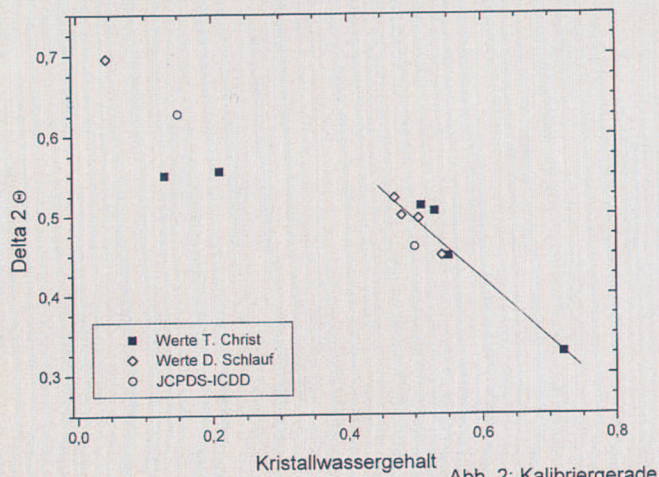
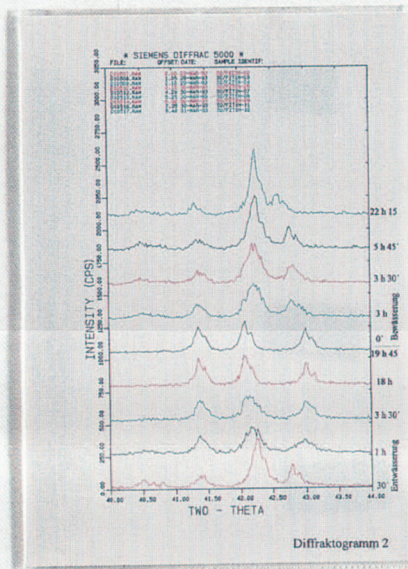
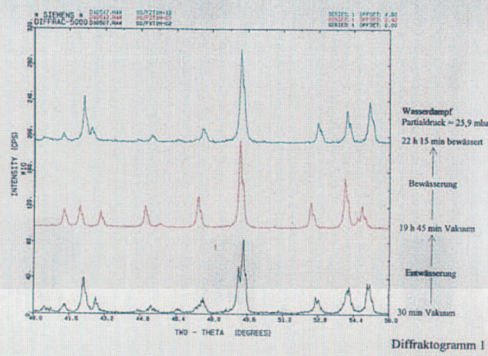


Wasserbestimmung in Bassanit mittels Röntgenbeugung - eine praktikable Methode?

Kai-Uwe W. Clauswitz, Dieter Schlauf
 Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg,
 Hans-Meerwein-Str. 1, 35032 Marburg

Einleitung und Problemstellung

Bei der Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen bei der Entwässerung von Calciumsulfat-Subhydraten im Vakuum konnte eine reversible Verschiebung und Veränderung einiger Reflexe in den Diffraktogrammen beobachtet werden. Dieser Effekt konnte auf die Entfernung des Kristallwassers im Bassanit zurückgeführt werden, da die Erhöhung des Wasserdampf-Partialdruckes den Effekt rückgängig machte. Die Veränderung und Verschiebung der Reflexe im Diffraktogramm 1 beruhen auf einer Änderung der Gitterkonstanten. Es stellt sich nun die Frage, ob der Wassergehalt eines Calciumsulfat-Wasser Systems mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden kann. Dazu müssen zuerst geeignete Reflexe gefunden werden. Es wurden die beiden Reflexe bei den Zwei-Theta Werten von 42,253° und 42,713° ausgewählt. Der Abstand zwischen diesen beiden Reflexen scheint extrem von Wassergehalt des Systems abhängig zu sein. Zur Zuordnung von Kristallwassergehalten zu den verschiedenen Gitterkonstanten und damit zu den Abständen der gewählten Reflexe wurden verschiedene Calciumsulfat-Subhydrate mit definiertem Kristallwassergehalt hergestellt und vermessen.



Resultate

Die Darstellung in Abb. 2 zeigt die Differenz der gewählten Zwei-Theta Werte als Funktion des Wassergehaltes. Bei Wassergehalten von mehr als 0,45 hat das Calciumsulfat-Wasser System eine monokline Kristallstruktur. Bei Wassergehalten von weniger als 0,45 ist die tetragonale Kristallstruktur des Anhydrit III vorherrschend. Eine eindeutige Aussage über den Kristallwassergehalt kann also nur im monoklinen Bereich von 0,45 bis 0,72 getroffen werden. Auf die in diesem Bereich ermittelten Datenpunkte ist eine Ausgleichsgerade angepaßt worden. Die Ausgleichsgerade lautet:

$$\Delta 2\theta = 0,87 \pm 0,06 - 0,76 \pm 0,10 \cdot \text{Kristallwassergehalt}$$

Entwässerung von Bassanit (CaSO₄ • 0,5 H₂O) mit Toluol

ENTWÄSSERUNG [1]

10 g Bassanit der Fa. Giulini wurden in einem Stickstoff-Kolben mit 150 ml wasserfreiem Toluol versetzt und 18 h am Wasserabscheider (Abb. 1) refluxiert. Die feinkristalline Substanz wurde in einer Umkehrfritte vom Toluol abgetrennt und anschließend mit Diethylether gewaschen. Lösungsmittelreste wurden durch einminütiges Erhitzen auf 450 °C in einem Simon-Müller-Ofen entfernt.

PROBENAUFBEREITUNG UND VERMESSUNG [2]

Ein Teil der entwässerten Bassanit-Probe wurde in einer Glove-Box unter einer Argon-Atmosphäre auf einem Plexiglas-Probenhalter gebracht, der eine Probenöffnung von 15 mm und eine Tiefe von 1 mm aufwies. Die Probe wurde abgedichtet mit Hochvakuumfett und zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit mit einer Mylar-Folie überspannt. Die diffraktometrische Vermessung erfolgte mit einem Röntgendiffraktometer Diffrac 5000 der Fa. Siemens.

BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES [2]

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte gravimetrisch und parallel zur röntgendiffraktometrischen Vermessung. In drei bis zur Gewichtskonstanz erhitzten glasierten Porzellansteigeln wurden drei entwässerte Bassanitproben eingewogen. Anschließend wurde bei 450 °C in einem Simco-Müller-Ofen mindestens 24 h bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Aus der Gewichtsänderung vor und nach dem Erhitzen läßt sich der Wassergehalt berechnen. Hier ergab sich ein Wassergehalt von 0,044 ± 0,004.

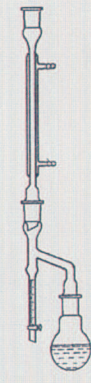


Abb. 1:
Entwässerungsapparatur

Entwässerung von Gips CaSO₄ • 2 H₂O mit Salpetersäure HNO₃

ENTWÄSSERUNG [3]

5 g Calciumsulfat-dihydrat wurden mit 100 ml konzentrierter Salpetersäure (68 %ige HNO₃) in einem Stickstoffkolben vorgelegt und 60 h bei 36 °C gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag über eine Glasfritte abgesaugt und mit wenig Ethanol und Diethylether gewaschen. Lösungsmittelreste wurden durch zweiminütiges Erhitzen auf 120 °C entfernt.

WASSERGEHALT [4]

Es wurde ein Kristallwassergehalt von 0,72 bestimmt.

Diskussion und Ausblick

Bei den hier durchgeführten Versuchen konnte eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Kristallwassergehalt festgestellt werden. Hierdurch wird eine Ermittlung des Kristallwassergehaltes durch Röntgendiffraktometrie ermöglicht. Durch die Änderung der Kristallstruktur bei bestimmten Kristallwassergehalten ist die Kalibriergerade nur in einem engen Bereich aussagekräftig. In dem Bereich mit einem Kristallwassergehalt von 0,45 - 0,72 ist die monokline Kristallstruktur des Bassanites eindeutig bestimmbar. Bei Kristallwassergehalten von weniger als 0,45 ist eine Überlappung der monoklinen Kristallstruktur des Bassanites und der tetragonalen Kristallstruktur des Anhydrites III röntgendiffraktometrisch beobachtet worden. Deshalb kann in diesem Bereich auch keine Aussage über die Abhängigkeit der Gitterkonstanten zum Kristallwassergehalt getroffen werden. Eine Kalibriergerade in diesem Bereich wäre, wie aus Abb. 2 ersichtlich, wenig sinnvoll. Zur Präzisierung der oben beschriebenen Abhängigkeit müßten weitere Subhydrate hergestellt werden, bei denen der Kristallwassergehalt in den Bereichen von 0,21 - 0,45, 0,55 - 0,72 und oberhalb von 0,72 liegt. Diese Methode erweist sich als einfacher Weg zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes in Bassanit. Es wird empfohlen, sie im weiteren Einsatz zu verwenden und ihre Tauglichkeit zu überprüfen.

Literaturliste:

- [1] K.-U. Clauswitz, Vertiefungsprotokoll zum Anorganisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikum, UNI-Marburg WS 1993/94.
- [2] D. Schlauf, Vertiefungsprotokoll zum Anorganisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikum, UNI-Marburg SS 1994.
- [3] H.-J. Kurzel, N. Jb. Miner. Abh., 156, (1987), 155.
- [4] T. Christ, Vertiefungsprotokoll zum Anorganisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikum, UNI-Marburg WS 1994/95.

weitere Literatur:

- W. Abried, J. Panmetier, K. Reisdorf, J. Solid State Chem. 85, (1990), 23.
 W. Abried, Acta Cryst. C39, (1983), 956.
 W. Abried, R. Neuter, Ztg. f. Kristall. 205, (1993), 99.
 V. M. Borisov, N. N. Bushev, Zhur. Neorg. Khim. 26, (1981), 2861.
 V. M. Borisov, N. N. Bushev, Zhur. Neorg. Khim. 27, (1982), 604.
 E. Eipelhauser, Zern. Kalk Gips 11, (1958), 264.
 E. Eipelhauser, Zern. Kalk Gips 11, (1958), 304.
 O. W. Flörke, N. Jb. Mineral. Abh. 84, (1952), 189.
 P. Gallitelli, Periodico Mineral Roma 4, (1933), 1.
 R. M. Gruver, J. Am. Ceram. Soc. 34, (1951), 353.
 G. A. Lager et al., Amer. Mineral. 69, (1984), 910.
 H. Lehmann, K. Rieke, Tonind. Ztg. Keram. Rundsch. 98, (1974), 81.
 W. C. Riddell, Rock. Prod. 53, (1950), 68.
 W. C. Riddell, Rock. Prod. 53, (1950), 102.