist auch hier die vorherrschende Reaktion, da die

negative Schichtladung, die die Kationenadsorption ermöglicht, gering ist (vgl. Kapitel Bentonit).

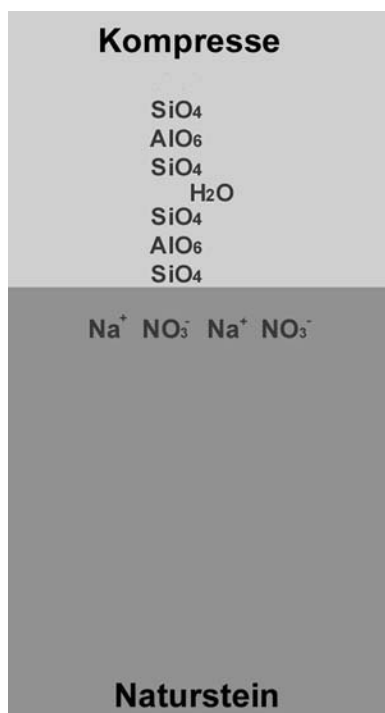


Abb. 56: Idealisierte Darstellung der Ionenpositionen vor der Entsalzung am Beispiel Bentonit und Natriumnitrat

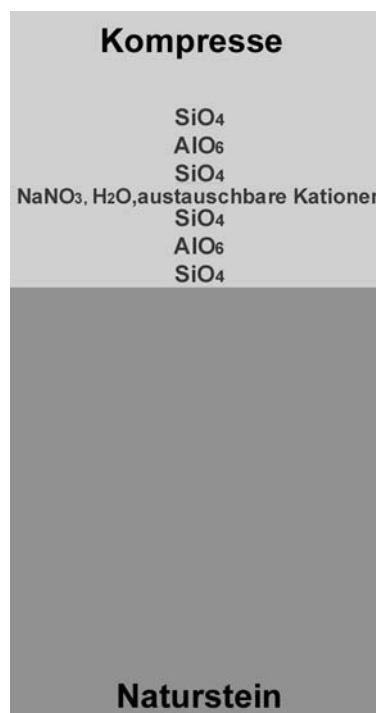


Abb. 57: Idealisierte Darstellung der Ionenpositionen nach der Entsalzung am Beispiel Bentonit und Natriumnitrat

Sepiolith

Bei sepiolithhaltigen Entsalzungskompressen konnten ähnliche Beobachtungen wie bei bentonithaltigen Kompressen gemacht werden. Sepiolith wird eine enorme Quellfähigkeit zugesagt (vgl. Kapitel Sepiolith).

Die Einlagerung von Neutralkomplexen zwischen die Schichten kann durch die röntgenographisch und IR-spektroskopisch ermittelten Ergebnisse und durch EDX-Analysen nachgewiesen werden. Aus den durchgeführten Reinversuche ist ersichtlich, dass die Salze auch hier locker zwischen den Schichten gebunden werden, und durch Waschen entfernt werden können. Bei allen durchgeführten Experimenten konnte eine Schichtaufweitung festgestellt werden, Nitrat konnte allerdings erst ab Versuchstemperaturen oberhalb 10°C nachgewiesen werden. Die beobachtete Quellung ist demnach auch auf eine Einlagerung von Wasser zurückzuführen. Dies erklärt, dass auch bei Reinversuchen, die keine Nitratadsorption zeigten, eine Schichtaufweitung ersichtlich ist. Für eine steigernde Entsalzungswirkung der Kompressen sind Temperaturen über 10°C notwendig. Auf möglichst hohe Umgebungstemperaturen wird auch vom Hersteller hingewiesen.

Die aus den Leitfähigkeiten ermittelten Salzgehalte der Kompressen zeigen keine nennenswerten Unterschiede bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen. Da bei der Messung des Salzgehaltes nicht zwischen adsorbiertem und frei vorliegendem Salz unterschieden werden kann, widerspricht dies der soeben gemachten Aussage nicht.

Allerdings muss auch hier gesagt werden, dass zu wenig Messungen durchgeführt wurden, um allgemein gültige Aussagen machen zu können.

Die Abbildungen 58 und 59 zeigen schematisch und idealisiert den Mineralbestand in der Komresse vor und nach der Entsalzung. Eine lockere Bindung der salzbildenden Ionen zwischen den Schichten des Sepiolith ist auch hier wieder die vorherrschende Reaktion.

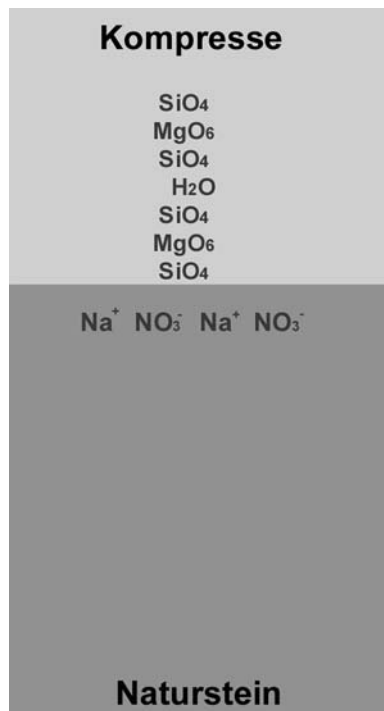


Abb. 58: Idealisierte Darstellung der Ionenpositionen vor der Entsalzung am Beispiel Sepiolith und Natriumnitrat

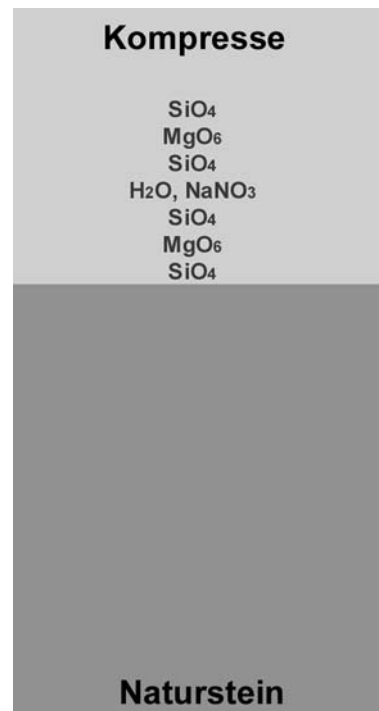


Abb. 59: Idealisierte Darstellung der Ionenpositionen nach der Entsalzung am Beispiel Sepiolith und Natriumnitrat

Zeolith

Zeolithe sind zum Ionentausch von Alkali- und Erdalkalitionen sehr gut geeignet. In dieser Arbeit spielt eine weitere Eigenschaft aber eine weitaus größere Rolle: Die Eigenschaft von Zeolithen als Molekularsieve zu fungieren, ermöglicht das Eindringen von Molekülen passender Größe und Gestalt in die Hohlräume.

Der Zeolith A eignet sich zur Salzeinlagerung. Es konnte sowohl die Einlagerung von Kaliumnitrat, Natriumnitrat sowie Kalziumnitrat nachgewiesen werden. IR-spektroskopisch konnte Nitrat identifiziert werden, röntgenographisch zeigte sich eine Gitterkonstantenvergrößerung. Diese wäre nicht zu verzeichnen, hätte der Zeolith Kalium gegen Natrium getauscht (Riedel (1998)). Eine EDX-Analyse zeigt einen Kaliumgehalt in der Struktur. Weder röntgenographisch noch IR-spektroskopisch kann Kaliumnitrat bzw. Kalziumnitrat und Natriumnitrat als zweite Phase in den Kompressenversuchen nachgewiesen werden.

Es konnte beobachtet werden, dass eine Salzeinlagerung bei Temperaturen bis 20°C bevorzugt in dauernassen Kompressen stattfindet, bei 30°C sind keine Unterschiede zwischen den beiden Kompressenarten zu verzeichnen. Die Reinversuche zeigen, die Salze nach dreimaligem Waschen nicht aus dem Käfig entfernt werden. Natriumnitrat hingegen wird nur in vergleichsweise geringem Maße in die Käfigstruktur integriert.

Bei den durchgeführten Reinversuchen ist jedoch ein enorme Gitterkonstantenvergrößerung zu verzeichnen.

In der Literatur wird als Resultat einer intrakristallinen Einlagerung von Natriumnitrat ein Anstieg der Gitterkonstante von 12,29 Å auf 12,39 Å gezeigt. Idealerweise finden 12 NaNO₃ pro Elementarzelle Platz (Barrer & Villingner (1975)). Bei den durchgeführten Experimenten kann mittels der berechneten Gitterkonstanten davon ausgegangen werden, dass der Käfig nicht vollständig mit Salzen gefüllt ist. Abbildung 60 stellt schematisch die Intercalation von Natriumnitrat in den Zeolithkäfig dar.

Die durchgeführten Versuche mit Natriumchlorid zeigen unterschiedliche Veränderungen der Gitterkonstanten. Dies weist darauf hin, dass sich der Inhalt des Käfigs geändert hat. Eine Einlagerung von Natriumchlorid ist theoretisch möglich (Szostak (1992)), konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Aus den ermittelten Leitfähigkeiten der Kompressen geht hervor, dass bei Versuchen, die für Nitrate durchgeführt wurden, der Salzgehalt in der Komresse gering ist. In die Käfigstruktur integrierte Salze werden bei dieser Messung nicht berücksichtigt. Dies untermauert die Aussage der Intercalation der entsprechenden Nitrate. Die Leitfähigkeit des Experiments, das mit Natriumchlorid als Salz durchgeführt wurde, zeigt einen deutlich höheren Salzgehalt. Es können jedoch auch hier auf Grund einer zu geringen Anzahl der Analysen keine allgemeingültigen Aussagen gemacht werden. Vor einer Verwendung zeolitischer Entsalzungskompressen gilt es, die optimalen äußeren Bedingungen für eine Salzeinlagerung in die Käfigstruktur zu ermitteln. Diese müssen unabhängig von der Konzentration der Salzlösung ermittelt werden, da dieser Faktor individuell unterschiedlich und nicht beeinflussbar ist. Eine Einlagerung von Sulfat - hierzu wurden keine Experimente durchgeführt - wird in der Literatur auf Grund der Größe des Sulfat-Ions als problematisch beschrieben (Szostak (1992)).

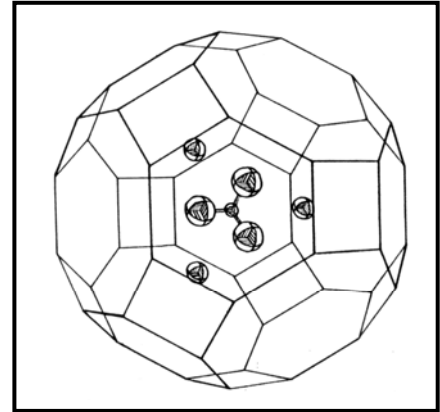


Abb. 60: Anordnung von Natrium-Nitrat im Zeolith A nach Barrer & Villing (1975)

Die Abbildungen 61 und 62 zeigen schematisch und idealisiert den Mineralbestand in der Komresse vor und nach der Entsalzung. Eine Intercalation der Salze in die Gitterstruktur ist die vorherrschende Reaktion.

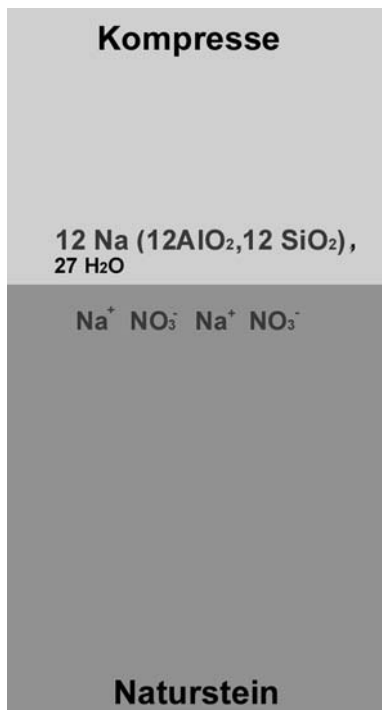


Abb. 61: Idealisierte Darstellung der Ionenpositionen vor der Entsalzung am Beispiel Zeolith A und Natriumnitrat

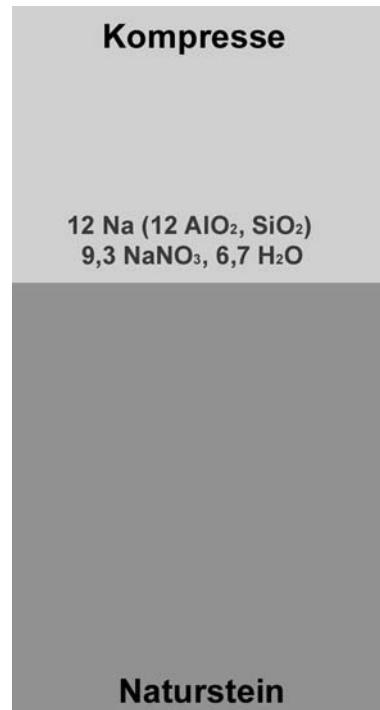


Abb. 62: Idealisierte Darstellung der Ionenpositionen nach der Entsalzung am Beispiel Zeolith A und Natriumnitrat

Vergleichende Diskussion

Hinsichtlich der Wirksamkeit der getesteten Minerale führten die Experimente zu folgender Reihung:

Hydrotalkit, Zeolith A > Allophan, Bentonit, Kaolin, Sepiolith.

Eine genauere Differenzierung dieser Reihung bleibt wegen einer zu geringen Versuchszahl und nicht durchgeführten quantitativen Untersuchungen vorbehalten.

Bei den Entsalzungsvorgängen mit Hilfe der unterschiedlichen Mineralen sind zwei Mechanismen zu beobachten, die zur Entsalzung beitragen. Eine intrakristalline Bindung erfolgt bei den Mineralen Zeolith A, Hydrotalkit, Bentonit, und Sepiolith, eine Adsorption der salzbildenden Ionen an der Mineraloberfläche kann beim Kaolin und Allophan beobachtet werden.

Da die Ionensorption bei den Alumosilikaten Kaolinit und Allophan auf die Oberflächen beschränkt sind (Scheffer & Schachtschabel (1992)) ist keine Veränderung der Gitterkonstanten zu erwarten. Auch der nichtquellfähige Hydrotalkit (Lewandowski (1991)) zeigt keine Veränderung des Schichtabstandes.

Anders kann eine Schichtaufweitung bei den quellfähigen Dreischichtmineralen Sepiolith und Montmorillonit beobachtet werden. Hier werden Neutralkmoleküle (Salze und Wasser) zwischen den Schichten gebunden, allerdings nur locker.

Der Zeolith zeigt eine Veränderung der Gitterkonstanten durch Einlagerung von Salzen in die Käfigstruktur.

Tonmineralen ist neben der Adsorptionsfähigkeit die Eigenschaft des Ionentausches zuzuschreiben. Eine permanente negative Ladung hat bei den in dieser Arbeit verwendeten Produkten nur der Bentonit. Diese wird durch eine Adsorption von Kationen ausgeglichen.

Bei den übrigen Tonmineralen ermöglicht eine variable Ladung den Ionentausch. Diese ist von diversen Faktoren abhängig (vgl. Kapitel 4.1.1), die nur schwer kontrollierbar sind. Bei einem Kationentausch muss immer beachtet werden, welche Ionen als Resultat freigesetzt werden. Ein Tausch von Erd-/Alkaliionen gegeneinander würde keinen Fortschritt bringen, da in natürlichen Systemen stets verschiedene Salze nebeneinander vorliegen.

Ein Anionentausch greift bei dem LDH-Mineral Hydrotalkit. Resultierend aus der intrakristallinen Aufnahme von Nitrat wird Karbonat freigesetzt. Karbonate haben eine relativ geringe Löslichkeit (vgl. Tab.1), demnach dürfte dieser Vorgang keine bauschädlichen Salze in den Naturstein bringen, es ist eine Auskristallisation in der Kompressen zu erwarten.

Die bisher in Entsalzungskompressen nicht verwendeten Minerale Zeolith A und Hydrotalkit zeigen insofern eine gute entsalzende Wirkung, als dass sie salzbildende Ionen in ihre Struktur fest integrieren und so aus der Lösung auf Seiten der Kompressen entfernen. Die unter anderem aus dem Konzentrationsgradienten der salzbildenden Ionen in der Lösung resultierende Diffusion (vgl. Kapitel 4.1), kann über einen längeren Zeitraum stattfinden.

Eine Rückdiffusion kann bei abtrocknenden Kompressen beobachtet werden (Legrum (1993)). Sind salzbildende Ionen aus der Lösung entfernt, so würde dies keinen Schaden verursachen.

Abhängigkeiten der Wirksamkeit der Kompressen von der Temperatur und der Art der Kompressen (dauernass bzw. abtrocknend) können vermutlich in ihrer quantitativen Wirksamkeit festgestellt werden. Da dieser Aspekt in der vorliegenden Arbeit nicht ausreichend untersucht wurde – umfangreiche quantitative Untersuchungen wären im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich gewesen - können hierzu keine Aussagen gemacht werden. Die ablaufenden Prozesse während der Entsalzung unterscheiden sich prinzipiell nicht.

Aus den durchgeführten Experimenten hat sich eine Reihe von Fragestellungen ergeben, die im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden können.

Sollte Hydrotalkit als Kompressenmaterial eingesetzt werden, können auch karbonatfreie Hydrotalkite eingesetzt werden, die preiswert synthetisiert werden können.

Bei der Nutzung des Zeolithen als Kompressenbestandteil kann über geeignete Käfiginhalte für einen Kationentausch diskutiert werden. Ein Beispiel wäre Barium, das mit dem salzbildenden Anion Sulfat als nahezu unlösliche Verbindung auskristallisiert.

Des weiteren stellt sich die Frage, inwieweit eine pH-Wert-Einstellung in den Kompressenlösungen Sinn machen würde. Die Anionensorption steigt mit sinkendem pH-Wert, die Kationensorption bei Tonmineralen sinkt dabei hingegen.

Ein weiterer Aspekt wären zweischichtige Kompressen, in denen beispielsweise Kationen- und Anionenbindende Kompressenbestandteile kombiniert werden können. Eine mögliche Kombination würden hier Hydrotalkit als Anionentauscher in Kombination mit Bentonit, der durch seine negative Ladung Kationen adsorbiert, darstellen.

7. Literaturverzeichnis

- Anon:** (1973) Removal of salt incrustations raw or painted plaster. Institutul de Ceretari in Constructii si Economia Constructiilor-Incerc, Neth.Appl.7302, Seite 171
- Auer, H.:** (1992) Expandierte Schichtsilikate als Alternative zu Zeolith-Katalysatoren, Dissertation, Universität Erlangen
- Auer:** (1992) Infrared Characteristic Group Frequencies, Socrates, G. Wiley-Verlag
- Barrer, R.B., Villinger, H.:** (1975) The structure of the inclusion complex of sodium nitrate in zeolite A, Zeitschrift für Kristallographie, Bd.142, S.82-89
- Bayer:** (06/02) Bayer Merkblatt www.Bayer/Hydrotalcit.de
- Beavers, K.:** (1999) A crystal chemical study on Layered Double Hydroxides (LDHs) : An approach to develop an anion exchanger, Dissertation Fachbereich Geowissenschaften und Geographie, Universität Hannover
- Bish D. L.:** (1980) Anion-exchange in talc, Applications to other hydroxide minerals, Bull. Min., 103, S. 170-175
- Bock, T.:** (1995) Herstellung und Charakterisierung von Übergangsmetallbeladenen, durch Ionenaustausch im festen Zustand hergestellten Zeolith-Katalysatoren, Dissertation, Fakultät der Chemie, Universität Stuttgart
- Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, H.:** (1991) Hydrotalcite-type anorganic clays: Preparation. Properties and applications, Cat. Today, 11, S 173-301
- Correns, C.W., Steinborn, W.:** (1993) Experimente zur Messung und Klärung der sogenannten Kristallisationskraft; Zeitung für Kristallographie, Bd. 101, S. 117-133
- Dienemann, W.:** (1928) Die nutzbaren Gesteine Deutschlands, Band 1, Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart
- DIN 52617:** (1987) Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten von Baustoffen
- Egloffstein, Auras :** (2000) Kompressenentsalzung - Ein Materialvergleich aus: 10 Jahre Institut für Steinkonservierung e.V. Festschrift Bericht Nr.10
- Farmer, V.C., McHardy, W.J., Palmieri, F., Violante, A., Violante, P.:** (1991) Synthetic Allophans Formed in Calcareous Environments: Nature, Conditions of Formation and Transformations, Soil sci. Soc. Am.J. 55, S.1162-1166
- Felix, G. ; Furlan, V., ed.:** (1985) Presses polytechniques Romandes, Lausanne, Switzerland
- Fischer, K.:** (1991) Feuchte und Salz im Altbau – Faktensammlung und Tips
- Fischer, W.R.:** (2002) Universität Hannover, Vorlesungsskript zur Bodenkunde 1
- Friese, P; Hermoneit, B.:** (1993) Entsalzung von Ziegelmauerwerk mit dem Injektionskompressenverfahren; In Bautenschutz und Bausanierung 16, S. 26-27
- Fritz, E.:** (1992) Reinigungs- und Wandlungsverfahren mit Ammoniumkarbonat-Möglichkeiten und Erfahrungen beim Einsatz an Wandmalereien Diplomarbeit an der Fachhochschule Hildesheim/Holzminde, Studiengang Restaurierung
- Goudie, A.; Viles, H.:** (1997) Salt weathering hazards, Wiley Verlag
- Grassegger, G., Koblischek, P. et al.:** (2002) WTA-Merkblatt Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen; Referat 3 Natursteinrestaurierung
- Harsh, S., Bertsch, N.:** (1992) Na and Cl sorption by imogolite and allophane, clay and clay minerals, Vol.40, No 3
- Hiller, J.E.:** (1962) Die mineralischen Rohstoffe, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- Hövelmann, M.:** (06/02) Faktoren und Prozesse der Bodenbildung:
<http://kino.freepage.de/cgi-bin/feets/...030A/rewrite/metropolis/ionenredox.htm>
- Huber, S.:** (1997) Analyse der Einflussfaktoren beim Dispergieren von Kaolin mit anionischen Polyacrylaten-Korrelation zwischen Materialeigenschaften, Adsorptionsverhalten und Rheologie, Dissertation, Universität Regensburg

- Kollmann, H.:** (1986) Reaktionen von bauschädlichen Sulfaten und Chloriden mit Bleihexafluorosilikat, Bautenschutz und Bausanierung, 9. Jahrgang, Nr. 1
- Kratz, A.:** (1963) Eine neue Methode der Steinrestaurierung-Museumskunde, 1
- Legrum, B.:** (1993) Die Entsalzung von Steindenkmälern-ein Forschungsprojekt der VW-Stiftung aus Arbeitsblätter für Restauratoren 2/93 Gruppe 6 Stein
- Lehmann, J.:** (1967) Przykłady zasolenia i odsalania kamieni w zabytkach, Biblioteka muzealnictwa i ochrony zabytkow, B, 19, S. 151-161
- Lewandowski, J.:** (1991) Zur Intercalation und Intrakristallinen Umsetzungen anionischer Verbindungen im Hydrotalkit; Dissertation Universität-Gesamthochschule-Duisburg
- Lewyn, S.Z., Bear, N.:** (1974) Rationale of the barium hydroxide urea treatment of decayed stone, Studies in conservation 19, S. 24-35
- Lexikon der Geowissenschaften:** (2001) Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg
- Matteini, M.:** (1987) In Review: An Assessment of Florentine Methods of Wall Painting Conservation Based on the Use of Mineral Treatments, The conservation of wall paintings: Proceedings of a symposium organized by the Courtauld Institut and the Getty Conservation Institute, July 13-16, ed. Sharon Carter, S. 137-148
- Merkblatt der Bundesverbandes Kalksandsteinindustrie e.V.** (1999) zur Ermittlung von Porenradien
- Nakamoto, K.:** (1970) Infra red spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley Verlag New York
- Parker, L.M., Milestone, N.B., Newman, R.H.:** (1995) The use of hydrotalcite as an anion absorbent, Ind. Eng. Chem. Res., 34, S. 1196-1202
- Perroud, P.:** (06/02) Athena Mineral: Mineral Data: <http://un2sg4.unige.ch/athena/cgi-bin/minfich?s>
- Pitzer, K. S. (ed.):** (1991) Activity coefficients in elektrolyte solutions, CRC press, Inc, Boca Raton, S. 542
- Plenderleith, H. J.:** (1962) The conservation of antiquities and works of art, Oxford university press, London
- Plinius Secundus d.Ä.:** (1992) Naturkunde. Hg. Und Übs. R. König & J. Hopp. 36. Bd. Die Steine. München: Artemis & Winkler Verlag
- Pöllmann, H.:** (06/02) www.geologie.uni-halle.de/igw/mingeo/tonmin1.pdf
- Pühringer, J.:** (1983) Salzwanderung und Verwitterung durch Salze, Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, TA Esslingen, S. 361-366
- Rathgen, F.:** (1926) Die Konservierung von Altertumsfunden, 1. Teil, Stein und steinartige Stoffe, De Gryter, Berlin
- Riedel :** (1998) Anorganische Chemie Wiley Verlag New York
- Rupp, M.:** (1993) Der Einfluss bauschädlicher Salze auf die Wirksamkeit moderner Steinkonservierungsmittel, Dissertation, Universität des Saarlandes
- Sayre, E.V.:** (1970) Direct deposite of barium sulphate from homogeneous solution within porous stone Conservation of stone and wooden objekts, S. 115-117
- Scheffer, F., Schachtschabel, P.:** (1992) Lehrbuch der Bodenkunde, Enke Verlag Stuttgart
- Schuh, H., Ettl, H.:** (1992) Entsalzung mit Kompressen in der Denkmalpflege in Bautenschutz und Bausanierung Nr.15 S.86-89
- Schuh, H., Ettl, H.:** (1992) Entsalzungsversuche an Sandsteinen aus: Die Geowissenschaften, 10. Jhrg. Nr.9-10, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- Schwarte, C.:** (2001) Untersuchungen von Salzausblühungen auf Dentalgips und Sandstein, Tectum Verlag, Marburg
- Schwarz, H.-J.:** (2000) Salzbildende Ionen-Salze-Salzsäden 1, 2 nicht veröffentlicht
- Skibinski, S.:** (1985) Salt removal from stone historical objekts by means of membran elektrodialysis - Fifth international congress on deterioration and conservation of stone, 25-27 September

- Snethlage R., Hoffmann, D., Knöfel, D.:** (1986) Simulation der Verwitterung von Natursteinen, Teil 2: Physikalisch-chemische Verwitterungsreaktionen, Technische Akademie, Esslingen
- Stambolov, T.:** (1968) Conservation of stone Studies in Conservation, 13, S.45-47
- Steiger, M., Neumann, H.-H., Grodten, T., Wittenburg, C., Dannecker, W.:** (1998) Salze in Natursteinmauerwerk - Probenahme, Messung und Interpretation, Abteilung Angewandte Analytik, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Sonderdruck aus Denkmalpflege und Naturwissenschaft Natursteinkonservierung 2- Verbundforschungsprojekt Steinzerfall und Steinkonservierung, herausgegeben vom Fraunhofer IRB Verlag
- Strunz, H., Nickel, E.H.:** (2001) Strunz Mineralogical Tables – Chemical Struktural Mineral Classification System; 9te Ausgabe, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart
- Sudhakar, M., Rao, M., Sridharan, A.:** (1984) Mechanism of Sulfate Adsorption by kaolinite, Clays and Clay Minerals, Vol. 32, No.5, 414-418
- Szostak, R.:** (1992) Handbook of Molecular Sieves
- Vieser, H.:** (1986) Wenn die Steine sterben, Bild der Wissenschaft 12
- Wagner, K.:** (06/1993) Entsalzung durch Kompressen, Diplomarbeit Fachhochschule Hildesheim/Holzminde, Studiengang Restaurierung
- Weiss, A., Russow, J.:** (1963) Rosenquist, I.T.; Graff-Petersen P., Proc. International Clay Conference, Stockholm, 1, S. 203, Pergamon Press, London
- Wittmann, F.H.:** (1981) Kann das Prinzip der Elektroosmose zur Trockenlegung von Mauerwerk angewandt werden? Bautenschutz und Bausanierung, 4.Jahrgang, Nr.4
- Zender, K.:** (1982) Verwitterung von Molassesandsteinen an Bauwerken und in Naturaufschlüssen. Beiträge zur Geologie der Schweiz, Hrsg. Schweizerische Geotechnische Kommission, 61
- Hernandez-Moreno, M.J., Ullibarri, M.A., Rendon, J.L., Serna, C.J.:** (1985) IR characteristics of hydrotalcite-like compounds, Phys. Chem. Min., 43, S. 427-432
- Moenke, H.:** (1962) Mineralspektren, Akademie Verlag Berlin

8. Abbildungsnachweis

Abbildung 1: Funktionsprinzip einer dauernassen Kompresse

Bearbeitet, aus Grassegger, G., Koblischek, P. et al.: (2002) WTA-Merkblatt E-3-13-01/D Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen; Referat 3, Natursteinrestaurierung

Abbildung 2: Funktionsprinzip einer abtrocknenden Kompresse

Bearbeitet, aus Grassegger, G., Koblischek, P. et al.: (2002) WTA-Merkblatt E-3-13-01/D Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen; Referat 3, Natursteinrestaurierung

Abbildung 3: Schematische Darstellung der Entsalzung im Wasserbad

in Legrum, B.: (1993) Die Entsalzung von Steindenkmälern-ein Forschungsprojekt der VW-Stiftung, in Arbeitsblätter für Restauratoren 2/93 Gruppe 6 Stein

Abbildung 4: Schematische Darstellung der elektrolytischen Entsalzung

in Legrum, B.: (1993) Die Entsalzung von Steindenkmälern-ein Forschungsprojekt der VW-Stiftung, in Arbeitsblätter für Restauratoren 2/93 Gruppe 6 Stein

Abbildung 5: Kationenaustausch

in Fischer, W.R.: (2002) Universität Hannover, Vorlesungsskript zur Bodenkunde 1

Abbildung 6: Isomorpher Ersatz

in Fischer, W.R.: (2002) Universität Hannover, Vorlesungsskript zur Bodenkunde 1

Abbildung 7: Allophan

n.n.: (2002) aus <http://www.chem.umass.edu/~rotello/Silikates.html> (06/02)

Abbildung 8: Ladungsverhältnisse am Allophan in Abhängigkeit vom pH-Wert

in Scheffer & Schachtschabel: (1992) Lehrbuch der Bodenkunde, 14. Auflage, S.89

Abbildung 9: Struktur des Kaolinit

in Huber, S.: (1997) Analyse der Einflussfaktoren beim Dispergieren von Kaolin mit anionischen Polyacrylaten-Korrelation zwischen Materialeigenschaften, Adsorptionsverhalten und Rherologie, Dissertation, Universität Regensburg

Abbildung 10: Struktur des Montmorillonit

in Auer, H.: (1992) Expandierte Schichtsilikate als Alternative zu Zeolith-Katalysatoren, Dissertation, Universität Erlangen

Abbildung 11: Struktur der Sepiolith

in Bailey, S.W. (editor): Hydrous Phyllosilicates, Reviews in Mineralogy, Vol.19, S.633

Abbildung 12: Schichtstruktur des Sepiolith

in Bailey, S.W. (editor): Hydrous Phyllosilicates, Reviews in Mineralogy, Vol.19, S.633

Abbildung 13: Struktur des Hydrotalkit

in Lewandowski, J.: (1991) Zur Intercalation und Intrakristallinen Umsetzungen anionischer Verbindungen im Hydrotalkit; Dissertation Universität-Gesamthochschule-Duisburg

Abbildung 14: Sodalitkäfig und Struktur des Zeolith A

in Burger, B.: (1995) Herstellung und Charakterisierung von Zeolith-Katalysatoren mit basischen Eigenschaften, Dissertation Universität Stuttgart

Abbildung 15: Bausteine der zeolitischen Hohlräume

in Burger, B.: (1995) Herstellung und Charakterisierung von Zeolith-Katalysatoren mit basischen Eigenschaften, Dissertation Universität Stuttgart

Abbildung 17: Schematische Darstellung des Rasterelektronenmikroskop

n.n.: (2001) Vorlesungsskript Universität Hannover, Technische Mineralogie

Abbildung 18: Schematische Darstellung des Guinier-Verfahrens und Fokussierungsbedingungen nach Seemann und Bohlin

n.n.: (2001) Vorlesungsskript Universität Hannover, Studiengang Geowissenschaften-Technische Mineralogie

Abbildung 19: Strahlengang des IR-Spektrometers

Günzel, H., Böck: (1975) IR-Spektroskopie, eine Einführung Vlg. Chemie, Weinheim

Abbildung 51: Außerspärliche Komplexbildung

in Scheffer & Schachtschabel: (1992) Lehrbuch der Bodenkunde, 14.Auflage, S.89

Abbildung 60: Anordnung von Natriumnitrat im Zeolith A

in Barrer,R.B., Villinger,H.: (1975) The structure of the inclusion complex of sodium nitrate in zeolite A, Zeitschrift für Kristallographie, Bd.142, S.82-89

9. Tabellennachweis

Tabelle 1: Löslichkeit und Gleichgewichtsfeuchten häufig auftretender Salze bei 20°C
bearbeitet, aus: Schwarz, H-J.: (2000) Salzbildende Ionen - Salze - Salzsäden: Eine Einführung in die Problematik der Schadensbildung durch Salze. unveröffentlicht

Tabelle 2: Bauschädliche Salze

bearbeitet, in Zender, K. : (1982) Verwitterung von Molassesandsteinen an Bauwerken und in Naturaufschlüssen Beiträge zur Geologie der Schweiz, Hrsg. Schweizerische Geotechnische Kommission, 61

Tabelle 3: Bewertung der Gefährdung durch unterschiedliche Konzentrationen von Anionen aus bauschädlichen Salzen

in Grassegger, G., Koblischek, P. et al.: (2002) WTA-Merkblatt E-3-13-01/D Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen; Referat 3 Natursteinrestaurierung

Tabelle 4: Natürliche Chlorid- und Sulfatmengen von Gesteinen

in Goudie, A., Viles, H.: (1997) Salt weathering hazards, Wiley Verlag, S.69

Tabelle 5: Wirkungsweisen unterschiedlicher Kompressenbestandteile

in Grassegger, G., Koblischek, P. et al.: (2002) WTA-Merkblatt E-3-13-01/D Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen; Referat 3 Natursteinrestaurierung

Tabelle 6: Einteilung der Schichtsilikate

aus Huber, S.: (1997) Analyse der Einflussfaktoren beim Dispergieren von Kaolin mit anionischen Polyacrylaten-Korrelation zwischen Materialeigenschaften, Adsorptionsverhalten und Rherologie, Dissertation, Universität Regensburg

Die nicht erwähnten Tabellen und Abbildungen wurden eigenhändig erstellt.