

H. Voigtländer, W. Depmeier, B. Winkler, K. Knorr und
L. Ehm

Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel,
Mineralogie / Kristallographie

Notizen

Die Kristallstruktur von Bassanit, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ist isotyp mit der des γ -Anhydrits, $\gamma\text{-CaSO}_4$, die aus CaO_8 - und CaO_6 -Polyedern sowie SO_4 -Tetraedern aufgebaut ist. Charakteristisch für diese Struktur sind Kanäle parallel [001] mit ca. 4,5 Å Durchmesser [1], die im Anhydrit leer sind, in die aber H_2O -Moleküle eingelagert werden können. Sie sind also Gäste in der Wirtsstruktur des γ -Anhydrits. Die Wechselwirkung zwischen Polyedergerüst und eingebautem Wasser sind bislang noch weitgehend unbekannt. Aus Neutronenstreuungs-Experimenten [2] gibt es Hinweise darauf, daß die Wechselwirkung zwischen H_2O -Molekülen und umgebender Wirtsstruktur schwach sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob der Wassereinbau in die Kristallstruktur des γ -Anhydrits eine Änderung der Kompressibilität bewirkt. Es wurden Hochdruckexperimente bis zu Drücken von 5,8 GPa mit einer Diamant-Stempel-Zelle [3] in Kombination mit einem Röntgen-Bildplatten-Diffraktometer vorgenommen. Parallel dazu wurden Berechnungen mit dem Programm CASTEP [4] durchgeführt, um die Kompressibilität von $\gamma\text{-CaSO}_4$ theoretisch zu ermitteln. Die simulierten Drücke betragen bis zu 9 GPa.

An die experimentell ermittelten Elementarzell-Volumina wurde eine Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung angepaßt, aus der sich die Kompressibilität des Bassanits zu 66(2) GPa ergibt. Der theoretische Wert für $\gamma\text{-CaSO}_4$ beträgt 67(4) GPa und stimmt im Rahmen der Fehler mit dem experimentellen Wert überein. Das legt nahe, daß der Wassereinbau nur geringe Auswirkungen auf die Kompressibilität hat, und bestätigt die Annahme einer nur geringen Wechselwirkung zwischen den H_2O -Molekülen und dem Polyedergerüst.

Weitere Versuche in Hinblick auf die Veränderung der Kompressibilität durch den Einbau verschiedener Gäste ins Kristallgitter des γ -Anhydrits werden zur Zeit durchgeführt.

Dieses Projekt (De 412/13-2) wird von der DFG gefördert.

[1] Abriel, W. und Nesper, R.: Z. Krist. 205 (1993), 99-113. Bezou, C.; Nonat, A.; Mutin, J.-C.; Nørland Christensen, A. und Lehmann, M. S.; J. Sol. St. Chem. 117 (1995), 165-176. Lager, G. A., Armbruster, T., Rotella, F. J., Jorgensen, J. D. und Hinks, D. G.; Am. Min. 69 (1984), 910-918.

[2] Winkler, B. und Hennion, B.; Phys. Chem. Min. 21 (1994), 539-545

[3] Merrill, L. und Basset, W.; Rev. Sci. Instr. 45 (1974), 290-294

[4] Payne, M. C., Teter, M. P., Allen, D. C., Arias, T. A. und Johannopoulos, J. D.; Rev. Mod. Phys. 64 (1992), 1045-1097

Marburger Gipstagung 1999

Wirt/Gast-Beziehungen in Bassanit

H. Voigtländer, W. Depmeier, B. Winkler, K. Knorr und L. Ehm
 Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel, 24098 Kiel, Germany

Einleitung

Bassanit $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

Kristallstruktur des Gerüsts ist bekannt (Abb. 1)

- isotyp mit $\gamma\text{-CaSO}_4$ (Anhydrit III)
- CaO_8 -/ CaO_9 -Polyeder und SO_4 -Tetraeder
- Polyederketten $\parallel [001]$
- Kanäle $\parallel [001]$ mit $\phi = 4.5 \text{ \AA}$

Einlagerung von Gästen in Kanäle möglich

- ⇒ $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit $0 \leq x \leq (0,8)$
- ⇒ Methanol

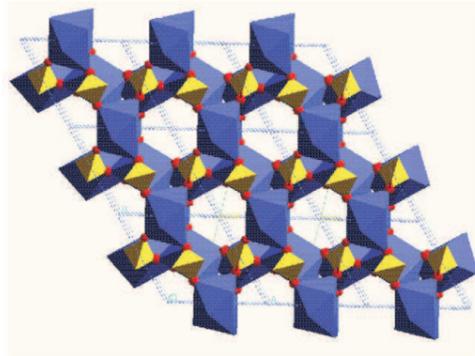


Abb. 1: Kristallstruktur von Bassanit $\parallel [001]$

Fragestellungen

- Wechselwirkungen der Gäste mit Gerüst?
- Molekulare Dynamik des H_2O ?

Untersuchungsmethoden

Röntgenbeugung als $f(p)$ → DAC + IP (Abb. 2,3,4)

Neutronenbeugung

- als $f(p)$ → Kiel-Berlin-Zelle
- als $f(T)$ → hochauflösend (+ D_2O) (Abb. 7)

Computer-Experimente

- DFT, GGA, ultraweiche Pseudopotentiale

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als $f(T)$

Dielektrische Verlustmessungen

Spektroskopie mit Neutronen

- inelastisch inkohärent (Abb. 5,6)
- tief-inelastisch

Synthesen mit größeren Gästen

Durch die **Kombination** der verschiedenen Methoden soll die Stärke der Wirt/Gast-Wechselwirkungen als $f(p,T,x)$ untersucht werden. Damit soll ein tiefergehendes Verständnis der Dynamik der Gäste erzielt werden.

Erste Ergebnisse

Bestimmung des Kompressionsmoduls aus DAC-Versuchen

- ⇒ $B_0 = 68(2) \text{ GPa}$, $B' = 4$ (fix)

Übereinstimmung mit theoretischem Wert für $\gamma\text{-CaSO}_4$

- ⇒ Kompressionsmodul durch Einbau H_2O kaum verändert

Aus Neutronenspektroskopie

- ⇒ H_2O dynamisch fehlgeordnet
- ⇒ Änderung der Dynamik bei 30 K

Aus Neutronenbeugung

- ⇒ vermutlich keine langreichweitige Ordnung von H_2O

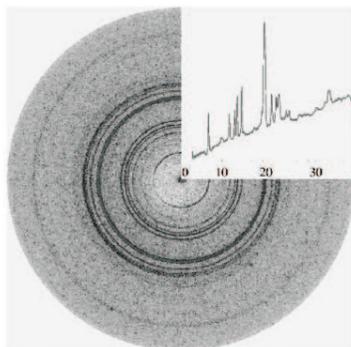


Abb. 2: Mit DAC/IP aufgenommenes Pulverdiffraktogramm

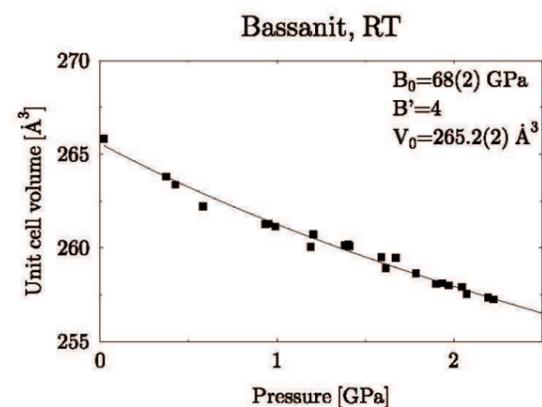


Abb. 3: V-p-Diagramm mit angepaßter Zustandsgleichung

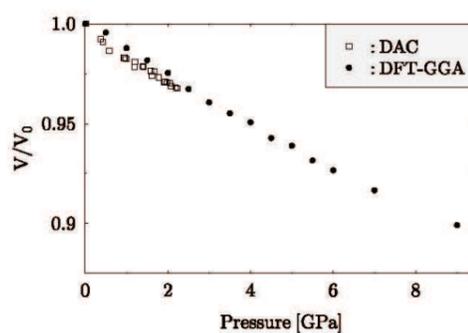


Abb. 4: Vergleich der Zustandsgleichungen von Bassanite mit theoretischen Daten für $\gamma\text{-CaSO}_4$

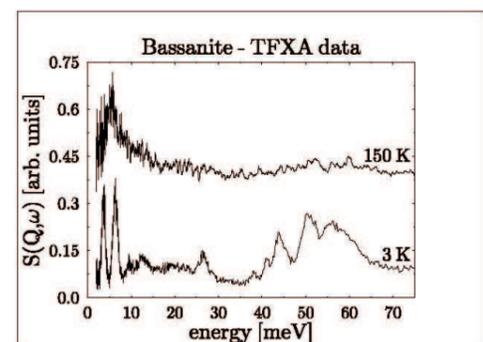


Abb. 5: Neutronen-Spektroskopie: Beleg für die Änderung der Dynamik von H_2O als $f(T)$

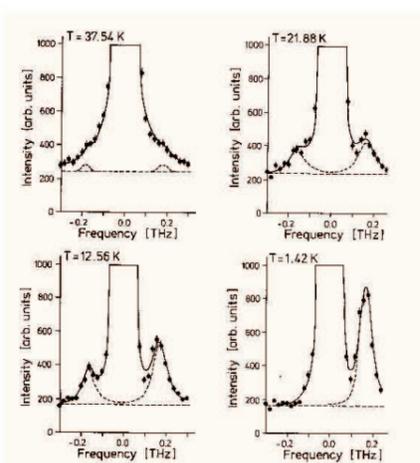


Abb. 6: Inelastische Neutronenstreuung: Änderung der Dynamik der H_2O -Moleküle. Oberhalb 30 K sind die H_2O -Moleküle dynamisch fehlgeordnet, bei tiefen Temperaturen kann man Translationsbewegungen beobachten.

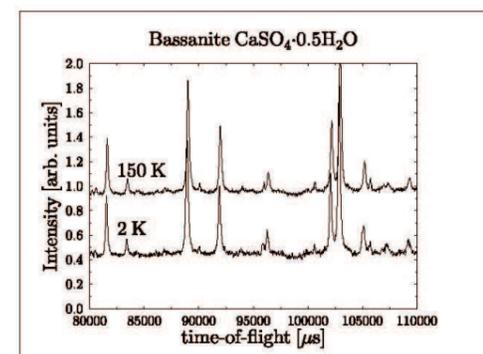


Abb. 7: Hochauflösende Neutronenbeugung zeigt keine langreichweitige Ordnung bei tiefen Temperaturen. Durch Einbau von D_2O soll in zukünftigen Experimenten der Untergrund stark reduziert werden.