

Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ mit Röntgenbeugungsmethoden und mit Potentialprofil-Rechnungen

W. Abriel*

AWHchemconsult, Weilheimer Str. 15, D-8000 München 70, Germany

und R. Nesper

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum, Universitätstr. 6,
CH-8092 Zürich

Herrn Dr. Franz Wirsching zum 65. Geburtstag am 8. Februar 1993 gewidmet.

Eingegangen: 15. Juni 1992

System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ / Hemihydrate / Crystal structure / Potential profile calculation

Abstract. Crystals of $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ show a superstructure with high pseudo symmetry. They are pseudo-merohedrally twinned with a three-fold axis as twin element. The substructure is trigonal, space group $P3_121$, with $a = 6.937(2)$, $c = 6.345(1)$ Å and $Z = 3$. This average structure was refined ($R = 0.055$) with a statistical distribution of 1.5 H_2O molecules over three positions in the tunnel of an AIII- CaSO_4 like matrix. With potential profile calculations a model for an ordered distribution of H_2O could be derived for the superstructure ($a' = a\sqrt{3}$, $b' = b$, $c' = 2c$, all angles 90° , $Z = 12$ and space group $I2$). This ordering is due to hydrogen bonding of H_2O to the SO_4^{2-} groups which is responsible for the relative stability of the hemihydrate. Considering other subhydrates $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 0.62$; $x = 0.81$) topological models for the (reversible) dehydration of these tunnel structures are given.

Einführung

Im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sind die auch als Mineralien bekannten Phasen Anhydrit (AII- CaSO_4) und Gips ($\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$) strukturell hinreichend charakterisiert (Atoji und Rundle, 1958; Cheng und Zussman, 1963; Cole und Lancucki, 1974; Kirfel and Will, 1980). Neben diesen unter Normalbe-

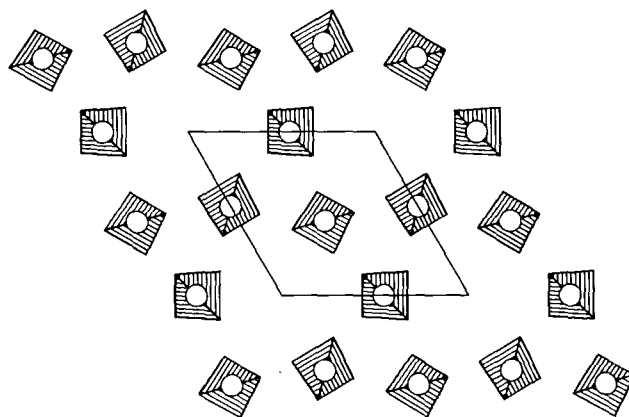


Abb. 1. Die Struktur von AIII-CaSO₄ in [001]-Projektion. Längs der *c*-Achse verlaufen Säulen mit alternierender Folge von Ca²⁺- und SO₄²⁻-Ionen (Ca²⁺ offene Kreise, SO₄²⁻ schraffierte Tetraeder). Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

dingungen stabilen Verbindungen können bei schonender Entwässerung von Gips metastabile Phasen CaSO₄(H₂O)_{*x*} (Subhydrate mit $0 \leq x \leq 1$) erhalten werden. Schon in einer frühen Arbeit von Flörke (1952) ist nachzulesen, daß die Anordnung der Ca²⁺- und SO₄²⁻-Ionen bei den Strukturen dieser Subhydrate nahezu identisch ist: Ketten alternierender Kationen und Anionen parallel zur kristallographischen *c*-Achse bilden das Gerüst einer Kanalstruktur (Abb. 1), in welche Wassermoleküle als Gastphase eingelagert werden können. In jüngster Zeit wurde die Kristallstruktur des Subhydrats mit $x = 0,81$ (Abriel, 1983) sowie die Struktur der Phase mit vollständig leeren Kanälen (AIII-CaSO₄; Lager et al., 1984) aufgeklärt. Eine Kristallstrukturanalyse an einer Verbindung CaSO₄(H₂O)_{0,67} (Bushuev, 1982) muß wegen zu kurzer Abstände O_w–O_w (2,02 bzw. 2,05 Å) im Einklang mit Lager et al. (1984) zurückgewiesen werden.

Bei einem fiktiven – noch nicht beobachteten – Monohydrat ($x = 1$) mit gleicher Basisstruktur wie bei AIII wären alle kristallographisch sinnvollen Kanalpositionen mit H₂O besetzt. Mit Halbbesetzung ($x = 0,5$) resultiert das in der Reihe der Subhydrate relativ stabile Halbhydrat. Letzteres bildet zusammen mit AII und AIII die wirtschaftlich wichtigen Gipsbaustoffe wie Estrichgips, Putzgips und Stuckgips.

In einer reversiblen topotaktischen Reaktion können die Kanäle mit Wasser be- und entladen werden (Reisdorf und Abriel, 1987), dabei wurde $x = 0,62$ als obere Grenze bei der Beladung von AIII bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ bar bestimmt (Kuzel, 1987). Bei der Dehydratationsreaktion von Gips wurde ein Subhydrat mit $x = 0,74(1)$ gefunden (Abriel et al., 1990). Mit

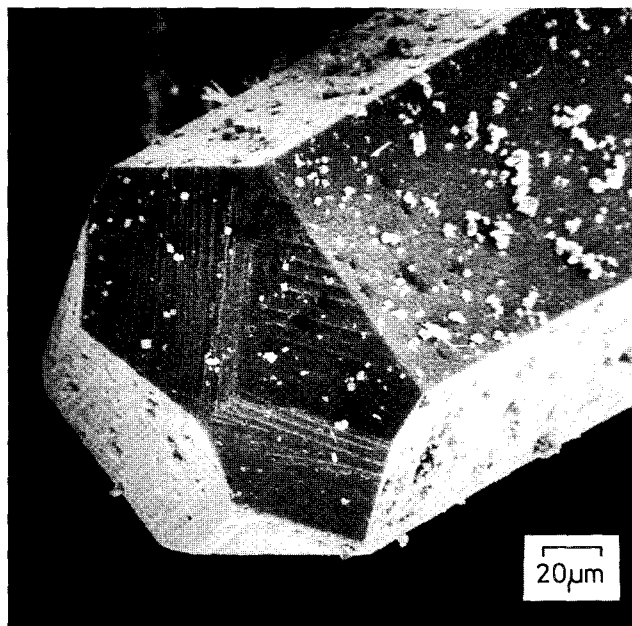


Abb. 2. REM-Aufnahme eines Halbhydratkristalls, entstanden aus einer Dehydrationsreaktion von Gips mit konz. HNO_3 .

thermoanalytischen Messungen werden bei $x = 0,5$ herausragende Situationen beobachtet (Reisdorf und Abriel, 1987), die auf ein besonderes Bindungssystem Matrix-Gastmolekül schließen lassen.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen zur Struktur von $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ hatten zum Ziel, die Natur dieser Wechselwirkungen zu charakterisieren, um damit eine allgemeine Aussage über die Mobilität der H_2O -Gastmoleküle in der AIII-Kanal-Matrix zu ermöglichen.

Experimentelles, Röntgenographische Untersuchungen und Strukturrechnungen

Kristalle des Halbhydrats wurden nach Kuzel (1987) durch Reaktion von Gips mit konzentrierter Salpetersäure erhalten. Nach REM-Aufnahmen (Abb. 2) war dieses Verfahren einer hydrothermalen Zuchtmethode vorzuziehen. Bei letzterem zeigten die Kristalle durchweg starke Parallelverwachsungen in Richtung der Nadelachse.

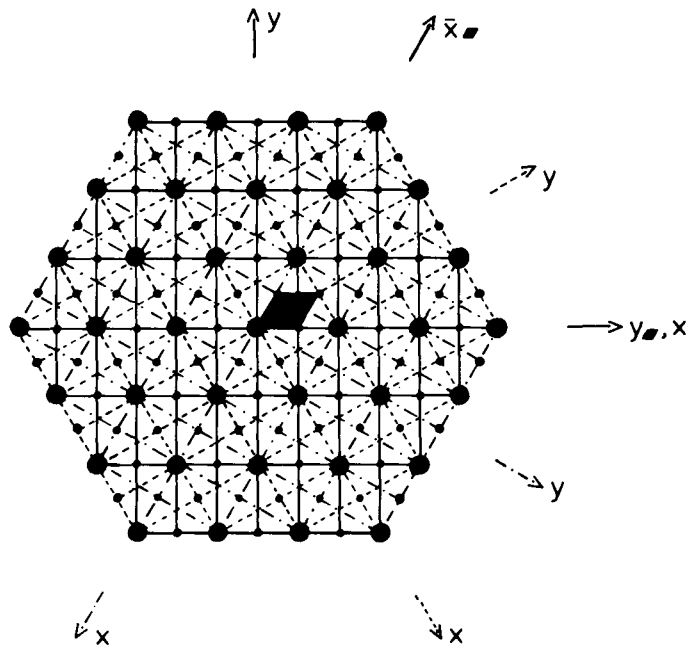


Abb. 3. Projektion der reziproken Gitterpunkte auf (001). Die intensitätsstarken Reflexe aus den Schichten hkl mit $l = 2n$ sind mit großen Punkten dargestellt; sie allein entsprechen dem reziproken Gitter der trigonalen Substruktur. Mit kleinen Punkten sind die Reflexe aus den Schichten hkl mit $l = 2n + 1$ gezeichnet. Hier muß darauf hingewiesen werden, daß diese am Projektionsort der Reflexe mit $l = 2n$ nicht auftreten. Die Netze der drei über die Zwillingsoperation (3) ineinander überführbaren orthogonalen, l -zentrierten Elementarzellen schneiden sich nur am Ort der Reflexe mit $l = 2n$. Die Überstrukturreflexe sind nur jeweils einem der drei Individuen zuzuordnen entsprechend den Symbolen —; ----, und -·-· für die verschiedenen Achsrichtungen. Die zur Intensitätsmessung am Vierkreisdiffraktometer berücksichtigte (pseudo-) hexagonale Zelle ist schwarz hervorgehoben.

Ein Kristall mit der Abmessung $0,23 \times 0,23 \times 0,8 \text{ mm}^3$ wurde für die nachfolgenden röntgenographischen Untersuchungen in eine Kapillare präpariert. Weissenberg-($\text{CuK}\alpha$) und Präzessionsaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) um $[001]$ konnten mit einer Superposition der Beugungsbilder von drei meroedrisch verwachsenen Individuen, mit einer dreizähligen Achse in $[001]$ als Zwillingselement, interpretiert werden (Abb. 3). Dabei erzwingen schwache Überstrukturreflexe — ausgehend von der hexagonalen/trigonalen Elementarzelle von AIII bzw. $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,81}$ — eine Vervierfachung des Zellinhalts ($Z = 12$). Auf einer Drehkristallaufnahme um $[001]$ wird dies vor allem durch die notwendige Verdoppelung der

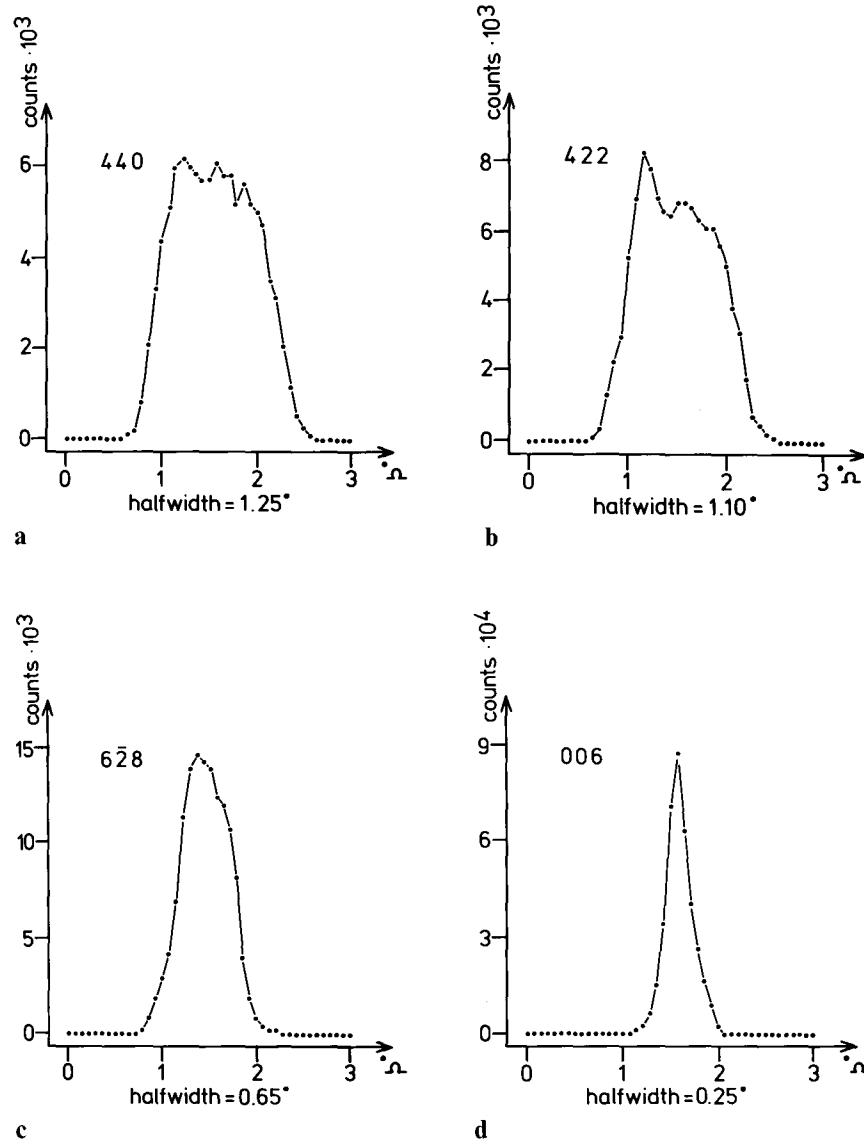


Abb. 4a – d. Profile aus Ω -Abtastung einiger ausgewählter Reflexe (siehe Text).

c -Achse augenfällig. Das Beugungsbild eines Individuums läßt die Laue-Symmetrie $2/m$ erkennen. Als Ursache für die Verzwilligung muß die hohe (trigonale) Pseudosymmetrie der Halbhydrat-Struktur angesehen werden.

Um alle Reflexe bei einer Intensitätsmessung am automatischen Vierkreisdiffraktometer (SIEMENS AED2, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator) berücksichtigen zu können, wurde eine Orientierungsmatrix entsprechend der großen hexagonalen Zelle (Abb. 3) aufgestellt (Gitterkonstanten: $a = 13,874(4)$, $c = 12,690(2)$ Å, $\gamma = 120^\circ$). Datensammlung bei 293 K: Max. $\sin\theta/\lambda = 0,7042$ im Bereich h, k, l von $\overline{16}, \overline{16}, 0$ bis $16, 16, 15$ im Ω -scan Modus.

Die Profildbreite war abhängig vom Index des Reflexes: Der Drilling war bei Reflexen $hk0$ augenfällig (drei Maxima, Abb. 4); damit zeigt sich auch die allerdings geringe Abweichung der realen Metrik von der angenommenen hexagonalen Gittersymmetrie. Bei Reflexen hkl wird das Profil mit zunehmendem Index l schlanker (Abb. 4b, c); bei den $00l$ Reflexen (Abb. 4d) ist die Halbwertsbreite nur noch $1/5$ der Halbwertsbreite der erstgenannten Reflexe $hk0$. Diese Beobachtung ist natürlich nur bei den Reflexen mit $l = 2n$ (Substruktur) zu machen.

Demzufolge mußte der minimale Abtastwinkel 3° betragen, die maximale Abtastzeit war 54 sec. Die Reflexe 422, $\overline{422}$ und 006 dienten der Messung der Standard-Intensität, deren Variation $< 1\%$ war. Insgesamt wurden 11056 Reflexe gemessen; numerische Absorptionskorrektur wurde angewandt ($\mu = 20,74 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_x = 2,73 \text{ g/cm}^3$). 3160 Reflexe mit $F > 3\sigma$ (F) wurden als beobachtet angesehen.

Die starken Reflexe allein (hkl mit $h = 2n, k = 2n, l = 2n$) zeigen die höhere Laue-Symmetrie $\overline{3}m$, die zugehörigen Gitterkonstanten sind $a = 6,937(2)$ und $c = 6,345(1)$ Å (aus 31 Reflexen im Bereich $9,7 < \theta < 28,8^\circ$ verfeinert). Die Mitteilung von 1350 Reflexen ergab 525 Reflexe mit $F > 3\sigma$ (F), $R_{\text{int}} = 0,042$. Die darauffolgenden Strukturverfeinerungen in der Raumgruppe $P3_121$ ($Z = 3$, Raumgruppe und Zelle analog $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,81}$, vgl. Abriel, 1983) dienten zur Bestimmung der gemittelten Struktur mit statistischer Verteilung von $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ -Molekülen über drei kristallographisch gleichwertigen Positionen (34 Parameter; max. shift/e.s.d. = 0 im letzten Verfeinerungszyklus; $1,21 \geq \Delta \geq -1,52 \text{ e}/\text{Å}^3$ aus abschließender ΔF -Synthese; $R = 0,055$, $R_w = 0,066$ mit $w = 10,43/(\sigma(F))^2$; Rechenprogramm SHELX76 (Sheldrick, 1976)). Die Bestimmung des Besetzungsfaktors für das Atom O_w des Gastmoleküls im Kanal ergab einen Wert (0,50(2)), der die Zusammensetzung des Halbhydrats sehr gut repräsentiert. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis der Strukturparameterverfeinerung, Tabelle 2 listet die wichtigsten interatomaren Abstände auf.¹

¹ Eine Auflistung des gesamten gemessenen Datensatzes ($hkl, F_o, \sigma(F_o)$) sowie eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter aus der Verfeinerung der $P3_121$ Substruktur kann beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52606, der Namen der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Nach Gruppe-Untergruppe-Beziehungen muß die Raumgruppe $I121$, als maximale Untergruppe von $P3_121$, aufgrund der beobachteten Laue-Gruppe $2/m$ für ein Modell der Überstruktur berücksichtigt werden (Bärnighausen, 1987):

$$\begin{array}{c}
 P \ 3_1 \ 2 \ 1 \\
 \downarrow \\
 t_2 \\
 \downarrow \\
 a_1 - a_2, \ a_1 + a_2, \ c \\
 \downarrow \\
 C \ 1 \ 2 \ 1 \\
 \downarrow \\
 i2 \\
 \downarrow \\
 a_0, \ b_0, \ 2c_0 \\
 0, \ 0, \ 1/2 \\
 \downarrow \\
 I \ 1 \ 2 \ 1
 \end{array}$$

Im folgenden wird dargelegt, wie mit Potential-Profilrechnungen ein Modell für die Überstruktur gefunden wurde. Da, wie oben erwähnt, die CaSO_4 -Matrix bei den Subhydraten erhalten bleibt, reduziert sich die Modellfindung auf die Anordnung der Wassermoleküle im Kanal.

Über die Lokalisierung der Protonenpositionen zum Strukturmodell

Die Serie von Strukturvarianten von Anhydrit bis Gips belegt die strukturelle Bedeutung des Kristallwassers in diesen Verbindungen, Wasserstoff-Brückenbindungen sollten dabei einen wesentlichen Anteil an der Ausbildung spezifischer Strukturen haben. Die experimentelle Bestimmung von Protonenpositionen mittels Röntgenbeugung ist nur in wenigen Fällen möglich bzw. verlässlich, nämlich dann, wenn nur leichte Elemente in der Struktur anwesend sind. Die alternative Neutronenbeugung scheitert jedoch ebenfalls, wenn kein vollständiges Modell für die Überstruktur vorliegt. Wir haben deshalb in diesem Fall versucht, Informationen über mögliche Wasserstoff-Brücken-Systeme zu erhalten. Die hierzu notwendige Lokalisierung potentieller Protonenpositionen wurde mit Hilfe selbstkonsistenter Potentialprofil-Rechnungen durchgeführt.

Der Methode liegt die Annahme zugrunde, daß eine durch das Zusammenspiel aller Atome entstandene Struktur, bei weitgehend

Tabelle 1. Lage- und Auslenkungsparameter ($\times 10^4$) der gemittelten Struktur von $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$, Raumgruppe $P3_121$. Definition:

$$U = \exp[-2\pi^2(a^*U_{11}h^2 + \dots + 2b^*c^*U_{23}kl)] [\text{\AA}^2].$$

| | Ca | S | O(1) | O(2) | O _w |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|----------------|
| Position | 3b | 3a | 6c | 6c | 3b |
| Besetzung | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.50(2) |
| x | 5447(3) | 5504(2) | 5969(6) | 3647(6) | 9015(20) |
| y | 0 | 0 | 8550(6) | 8722(6) | 0 |
| z | 8333 | 3333 | 4653(6) | 1889(5) | 8333 |
| U ₁₁ | 331(7) | 144(5) | 224(16) | 269(19) | 264(46) |
| U ₂₂ | 162(6) | 114(6) | 256(19) | 152(17) | 376(87) |
| U ₃₃ | 120(7) | 120(8) | 376(22) | 158(16) | 1795(167) |
| U ₂₃ | -4(5) | 30(5) | 215(15) | -27(13) | -268(104) |
| U ₁₃ | -2(2) | 15(2) | 42(15) | -25(14) | -134(52) |
| U ₁₂ | 81(3) | 57(3) | 152(15) | -12(15) | 188(43) |

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) in der gemittelten Struktur von $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$, Raumgruppe $P3_121$.

| | | | | |
|--------------------------------|-------|----------|-------------|----------|
| S-O(1) | (2 ×) | 1,463(3) | O(1)-S-O(1) | 111,3(2) |
| S-O(2) | (2 ×) | 1,464(3) | O(1)-S-O(2) | 106,3(2) |
| O(1)-O(2) | | 2,341(4) | O(1)-S-O(2) | 111,8(2) |
| O(2)-O(2) | | 2,391(5) | O(2)-S-O(2) | 109,5(2) |
| O(1)-O(1) | | 2,424(4) | | |
| O(1)-O(1) | | 2,417(5) | | |
| Ca-O(2) | (2 ×) | 2,415(2) | | |
| Ca-O(1) | (2 ×) | 2,445(3) | | |
| Ca-O(2) | (2 ×) | 2,516(3) | | |
| Ca-O(1) | (2 ×) | 2,638(4) | | |
| Ca-O _w | | 2,48(1) | | |
| O _w -O _w | | 2,424(8) | | |

bekannter Teilstruktur, auch Informationen über noch nicht lokalisierte Atome enthält. Da man weiß, daß die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen im wesentlichen von Coulomb-Kräften bestimmt wird, bietet sich die Berechnung von elektrostatischen Potentialprofilen als Sonde an (v. Schnering, 1963; Duffe, 1972; Nesper 1978).

Das vorliegende Verfahren basiert auf der Berechnung von Potentialprofilen nach dem Coulombansatz. Die Atome der Struktur werden dazu mit Ladungen belegt. In der Regel können diese ganzzahligen Idealladungen entsprechen, da im wesentlichen nur das Verhältnis der Ladungen und weniger ihre absolute Größe bestimmend ist. Dann werden Potentialnetze auf Kugelschalen um geeignete Atompositionen (hier um die Atome O_w) mit vorgegebenem Kugelradius (r = Bindungsabstand

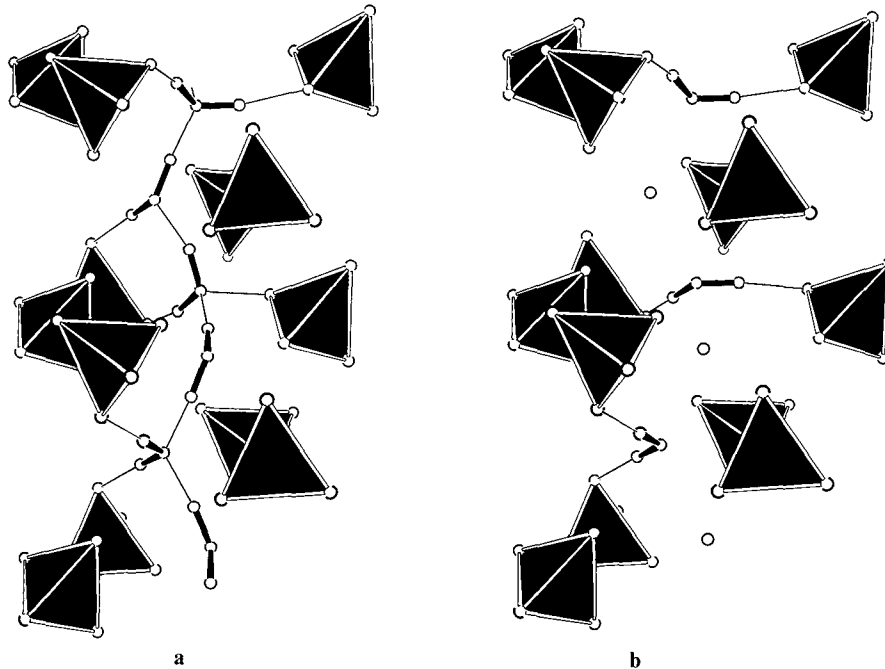


Abb. 5. Anordnung der Wassermoleküle für ein hypothetisches Monohydrat $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_1$ sowie für $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$, ermittelt mit Hilfe von Potentialprofilrechnungen ([100]-Projektion, SO_4^{2-} schwarze Tetraeder, Ca^{2+} nicht dargestellt, H_2O mit fetten Bindungen im zentralen Kanal). (a) Monohydrat – durch die relative Häufung der Wassermoleküle entsteht eine gespannte Wasserstoffbrückenstruktur. (b) Halbhydrat – die Wassermoleküle binden hier nur noch an die SO_4^{2-} -Anionen. Freie Wasserpositionen sind als isolierte offene Kreise angedeutet.

$\text{O}_w\text{-H}$) errechnet. Dabei können auch bevorzugte Bindungswinkelbereiche berücksichtigt werden, um in Problemfällen realistische Bindungswinkel zu erzielen. Nach der Berechnung eines vollständigen Satzes von Protonenpositionen ist eine zusätzliche Berücksichtigung der Proton-Proton-Abstoßung möglich. Dazu wird jede Position unter dem Einfluß der anderen Protonen neu bestimmt. Die Iterationen werden bis zur Selbstkonsistenz fortgeführt (Nesper, 1978).

Ausgehend von den in der Subzelle verfeinerten Atompositionen (Tabelle 1), expandiert auf eine Zelle mit $c' = 2c$ bei voller Besetzung der Kanalpositionen mit O_w , wurden die potentiellen Lagen für die Wasserstoffatome berechnet (Zusammensetzung $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_1$ mit $Z = 6$). In diesem hypothetischen Monohydrat sind zwar die Abstände der H_2O -Moleküle mit $d(\text{O}-\text{O}) = 2,43 \text{ \AA}$ unrealistisch kurz, mit Kenntnis seiner

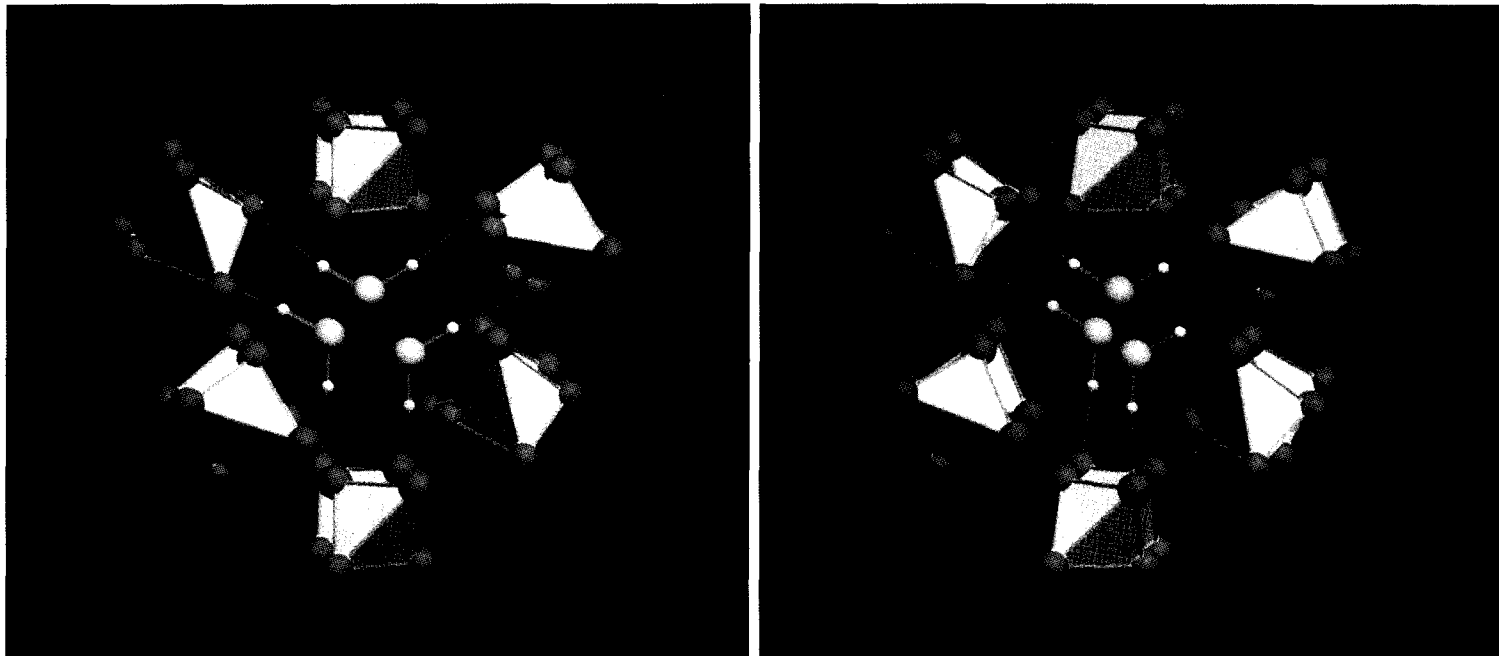


Abb. 6. Stereodarstellung der Koordination der Wassermoleküle (O violett, H hellblau) in einem Kanal von $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ (SO_4^{2-} grüne Tetraeder mit roten Sauerstoffatomen). Die Wasserstoffbrückenbindungen (lila Linien) eines Kanals binden jeweils nur die Hälfte der Anionen; die andere Hälfte wird von benachbarten Kanälen aus gebunden (vgl. Abb. 7).

Wasserstoffbrücken-Struktur sollten aber Hinweise für die gezielte Eliminierung von H_2O -Molekülen erhalten werden. Durch Verlust eines, zweier oder dreier H_2O -Moleküle in dieser Zelle gelangt man nämlich zu $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{5/6}$, $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{4/6}$ und zu $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{3/6}$, den belegten Subhydraten des Calciumsulfats. Um den H_2O -Molekülen völlige Orientierungsfreiheit zu lassen, wurden Protonen-Lagen für die Symmetrie $P1$ berechnet.

Die resultierende Teilstruktur ist für den Tunnelbereich um $[001]$ in Abbildung 5a dargestellt. Die Wasserstoffbrücken-Struktur dieses hypothetischen Hydrats weist drei Typen von H_2O -Molekülen auf: Solche mit zwei Kontakten zu SO_4^{2-} , mit einem und solche ohne Kontakte zu den Anionen. Entsprechend treten in dieser Reihenfolge keine, eine und zwei Wasserstoffbrücken zu benachbarten H_2O -Molekülen auf. Diese werden durch die zu kurzen $\text{O}_w - \text{O}_w$ -Abstände erzwungen. Daher resultiert hier eine vollständig verknüpfte Wasserkette (Abb. 5a), bei der nicht alle Sulfat-Ionen an H_2O gebunden sind.

Für eine Eliminierung des ersten Wassermoleküls bieten sich die Positionen der nur H_2O -verbrückenden O_w^4 bzw. O_w^6 an. Danach können die anderen Wassermoleküle zu größeren Abständen relaxieren und vermehrt H-Brücken zu den verbleibenden SO_4^{2-} -Ionen ausbilden. Für diese Verschiebung der Atome liegen jedoch keine gesicherten Ergebnisse vor. Deshalb mußte auf die Berechnung der H-Atom Verteilung für $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{5/6}$ verzichtet werden.

Im nächsten Schritt wurden drei Positionen: (O_w^2 , O_w^4 und O_w^6) eliminiert; danach fallen alle kurzen $\text{O}_w - \text{O}_w$ -Abstände weg. Die verbleibenden Protonen relaxieren nach weiteren Potentialprofil-Rechnungen zu einer relativ hochsymmetrischen Anordnung (Abb. 5b), bei der die Wassermoleküle durchwegs über beide H-Atome an die SO_4^{2-} -Ionen gebunden sind. Abbildung 6 zeigt in einem Stereobild die Anordnung der Wassermoleküle im Tunnel.

Ordnung der Kanäle in der monoklinen Überstrukturzelle

Mit dem über die Potential-Profilrechnungen erhaltenen Modell für das Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Halbhydrat liegen jedoch zwei Sorten SO_4^{2-} -Ionen in der Struktur vor: Solche, die an H_2O gebunden sind und solche ohne Kontakt zu den Gastmolekülen. Die röntgenographisch beobachtete innenzentrierte Überstrukturzelle mit der Laue-Symmetrie $2/m$ läßt nun ein bindungsmäßig ausbalanciertes Strukturmodell zu (Raumgruppe $I121$ mit $a = 12,015(4)$, $b = 6,937(2)$, $c = 12,690(2)$ Å, alle Winkel = 90°). Vorzugsweise sollten jedoch die von Kuzel und Hauner (1987) gefundenen Gitterparameter aus einer Pulver-röntgenographischen Untersuchung verwendet werden: $a = 12,0275(4)$, $b = 6,9312(3)$, $c = 12,6919(5)$ Å, $\beta = 90,18(1)^\circ$. Die korrespondierenden Atomparameter sind

Tabelle 3. Atomparameter ($\times 10^4$) für das Strukturmodell von $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ mit geordneter H_2O -Verteilung in der $I121$ Überstrukturzelle. Gitterkonstanten nach Kuzel und Hauner (1987): $a = 12,0275(4)$, $b = 6,9312(3)$, $c = 12,6919(5)$ Å, $\beta = 90,18(1)^\circ$, $z = 12$.

| Atom | Lage | x | y | z |
|-------|------|------|------|------|
| Ca(1) | 2a | 0 | 4553 | 0 |
| Ca(2) | 2b | 0 | 4553 | 5000 |
| Ca(3) | 4c | 2724 | 2724 | 1667 |
| Ca(4) | 4c | 7276 | 2724 | 3333 |
| S(1) | 4c | 7248 | 2752 | 833 |
| S(2) | 4c | 0 | 4496 | 2500 |
| S(3) | 4c | 2752 | 2752 | 4167 |
| O(1) | 4c | 1291 | 7260 | 173 |
| O(2) | 4c | 1291 | 7260 | 5173 |
| O(3) | 4c | 2985 | 4435 | 8507 |
| O(4) | 4c | 2985 | 4435 | 3507 |
| O(5) | 4c | 725 | 3306 | 1840 |
| O(6) | 4c | 725 | 3306 | 6840 |
| O(7) | 4c | 2538 | 6185 | 1556 |
| O(8) | 4c | 2538 | 6185 | 6556 |
| O(9) | 4c | 1824 | 3102 | 9889 |
| O(10) | 4c | 1824 | 3102 | 4889 |
| O(11) | 4c | 639 | 5714 | 8222 |
| O(12) | 4c | 639 | 5714 | 3222 |
| O(W1) | 2b | 5000 | 5985 | 0 |
| O(W2) | 4c | 5493 | 4508 | 3333 |
| H(1) | 4c | 4280 | 6710 | 0 |
| H(21) | 4c | 5500 | 3070 | 3330 |
| H(22) | 4c | 6210 | 5230 | 3330 |

der Tab. 3 zu entnehmen; es resultieren Abstände $d(\text{O}-\text{H})$ von etwa 1 Å und $d(\text{H}-\text{Ca})$ von etwa 2,15 Å. Der Bindungswinkel $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ist nahe 120° .

Abbildung 7 zeigt die kleine Zelle (hexagonales Bravais-Gitter) in [001]-Projektion sowie die zugehörige orthogonale Überstrukturzelle mit der Symmetrie $I2$. Mit der Translationssymmetrie I können die H_2O -Moleküle nun so in den Kanälen verteilt werden, daß alle Sulfationen über H-Brücken an die Gäste angebunden werden. Dabei ist von jedem Kanal aus zwar nur die Hälfte der SO_4^{2-} -Ionen mit H_2O verknüpft, die andere Hälfte wird aber von den benachbarten Kanälen aus gebunden. In Abbildung 7 sind die unterschiedlichen Bindungssysteme durch schwarz/weiß Kontraste hervorgehoben.

Damit ist das Strukturmodell mit dem IR-Spektrum des Halbhydrats vereinbar, das nur eine Bande für H_2O zeigt.

Mit dem Rechenprogramm SFLS (Bärnighausen und Eitel, 1985) wurden Versuche zur Verfeinerung der Parameter (159 isotrop) unter-

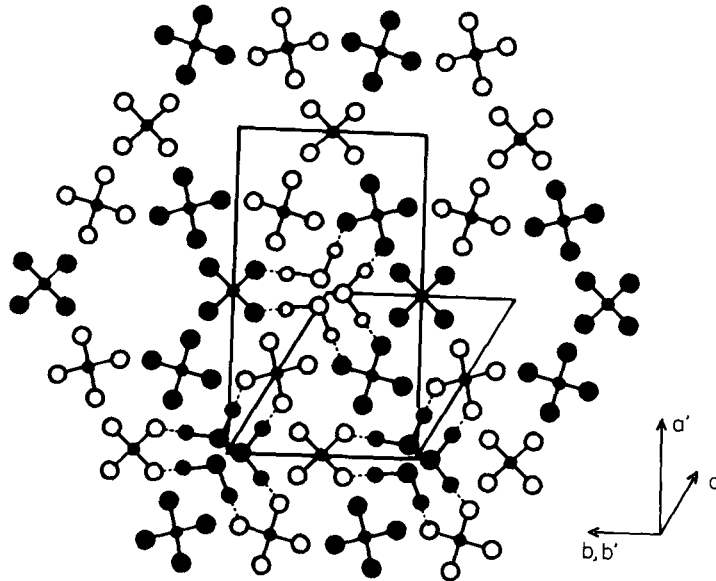


Abb. 7. Ordnung der H_2O -Moleküle in den Kanälen der $I2$ -Überstrukturzelle von $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (vgl. Text). In der schwarz hervorgehobenen Teilstruktur sind die Wassermoleküle um $z = 1/6$ gegenüber der offen dargestellten verschoben. Wegen der besseren Übersicht ist ein Teil der H_2O -Moleküle in den Kanälen nicht dargestellt.

nommen. Mit Volumenanteil der einzelnen Individuen des Drillings von 1:1:1 als Startposition konnten zwar Gütefaktoren von etwa 7% erreicht werden, die Verfeinerungsläufe waren jedoch nicht konvergierend. Dafür mag einmal die hohe trigonale Pseudosymmetrie verantwortlich gemacht werden. Zum anderen muß ein systematischer Fehler bei der Intensitätsmessung in Erwägung gezogen werden: Die zunehmende Aufgabelung hochindizierter Reflexe (siehe Abb. 4) kann bei der Verwendung von Standard-Meßroutinen als Ursache eines Abschneidens von Intensität angesehen werden (Bärnighausen, 1987).

Die Verfeinerung eines Neutronen-Pulverbeugungsprofils der deuterierten Verbindung wird deshalb geplant.

Diskussion

Das hier präsentierte Strukturmodell ist in Einklang mit den eingangs erwähnten thermischen und reaktionskinetischen Eigenschaften des Halbhydrats. Darüber hinaus kann eine Erklärung für die Stabilität und Struktur von anderen CaSO_4 -Subhydraten gegeben werden: Bei den beiden anderen bekannten Hydratationsstufen ($x = 0,62$, Kuzel (1987) und $x =$

0,81, Abriel (1983)) sind zusätzlich zu den fester gebundenen H_2O -Molekülen des Halbhydrats noch ein bzw. zwei weitere Wasser-Moleküle in die restlichen drei freien Positionen des Kanals eingebaut (4/6 bzw. 5/6 Besetzung der Tunnelpositionen). Da die gemessenen Zusammensetzungen nicht genau diesen idealen Werten entsprechen, muß eine Inhomogenität der einzelnen Kristallite oder Domänen, über die das Experiment mittelt, angenommen werden. Mit der weiteren Einlagerung von Wasser wird die im Halbhydrat erlangte Ordnung in den Kanälen zerstört; konsequenterweise werden dann nur noch die Strukturen mit statistischer Verteilung der Gastmoleküle in der Raumgruppe $P3_121$ beobachtet. Die Vergrößerung der c -Gitterkonstante in Kanalrichtung mit steigendem H_2O -Gehalt ist Ausdruck der schon diskutierten Spannung im H-Brückenbindungssystem bei Subhydraten mit $x > 0,5$: $c = 6,345 \times 2$ bei $x = 0,5$; $c = 6,41$ bei $x = 0,81$ (siehe auch Reisdorf and Abriel, 1988).

Bei einem kooperativen Migrations-Prozess der H_2O -Moleküle im Kanal der AIII-Matrix müssen H-Brückenbindungen zu den SO_4^{2-} -Ionen gelöst und wieder neu geknüpft werden. Unter der Voraussetzung, daß das Knüpfen und Brechen strukturell gleichartiger Brückenbindungen den gleichen absoluten Energiebetrag bilanziert, muß letztlich nur die verlorene Energie des aus dem Kanal austretenden Wassermoleküls zugeführt werden. Bei der Entwässerung eines Subhydrats $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_x$ mit $x > 0,5$ werden in einem ersten Schritt bei der Wanderung der H_2O -Moleküle im Kanal nur dort Gäste zurückbleiben, wo sie fester an die CaSO_4 -Matrix gebunden sind. Erst bei Erhöhung der Energiezufuhr werden in einer zweiten Stufe die restlichen Wassermoleküle aus dem Kanal an die Oberfläche treten. Bei $x = 0,5$ findet man folgerichtig Wendepunkte in den thermischen Abbaukurven (siehe Reisdorf und Abriel, 1987) sowie einen Wendepunkt bei der Kinetik der Dehydrationsreaktion (Abriel et al., 1990). Beim umgekehrten Vorgang, der Beladung des leeren AIII-Kanals, wird wiederum im ersten Schritt bis zur Zusammensetzung $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ aufgefüllt. Erst bei hohen Wasserdampfpartialdrücken gelingt dann die zusätzliche Einlagerungsreaktion zu höheren Hydratationsstufen (Kuzel, 1987).

Die Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereich 173 (Lokale Teilchenbewegung, Transport und chemische Reaktion in Ionenkristallen) von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Weiter danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Gebrüder Knauf Westdeutsche Gipswerke, Iphofen, für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Bärnighausen danken wir für wertvolle Ratschläge.

Literatur

- Abriel, W.: Calciumsulfat-Subhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$. Acta Crystallogr. **C39** (1983) 956–958.
Abriel, W., Reisdorf, K., Pannetier, J.: Dehydration Reactions of Gypsum: A Neutron and X-Ray Diffraction Study. J. Solid State Chem. **85** (1990) 23–30.

- Atoji, M., Rundle, R. G.: Neutron Diffraction Study of Gypsum. *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 1306–1311.
- Bärnighausen, H.: Privatmitteilung (1987).
- Bärnighausen, H., Eitel, M.: SFLS, eine überarbeitete Version von ORFLS, A Fortran Crystallographic Least Squares Program von W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy. Universität Karlsruhe (1985).
- Bushuev, N. N.: Water of Crystallisation in the $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ Structures. *Russ. J. Inorg. Chem.* **27** (1982) 344–347.
- Cheng, G. C. H., Zussman, J.: The Crystal Structure of Anhydrite. *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 767–769.
- Cole, W. E., Lancucki, C. J.: A Refinement of the Crystal Structure of Gypsum. *Acta Crystallogr.* **B30** (1974) 921–929.
- Duffe, U.: Berechnung von Potentialprofilen in Kristallsystemen von Hydroxiden und Hydraten. Staatsarbeit Universität Münster (1972).
- Flörke, O. W.: Kristallographische und röntgenographische Untersuchungen im System $\text{CaSO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **4** (1952) 189–249.
- Kirfel, A., Will, G.: Charge Density in Anhydrite from X-ray and Neutron Diffraction Measurements. *Acta Crystallogr.* **B36** (1980) 2881–2890.
- Kuzel, H.-J.: Hydratationswärmen von α -Calciumsulfaten. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **156** (1987) 155–174.
- Kuzel, H.-J., Hauner, M.: Chemische und kristallographische Eigenschaften von CaSO_4 -Halbhydrat und Anhydrit III. *Zement-Kalk-Gips* **40** (1987) 628.
- Lager, G. A., Armbruster, Th., Rotella, F. J., Jorgensen, J. D., Hinks, D. G.: A Crystallographic Study of the Low-Temperature Dehydration Products of Gypsum. *Am. Mineral.* **69** (1984) 910–918.
- Nesper, R.: Dissertation, Hydroxo-Verbindungen des zweiwertigen Zinns, Universität Münster (1978).
- Reisdorf, K., Abriel, W.: Reaktionen im System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ und über Na-Polyhalit $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3$. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **157** (1987) 35–46.
- Reisdorf, K., Abriel, W.: Über den Einbau von Methanol in die Kanalstruktur des AIII- CaSO_4 . *Zement-Kalk-Gips* **41** (1988) 356–357.
- v. Schnering, H. G.: Beiträge zur Chemie binärer und ternärer Halogeno- und Oxoverbindungen der Metalle, Habilitationsschrift, Universität Münster (1963).
- Sheldrick, G. M.: SHELX76, A program for crystal structure determination. University of Cambridge, England (1976).