

Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

P 1

R. Trettin, Technische Universität Berlin
K. Barth, Technische Fachhochschule Berlin

Für einige technische Anwendungen von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist das Dehydratationsverhalten unter verschiedenen äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck) von Interesse. Insbesondere über die Stabilität von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist relativ wenig bekannt, während der Übergang vom Halbhydrat zum Anhydrit III durch Abriel et al. /1/ und Kutzel et al. /2/ weitgehend aufgeklärt wurde.

Bei der Untersuchung der Stabilität von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Druck zeigte sich, daß ein erheblicher Anteil des in der Schichtstruktur gebundenen H_2O abgegeben werden kann, ohne daß eine Phasenumwandlung des Calciumsulfat-Dihydrats erfolgt. Die Menge des abgegebenen H_2O hängt dabei vom Temperaturgradienten und vom H_2O -Partialdruck ab.

Über den Mechanismus der Phasenbildungen während der Dehydratation von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gibt es bisher noch sehr unterschiedliche Vorstellungen, die von einer reinen Kristallisation über die Lösungsphase bis zu einer topotaktischen Reaktion reichen. Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden temperaturabhängige Pulver-Beugungsexperimente im Hochvakuum ($>1 \times 10^{-5}$ Torr) durchgeführt. Dabei zeigten sich, wie zu erwarten, die Umwandlungen des $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu Halbhydrat und Anhydrit III bei niedrigeren Temperaturen. Im Gegensatz zur Dehydratation von Dihydrat unter Normaldruck wurde im Temperaturbereich bis 400°C jedoch keine Umwandlung zum Anhydrit II beobachtet. Möglicherweise wird die Phasenumwandlung zum Anhydrit II durch den schlechteren Ordnungszustand oder die Abwesenheit von H_2O erschwert.

Die zunehmende Reflexverbreiterung und Abnahme der Intensität bei einer Dehydratation im Hochvakuum resultiert aus einer Abnahme der Kristallitgrößen, einem Ansteigen von Gitterverzerrungen sowie einer Erhöhung des röntgenamorphen Anteils der Dehydratationsprodukte. Die Verringerung des Ordnungszustandes korreliert gut mit einer entsprechenden Zunahme der spezifischen Oberfläche und Porosität.

- [1] Abriel, W., Reisdorf, K.: Kristallzucht und röntgenographische Untersuchungen an $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$, Z. Krist. 170/171 (1985) 1-2.
[2] Kutzel, H.-J., Hauner, M.: Chemische und kristallographische Eigenschaften von Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit III, Zement-Kalk-Gips 40 (1987) 628-632.

Notizen

G... Dentalgipse 1996

Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Reinhard Trettin, Technische Universität Berlin
Karin Barth, Technische Fachhochschule Berlin

Problemstellung

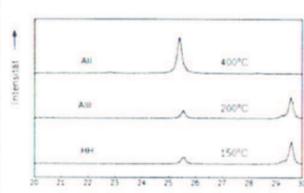
Für einige technische Anwendungen von Calciumsulfat ist das Dehydrationsverhalten von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter verschiedenen äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck) von Interesse. Über die Mechanismen, die im Verlauf der Dehydratation zur Umwandlung der Kristallstrukturen führen, besteht bisher noch keine einheitliche Auffassung (Kristallisation über die Lösungsphase topotaktische Reaktion). Auch über die Stabilität von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei thermischer Behandlung ist relativ wenig bekannt, während der Übergang vom Halbhydrat zum Anhydrit III durch Abriei et al. [1] und Kutzel et al. [2] weitgehend aufgeklärt wurde.

Anhand des Ablaufs der thermischen Dehydratation im Hochvakuum sollte insbesondere der verminderte Einfluß der wässrigen Phase bei den Phasenumwandlungen und die besonderen Eigenschaften der Dehydrationsprodukte bei der Rehydratation näher untersucht werden.

Zur Prüfung der Stabilität von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden unterschiedliche Experimente bei verschiedenen Temperaturen, Temperaturgradienten im Vakuum und bei Normaldruck durchgeführt.

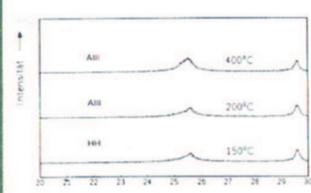
Pulverdiffraktogramme von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

• Messung an Luft



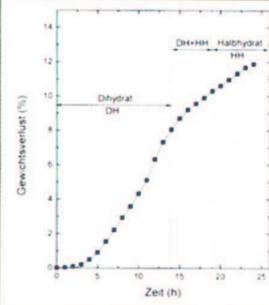
Pulverdiffraktogramme von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

• Messung im Vakuum



Verlauf der H_2O -Abgabe bei der Dehydratation

• 100°C, Luftdruck



Spezifische Oberfläche und Porenverteilung der Dehydrationsprodukte

• N_2 -Adsorption

Dehydratisierung von Dihydrat	Spezifische Oberfläche (m^2/g)
unbehandelt	0,8
400°C, Luftdruck	13,3
400°C, Hochvakuum	14,7

Experimentelles

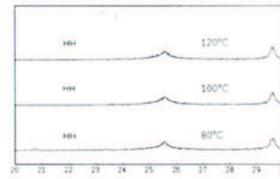
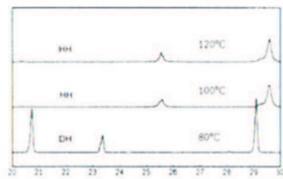
Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten mit dem Diffraktometer D5000 (Siemens) mit einer evakuierbaren Hochtemperaturkammer.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (nach BET) und der Porenverteilung wurde eine vollautomatische Gasadsorptionsapparatur ASAP2000+ (Micromeritics) eingesetzt.

Der Verlauf der Wärmeentwicklung während der Hydratation wurde mit einem Wärmeleitkalorimeter (Gonotec) bestimmt.

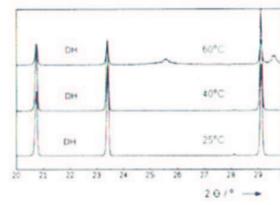
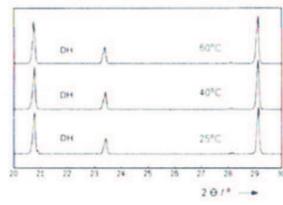
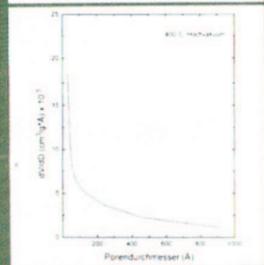
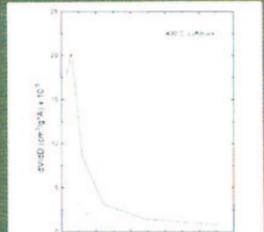
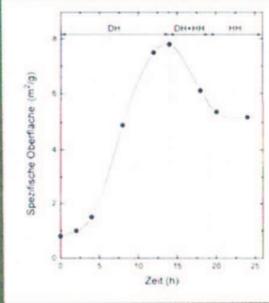
Literatur

[1] Abriei, W., Reisdorf, K.: Kristallische und röntgenographische Untersuchungen an $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Z. Krist. 170/171 (1985) 1-2.
[2] Kutzel, H., Hauser, M.: Chemische und kristallographische Eigenschaften von Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit III. Zement-Kalk-Gips 40 (1987) 528-532.



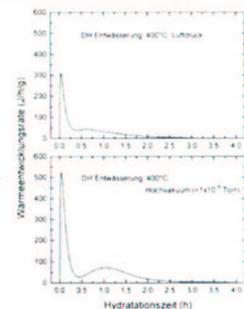
Verlauf der spezifischen Oberfläche bei der Dehydratation

• 100°C, Luftdruck



Hydrationsverlauf der Dehydrationsprodukte

• DCA



Ergebnisse

- Die temperaturabhängigen Pulver Beugungsexperimente im Hochvakuum ($>10^{-5}$ Torr) zeigten, daß die Umwandlungen des $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu Halbhydrat und Anhydrit III bei niedrigeren Temperaturen ablaufen. Im Gegensatz zur Dehydratation von Dihydrat unter Normaldruck wurde im Temperaturbereich bis 400°C jedoch keine Umwandlung zum Anhydrit II beobachtet. Ursache dafür könnte der schlechtere Ordnungszustand oder die Abwesenheit von H_2O sein.
- Die zunehmende Reflexverbreiterung und Abnahme der Intensität bei einer Dehydratation im Hochvakuum resultiert aus einer Abnahme der Kristallgrößen, einem Ansteigen von Gitterverzerrungen sowie einer Erhöhung des röntgenamorphem Anteils der Dehydrationsprodukte. Die Verringerung des Ordnungszustandes korreliert gut mit einer entsprechenden Zunahme der spezifischen Oberfläche und Porosität.
- Ein erheblicher Anteil des in der Schichtstruktur gebundenen H_2O des Dihydrates kann abgegeben werden, ohne daß eine röntgenographisch nachweisbare Phasenumwandlung zum Halbhydrat erfolgt. Die Menge des abgegebenen H_2O hängt dabei von der Temperatur, dem Temperaturgradienten und dem H_2O -Partialdruck ab.

REM-Aufnahmen

- Ausgangssprobe
- Dehydrationsprodukt / 400°C, HV
- Hydratisiertes Dehydrationsprodukt / 400°C, HV



20 µm

20 µm

20 µm