

Kristallstrukturen von CaSO_4 und seinen Hydraten

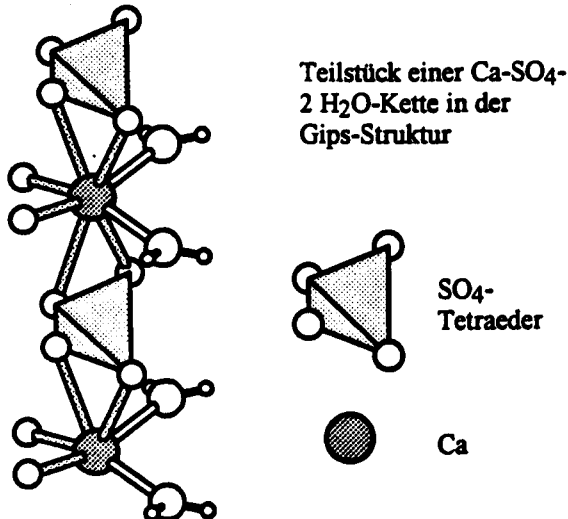
Fortsetzung folgt

V 3

R. Allmann, Inst. f. Mineralogie, 35032 Marburg

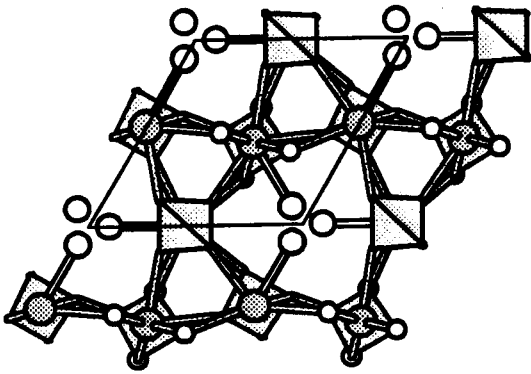
Die Calciumsulfate, $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, besitzen als gemeinsames Strukturelement Ketten aus sich abwechselnden Ca^{2+} und SO_4^{2-} -Ionen mit einem Abstand $\text{Ca} \dots \text{S} \approx 3.15 \text{ \AA}$. Dadurch erhalten die Ca^{2+} 4 Sauerstoffnachbarn mit $\text{Ca}-\text{O} \approx 2.55 \text{ \AA}$. Der Abstand von einer Kette zu 2-4 benachbarten Ketten beträgt $\approx 3.5 \text{ \AA}$. Die Ca- bzw. S-Lagen in benachbarten Ketten sind gegeneinander versetzt. Dadurch erhalten die Ca-Ionen 2-4 weitere Nachbarn mit $\text{Ca}-\text{O} \approx 2.35-2.4 \text{ \AA}$. Die Koordinationszahl 8-9 wird, falls vorhanden, durch Wassermoleküle mit $\text{Ca}-\text{OH}_2 \approx 2.4-2.5 \text{ \AA}$ vervollständigt. Diese gemeinsamen Ca- SO_4 -Ketten erleichtern die Keimbildung bei den technisch wichtigen Phasenumwandlungen. Auch in der bei Anwesenheit von K häufigen Ausblüherung Syngenit, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, treten solche Ketten auf.

Notizen



So betragen die Ca-O-Abstände im Gips mit $n = 2$ H_2O : 4×2.55 , 2×2.36 und $2 \times 2.38 \text{ \AA}$ (zu H_2O); im Anhydrit, dem anderen häufigen Mineral: 2×2.54 , 2×2.51 (in den Ketten), 2×2.35 und $2 \times 2.47 \text{ \AA}$. Für die Technik besonders interessant sind die mit Wasser abbindenden Phasen Anhydrit III (mit $n = 0-0.03$) und Bassanit (Subhydrat mit $n = 0.48-0.67$). In beiden Phasen bilden je 6 Ca- SO_4 -Ketten durchgehende Kanäle, die im Anhydrit III (fast) leer bleiben und hexagonale Symmetrie aufweisen (P6_222 , $a = 6.98$, $c = 6.30 \text{ \AA}$), während sie im Bassanit unter Erniedrigung der Symmetrie mit Wassermolekülen gefüllt werden. Idealiert ist die Bassanitstruktur noch trigonal (P3_121 , $a = 6.93$, $c = (2 \times) 6.38 \text{ \AA}$), real aber nur monoklin-pseudohexagonal (I2 , $a = 12.02$, $b = 6.93$, $c = 2 \times 6.34 \text{ \AA}$, $\beta = 90.22^\circ$, für $n = 1/2$). Die Ca-O-Abstände betragen: 2×2.52 , 2×2.64 (in den Ketten), 2×2.42 , 2×2.45 und $1 \times 2.48 \text{ \AA}$ (zu H_2O , falls besetzt). Bei Wasseraufnahme erfolgt der Übergang Anhydrit III zu Bassanit zweiphasig, d.h. wenn in einem Kristallit erst einmal ein Kanal gefüllt ist, folgen erst alle Kanäle desselben Kristalliten, ehe die Hydratisierung des nächsten Kristalliten beginnt.

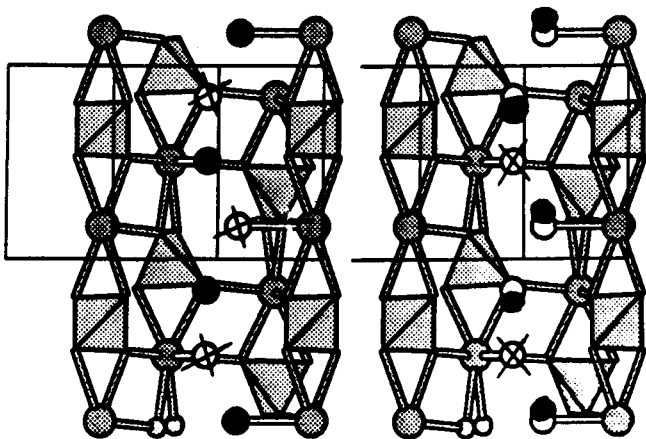
G... Dentalgipse 1996



xy-Projektion der idealisierten Bassanit-Struktur

Lange Zeit waren die Strukturvarianten des Bassanits umstritten, da manche Präparate in ihrem Pulverdiagramm noch trigonale Symmetrie aufweisen (mit schwachen Reflexen, die eine Verdopplung von c erfordern), während bei anderen Proben manche Reflexe etwas aufspalten, wodurch eine leichte monokline Verzerrung dokumentiert wird ($a^2:b^2 = 3.015$ statt exakt 3, $\beta = 90.22^\circ$). Kuzel & Hauner (1987, Zement-Kalk-Gips 40, 628-632; PDF 43-605) wiesen dann für $n \approx 1/2$ monokline und für $n \approx 2/3$ trigonale Symmetrie nach, was durch eigene Arbeiten bestätigt wurde. Neuere Strukturbestimmungen liegen von Bezou et al. (1991, ICSD 69060 und 69061) und von Abriel & Nesper (1993, ICSD 73262 und 73263) vor.

Der Grund für diese Komplikationen liegt in den möglichen Wasserpositionen in den Kanälen: pro $c = 6.4 \text{ \AA}$ sind dies 3 Plätze mit nur 2.42 \AA Abstand voneinander. Diese liegen zu nahe beieinander, um alle besetzt sein zu können ($n = 1$). Bei $n = 1/2$ wird jeder 2. Platz besetzt und im Nachbarkanal gerade die 3 anderen von 6 Plätzen. Dadurch verdoppelt sich c und die Zelle wird monoklin, da eine 1:1-Ordnung in trigonalen Zellen unmöglich ist. Bei $n = 2/3$ bleibt einer von drei Plätzen frei und die H_2O auf den anderen Plätzen können in Richtung des nächsten freien Platzes ausweichen (ca. 0.25 \AA), wodurch sich ihr Abstand auf 2.94 \AA vergrößert. Im Prinzip ist mit dieser Anordnung eine trigonale Zelle mit $a = \sqrt{3} \cdot 6.93 = 12.00 \text{ \AA}$ verträglich ohne Verdoppelung von c (die aber beobachtet wird).

 $n = 1/2$ Besetzung der Kanäle im Bassanit $n = 2/3$ *Notizen***G...** Dentalgipse 1996