

**Wirt/Gast-Wechselwirkungen in Bassanit,
 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$**

**Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften**

**vorgelegt am
Institut für Geowissenschaften -Mineralogie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**

**von
Dipl.-Min. Henning Voigtländer**

Kiel, 2003

Referent: Prof. Dr. W. Depmeier
Korreferent:
Tag der mündlichen Prüfung:
Zum Druck genehmigt:

Meiner Familie und in memoriam Dr. Wolfhard Lüters

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Abkürzungen	3
2.1	Nomenklatur der verwendeten Substanzen	3
2.2	Symbole	3
2.3	Abkürzungen	3
3	Kristallchemie	5
3.1	Allgemeines	5
3.2	Thermodynamische Beziehungen	6
3.3	Frühere Untersuchungen an Bassanit und Ähnlichen	7
3.3.1	Untersuchungen der Kristallstruktur	7
3.3.1.1	γ -CaSO ₄	7
3.3.1.2	Bassanit	9
3.3.1.3	Calciumsulfat-Hemimethanolat	14
3.3.2	Untersuchungen mit NMR-Spektroskopie	14
3.3.3	Untersuchungen mit Infrarot-Spektroskopie	15
3.3.3.1	Über den Informationsgehalt eines IR-Spektrums	15
3.3.3.2	IR-Untersuchungen an Bassanit	15
3.4	Schlußfolgerungen	17
4	Synthese und Charakterisierung	19
4.1	Bassanit, CaSO ₄ · 0.5 H ₂ O	19
4.2	Schwerer Bassanit, CaSO ₄ · 0.5 D ₂ O	19
4.3	Calciumsulfat-Hemimethanolat, CaSO ₄ · 0.5 CH ₃ OH	20
4.4	Inkorporationsversuche mit anderen Gastmolekülen	22
4.4.1	Vorversuche	22
4.4.2	Experimente mit einer Normaldruck-Strömungs-Apparatur	23
4.4.2.1	Versuchsaufbau und Durchführung	23
4.4.2.2	Ergebnisse und Diskussion	25
5	Hochauflösende Röntgenpulverbeugung	29
5.1	Experimente	29
5.2	Auswertung	30
5.3	Ergebnisse	33

5.3.1	Bassanit	33
5.3.1.1	298 K	33
5.3.1.2	Tieftemperaturmessungen	37
5.3.2	Calciumsulfat-Hemimethanolat	39
5.4	Diskussion	41
6	Neutronenbeugung	45
6.1	Experimente	46
6.2	Auswertung	47
6.3	Ergebnisse	48
6.3.1	298 K	48
6.3.2	Tieftemperaturmessungen	50
6.3.2.1	40 und 20 K	50
6.3.2.2	2 K	51
6.4	Diskussion	53
7	Hochdruck-Röntgenpulverbeugung	55
7.1	Einführung	55
7.1.1	Aufbau und Handhabung einer Diamant-Stempel-Zelle	55
7.1.2	Druckbestimmung	56
7.1.3	Aufbau eines Bildplatten-Diffraktometers	57
7.2	Experimente	58
7.3	Auswertung	59
7.4	Ergebnisse und Diskussion	61
8	NMR-Spektroskopie	69
8.1	Einführung	69
8.1.1	Chemische Verschiebung	72
8.1.2	Meßtechniken	74
8.2	Experimente	76
8.3	Auswertung	76
8.4	Ergebnisse	80
8.4.1	Bassanit	80
8.4.2	Calciumsulfat-Hemimethanolat	83
8.4.2.1	¹³ C-NMR-Messung	83
8.4.2.2	¹ H-NMR-Messungen	84
8.5	Diskussion	86
9	IR-Spektroskopie	89
9.1	Einführung	89
9.1.1	Grundlagen	89
9.1.2	Über den Informationsgehalt eines IR-Spektrums	92
9.1.3	Aufbau eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers	95
9.2	Experimente	96
9.3	Ergebnisse	98
9.4	Diskussion	101

10 Zusammenfassung und Diskussion	105
A Verfeinerte Struktur-Parameter für HH	111
B Verfeinerte Strukturparameter für HD	117
C Gitterparameter von HH und Gips bei hohen Drücken	121
D Verfeinerte NMR-Parameter für HH und HM	123
E OH-Bandenlagen in den IR-Spektren von HH	127

Kurzfassung

Das technisch bedeutende Mineral Bassanit, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, hat z.B. in der Baustoffindustrie eine wichtige Stellung inne; die Kristallstruktur ist aber in wichtigen Punkten unbekannt. Details der Symmetrie und des Wassergehaltes werden kontrovers diskutiert. Strukturell eng mit $\gamma\text{-CaSO}_4$ verwandt, enthält die Kristallstruktur von Bassanit Kanäle entlang [001], die in $\gamma\text{-CaSO}_4$ leer und in Bassanit z.T. mit H_2O gefüllt sind. Es liegt ein Wirt/Gast-System vor, in dem das H_2O als Gast fungiert.

In dieser Arbeit wurde Bassanit mit unterschiedlichen Methoden in bezug auf die Bestimmung der Symmetrie und die Wirt/Gast-Wechselwirkungen untersucht. Ferner wurde $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ untersucht, um zu ergründen, inwieweit verschiedene Gastmoleküle die Wirt/Gast-Wechselwirkungen beeinflussen.

Messungen an Bassanit mit hochauflösender Röntgenbeugung bzw. mit Neutronenbeugung zwischen 298 und 11 bzw. 2 K unterstützen die Annahme monokliner Symmetrie für Bassanit. In der Struktur sind zwei kristallographisch verschiedene H_2O -Moleküle enthalten, deren O-Atome (genannt OW) Lagen unterschiedlicher Multiplizität besetzen. Bei keiner Temperatur ließen sich die Lagen der Protonen in Bassanit mit Neutronenbeugung lokalisieren. Für beide H_2O -Moleküle ergeben sich Abstände von ca. 3 Å zwischen OW und den nächsten O-Atomen im Kristallgitter. Ein oder beide Protonen eines H_2O -Moleküls können somit schwache Wasserstoffbrücken von ca. 2 Å Länge zu den Nachbaratomen aufbauen. Aus der Anordnung der Nachbaratome folgen verschiedene Orientierungsmöglichkeiten für die H_2O -Moleküle. Damit ist eine Orientierungsfehlordnung wahrscheinlich. Das bestätigten NMR-Experimente von 390 - 150 K, die außerdem zeigen, daß das Kristallwasser bei über 150 K dynamisch fehlgeordnet ist. Auch IR-Messungen zwischen 298 und 10 K bestätigen die Existenz zweier kristallchemisch verschiedener H_2O -Moleküle. Die Kristallstruktur bleibt bis 10 K praktisch unverändert, und die OW-O-Abstände bzw. Längen der Wasserstoffbrücken betragen auch bei 10 K ca. 3 Å bzw. 2 Å.

Das Hochdruckverhalten von Bassanit ist bis 6.33(4) GPa annähernd gleich dem von $\gamma\text{-CaSO}_4$. Das deutet darauf hin, daß sich durch den Einbau von H_2O in $\gamma\text{-CaSO}_4$ keine wesentlichen Wirt/Gast-Wechselwirkungen ergeben.

Insgesamt sind die Wirt/Gast-Wechselwirkungen in Bassanit als schwach zu bezeichnen. Die Untersuchungen an $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ haben gezeigt, daß diese Verbindung nur geringe Stabilität besitzt und schlecht kristallisiert ist. Die thermische Ausdehnung ist etwa gleich groß wie die von Bassanit. Aus NMR-Experimenten zwischen 290 und 150 K folgt, daß die Wirt/Gast-Wechselwirkungen in $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ noch schwächer sind als in Bassanit.

Abstract

The technically relevant mineral bassanite, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, plays an important role in construction industry, however, there is only little knowledge concerning its crystal structure. Details like symmetry and water content are controversially discussed. The crystal structure of bassanite is closely related to that of $\gamma\text{-CaSO}_4$, with channels along [001]. These channels are empty in $\gamma\text{-CaSO}_4$, but partially filled with water in bassanite. Hence, the latter is a host/guest system with water as a guest molecule.

In this work, bassanite was investigated with different methods to determine the symmetry and the host/guest interactions. Furthermore, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ was investigated to find out if a change of guest molecules influences the host/guest interactions.

Measurements including high-resolution x-ray diffraction and neutron diffraction carried out between 298 and 10 K support the assumption of monoclinic symmetry for bassanite. In the structure, there are two crystallographically independent water molecules, the oxygen atoms of which occupy sites with different multiplicities. At no temperature investigated, the proton sites could be located with neutron diffraction. Little changes take place in the crystal structure between 298 and 10 K. For both water molecules, the distances between the water oxygen atoms (further called OW) and the nearest neighbouring atoms in the crystal structure are about 3 Å. Hence, one or both protons of the water molecules can form weak hydrogen bonds of about 2 Å length to the nearest neighbouring oxygen atoms. The latter are spatially arranged. Consequently, different orientations are possible for the water molecules are given, which infers an orientational disorder. This is confirmed by NMR measurements, they also show that the water molecules are dynamically disordered above 150 K. IR measurements performed between 298 and 10 K also confirm the existence of two crystallographically independent water molecules. The crystal structure changes only little between 298 and 10 K, and the OW–O distances and lengths of the hydrogen bonds are approximately 3 Å and 2 Å, respectively throughout the temperature interval investigated.

The high-pressure behaviour of bassanite up to 6.33(4) GPa equals that of $\gamma\text{-CaSO}_4$.

Therefore, the host/guest interactions in bassanite are thought to be rather weak.

The investigations performed on $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ showed that this compound exhibits only little stability and is poorly crystallized. The reasons for this are probably of energetic origin. The thermal expansion of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ is similar to that of bassanite. NMR experiments carried out between 290 and 150 K showed that the host/guest interactions are even weaker than in bassanite.

Tabellenverzeichnis

3.1	Gitterparameter, Raumgruppen und Wassergehalte für $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. . .	10
3.2	Zuordnung der Banden im IR-Spektrum von HH	16
4.1	Energiebilanzen beim Einbau verschiedener Gastmoleküle in $\gamma\text{-CaSO}_4$ (Winkler, unveröffentlicht).	23
5.1	Ausgewählte O–OW–O-Winkel in HH bei 298 K	35
5.2	Gitterparameter von Bassanit bei verschiedenen Temperaturen.	36
5.3	Gütekriterien der Strukturverfeinerungen von HH bei verschiedenen Temperaturen.	37
5.4	Gitterparameter von HM bei 298, 40 und 11 K.	39
5.5	Gütefaktoren der Gitterparameterbestimmung von HM und $\beta\text{-CaSO}_4$ bei 298, 40 und 11 K.	40
5.6	Gitterparameter von HM bei 298, 40 und 11 K, orthohexagonale Aufstellung der Elementarzelle.	41
5.7	Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten für HH, HM, $\beta\text{-CaSO}_4$ und Gips	41
6.1	Streuquerschnitte für ^1H und ^2H	46
6.2	Gitterparameter von HD bei verschiedenen Temperaturen, N: Neutronenmessungen, S: Synchrotronmessungen.	50
6.3	Gütekriterien der Strukturverfeinerungen von HD bei 20 bzw. 40 K.	50
7.1	Theoretische Änderungen im Ca–O- bzw. S–O-Abstand und den Volumina der Koordinationspolyeder in $\gamma\text{-CaSO}_4$ von 0-5 GPa	66
8.1	Berechnete Kenngrößen für die Dynamik verschiedener Gastmoleküle in $\gamma\text{-CaSO}_4$	86
9.1	Klassifikation von H-Brücken nach der OH-Streckschwingungsfrequenz . . .	93
A.1	Atom-Koordinaten der OW bei 298, 40, 20 und 11 K.	111
A.2	Abfolge der z -Koordinaten für die OW-Atome in den beiden symmetrieäquivalenten Kanälen (hier A und B genannt) bei 298, 40, 20 und 11 K.	111
A.3	Interatomare Abstände (in Å) der OW in HH bei 298, 40, 20 und 11 K. . .	111
A.4	Koordinaten der Atome in HH bei 298 K.	112
A.5	Interatomare Abstände (in Å) für HH bei 298 K	112

A.6	Koordinaten der Atome in HH bei 40 K.	113
A.7	Interatomare Abstände (in Å) für HH bei 40 K.	113
A.8	Koordinaten der Atome in HH bei 20 K.	114
A.9	Interatomare Abstände (in Å) für HH bei 20 K.	114
A.10	Koordinaten der Atome in HH bei 11 K.	115
A.11	Interatomare Abstände (in Å) für HH bei 11 K.	115
A.12	Gitterparameter von β -CaSO ₄ (RG <i>Amma</i>) bei 298, 40 und 11 K.	116
B.1	Strukturparameter für HD bei 298 K.	117
B.2	Strukturparameter für HD bei 40 K.	118
B.3	Strukturparameter für HD bei 20 K.	119
B.4	Strukturparameter für HD bei 2 K.	120
C.1	Gitterparameter von HH bei 298 K und verschiedenen Drücken.	121
C.2	Gitterparameter von Gips bei 298 K und verschiedenen Drücken.	122
D.1	Ausgewählte verfeinerte Parameter der NMR-Spektren von HH zwischen 150 und 390 K	123
D.2	Ausgewählte verfeinerte Parameter der NMR-Spektren von HM zwischen 150 und 290 K	125
E.1	OH-Absorptionsbandenlagen (in cm ⁻¹) von HH beim Abkühlen von 296 auf 11 K.	127
E.2	OH-Absorptionsbandenlagen (in cm ⁻¹) von HH beim Aufheizen von 11 auf 290 K	128

Abbildungsverzeichnis

3.1	Schema der Entwässerungsreaktionen für Gips und ihrer Produkte	7
3.2	Kristallstruktur von γ -CaSO ₄ nach dem Strukturmodell von Bezou et al. (1995), Projektion auf die <i>a, b</i> -Ebene	8
3.3	Ausschnitt der Kristallstruktur von γ -CaSO ₄ nach dem Modell von Bezou et al. (1995), Projektion senkrecht auf (110)-Ebene	9
3.4	Kristallstruktur von Bassanit nach dem Strukturmodell von Bezou et al. (1995)	13
4.1	Versuchsaufbau für die Synthese von CaSO ₄ · 0.5 CH ₃ OH	21
4.2	Pulverdiffraktogramm der Synthese HMV3 HM bei 298 K	22
4.3	REM-Aufnahme von HM	22
4.4	Normaldruck-Strömungs-Apparatur zur Absorption von Gasen	24
4.5	Adsorptionskurven von Methanol, Ethanol, Acetonitril und Wasser in γ -CaSO ₄	27
5.1	Schema der Detektoranordnung beim B2-Pulverdiffraktometers am HASY-LAB	30
5.2	Gemessenes und berechnetes Beugungsbild von HH bei 298 K im Bereich des ersten Detektors	33
5.3	Ausschnitt aus dem gemessenen Diffraktogramm von HH bei 298 K im Bereich des ersten Detektors	34
5.4	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von HH bei 298 K entlang <i>c</i> mit interatomaren Abständen (in Å) zwischen OW1 und den nächsten O-Atomen im Gerüst	36
5.5	Gemessenes und berechnetes Beugungsbild von HH bei 11 K im Bereich des ersten Detektors	37
5.6	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von HH bei 11 K entlang <i>c</i> mit interatomaren Abständen (in Å) zwischen OW1 und den nächsten O-Atomen im Gerüst	38
5.7	Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm von HM bei 298 K mit Differenzkurve	40
6.1	Schematischer Aufbau des E9-Pulverdiffraktometers am HMI, Berlin	47
6.2	Fourier-Karte von HD bei 2 K.	48
6.3	Gemessenes und berechnetes Beugungsbild von HD bei 298 K mit Differenzkurve	49

6.4	Gemessenes und berechnetes Beugungsbild von HD bei 20 K mit Differenzkurve	51
6.5	Ausschnitte aus den Beugungsbildern von HD bei 20 K bzw. 2 K	52
6.6	Gemessenes und berechnetes Beugungsbild von HD bei 2 K mit Differenzkurve	52
7.1	Schematischer Aufbau einer Diamant-Stempel-Zelle des modifizierten Merrill-Bassett-Typs	56
7.2	Pulverdiffraktogramm von Bassanit bei 1.68(2) GPa aus Hochdruckexperimenten mit einer DAC auf einem Bildplattendiffraktometer	60
7.3	Pulverdiffraktogramme von HH, aufgenommen von 2.2- 5.8 GPa	62
7.4	Ausschnitt aus einem bei 1.68(2) GPa aufgenommenen Diffraktogramm mit berechnetem Modell und Differenzkurve	62
7.5	Druckabhängigkeit der normierten Gitterparameter von Bassanit	63
7.6	Experimentelle und berechnete Druckabhängigkeit des Elementarzellenvolumens von HH	65
7.7	Entwicklung der Gitterparameter a (links) und b (rechts) in Gips mit steigendem Druck	67
7.8	Entwicklung der Gitterparameter c und β in Gips mit steigendem Druck	67
7.9	Entwicklung der Lage des 020-Reflexes von Gips von 0- 6.33(4) GPa	68
8.1	Spinorientierungen in einem Kern mit $I = \frac{1}{2}$ und Larmorpräzession des Kerns	71
8.2	Entwicklung der Proben-Magnetisierung durch Einstrahlung eines Hochfrequenz-Magnetfeldes senkrecht zum statischen Magnetfeld	72
8.3	Magic Angle Spinning-Technik der NMR	73
8.4	Schema des Verlaufs der Magnetisierung bei der „Inversion-Recovery-Methode“	74
8.5	Schema der Pulsfolge und des Verlaufs der Magnetisierung \vec{M} bei der „Saturation-Recovery-Methode“	75
8.6	Zweidimensionale Darstellung des ^1H -SatRec-Spektrums von HH bei 295 K	77
8.7	Entwicklung der Signal-Intensitäten eines „Saturation Recovery“-Spektrums von HH bei 296 K mit zunehmender Wiederholungszeit	78
8.8	Typischer Verlauf der T_1 -Zeit entsprechend der BPP-Gleichung	79
8.9	^1H -MAS-NMR-Spektrum von Bassanit bei RT mit angepaßtem Modell	81
8.10	^1H -MAS-NMR-Spektrum von Bassanit bei 390 K mit angepaßtem Modell	82
8.11	^1H -MAS-NMR-Spektrum von Bassanit bei 150 K mit angepaßtem Modell	82
8.12	Verlauf der T_1 -Relaxationszeiten von HH zwischen 150 und 390 K für $\text{H}_2\text{O}(1)$ und $\text{H}_2\text{O}(2)$	83
8.13	^{13}C -MAS-NMR-Spektrum von HM bei RT	84
8.14	^1H -MAS-NMR-Spektrum von HM bei RT	84
8.15	^1H -MAS-NMR-Spektrum von HM bei 150 K	85
8.16	T_1 -Relaxationszeiten für ^1H der CH_3 -Gruppe in CH_3OH mit angepaßter BPP-Kurve	85
9.1	Schema eines zweiatomigen Moleküls als harmonischer Oszillator	90

9.2	Grundschrwingungen im freien H ₂ O-Molekül (schematisch)	91
9.3	Änderung des Dipolmoments im H ₂ O-Molekül auf Grund der einzelnen Grundschrwingungen	92
9.4	Korrelation zwischen O–H-Bindungsabstand und OH-Streckschrwingungsfrequenz	93
9.5	Korrelation zwischen O–H-Streckschrwingungsfrequenz und O··H-Abstand bzw. O··O-Abstand	94
9.6	Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers	95
9.7	MIR-Spektrum von HH bei 298 K	97
9.8	Bereich der $\nu_2^{\text{SO}_4}$ - und $\nu_4^{\text{SO}_4}$ - (links) sowie $\nu_1^{\text{SO}_4}$ - und $\nu_3^{\text{SO}_4}$ -Banden (rechts) in den IR-Spektren von HH von 298-11 K	98
9.9	Bereich der OH-Biegeschrwingung $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ (links) bzw. der symmetrischen und asymmetrischen OH-Streckschrwingung $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (rechts) in den IR-Spektren von HH von 298 - 11 K	99
9.10	Entwicklung der Bandenlagen für die OH-Biegeschrwingung $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ und symmetrische bzw. asymmetrische OH-Streckschrwingung $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ in HH von 298 - 10 K	100
9.11	Entwicklung der Aufspaltung zwischen $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ für die (I)- bzw. (II)-Banden im IR-Spektrum von HH	100
9.12	Entwicklung der Bandenlagen für die symmetrische bzw. asymmetrische OH-Streckschrwingung $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ in HH beim Heizen von 11-298 K bzw. Abkühlen von 298-11 K	101
D.1	Entwicklung der Linienbreiten FWHM der Zentralsignale in den ¹ H-MAS-NMR-Spektren von HH in Abhängigkeit von der Temperatur.	124
D.2	Entwicklung der Zentralsignallagen in den ¹ H-MAS-NMR-Spektren von HH in Abhängigkeit von der Temperatur	124

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Das Mineral Bassanit, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, kommt selten in der Natur vor, ist jedoch synthetisch hergestellt eine technisch bedeutende Verbindung in der Baustoff- und Keramik-Industrie sowie im Dental- und Medizinbereich. Bassanit wird durch teilweise Entwässerung von Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, bei niedrigen Temperaturen gewonnen und ist wichtiger Bestandteil des Baustoffes *Gips*. Bei der Verarbeitung dieses Produktes bildet sich durch Wasseraufnahme wieder Gips.

Obwohl die Entwässerungsreaktion $\text{Gips} \rightarrow \text{Bassanit}$ schon lange bekannt ist - *Gips* wird schon seit mehr als 5000 Jahren als Baustoff verwendet -, sind die Abläufe bei der Umwandlung von Gips zu Bassanit bis heute nicht restlos verstanden. Dazu dürfte vor allem beitragen, daß trotz der erheblichen technischen Bedeutung des Bassanites seine Kristallstruktur im Gegensatz zur Kristallstruktur von Gips nur unvollständig bekannt ist.

Der bisherige Wissensstand geht nur wenig über die Anordnung der Koordinationspolyeder hinaus, und Details der Symmetrie werden kontrovers diskutiert. Bekannt ist, daß die Kristallstruktur von Bassanit eng mit der von $\gamma\text{-CaSO}_4$ verwandt ist. Bei beiden liegt ein dreidimensionales Polyedergerüst mit Kanälen entlang [001] vor, welche etwa 4.5 Å Durchmesser haben. Diese Kanäle sind im $\gamma\text{-CaSO}_4$ leer und im Bassanit teilweise mit H_2O gefüllt. Bassanit stellt also ein Wirt/Gast-System dar, in dem das Polyedergerüst als Wirt und die H_2O -Moleküle als Gast fungieren. Über den Wassergehalt, die Lage der Wassermoleküle und die Wechselwirkungen zwischen dem Wasser und dem Polyedergerüst liegen jedoch nur wenige und nicht einheitliche Informationen vor. So ist z.B. unklar, ob das Kristallwasser feste Plätze besetzt oder dynamisch fehlgeordnet ist.

Ohne die eingehende Kenntnis der Kristallstruktur wird aber ein detailliertes Verständnis der Prozesse bei der Herstellung und Verarbeitung von synthetischem Bassanit sehr erschwert. Die bisherigen Untersuchungen an Bassanit beschränken sich fast ausnahmslos auf Temperaturen von 298 K und darüber. Dabei wurden überwiegend Beugungsmethoden angewendet, während spektroskopische Untersuchungen eine untergeordnete Rolle spielten und sich vornehmlich auf die Charakterisierung des Entwässerungsverhaltens konzentrierten. Gerade spektroskopische Methoden haben sich aber bei der Untersuchung lokal begrenzter Bereiche einer Struktur bewährt und ergänzen damit komplementär die Beugungsmethoden. Im Hinblick auf die Frage nach Ordnung oder Fehlordnung des Wassers bieten sie eine Ansatzmöglichkeit zur Aufklärung.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit soll ein Schwerpunkt auf der Bestimmung der Symmetrie mit Hilfe von Beugungsmethoden liegen. Hierunter fallen auch Beugungsexperimente bei Temperaturen erheblich unter 298 K. Die Kenntnis der Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen kann ein Verständnis der strukturellen Verhältnisse in Bassanit bei Raumtemperatur erleichtern.

Ein weiterer Vorteil der Tieftemperatur-Messungen liegt in der verringerten thermischen Beweglichkeit des H_2O . So kann untersucht werden, ob das Wasser bei tiefen Temperaturen von dynamischer in statische Fehlordnung oder Ordnung übergeht oder seine Lagen gegenüber 298 K deutlich verändert. Unter der Voraussetzung, daß das H_2O tatsächlich bei tiefen Temperaturen ordnet, ist des weiteren zu prüfen, ob dabei Wasserstoff-Brücken zwischen den Protonen und dem Polyedergerüst aufgebaut werden. Voraussetzung dafür ist die Lokalisierung der Protonen, welche aber mit Röntgenbeugung nicht oder nur schwer aufzufinden sind. Neutronenbeugungs-Experimente haben sich bei der Lokalisierung von Protonen in einer Kristallstruktur bewährt, erfordern aber deuterierte Proben.

Der quantitative Austausch von H_2O gegen D_2O ist gleichzeitig ein erster Schritt zum Einbau anderer Gastmoleküle. Reisdorf und Abriel (1988) haben gezeigt, daß auch CH_3OH ins Kristallgitter des $\gamma\text{-CaSO}_4$ einzubauen ist. Dieser Einbau soll in dieser Arbeit verifiziert und durch Einbauversuche mit anderen Gast-Molekülen ergänzt werden. Daraus könnten gegebenenfalls Rückschlüsse auf veränderte strukturelle Eigenschaften in Abhängigkeit vom eingebauten Gast-Molekül gezogen werden, z.B. Gitterkonstanten und die Kompressibilität. Bei den Einbauversuchen ist darauf zu achten, daß die Gastmoleküle strukturell nicht wesentlich anders aufgebaut sind als Wasser, um Vergleichsmöglichkeiten zu Bassanit zu haben.

Um weitere Hinweise auf die Wechselwirkungen zwischen Wasser und dem umgebenden Polyedergerüst zu bekommen, soll außerdem mittels Röntgenbeugung bei hohen Drücken die Kompressibilität von Bassanit bestimmt und mit der berechneten Kompressibilität für $\gamma\text{-CaSO}_4$ verglichen werden. Sollten sich signifikante Abweichungen zwischen beiden Werten ergeben, so deutet das darauf hin, daß durch H_2O -Einbau in die $\gamma\text{-CaSO}_4$ -Struktur nicht zu vernachlässigende Wechselwirkungen auftreten.

Mittels kernmagnetischer Resonanz-Spektroskopie (NMR) soll untersucht werden, ob die Wassermoleküle in Bassanit tatsächlich dynamisch fehlgeordnet sind. Darüber hinaus ermöglicht die NMR-Spektroskopie lokale Einblicke in die Kristallstruktur, die bei der Bestimmung der Symmetrie hilfreich sein können.

Infrarot-Spektroskopie zwischen 298 und 10 K soll der Frage nach der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen und ihrer Umgebung nachgehen. Außerdem liefern derartige Untersuchungen weitere Details der lokalen Kristallstruktur. Die bisher vorliegenden Daten weisen auf die Ausbildung von schwachen Wasserstoffbrücken hin, wurden aber nur bei 100 K aufgenommen. Zusätzliche Untersuchungen über einen wesentlich größeren Temperaturbereich sollen diese Erkenntnisse ausdehnen.

Aus der Kombination der mit den angestrebten Methoden zu erwartenden Ergebnisse sollen wesentlich vertiefte Kenntnisse der Symmetrie von Bassanit und der Dynamik des eingebauten Wassers erzielt werden.

Kapitel 2

Abkürzungen

2.1 Nomenklatur der verwendeten Substanzen

HH: Calciumsulfat-Hemihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, = Bassanit

HM: Calciumsulfat-Hemimethanolat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$

HD: $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{D}_2\text{O}$, „schwerer Bassanit“

2.2 Symbole

$\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$: symmetrische OH-Streckschwingung

$\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$: OH-Biegeschwingung

$\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$: asymmetrische OH-Streckschwingung

$\nu_1^{\text{SO}_4}$: symmetrische SO_4 -Streckschwingung

$\nu_2^{\text{SO}_4}$: symmetrische SO_4 -Biegeschwingung

$\nu_3^{\text{SO}_4}$: asymmetrische SO_4 -Streckschwingung

$\nu_4^{\text{SO}_4}$: asymmetrische SO_4 -Streckschwingung

T_1 : Spin-Gitter-Relaxationszeit

2.3 Abkürzungen

ADP: Atomic Displacement Factor

BPP: Bloembergen et al. (1948)

DAC: „Diamond Anvil Cell“, Diamant-Stempel-Zelle

EoS: „Equation of State“, Zustandsgleichung

E_A : Aktivierungsenergie

FE: Formeleinheit

H-Brücken: Wasserstoffbrückenbindungen

Hemimethanolat: $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$, siehe auch HM

HM: Calciumsulfat-Hemimethanolat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$

Inconel 718: Ni53/Fe19/Cr19/Nb/Mo/Ti

IR: Infrarot

MAS: Magic Angle Spinning

NMR: „Nuclear Magnetic Resonance“, kernmagnetische Resonanz

sdc: soft distance constraint

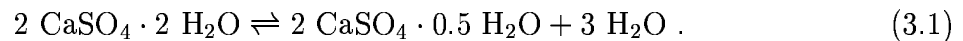
TMASOD: Tetramethylammonium, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$, in silicatischer Sodalithstruktur

Kapitel 3

Kristallchemie

3.1 Allgemeines

Das Mineral Bassanit, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, erhielt seinen Namen nach dem in Neapel tätigen Prof. F. Bassani. Es wurde erstmals 1906 nach einer Eruption des Vesuv in Hohlräumen von Leucit-Tephrit-Blöcken (Dana und Dana, 1951) gefunden. Die Kristalle waren pseudomorph nach Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, gebildete, mikroskopische Nadeln. Weitere Fundorte sind selten, z.B. Nova Scotia, Kanada und Fom Tatahouine, Tunesien (Smykatz-Kloss et al., 1985). Bassanit bildet sich aus Gips durch partielle Entwässerung im Zuge der umkehrbaren Reaktion¹



Bekannt sind neben den geogenen Fundorten auch biogene Bildungen von Bassanit: So enthalten die Gleichgewichtsorgane der Tiefseequalle *Periphylla periphylla* Bassanit (Epple et al., 2002). Darüber hinaus sind im Mark älterer Äste des Zahnbürstenbaumes (*Salvadora persica*) Bassanitkristalle gefunden worden (Koçkapan und Jung, 1992).

Synthetischer Bassanit hat im Gegensatz zu der eher untergeordneten Stellung natürlichen Bassanits größere technische Bedeutung. Als wesentlicher Grundstoff für die Herstellung verschiedenster Arten des Baustoffes *Gips* werden in der Bundesrepublik Deutschland jährlich mehrere Megatonnen synthetischen Bassanits hergestellt. Je nach *Gips*-Sorte macht der Anteil von synthetischem Bassanit darin 30-95 Gew.-% aus.

Mit *Gips* wird in diesem Zusammenhang nicht das Mineral Gips, sondern „sowohl (...) das diesem entsprechende Nebenprodukt aus industriellen Prozessen als auch die beim Brennen (...) entstehenden Erzeugnisse“ bezeichnet (IGE2, 1995).

Beim Mischen von *Gips* und Wasser läuft die obenstehende Entwässerungsreaktion rückwärts ab, und Bassanit wandelt sich zu Gips um. Es bildet sich ein Gefüge feinfaseriger Gipskristalle („abgebundener Gips“), die miteinander verfilzt sind und dadurch die Festigkeit des Abbindeproduktes bewirken.

Als Ausgangsmaterial für die Bassanitsynthese verwendet die Industrie sowohl natürlichen als auch synthetischen Gips, sogenannten Rohgips, der als Nebenprodukt u.a. bei

¹hier im Sinne einer Be-/Entwässerung zu verstehen

der Milchsäure- und Citronensäureproduktion anfällt. Zusätzlich wird in den letzten Jahren immer mehr auf Gips aus Rauchgas-Entschwefelungsanlagen, sogenannten REA-Gips zurückgegriffen, um den steigenden Bedarf an synthetischem Bassanit zu decken. Im Jahre 2000 waren das 3.94 Mio. t, das entspricht annähernd 46 % des verarbeiteten Rohgipses (Kersten, 2002).

In Anlehnung an die chemische Zusammensetzung Calciumsulfathemihydrat haben sich vor allem in der Industrie unter anderem die Trivialnamen „Halbhydrat“ bzw. „Hemihydrat“ sowie „gebrannter Gips“ für synthetischen Bassanit etabliert. Ferner differenziert die Industrie zwischen α - und β -Halbhydrat, die Bezeichnungen sind historischen Ursprunges. Die beiden Phasen unterscheiden sich röntgenographisch nicht, wohl aber hinsichtlich ihrer Herstellung. Zusätzlich bestehen Unterschiede in bezug auf ihre Kristallinität und die Festigkeit des bei der Anwendung entstehenden Reaktionsproduktes. Im weiteren Verlaufe dieser Arbeit wird Bassanit mit HH bezeichnet.

3.2 Thermodynamische Beziehungen

HH ist thermodynamisch metastabil und bildet sich aus Gips gemäß Reaktion 3.1 zwischen 313 und 573 K. In Gegenwart von Säuren oder Salzen reichen schon etwa 315 K zur Reaktion aus. Im wässrigen Medium bildet sich HH bei Temperaturen über 370 K und Drücken ≥ 0.1 MPa. In trockener Luft erfolgt die Umwandlung bei 313 K „so langsam, daß sie technisch bedeutungslos ist“ (IGE2, 1995). Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Umwandlung von Gips zu HH zu, aber auch HH beginnt bei 323-333 K zu entwässern. Bei 373 - 383 K bildet sich das ebenfalls metastabile γ -CaSO₄ (auch Anhydrit III, AIII oder löslicher Anhydrit genannt). γ -CaSO₄ ist sehr hygroskopisch und wandelt sich an der Luft durch Wasseraufnahme schnell wieder in HH und schließlich in Gips um.

Bei Temperaturen über 573 K entsteht aus γ -CaSO₄ β -CaSO₄ (Anhydrit II, AII oder unlöslicher Anhydrit). Diese zwischen 315 und 1475 K thermodynamisch stabile (Holleman und Wiberg, 1995) Modifikation von CaSO₄ ist nicht mehr hygroskopisch und wandelt sich nur sehr langsam zu Gips um. Entsprechend zusammengesetzten *Gips-Zementen* setzt die Industrie Anregerstoffe zu, um eine schnellere Umwandlung von β -CaSO₄ in Gips zu erreichen (IGE1, 2002).

β -CaSO₄ wandelt sich bei Temperaturen über ca. 1453 K in α -Anhydrit um. Bei der Reaktion findet aber schon eine teilweise Zersetzung in CaO und SO₃ statt, die oberhalb von 1648 K fast vollständig ist (1 % α -CaSO₄, 99 % CaO + SO₃). Eine Übersicht über die einzelnen Reaktionen gibt Abb. 3.1.

Zur großtechnischen Herstellung von HH werden zwei Verfahren angewendet: Beim ersten wird Gips bei 373 - 423 K im Autoklaven zu HH entwässert und anschließend bei 393 K getrocknet, so daß sich α -HH bildet (IGE1, 2002).

Beim zweiten Verfahren wird Gips bei 393 - 453 K im Drehrohrofen gebrannt (Holleman und Wiberg, 1995). Durch die kurze Verweildauer im Aggregat und die hohe Brenntemperatur enthält das Syntheseprodukt (β -HH) noch weitere Phasen, u.a. β -CaSO₄.

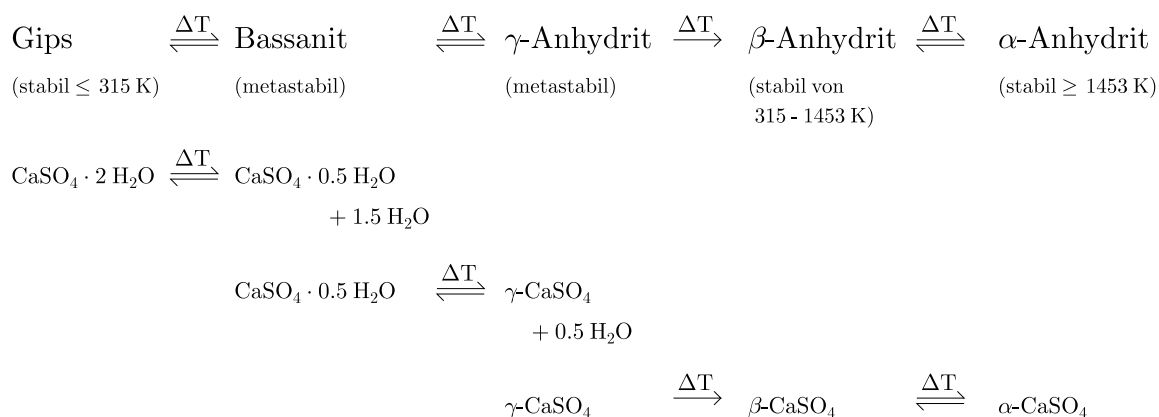


Abbildung 3.1: Schema der Entwässerungsreaktionen für Gips und ihrer Produkte.

3.3 Frühere Untersuchungen an Bassanit und Ähnlichen

3.3.1 Untersuchungen der Kristallstruktur

Die Existenz von HH als Entwässerungsprodukt von Gips ist bereits von Lavoisier (1768) erkannt worden. Bereits Gallitelli (1933) und Weiser et al. (1936) schlossen aus Röntgenuntersuchungen an $\gamma\text{-CaSO}_4$ auf eine große Ähnlichkeit zwischen den Kristallstrukturen von $\gamma\text{-CaSO}_4$ und HH. Trotzdem lassen sich beide Verbindungen anhand ihrer Pulverdiffraktogramme unterscheiden. Im folgenden soll daher zunächst ein kurzer Abriß der $\gamma\text{-CaSO}_4$ -Struktur gegeben werden.

3.3.1.1 $\gamma\text{-CaSO}_4$

Im $\gamma\text{-CaSO}_4$ verlaufen Ketten alternierender CaO_8 - und SO_4 -Polyeder parallel [001] eines hexagonalen Achsensystems, die über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft sind (Lager et al., 1984). Benachbarte Ketten sind über gemeinsame Kanten der Ca-Polyeder und Ecken der SO_4 -Tetraeder verknüpft. Auf diese Weise entsteht das Gerüst einer Kanalstruktur. Die Kanäle darin verlaufen ebenfalls entlang [001] und haben einen Durchmesser von ungefähr 4.5 Å.

Flörke (1952) bestätigte mit seinen Untersuchungen die Ergebnisse von Weiser et al. (1936) und gab ein hexagonales Strukturmodell für $\gamma\text{-CaSO}_4$ an (Raumgruppe $P6_222$), in dem Ca bzw. S die Wyckoff-Positionen 3c bzw. 3d besetzen. Die O-Atome besetzen allgemeine Lagen. Diese Ergebnisse wurden von Gay (1965a) bestätigt.

Auch Lager et al. (1984) gaben hexagonale Symmetrie für $\gamma\text{-CaSO}_4$ an (RG $P6_222$). Ferner nannten sie eine Transformationsmatrix, mit deren Hilfe die Achsen der Elementarzellen von HH und $\gamma\text{-CaSO}_4$ in Beziehung zu bringen sind. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Kristallstrukturen ist nach Lager et al. (1984) der gegenüber $\gamma\text{-CaSO}_4$ verdoppelte c -Gitterparameter von HH ($c_{\gamma\text{-CaSO}_4} = 1/2 c_{\text{HH}}$).

Bezou et al. (1995) fanden orthorhombische Symmetrie (RG $C222$) für $\gamma\text{-CaSO}_4$, woraus

folgt, daß nicht alle CaO_8 -/ SO_4 -Polyederketten symmetrieäquivalent sind. Bezou et al. unterscheiden zwischen solchen Ketten, die entlang den Kanten der Elementarzelle verlaufen und solchen innerhalb der Elementarzelle. Sie unterscheiden sich im wesentlichen durch den Bindungsabstand in den CaO_8 -Polyedern. Abb. 3.2 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur entlang der $[001]$ -Richtung. Die pseudo-hexagonale Symmetrie des Polyedergerüsts ist deutlich zu erkennen.

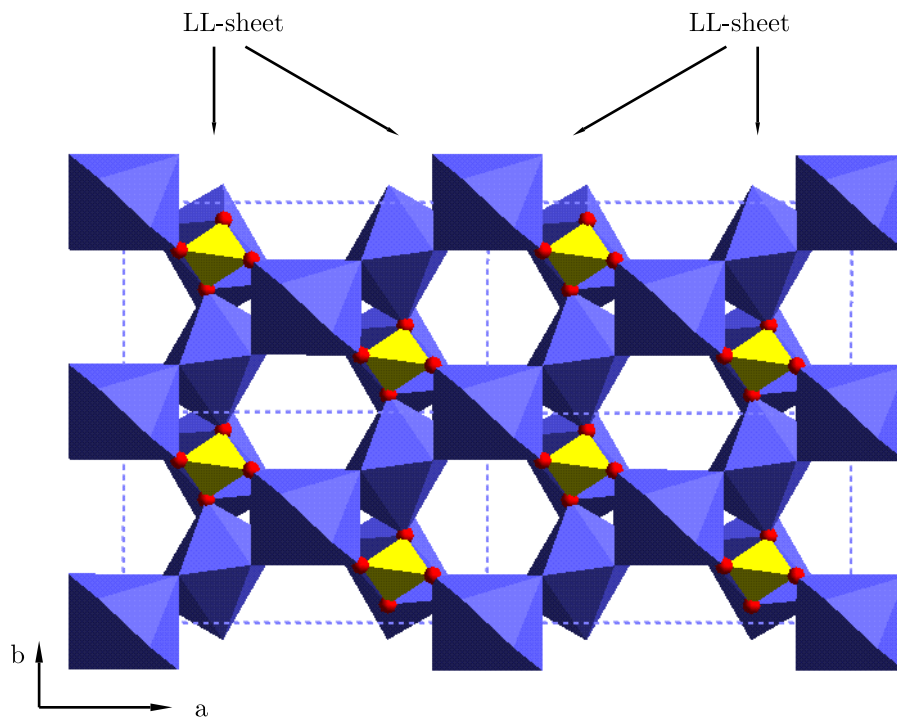


Abbildung 3.2: Kristallstruktur von γ - CaSO_4 entsprechend dem Strukturmodell von Bezou et al. (1995), Projektion entlang der $[001]$ -Richtung. Ketten kantenverknüpfter CaO_8 -Polyeder (blau) und SO_4 -Tetraeder (gelb) verlaufen entlang $[001]$. Benachbarte Ketten sind über Kanten und Ecken verknüpft. Gestrichelte Linien: Elementarzelle.

Im Strukturmodell von Bezou et al. (1995) sind außer den pseudo-hexagonalen Kanälen entlang $[001]$ auch noch drei verschieden orientierte „Schichten“ von Polyedern zu erkennen (*LückenLos-* oder *LL-Schichten* genannt). Sie enthalten alle die $[001]$ -Richtung und stehen in einem Winkel von etwa 60° zueinander. Der Begriff „Schicht“ entspricht hier jedoch nicht der klassischen Definition des Bestandteiles einer Schichtstruktur wie z.B. Biotit, $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$. Statt dessen soll gezeigt werden, daß manche Bereiche des Polyedergerüsts wesentlich dichter aufgebaut sind als andere. Die *LL-Schichten* in γ - CaSO_4 sind entlang der $[010]$ -, $[110]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert. Abb. 3.3 zeigt exemplarisch die *LL-Schicht* senkrecht (110) . Im Vergleich zur Projektion entlang $[001]$ (Abb. 3.2) wird der erheblich dichter gepackte Aufbau in diesem Bereich der Struktur sichtbar. Auch die Bassanit-Struktur enthält *LL-Schichten*, wie im folgenden gezeigt wird.

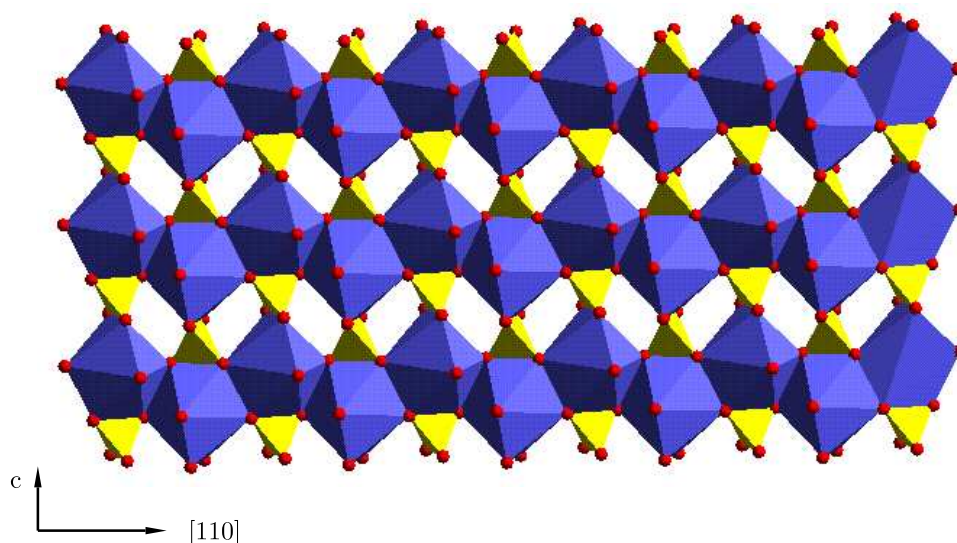


Abbildung 3.3: Ausschnitt der Kristallstruktur von γ -CaSO₄ nach dem Modell von Bezou et al. (1995), Projektion senkrecht auf die (110)-Ebene. Ketten kantenverknüpfter CaO₈-Polyeder (blau) und SO₄-Tetraeder (gelb) verlaufen entlang [001]. Benachbarte Ketten sind über Kanten und Ecken verknüpft. Die hier sichtbare *LL*-Schicht ist eine der drei verschiedenen orientierten *LL*-Schichten und zeigt einen erheblich dichteren Aufbau als in anderen Bereichen der Kristallstruktur von γ -CaSO₄. Der Begriff einer „Schicht“ entspricht in diesem Zusammenhang allerdings nicht der klassischen Definition im Sinne einer Schichtstruktur.

3.3.1.2 Bassanit

Ein einheitlicher Kenntnisstand über die Kristallstruktur des Bassanits besteht bis heute nicht. Details der Kristallstruktur in bezug auf Symmetrie und Kristallwasser wurden in der Vergangenheit kontrovers diskutiert. Im folgenden soll ein kommentierter Überblick der bisherigen Ergebnisse zur Struktur von HH gegeben werden. In Tab. 3.1 sind die in den erwähnten Referenzen enthaltenen Raumgruppen und Gitterparameter für HH aufgeführt.

Gallitelli (1933) schlug auf Grund goniometrischer, optischer und röntgenographischer Untersuchungen ein monoklines Strukturmodell für HH (ausführlich in Flörke (1952) erwähnt) vor (RG *C2*): Parallel [001] verlaufen Ketten alternierender CaO₈- und SO₄-Polyeder, die das Gerüst einer Kanalstruktur bilden. In den pseudotrigonalen Kanälen befinden sich die H₂O-Moleküle, die nächsten Nachbarn der O-Atome des H₂O befinden sich in 2.7-3 Å Entfernung. Der monokline Winkel β wurde als nicht meßbar von 90 ° verschieden angegeben. Wegen der geringen Abweichung des monoklinen Winkels von 90 ° und der praktisch orthohexagonalen Aufstellung der Elementarzelle näherte Gallitelli die Struktur von HH mit einer trigonalen Raumgruppe (RG *C3₂2*) an.

Flörke (1952) stellte die Angaben Gallitellis mit dem Hinweis in Frage, ob die von Gallitelli verwendeten Meßgeräte präzise genug für die Bestimmung der angegebenen Werte waren. Aus eigenen röntgenographischen, optischen und goniometrischen Messungen schloß Flörke, daß HH bei Temperaturen über 318 K trigonal (RG *C3₂2*) sein soll. Das

Kristallwasser soll durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen (nachfolgend H-Brücken genannt, s. a. Abschn. 9.1.2) an die SO_4 -Gruppen gebunden sein. Mit sinkender Temperatur soll der Einfluß der H-Brücken zunehmen, so daß die Struktur verzerrt und die Symmetrie unter 318 K auf orthorhombisch C -zentriert erniedrigt wird. Durch Verdrillung nach [001] soll pseudotrigonale Symmetrie auftreten. Flörkes Angaben erscheinen jedoch dahingehend fraglich, ob eine Kristallstruktur durch H-Brücken verzerrt werden kann, weil deren Bindungsenergien dafür zu niedrig sind: Aus den bisherigen Untersuchungen mit Infrarot-Spektroskopie an HH (Abschn. 3.3.3) folgt nach Novak (1974), daß in HH nur schwache Wasserstoffbrücken auftreten. Ihre Bindungsenergie liegt bei etwa 4 kJ/mol, während die Energie einer S–O-Bindung 285 kJ/mol und die einer O–H-Bindung 463 kJ/mol beträgt (Holleman und Wiberg, 1995).

Tabelle 3.1: Gitterparameter, Raumgruppen und Wassergehalte für $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Referenz	x	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
Gallitelli (1933)	0.5	$C2$	11.94	6.83	12.70	ca. 90
	0.5	$C3_22$	6.83		12.70	
Gay (1965)	0.5	monokl. I	6.85	11.88	12.60	ca. 90
Bushuev & Borisov (1982)	0.5	$P3_121$	6.977		12.617	
Bushuev (1982)	0.67	$I2$	12.028	12.674	6.927	90.21
Frik & Kuzel (1982)	0.5	trigonal	13.865(1)		12.718(2)	
	0.48	orthorh.	12.061	6.933(1)	12.670(2)	
Abriel (1983)	0.8	$P3_121$	6.968(8)		6.410(4)	
Lager et al. (1984)	0.50	$I2$	12.062(4)	12.660(3)	6.930(1)	ca. 90
Kuzel & Hauner (1987)	0.53	$I2$	12.0275(4)	6.9312(3)	12.6919(5)	90.18(1)
	0.56	$I2$	12.028(1)	6.9316(4)	12.686(2)	90.16(2)
	0.62	$P3_121$	13.8615(3)		12.7391(6)	
	0.69	$P3_121$	13.864(1)		12.728(1)	
Abriel & Nesper (1993)	0.5	$P3_121$	6.937		6.345	
	0.5	$I121$	12.015(4)	6.937	12.690	90
Bezou et al. (1995)	0.5	$I2$	12.0317(4)	6.9269(2)	12.6712(3)	90.27(1)
	0.6	$I2$	11.9845(4)	6.9292(2)	12.7505(3)	90
Ballirano et al. (2001)	0.5	$I2$	12.0350(5)	6.9294(3)	12.6705(4)	90.266(3)

Gay (1965b) nahm monokline Symmetrie für HH an. Auf Grund systematischer Auslöschungen im Diffraktogramm schloß er auf eine innenzentrierte Elementarzelle für HH. Durch Vervielfachung verschieden orientierter monokliner Kristalle nach [001] soll sich dann pseudotrigonale Symmetrie entlang der gemeinsamen c -Achse ergeben.

Nach Gay (1965b) läßt sich für HH keine trigonale Symmetrie erreichen. Das Heizen der Probe auf 323–373 K für Zeiträume von einigen Stunden bis zu zehn Tagen erbrachte

keine sichtbaren Änderungen im Diffraktogramm. Dieses Ergebnis Gays widerspricht den Aussagen von Flörke (1952).

Gemäß Frik und Kuzel (1982) hängt die Symmetrie des HH vom Wassergehalt ab, der seinerseits geringfügig in Abhängigkeit von $p_{\text{H}_2\text{O}}$ variiert: Bei 303 K und $< 5\%$ Luftfeuchtigkeit soll eine orthorhombische Phase mit 0.48 mol H_2O /Formeleinheit (FE) CaSO_4 vorliegen. Eine Raumgruppe wurde nicht genannt. Bei 297 K und 42 % Luftfeuchtigkeit soll die Zusammensetzung genau $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen, das nach Frik und Kuzel hexagonale Symmetrie besitzt (auch ohne Angabe einer Raumgruppe). Der Wassergehalt beider Proben wurde thermogravimetrisch bestimmt.

Hinsichtlich der Methode, mit der Frik und Kuzel (1982) den Wassergehalt der Proben bestimmten, stellt sich die Frage nach der Genauigkeit der Meßergebnisse. Im Bezug auf die sehr niedrige Entwässerungstemperatur des HH (Abschn. 3.2) läßt sich der Gewichtsanteil des an den Korngrenzen adsorbierten Wassers nur sehr schwer bestimmen. Darum können leicht Fehler bei der Bestimmung des H_2O -Gehaltes auftreten.

Bushuev und Borisov (1982) berichteten ebenfalls über zwei verschiedene Formen von HH, deren Symmetrie vom Wassergehalt abhängig sein soll. Mit x als Wassergehalt in mol H_2O /FE CaSO_4 soll folgender Zusammenhang bestehen:

$$0 < x \leq 0.5 \rightarrow \text{trigonale Symmetrie } (P3_121)$$

und für $0.5 < x \leq 0.67 \rightarrow \text{monokline Symmetrie } (I2)$.

Bushuev (1982) bestimmte die Kristallstruktur von $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67 \text{H}_2\text{O}$ mit Röntgenbeugung. Das Modell enthält drei kristallographisch verschiedene H_2O -Moleküle, deren O-Atome sich auf allgemeinen Positionen (Wyckoff-Position 4c) in den Kanälen befinden. Die H_2O -Moleküle gehören zur Koordinationssphäre der Ca-Ionen, wie die angegebenen Abstände zwischen den O-Atomen des Wassers und der Ca-Atome zeigen. Aus schwachen Überstrukturreflexen schloß Bushuev (1982) auf eine langreichweitige Ordnung der H_2O -Moleküle, die in einer Superzelle mit $\approx 38 \text{ \AA}$ entlang den Kanälen resultiert. Der H_2O -Gehalt wurde durch Verfeinerung der Platz-Besetzungsfaktoren für die O-Atome des Kristallwassers bestimmt. Jede der möglichen Positionen soll dabei durchschnittlich zu $2/3$ besetzt sein.

Volle Besetzung aller „Wasserpositionen“ (darunter sind die Positionen des O-Atomes im H_2O -Molekül zu verstehen) im Bushuevschen Strukturmodell soll Calciumsulfat-Monohydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ergeben. Der Abstand zwischen den H_2O -Molekülen betrüge dann aber nur $\approx 2 \text{ \AA}$, was zu erheblichen elektrostatischen Abstoßungen führen sollte. Dieser von Bushuev „steric hindrance“ genannte Effekt soll der Grund für die monokline Verzerrung der eigentlich trigonalen Halbhydrat-Struktur sein und dadurch die einzubauende Wassermenge auf maximal 0.67 mol/FE CaSO_4 begrenzen. Das entspräche einer $2/3$ -Besetzung aller möglichen „Wasserpositionen“. Bei halber Besetzung der „Wasserpositionen“ soll sich das $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ergeben. Darin sind die H_2O -Moleküle so weit voneinander entfernt, daß keine „steric hindrance“ auftritt und die trigonale Symmetrie erhalten bleibt.

Abriel (1983) beschrieb $\text{CaSO}_4 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ und gab trigonale Symmetrie (RG $P3_121$) an. Der Wassergehalt wurde durch Verfeinerung des Besetzungsfaktors für das O-Atom des Kristallwassers (Wyckoff-Position 3b) bestimmt.

Lager et al. (1984) stellten die von Bushuev (1982) und Bushuev und Borisov (1982) angegebenen Wassergehalte unter nachstehenden Gesichtspunkten in Frage:

- Thermogravimetrisch bestimmte H_2O -Gehalte sind bei Entwässerungstemperaturen unter 360 K nicht sehr zuverlässig, weil nur schwer zwischen strukturellem und an den Korngrenzen adsorbiertem Wasser unterschieden werden kann.
- Die Berechnung des H_2O -Gehalts aus der Verfeinerung des Platz-Besetzungsfaktors für das O-Atom des Wassers ist fragwürdig. Temperaturfaktor und Besetzungsfaktor, welche beide unbekannt sind, sind stark korreliert.
- Bei tatsächlicher Zusammensetzung von $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67 \text{H}_2\text{O}$ ergeben sich immer noch sehr geringe H_2O - H_2O -Abstände von $\approx 2 \text{ \AA}$, die folglich zu elektrostatischer Abstößung führen.

Dies gilt nach Lager et al. (1984) analog im Falle des von Abriel (1983) vorgeschlagenen Strukturmodells für $\text{CaSO}_4 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$. Bei halber Besetzung aller „Wasserpositionen“ ergibt sich mit ca. 4 \AA ein sinnvoller Wert für die Abstände zwischen den H_2O -Molekülen. Lager et al. (1984) gaben monokline Symmetrie (RG $I2$, eine spezielle Aufstellung der Raumgruppe $C2$) für HH an und schlossen aus infrarotspektroskopischen Untersuchungen an deuteriertem HH auf mindestens zwei verschiedene „Wasserpositionen“. Der thermogravimetrisch bestimmte Wassergehalt wird mit $0.50(2) \text{ mol/FE CaSO}_4$ angegeben.

Kuzel und Hauner (1987) beschrieben eine Abhängigkeit der HH-Struktur vom Wassergehalt, der seinerseits von $p_{\text{H}_2\text{O}}$ abhängig sein soll. Der Wassergehalt der untersuchten Proben wurde (thermo-)gravimetrisch mit einem geschätzten Fehler von $\pm 0.02 \text{ mol H}_2\text{O}$ bestimmt: Bei niedrigen $p_{\text{H}_2\text{O}}$ soll sich „Halbhydrat“ (RG $I2$) mit 0.53 bzw. $0.56 \text{ mol H}_2\text{O/FE CaSO}_4$ und monokliner Symmetrie bilden. Höhere $p_{\text{H}_2\text{O}}$ bewirken nach Kuzel und Hauner (1987) eine Zunahme des Wassergehaltes bis $0.69 \text{ mol H}_2\text{O/FE CaSO}_4$ und führen zu trigonaler Symmetrie ($P3_121$).

Diese Korrelation zwischen Symmetrie und Wassergehalt steht im Widerspruch zu den Aussagen von Bushuev (1982) sowie Bushuev und Borisov (1982). Des weiteren stellt sich erneut die Frage nach der Aussagekraft thermogravimetrisch bestimmter H_2O -Gehalte (s.o.).

Abriel und Nesper (1993) schlugen ein trigonales Strukturmodell ($P3_121$) mit monokliner Überstruktur ($I2$) für HH vor. Im trigonalen (gemittelten) Modell sind die O-Atome des H_2O statistisch so verteilt, daß die Position (Wyckoff-Position $3b$) halb besetzt ist.

Das monokline Überstrukturmodell enthält zwei kristallchemisch verschiedene „Wasserpositionen“ (Wyckoff-Position $2b$ und $4c$), die beide voll besetzt sind. Auf Basis von Potential-Profil-Modell-Rechnungen bestimmten Abriel und Nesper (1993) auch Protonenlagen für das monokline Überstrukturmodell.

Winkler und Hennion (1994) führten an HH neutronenspektroskopische Untersuchungen durch und schlossen aus den Ergebnissen, daß die H_2O -Moleküle bei 150 K dynamisch fehlgeordnet sind. Zwischen 150 und 3 K soll eine signifikante Änderung der Zustände im Kristall stattfinden, die als Einfrieren der dynamischen Fehlordnung interpretiert wird. Nach Winkler und Hennion werden dabei möglicherweise gleichzeitig H-Brücken zwischen H_2O und dem Polyedergerüst ausgebildet. Damit würde die dynamische Fehlordnung in Ordnung oder statische Fehlordnung übergehen, und die Dynamik des H_2O an die des Polyedergerüsts ankoppeln. Aus den Untersuchungen ging auch hervor, daß das Kristallwasser offenbar nicht so fest an das Polyedergerüst gebunden ist, wie es beim Kristall-

wasser im Gips der Fall ist. Unter dieser Annahme einer dynamischen Fehlordnung ist zu bezweifeln, daß die von Abriél und Nesper (1993) berechneten Protonenlagen realistisch sind. Zumindest bei 298 K sollten sich die Protonen in HH nicht lokalisieren lassen. Eventuell besteht bei tiefen Temperaturen die Möglichkeit dazu, jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die zuvor dynamisch fehlgeordneten H₂O-Moleküle dabei ordnen.

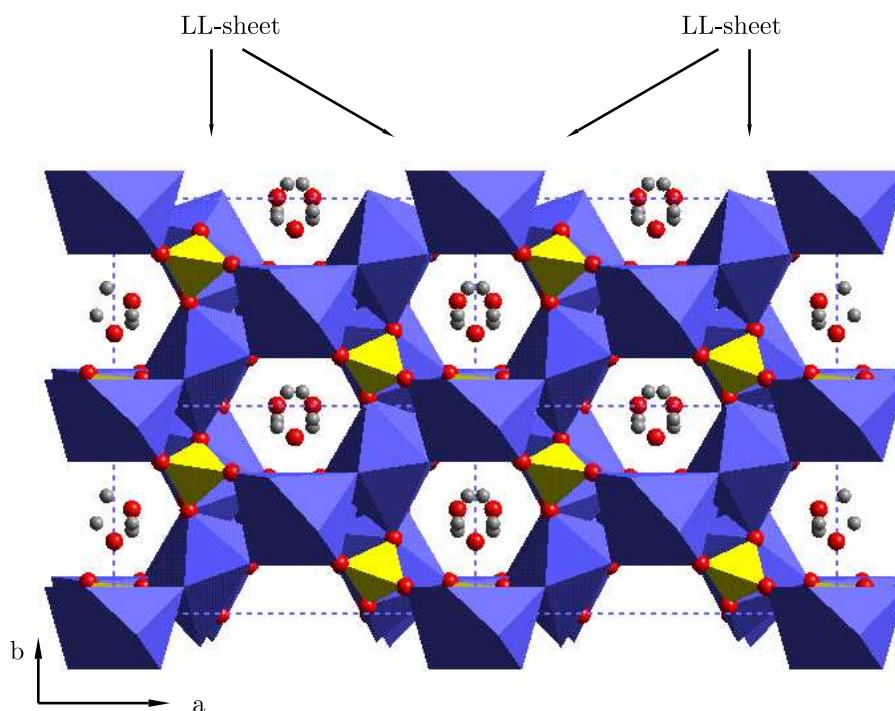


Abbildung 3.4: Kristallstruktur von Bassanit nach dem Strukturmodell von Bezou et al. (1995), Projektion entlang der [001]-Richtung. Ketten kantenverknüpfter Ca-Koordinationspolyeder (blau) und SO₄-Tetraeder (gelb) verlaufen entlang [001]. Benachbarte Ketten sind über Kanten und Ecken zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft, in dem Kanäle mit ca. 4.5 Å Durchmesser entlang [001] verlaufen. In den Kanälen befinden sich die H₂O-Moleküle; deren O-Atome, OW (rote Kugeln), sind konzentrisch um die Kanalmitte angeordnet. Bei 298 K ist das Kristallwasser aber dynamisch fehlgeordnet (Winkler und Hennion, 1994), und die Protonen (graue Kugeln) bewegen sich um die OW. Wie im γ -CaSO₄ verlaufen die LL-Schichten entlang [010], [110] und [1 $\bar{1}$ 0] jeweils senkrecht zur Papierebene (s. dazu auch Abb. 3.3).

Das von Bezou et al. (1995) angegebene monokline Strukturmodell (RG *I121*, eine spezielle Aufstellung von *C2*) für HH enthält zwei kristallographisch verschiedene H₂O-Moleküle. Eines davon besetzt mit seinem O-Atom, im Modell OW2 genannt, eine allgemeine Lage (Wyckoff-Position 4*c*), das andere besetzt mit dem O-Atom, OW1, eine spezielle Lage (Wyckoff-Position 2*a*). Darüber hinaus finden sich hier erstmals aus experimentellen Daten berechnete Atomkoordinaten der Protonen (Wyckoff-Position 4*c*). Entsprechend der Lagesymmetrie sollen die an OW1 gebundenen Protonen, 2 x H1, symmetrieäquivalent sein, die an OW2 gebundenen Protonen, H2 und H3, hingegen nicht. Abb. 3.4 zeigt das Strukturmodell in Polyederdarstellung in einer Projektion entlang [001]; die H-Brücken

sind nicht eingezeichnet. Nach Bezou et al. (1995) sind die H_2O -Moleküle geordnet und bilden schwache Wasserstoffbrücken zu benachbarten O-Atomen im Gerüst aus. Die Länge der Brückenbindungen wird mit 2.23 Å für H1-OW1-H1 bzw. 2.17 und 2.24 Å für H2-OW2-H3 angegeben.

Das Modell von Bezou et al. (1995) bestätigt die Ergebnisse von Lager et al. (1984), daß in der HH-Kristallstruktur mindestens zwei kristallographisch verschiedene H_2O -Moleküle vorhanden sind. Die Angabe von Protonenlagen in Bezou et al. (1995) und damit die Annahme geordneter H_2O -Moleküle widerspricht jedoch den Ergebnissen von Winkler und Hennion (1994). Bei dynamischer Fehlordnung der H_2O -Moleküle in HH sollten sich die Protonen zumindest bei 298 K nicht lokalisieren lassen.

Neben dem Strukturmodell für HH schlugen Bezou et al. (1995) auch ein Modell für $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$ vor. Es besitzt ebenfalls monokline Symmetrie (RG $I2$) und zwei kristallographisch verschiedene H_2O -Moleküle, aber deren O-Atome besetzen beide allgemeine Lagen. Da die volle Besetzung dieser Positionen zur Zusammensetzung $\text{CaSO}_4 \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$ führt, sollen die Positionen nach Bezou et al. (1995) nur zu 87.5 % besetzt sein. Auch für dieses Modell gaben Bezou et al. Protonenlagen an (Wyckoff-Position $4c$). Danach bilden die Protonen wie im HH H-Brücken aus, doch sollen die Verhältnisse komplizierter als beim Bassanit sein. Zusätzlich sollen sich durch die relativ zu $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ kleineren Abstände zwischen den H_2O -Molekülen auch zwischen diesen H-Brücken ausbilden.

Die hierfür verwendete Probe wurde bei erhöhtem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ synthetisiert, so daß fraglich erscheint, ob sie auch bei Normalbedingungen existenzfähig ist. Selbst wenn das der Fall ist, bleiben die Abstände zwischen den H_2O -Molekülen geringer als im HH, so daß elektrostatische Abstoßungskräfte anzunehmen sind.

Im bisher aktuellsten Strukturvorschlag geben Ballirano et al. (2001) ein monoklines Strukturmodell an. Es ist deckungsgleich mit dem von Bezou et al. (1995), enthält aber keine Protonenlagen.

3.3.1.3 Calciumsulfat-Hemimethanolat

Über die Kristallstruktur des Calciumsulfat-Hemimethanols, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$, (im folgenden HM genannt) sind kaum Informationen vorhanden. Gegenüber HH ist in HM das H_2O quantitativ durch Methanol, CH_3OH , ersetzt.

Reisdorf und Abriel (1988) synthetisierten als erste und bislang einzige diese Verbindung und führten eine Gitterkonstantenbestimmung durch. Sie gaben trigonale Symmetrie an (RG $P3_121$) und vermuteten wegen der Symmetrie und der Dimensionen der Elementarzelle von HM eine strukturelle Verwandtschaft mit HH. Der Einbau des Methanols wurde durch Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen und die Stöchiometrie über thermogravimetrische Methoden. Reisdorf und Abriel erwähnten weiterhin die sehr geringe Stabilität des HM und führten aus, daß HM nur unter Inertatmosphäre längere Zeit erhalten werden kann.

3.3.2 Untersuchungen mit NMR-Spektroskopie

In Kap. 8 findet sich eine Einführung in die Grundlagen der NMR-Spektroskopie und verschiedene Meßtechniken. Die bislang einzigen ^1H -NMR-Messungen an HH wurden -

noch ohne MAS-Technik - von Shimomura et al. (1980) bei ca. 125 - 450 K durchgeführt. Aus den Experimenten wurde gefolgert, daß es zwei Bewegungsprozesse für das H₂O in HH gibt: Beim ersten soll es sich um eine 180 °-Rotation handeln, die bereits bei weniger als 125 K aktiviert ist. Der zweite Prozeß soll die Diffusion des Wassers sein, die bei 200 K aktiviert wird und in der Entwässerung von HH bei ca. 380 K resultiert.

Die Aktivierungsenergien dieser Prozesse wurden mit 15.1 kJ/mol für die Rotation und mit 32.2 kJ/mol für die Diffusion angegeben. Des weiteren nannten Shimomura et al. (1980) einen minimalen H₂O - H₂O-Abstand von 2.6 Å in HH. Es finden sich keine Angaben, wieviele Probensignale beobachtet wurden und welche Werte deren chemische Verschiebungen annehmen.

NMR-Messungen an HM wurden bisher nicht durchgeführt.

3.3.3 Untersuchungen mit Infrarot-Spektroskopie

3.3.3.1 Über den Informationsgehalt eines IR-Spektrums

Je nachdem, wie ein Molekül aufgebaut ist und in welcher kristallchemischen Umgebung es sich befindet, hat es einen charakteristischen Satz von Schwingungsbanden im IR-Spektrum, anhand derer es sich identifizieren läßt. So lassen sich spezifische Moleküle (z.B. CO₂ und H₂O) oder Molekülgruppen (z.B. CH₃ in N(CH₃)₄) in Mineralen nachweisen. Eine Einführung in die Grundlagen der IR-Spektroskopie gibt Kap. 9.

3.3.3.2 IR-Untersuchungen an Bassanit

Pain et al. (1953) führten infrarotspektroskopische Messungen außer an verschiedenen Gips- und Anhydrit-Proben auch an HH und volldeutertem HH, CaSO₄ · 0.5 D₂O, bei 298 K von 2000 - 3800 cm⁻¹ durch, weitere Messungen nahm Moenke (1962) zwischen 400 - 3700 cm⁻¹ vor. Moenke listete die beobachteten Banden auf, jedoch ohne sie den einzelnen Schwingungstypen zuzuordnen, allerdings findet sich in Farmer (1974) eine Auflistung und Zuordnung der von Moenke (1962) angegebenen Banden und ihrer Lagen. Die Werte sind in Tab. 3.2 enthalten.

Morris (1963) untersuchte undeuterte und deuterte Proben von Gips, Bassanit und γ-CaSO₄ sowie β-CaSO₄. Morris nimmt zwar eine Auflistung der Bandenlagen vor, aber keine Zuordnung der Banden zu den einzelnen Schwingungstypen.

Die von Mtschedlow-Petrossian und Berschadski (1967) angegebenen Spektren von HH und Gips reichen von 600 - 3800 cm⁻¹, doch ist das angegebene Spektrum von Gips tatsächlich das von HH und umgekehrt. Das läßt sich unmittelbar aus den auftretenden OH-Banden in den jeweiligen Spektren ersehen. Mtschedlow-Petrossian und Berschadski (1967) gaben keine Bandenlagen für HH bzw. Gips an.

Bensted und Prakash (1968) nahmen Messungen an Gips, α- und β-CaSO₄ · 0.5 H₂O und γ-CaSO₄ zwischen 600 und 3700 cm⁻¹ vor und gaben eine ausführliche Auflistung und Zuordnung der IR-Banden an. Die Daten für Bassanit stimmen gut mit den Angaben von Moenke (1962) überein und sind gleichfalls in Tab. 3.2 aufgelistet. Aus den Messungen ging weiterhin hervor, daß die IR-Spektren von α- und β-CaSO₄ · 0.5 H₂O keine Unterschiede aufweisen. Diesen Ergebnissen stehen die Angaben von Bartram (1969) gegenüber: Sie zeigen eine Differenz von 2 - 3 cm⁻¹ zwischen den Lagen der ν₁^{SO₄} bzw. ν₃^{SO₄}-Banden von

1000-1200 cm^{-1} . Abgesehen von den geringen Positionsunterschieden traten in beiden Spektren die gleichen Banden auf, die bei $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ aber viel schärfer ausgebildet sind als bei $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Bartram schloß daraus auf dieselbe Struktur für beide Phasen.

Tabelle 3.2: Zuordnung der Banden im IR-Spektrum von HH. $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$: symmetrische/asymmetrische Streckschwingung H_2O , $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$: symmetrische Biegeschwingung H_2O , $\nu_1^{\text{SO}_4}$ bzw. $\nu_3^{\text{SO}_4}$: symm./asymm. Streckschwingung SO_4 , $\nu_2^{\text{SO}_4}$ bzw. $\nu_4^{\text{SO}_4}$: symm./asymm. Biegeschwingung SO_4 . *vw*: sehr schwach, *w*: schwach, *m*: mittel, *s*: stark, *vs*: sehr stark, *sh*: Schulter, -: nicht aufgeführt. *: Die Bandenlage wird mit 3465 cm^{-1} angegeben, liegt aber tatsächlich im Spektrum bei 3565 cm^{-1} , **: Werte aus Datensatz abgelesen.

Bande	Wellenzahl [cm ⁻¹]		
	298 K	298 K	100 K
	Moenke (1962)	Bensted und Prakash (1968)	Freyer et al. (1999)
$\nu_2^{\text{SO}_4}$	420 <i>w</i>	-	425**
	465 <i>w</i>	-	470**
$\nu_4^{\text{SO}_4}$	605 <i>s</i>	-	600**
	634 <i>sh</i>	-	631**
		660 <i>s</i>	659**
	667 <i>s</i>	667 <i>sh</i>	673**
$\nu_1^{\text{SO}_4}$	1012 <i>m</i>	1008 <i>m</i>	1009**
$\nu_3^{\text{SO}_4}$	1100 <i>s</i>	1094 <i>s</i>	1099**
	1120 <i>s</i>	1115 <i>s</i>	1120**
	1158 <i>vs</i>	1155 <i>vs</i>	1158**
	-	1617 <i>sh</i>	
$\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$	1629 <i>s</i>	1623 <i>s</i>	1611 + 1620**
$2 \cdot \nu_1^{\text{SO}_4}$	-	2030 <i>vw</i>	2015**
$\nu_1^{\text{SO}_4} + \nu_3^{\text{SO}_4}$	-	2090 <i>vw</i>	2095**
$\nu_1^{\text{SO}_4} + \nu_3^{\text{SO}_4}$	-	2130 <i>w</i>	2137**
$2 \cdot \nu_3^{\text{SO}_4}$	-	2220 <i>vw</i>	2222**
$2 \cdot \nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$	-	3220 <i>vw</i>	3208 + 3252**
$\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$	3565 <i>m</i> *	3560 <i>m</i>	3553 + 3573**
$\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$	3615 <i>s</i>	3615 <i>s</i>	3608 + 3638**

Ostrowski (1971) untersuchte jeweils mehrere Proben von Gips, HH und $\gamma\text{-CaSO}_4$, die auf verschiedene Weisen und aus verschiedenen Ausgangsstoffen hergestellt waren, zwischen

400 - 3700 cm^{-1} . Die Lagen der Absorptionsbanden für die jeweiligen Substanzen unterscheiden sich nur gering voneinander, die Intensitäten hingegen weisen z.T. beträchtliche Unterschiede auf. Aus den dargestellten Spektren und den aufgelisteten Bandenlagen geht hervor, daß zumindest eine der untersuchten HH-Proben noch einen nicht vernachlässigbaren Anteil an Gips enthält. Die Synthesebedingungen für die HH-Proben wurden nicht beschrieben. Mit Hilfe der von Nakamoto et al. (1955) aufgestellten Beziehung berechnete Ostrowski aus der OH-Streckschwingungsfrequenzen u.a. die Länge der O-H \cdots O-Bindung in HH zu rund 3 Å.

Mit *in situ* gemessenen IR-Spektren untersuchten Putnis et al. (1990) die *in vacuo*-Entwässerung von Gips, und fanden unter anderem heraus, daß dabei keine andere wasserhaltige Phase außer HH auftritt. Des weiteren schlossen sie, daß im HH die H₂O-Moleküle so weit voneinander entfernt sind, daß ihre Schwingungen nicht koppeln können. IR-Untersuchungen von Seidl et al. (1969) an Gips hatten ergeben, daß darin die Schwingungen der H₂O-Moleküle gekoppelt sind. Das hatte sich darin gezeigt, daß zwei Banden für die OH-Biegeschwingung $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ auftreten, obwohl alle Wassermoleküle in Gips kristallchemisch äquivalent sind. Ohne Schwingungskopplung sollte es also nur eine $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ -Bande geben.

Freyer et al. (1999) führten neben Messungen bei 298 K auch die erste und bislang einzige IR-Untersuchung an HH unterhalb von 298 K durch, beschränkten sich dabei aber auf nur eine Temperatur, nämlich 100 K. Zwischen 3250 - 4000 cm^{-1} sowie bei etwa 1620 cm^{-1} sind je zwei Banden unterschiedlicher Intensität für die symmetrische und die asymmetrische OH-Streckschwingung zu sehen, während bei 298 K nur je eine Bande auftritt.

Diese Beobachtung unterstützt die Annahme zweier kristallchemisch unabhängiger H₂O-Moleküle in der Kristallstruktur von HH. Unbekannt ist, ob diese Aufspaltung kontinuierlich ist, wann sie auftritt und ob die Aufspaltung bei 100 K maximal ist oder nicht. Ferner geht mit der Aufspaltung offenbar eine Verschiebung der Peaklagen einher, doch gibt es abgesehen von dem oben genannten Spektrum keine weitere Tieftemperatur-IR-Daten für HH, in denen die internen Schwingungen des H₂O zu beobachten sind.

Mit inkohärenter inelastischer Neutronenstreuung nahmen Winkler und Hennion (1994) niedrigfrequente Schwingungsspektren u.a. von HH bei 150 K und 3 K auf. Im HH-Spektrum bei 150 K treten Banden auf, die Translations- und Librationsbewegungen der H₂O-Moleküle zugeordnet werden. Durch Vergleich des Spektrums mit dem von Gips bei 150 K schlossen Winkler und Hennion (1994), daß das H₂O bei 150 K dynamisch fehlgeordnet ist. Bei 3 K ändert sich das Aussehen des Spektrums von HH beträchtlich, was als Einfrieren der dynamischen Fehlordnung unter gleichzeitiger Bildung von H-Brücken interpretiert wird.

3.4 Schlußfolgerungen

Die bisherigen Angaben über die Kristallstruktur des HH sind uneinheitlich und z.T. auch widersprüchlich. Nach wie vor ist die Frage nach der Symmetrie ungeklärt; ebenso ist unbekannt, ob das Kristallwasser dynamisch fehlgeordnet ist (Winkler und Hennion, 1994) oder feste Plätze einnimmt (Bezou et al., 1995). Wenn die H₂O-Moleküle bei 150 K dynamisch fehlgeordnet sind, so ist es unwahrscheinlich, daß sich die Protonen oberhalb

dieser Temperatur, insbesondere bei 298 K, lokalisieren lassen. Auch die Entwicklung der Dynamik der H_2O -Moleküle mit sinkender Temperatur ist noch unbekannt. Winkler und Hennion (1994) vermuteten ein Einfrieren der Molekülbewegungen und den Übergang von dynamischer Fehlordnung des Kristallwassers zu geordneten H_2O -Molekülen. Gleichzeitig sollen dabei H-Brücken zum Polyedergerüst ausgebildet werden, eine Bestätigung dieser Annahmen steht aber noch aus.

Diese noch fehlenden Informationen über die Kristallstruktur von HH sollen mit Röntgen- bzw. Neutronenbeugung bei Temperaturen von 298 - ≈ 10 K erhalten werden. Spektroskopische Methoden ergänzen die Beugungsmethoden, weil sie eine lokale Untersuchung der Kristallstruktur ermöglichen, Beugungsmethoden aber lediglich Informationen über die gemittelte Struktur eines Festkörpers liefern. Die bislang vorgenommenen Untersuchungen mit Beugungsmethoden beschränken sich auf Temperaturen von 298 K und darüber, und nur wenige spektroskopische Messungen wurden bei tieferen Temperaturen vorgenommen. Insbesondere spektroskopische Messungen bei tiefen Temperaturen sollen hier weitere Informationen über die Kristallstruktur liefern und helfen, die Dynamik des Kristallwassers zu verstehen.

Kapitel 4

Synthese und Charakterisierung

4.1 Bassanit, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Experimente mit Bassanit wurden mit kommerziellem $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (BK Giulini, > 99 %) durchgeführt. Die Probe enthielt eine bislang nicht identifizierte Fremdphase, die durch Aufheizen auf 393 K für 6 h bis an die Nachweisgrenze des Diffraktometers entfernt werden konnte. Die dabei gleichzeitig entwässerte Probe wurde anschließend über einer gesättigten Lösung aus CaCl_2 rehydriert. Danach war im Rahmen der Nachweisgrenze des Diffraktometers außer $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ keine andere Phase mehr nachweisbar.

4.2 Schwerer Bassanit, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{D}_2\text{O}$

HH wurde in einem offenen Rundkolben für 6 h bei 393 K im Trockenschrank zu $\gamma\text{-CaSO}_4$ entwässert. Unmittelbar nach dem Herausnehmen wurde der Kolben mit einem gefetteten Glasstopfen luftdicht verschlossen, in einen Exsikkator gelegt und so in eine Handschuhkammer mit Ar-Atmosphäre eingebracht.

In der Handschuhkammer wurde mit schwerem Wasser, D_2O , eine gesättigte Lösung aus wasserfreiem CaCl_2 , welches zuvor für 12 h bei 543 K entwässert worden war, angesetzt. Über der Lösung konnte das $\gamma\text{-CaSO}_4$ zwei Tage lang schweres Wasser aufnehmen, so daß sich $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{D}_2\text{O}$ (schwerer Bassanit oder HD) bildete.

Diese Verbindung ist sehr anfällig gegen Luftfeuchtigkeit, weil das D_2O sehr schnell vollständig gegen H_2O ausgetauscht wird. Die Aufbewahrung unter Luftabschluß ist damit unerlässlich. Die Vollständigkeit der Deuterierung konnte nicht mit Hilfe infrarotspektroskopischer Methoden überprüft werden. Wegen der Empfindlichkeit der Probe gegen Luftfeuchte war es mit den vorhandenen apparativen Möglichkeiten unmöglich, eine Proben-tablette zu präparieren.

4.3 Calciumsulfat-Hemimethanolat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$

Die Synthese von $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ (HM), folgte der von Reisdorf und Abriel (1988) beschriebenen Methode bei 0.1 MPa und 298 K. Sie erfordert großen Aufwand, um das Reaktionssystem wasserfrei zu halten, weil noch kleinste Spuren von Wasser zur Bildung von HH statt HM führen. Folgende Chemikalien wurden verwendet:

- Ar, 99.996 %, Messer Griesheim
- wasserfreies CaCl_2 , 97 %+, Avocado
- getrocknetes Methanol, CH_3OH , p.a., Riedel-de Haën
- Mg-Späne, 99 %, Merck
- konzentrierte Schwefelsäure, H_2SO_4 , 96 %, p.a., Merck
- rauchende Schwefelsäure, 65 % SO_3 , reinst, Merck
- getrockneter Diethylether, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, chem. rein, Walter

Dazu wurde das CaCl_2 zuerst für 12 h bei 543 K entwässert und anschließend in getrocknetem Methanol gelöst. Um möglichst wasserfreies Methanol zu erhalten, wurde die Ausgangssubstanz mit Hilfe von Mg-Spänen im Rückfluß-Kühler getrocknet.

Für die Synthese wird in einem zweiten Ansatz konzentrierte Schwefelsäure, H_2SO_4 , im Verhältnis 2 : 1 mit rauchender Schwefelsäure (Oleum) versetzt und im Eisbad ebenfalls in Methanol eingeführt; die Kühlung verhindert dabei die Bildung von Methylschwefelsäure, $(\text{CH}_3)\text{HSO}_4$. Diese beiden Lösungen wurden anschließend in getrennte Tropftrichter gefüllt (1 bzw. 2 in Abb. 4.1), während die Versuchsanordnung mit trockenem Ar gespült wird. Bei der Vereinigung beider Lösungen in Tropftrichter 2 fällt sofort HM als gallertartiger Niederschlag aus. Das Präzipitat wurde über eine Fritte (3 in Abb. 4.1) abgenutscht und anschließend mit getrocknetem Methanol und getrocknetem Diethylether gewaschen.

Die Beständigkeit des HM an der freien Luft ist gering und bewegt sich im Bereich von Minuten. Das eingebaute Methanol wird innerhalb kurzer Zeit quantitativ gegen H_2O aus der Luft ausgetauscht, so daß sich HH bildet.

Der Versuchsaufbau nach Reisdorf und Abriel (1988) wurde darum so abgewandelt, daß Teil 3 des Apparates in eine Ar-gespülte Handschuh-Box integriert war. Das ermöglichte die Handhabung des Niederschlages unter Inertatmosphäre. Die Probe wurde unter getrocknetem Methanol in einem Rollrandglas gelagert, welches wiederum unter getrocknetem Methanol in einem größeren Rollrandglas gelagert war. Dieses wurde in einem zuerst evakuierten und dann mit Ar befüllten Exsikkator aufbewahrt.

Mit einem Pulverdiffraktometer, Modell D500, der Firma Siemens wurden vom Syntheseprodukt Pulverdiffraktogramme mit Cu-K_α -Strahlung aufgenommen. Der Meßbereich reichte von 13- 50 ° 2θ .

Wegen der Empfindlichkeit der Probe gegen Luftfeuchtigkeit erfolgte die Probenpräparation unter Ar-Atmosphäre. Die Probe wurde in Silicon-Öl eingebettet und damit luftdicht eingeschlossen. Zusätzlich war der Probenträger für das Röntgen-Pulverdiffraktometer mit

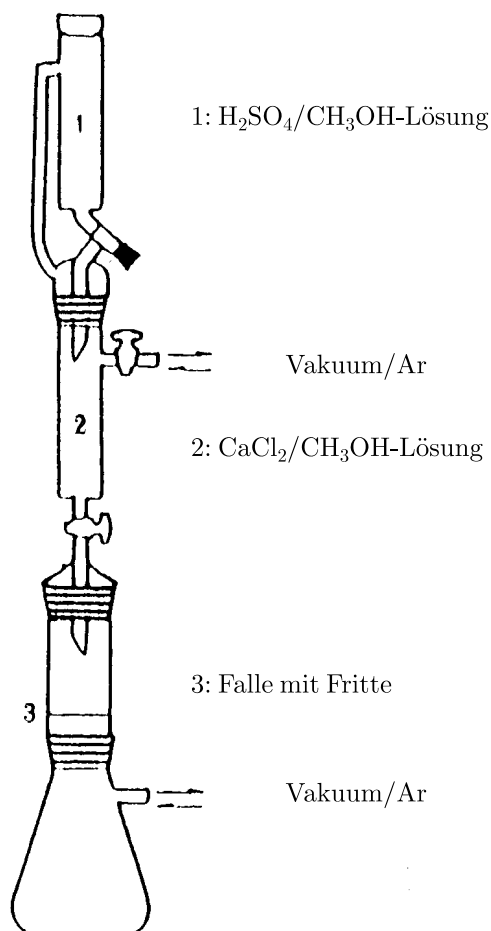


Abbildung 4.1: Versuchsaufbau für die Synthese von $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ (verändert nach Reisdorf und Abriel (1988)).

einer Polyethylen-Folie abgedeckt. Auch mehrstündige Messungen ließen sich so durchführen, ohne daß sich HH gebildet hätte.

Die Phasenanalyse des frischen Syntheseproduktes zeigte neben HM stets einen kleinen Anteil von $\beta\text{-CaSO}_4$ (Abb. 4.2). Nach maximal drei bis vier Wochen Lagerzeit war röntgenographisch kein HM mehr, sondern nur noch $\beta\text{-CaSO}_4$ nachweisbar. Im Diffraktogramm waren die breiten Reflexe von HM auffällig, die auf eine schlecht kristallisierte Probe hindeuten. Daher wurden REM-Bilder von HM aufgenommen, die obige Vermutung bestätigten. Abb. 4.3 zeigt eine solche Aufnahme.

Auf Grund dieser geringen Beständigkeit des HM mußte diese Verbindung mehrfach synthetisiert werden: Selbst bei doppelter Lagerung unter Methanol in einem Ar-gefüllten Exsikkator blieb HM nicht länger als 1 - 2 Monate erhalten, ebensowenig halben Lagerung unter Ethanol oder Kombinationen von Methanol, Ethanol und/oder Diethylether.

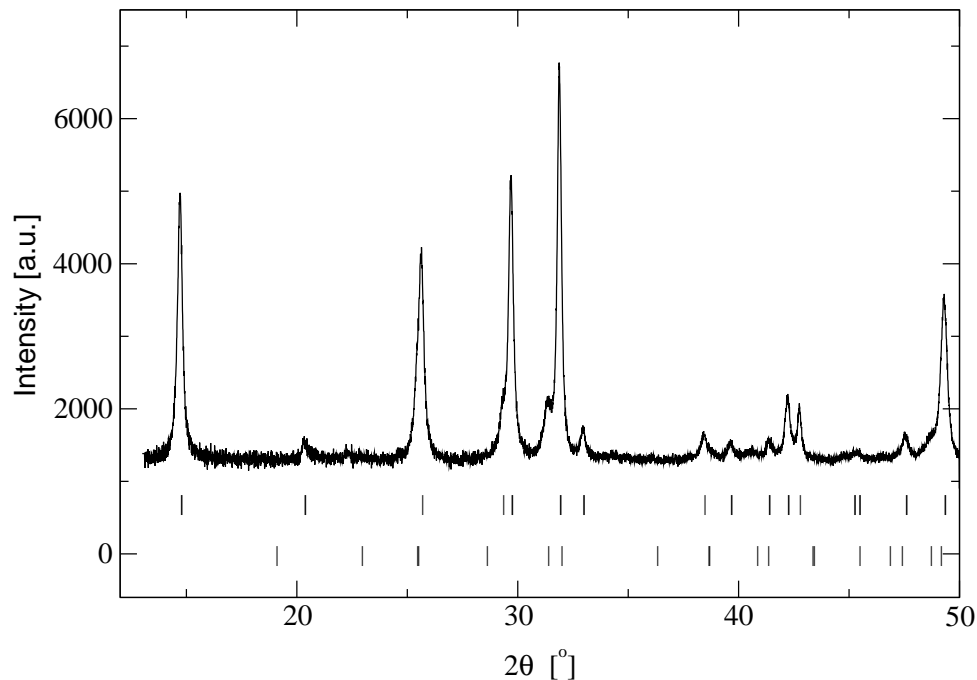


Abbildung 4.2: Pulverdiffraktogramm der Synthese HMV3 HM bei 298 K. Die obere Reihe von Markern bezeichnet die Reflexlagen für HM, die untere die für β -CaSO₄.

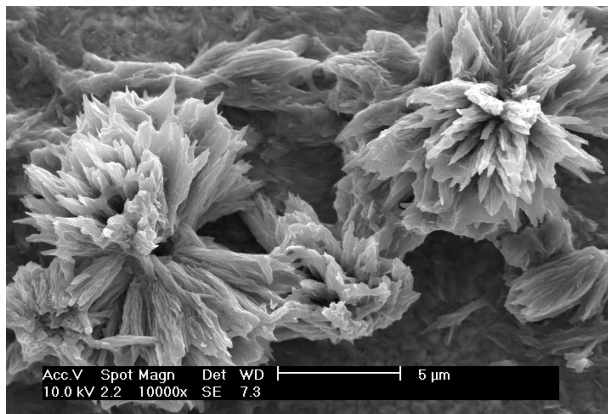


Abbildung 4.3: REM-Aufnahme von HM. Deutlich ist zu erkennen, daß die Probe schlecht kristallisiert ist; es sind keinerlei Kristallformen zu erkennen.

4.4 Inkorporationsversuche mit anderen Gastmolekülen

4.4.1 Vorversuche

In der Literatur ist bislang außer dem Einbau von H₂O nur der Einbau von Methanol in γ -CaSO₄ dokumentiert (Reisdorf und Abriel, 1988). Ein anderes potentielles Gastmolekül ist Acetonitril, CH₃CN, das in Aufbau und Größe dem Methanolkemolkül ähnelt. Ein Vorversuch sollte diese Möglichkeit prüfen.

Quantenmechanische Rechnungen von Winkler (unveröffentlicht) ergaben, daß der Einbau von H₂O mit Energieabgabe verbunden ist. Hingegen wird sowohl beim Einbau von Methanol als auch von Acetonitril Energie aufgenommen (Tab. 4.1). Demnach wird H₂O

relativ zu den beiden anderen Spezies bevorzugt eingebaut. Für eine erfolgreiche Synthese durfte darum im Versuchsaufbau ausschließlich Acetonitril als potentiell Gastmolekül vorhanden sein.

Tabelle 4.1: Energiebilanzen beim Einbau verschiedener Gastmoleküle in γ -CaSO₄ (Winkler, unveröffentlicht).

γ -CaSO ₄ · Gast	Gast		
	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ CN
ΔE [eV]	-0.371	0.349	0.371

Da Acetonitril mit Säuren Cyanwasserstoff, HCN, bildet, war ein Versuchsaufbau analog zur HM-Synthese nicht realisierbar. Weil also das Gastmolekül zumindest nicht durch Verwendung als Templat eingebaut werden konnte, sollte der Einbau in das bereits bestehende Polyedergerüst des γ -CaSO₄ erfolgen. Dazu wurde zunächst HH in einem Rundkolben bei 1 kPa und 371 K für 1 h entwässert. Unmittelbar nach dem Abschalten der Heizung wurde der Kolben geschlossen und die Vakuumpumpe ausgestellt. Durch eine anschließende Zugabe von Acetonitril im Überschuß in den Versuchsaufbau war das γ -CaSO₄ vollständig bedeckt bzw. überschichtet.

Die überstehende Flüssigkeit reduzierte sehr stark die Möglichkeit, daß die Probe verbliebenes Wasser aus der Gasphase aufnimmt. Allerdings ist Wasser in Acetonitril löslich, so daß ein Kontakt von γ -CaSO₄ mit H₂O nicht auszuschließen war. Nach einigen Stunden Wartezeit wurde das Reaktionsprodukt präpariert und der Phasenbestand bestimmt. Das Beugungsbild des Syntheseproduktes war mit dem von HH identisch, so daß der Einbau mißlungen scheint.

Auch Ethanol, C₂H₅OH, wurde als potentiell Gastmolekül untersucht. Dazu wurde der gleiche Aufbau wie für die HM-Synthese verwendet, allerdings mit Ethanol statt Methanol als Lösungsmittel. CaCl₂ löst sich in Ethanol noch schlechter als in Methanol, und Ethanol wird von Oleum leicht verascht, so daß mit einer geringeren Versuchs-Ausbeute zu rechnen war. Es stellte sich jedoch heraus, daß sich unter den gewählten Bedingungen kein CaSO₄ · 0.5 C₂H₅OH bildet, sondern nur HH.

4.4.2 Experimente mit einer Normaldruck-Strömungs-Apparatur

4.4.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart wurden Versuche vorgenommen, mittels einer Normaldruck-Strömungs-Apparatur andere Gasmoleküle als Wasser ins Polyedergerüst des γ -CaSO₄ einzubauen. Der Unterschied zur HM-Synthese besteht dabei darin, daß das Polyedergerüst des γ -CaSO₄ bereits formiert ist. Die Inkorporation anderer Gastmoleküle verläuft dann analog zur Wasseraufnahme von γ -CaSO₄ und nicht durch Kristallisation um das Gastmolekül herum. Im einzelnen waren Methanol, Ethanol, Propanol, C₃H₇OH, und Acetonitril für den Einbau vorgesehen.

Die Apparatur stellt ein abgeschlossenes System dar, welches im wesentlichen aus einer Dosiereinheit, einem Reaktor bzw. Absorber und einem Online-Probennahme-System mit

gaschromatographischer Analytik aufgebaut ist. Abb. 4.4 zeigt ein vereinfachtes Rohrleitungs- und Instrumenten-Fließbild (Symbole nach DIN 28004).

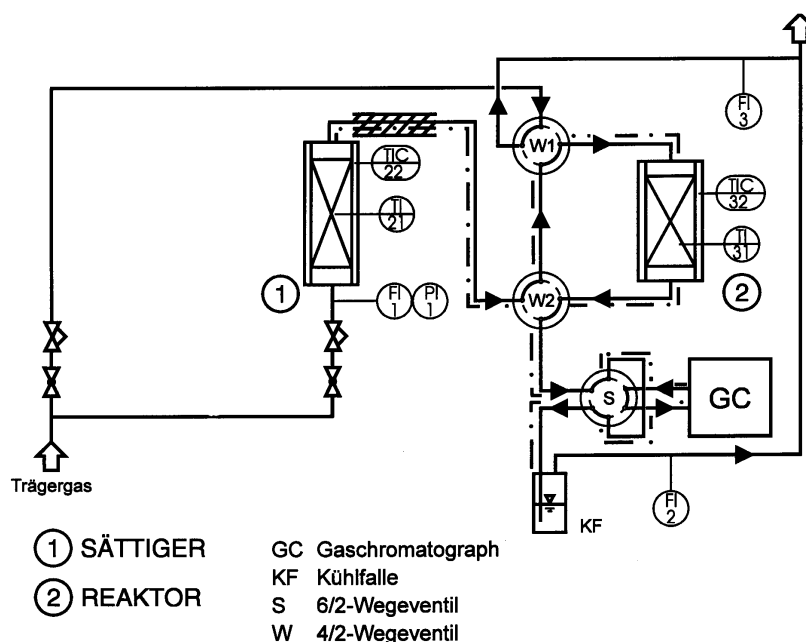


Abbildung 4.4: RI-Fließbild einer Normaldruck-Strömungs-Apparatur zur Absorption von Gasen in Festkörpern (aus Gläser, 1997).

Im Sättiger ((1) in Abb. 4.4) befindet sich ein inertes Trägermaterial (Chromosorb P-NAW, Macherey-Nagel), das mit der zunächst noch flüssigen Gast-Substanz getränkt ist. Durch Heizen des Sättigers wird sie verdampft und in Abhängigkeit von der Temperatur der Dampfdruck des Adsorptivs eingestellt.

Ein zuvor über Molekularsieb 4A getrocknetes Trägergas durchströmt den Sättiger und transportiert das einzubauende Gas zum Reaktor. Die Konzentration des Reaktanden im Trägergas hängt dabei vom Dampfdruck der Flüssigkeit im Sättiger ab.

Sämtliche Rohrleitungen und Anlagenteile hinter dem Sättiger wurden beheizt, um Kondensationen des Reaktanden im Versuchsaufbau zu vermeiden. Zwei 4/2-Wege-Ventile (W1/W2 in Abb. 4.4) ermöglichen eine Ableitung des Gasstromes entweder durch den Reaktor (2 in Abb. 4.4) oder am Reaktor vorbei in ein 6/2-Wege-Ventil (S in Abb. 4.4). Hierdurch werden in regelmäßigen Abständen Proben zur Analyse in einen Gaschromatographen ausgeschleust. Vor dem Verlassen der Apparatur und nach Abtrennung der Edukte und Produkte durch Kondensation in einer Kühlfalle wurde die Strömungsgeschwindigkeit des reinen Trägergases durch einen Seifenblasenströmungsmesser bestimmt. Der Inhalt der Kühlfalle enthielt die integrale Probe.

Im Reaktor befindet sich das Absorbensfestbett, das auf einer in ein Glasrohr eingeklebten Fritte ruht. Dieses Glasrohr ist über eine Schraubverbindung in einem zweiten, coaxialen Glasrohr befestigt, das am oberen Ende verschlossen ist. Zwischen den beiden Rohren befindet sich ein Ringspalt, durch den der Eduktstrom von unten nach oben fließen mußte.

Der Reaktor befand sich in einem regelbaren Ofen, der das Eduktgemisch auf Reaktionstemperatur erwärmte, bevor es nach Umkehr der Strömungsrichtung von oben nach unten über das Festbett geleitet wurde (Beschreibung nach Gläser, 1997).

Die Analyse des Produktstromes erfolgte in einem Gaschromatographen, Modell HP 5890 der Firma Hewlett-Packard. Über eine Steuereinheit, Modell HP 3396 A der Firma Hewlett-Packard, wurde die Probenentnahme im Gasstrom hinter dem Reaktor geregelt.

Im Gaschromatographen wird eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt, dabei erfolgt die Berechnung des Partialdruckes p_i jeder enthaltenen Komponente i . Solange in der Probe Anteile von i aus dem durchgeleiteten Gasstrom ad-/absorbiert werden, ist p_i im Gasstrom hinter dem Reaktor geringer als im Gasstrom vor dem Reaktor. Erst wenn die Probe an der Komponente des durchgeleiteten Gases gesättigt ist, wird sich für sie auch im Gasstrom hinter dem Reaktor derselbe Partialdruck einstellen wie davor. Aus den gemessenen Mengen an Gas ergibt sich, nach welcher Zeit dies der Fall ist. Typischerweise liegt die Zeitskala im Minuten- bis Stundenbereich.

Für eine genaue Bestimmung der Absorptionszeit ist allerdings noch die sogenannte Totzeit erforderlich. Sie wird analog ermittelt, nur wird das einzubauende Gas durch den leeren Versuchsaufbau geleitet. Sowohl die Totzeit als auch die Ad-/Absorptionszeit werden aus den Daten des Chromatographen wie nachstehend errechnet: Die Quotienten aus dem anfänglichen (p_0) und dem hinter dem Reaktor gemessenem Partialdruck p_i des einzubauenden Gases werden gegen die Zeit aufgetragen, und an diese Meßpunkte wird eine Kurve angepaßt. Die Fläche zwischen der Kurve und einer Parallelen zur y -Achse durch den Punkt $p/p_0 = 1$ ist proportional der Zeit, die zum Absorbieren benötigt wird bzw. zum Durchströmen des Versuchsaufbaus (im Falle der Totzeit). Aus dem eingestellten Partialdruck und der benötigten Zeit kann die eingebaute Menge der untersuchten Substanz pro Mol Probe berechnet werden.

Zur Durchführung der Versuche wurde aus HH zunächst eine Tablette gepreßt, anschließend grob zerstoßen und gesiebt. Für die Einbauversuche wurde die Fraktion von 200 - 315 μm ausgewählt. Hierbei handelt es sich nicht um Einkristalle, sondern um Kornaggregate; die durchschnittliche Korngröße des HH liegt bei ca. 10 μm . Das präparierte HH wurde zunächst unter N_2 -Durchfluß für 1 h bei 383 K entwässert und zu $\gamma\text{-CaSO}_4$ umgewandelt. Anschließend wurde die einzubauende Gasspecies bei konstantem Partialdruck von 2 kPa über das $\gamma\text{-CaSO}_4$ geleitet. Der Versuch war beendet, wenn der Partialdruck des Gases vor und hinter dem Reaktor gleich waren.

4.4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Es zeigte sich, daß der Einbau von Methanol in das bereits bestehende Polyedergerüst von $\gamma\text{-CaSO}_4$ offenbar nicht zu bewerkstelligen ist. Bei Raumtemperatur wurden nur 0.1 - 0.2 Gew.-% gebunden. Auch durch Erhöhen der Absorbtemperatur auf 343 K ist die Menge adsorbierten Methanols nicht zu steigern. Daher ist eher von einer Adsorption an der Oberfläche als vom Einbau in die Struktur auszugehen. Die Erhöhung der Absorbtemperatur auf 343 K erweist sich allerdings im nachhinein als kontraproduktiv: HH entwässert bei 343 K, und nach den energetischen Rechnungen von Winkler (unveröffentlicht) sollte H_2O beträchtlich fester gebunden sein als Methanol. Das bedeutet, daß das

Methanol aus HM bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen entweichen sollte. Der Einbau von Methanol bei 343 K ist also sehr unwahrscheinlich.

Ebenso erfolglos blieben die Versuche, CH_3CN und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in $\gamma\text{-CaSO}_4$ einzubauen. Die jeweiligen Meßkurven lagen dicht mit der von CH_3OH zusammen, d.h. die ad-/absorbierte Stoffmenge betrug bei allen untersuchten Gasspecies weit unter 1 Gew.-%. Ein Einbau in das Polyedergerüst ist darum für keines der Gastmoleküle anzunehmen. Sämtliche Adsorptionskurven sind in Abb. 4.5 aufgeführt.

Absorptionsversuche mit Propanol wurden im Hinblick auf die offensichtlich erfolglosen Einbauversuche von Methanol und Ethanol nicht mehr durchgeführt. Da Propanol noch größer als Ethanol ist, sollte es sich darum noch schlechter in ein bereits bestehendes Polyedergerüst einbauen lassen.

Von allen angebotenen Gasmolekülen wird offenbar nur H_2O absorbiert, wie die Absorptionskurve anzeigt (Abb. 4.5). Erst nach 9 h gelangt H_2O hinter der Probe in den Gaschromatographen. Der Versuch wurde nach 13 h beendet; in dieser Zeit wurden ca. 4.3 Gew.-% H_2O absorbiert. Die Absorption der Probe im Versuch ist zu diesem Zeitpunkt so gut wie abgeschlossen. Für genau 0.5 mol H_2O pro Formeleinheit CaSO_4 ergibt sich allerdings ein rechnerischer Wassergehalt von 6.205 Gew.-% H_2O .

Möglicherweise wirkt sich die Größe der Kornaggregate in der Probe auf die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme aus. Wahrscheinlicher ist, daß sich in dem abgeschlossenen System des Versuchsaufbaues ein Gleichgewichts-Wassergehalt eingestellt hat, der von $p_{\text{H}_2\text{O}}$ abhängt.

Das stände im Einklang mit den Ergebnissen von Frik und Kuzel (1982) sowie Kuzel und Hauner (1987), die in Abhängigkeit von $p_{\text{H}_2\text{O}}$ Variationen des Wassergehaltes von HH beobachteten. Hierzu ist aber nochmals hervorzuheben, daß die hier durchgeführten Einbauversuche in einem abgeschlossenen System abliefen und nicht unter Umgebungsbedingungen. Der Sättigungsdampfdruck des H_2O bei 303 K beträgt 4.2 kPa (Holleman und Wiberg, 1995) und ist damit gut doppelt so hoch wie unter den Bedingungen des vorgenommenen Inkorporationsversuchs mit H_2O als Gastmolekül. Sicherlich wird sich mit höherem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ die aufgenommene Menge H_2O dem Wert von 6.205 Gew.-% mehr und mehr annähern.

Um eine eindeutige Antwort zu erhalten, sind weitere Inkorporations-Versuche bei definiertem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ notwendig, um die jeweiligen Gleichgewichts-Wassergehalte zu bestimmen. Ungeklärt bleibt vorerst, warum außer H_2O keines der Gastmoleküle eingebaut werden konnte, zumal der Einbau von CH_3OH experimentell nachgewiesen ist (Reisdorf und Abriel, 1988). Insbesondere diese Tatsache legt nahe, daß größere Moleküle als H_2O nur eingebaut werden können, wenn das Polyedergerüst um das Gastmolekül herum kristallisiert, es also als Templat dient und eingeschlossen wird. Die röntgenographischen Phasenanalysen deuten darauf hin, daß sich aus Bassanit bei 1 bar bis mindestens 393 K innerhalb von 6 h nur hygroskopisches $\gamma\text{-CaSO}_4$ bildet und kein $\beta\text{-CaSO}_4$, das kein Wasser mehr aufnimmt. Diese Bedingungen wurden beim Entwässern des Hemihydrates nicht überschritten, außerdem wurde nach jedem Experiment der Phasenbestand der Probe röntgenographisch bestimmt. In keinem Fall war $\beta\text{-CaSO}_4$ nachweisbar.

Da jedes der einzubauenden Gastmoleküle im Überschuß vorhanden war, liegt die Annahme nahe, daß ihr Einbau energetische Nachteile mit sich bringt. Für CH_3CN und CH_3OH wird das auch durch energetische Berechnungen belegt (Winkler, unveröffentlicht). Das

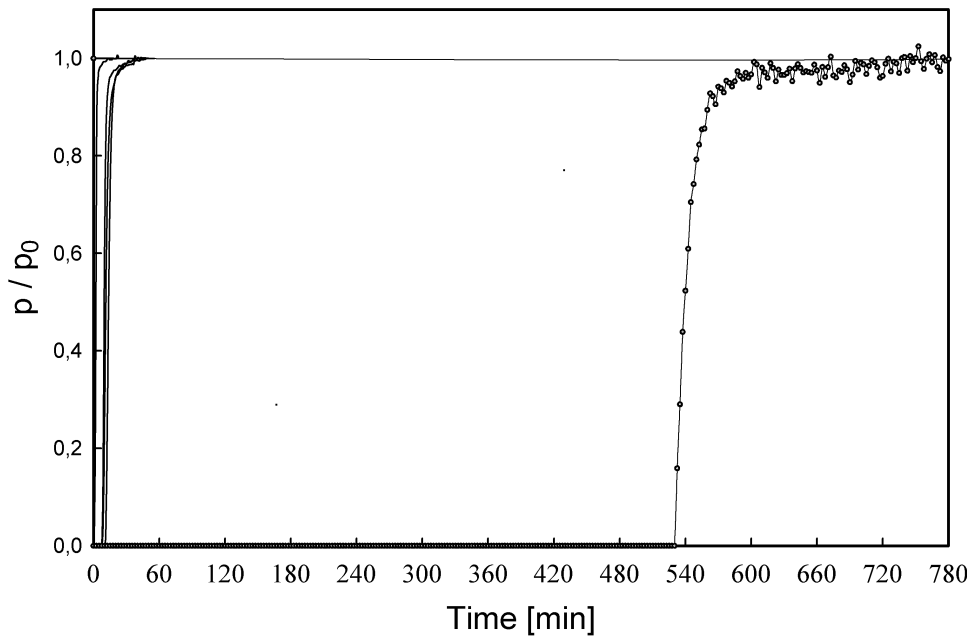


Abbildung 4.5: Adsorptionskurven von Methanol, Ethanol, Acetonitril (alle links) und Wasser (rechts) in entwässertes HH (γ -CaSO₄). Außer Wasser wird keines der untersuchten Gasmoleküle eingebaut, sondern wahrscheinlich nur an der Oberfläche adsorbiert. Der Anteil eingebauten Wassers beträgt bei Versuchsende 4.3 Gew.-% und entspricht damit nicht stöchiometrischem HH. Es hat sich offenbar ein Gleichgewichtswassergehalt eingestellt, der von p_{H_2O} abhängt (hier 2 kPa).

bedeutet, daß die auf die Probe treffenden Moleküle nicht hineinwandern, sondern abgestoßen werden oder die Kanaleingänge blockieren. Eine eventuelle Restbeladung des γ -CaSO₄ kann in diesem Zusammenhang eine Rolle spielen. Zwar zeigten thermogravimetrische Messungen, daß der Entwässerungsprozeß bei 383 K in weniger als einer halben Stunde zu über 99% abgeschlossen ist. Ob die Entwässerung dabei aber quantitativ ist, läßt sich nicht mit hinreichender Genauigkeit sagen.

Southard (1940) berichtete von der Unmöglichkeit, HH restlos zu entwässern und erklärte das damit, daß die komplette Entwässerung Temperaturen über 573 K erfordere. Hierbei sollen sich dann aber neben γ -CaSO₄ stets Anteile von β -CaSO₄ bilden. Flörke (1952) bzw. Kuzel und Hauner (1987) entwässerten HH und gaben den Wassergehalt der erhaltenen γ -CaSO₄-Proben mit 0.00 - 0.02 bzw. 0.3 Gew.-% H₂O an.

Kuzel und Hauner (1987) vermuteten sogar, daß vollkommen wasserfreies γ -CaSO₄ nicht existenzfähig ist, sondern Spuren von H₂O benötigt, um sich nicht in β -CaSO₄ umzuwandeln. Weil das Polyedergerüst des γ -CaSO₄ beim Einbau von Wasser leicht verzerrt wird, könnten durch noch vorhandene Wassermoleküle - insbesondere an den „Eingängen“ der Kanäle - ungünstige Voraussetzungen für die Inkorporation von Methanol etc. geschaffen werden. In Kombination mit den relativ zu Wasser energetisch ungünstigen Bedingungen wird der Einbau zusätzlich erschwert.

Kapitel 5

Hochauflösende Röntgenpulverbeugung

Bislang ist die Kristallstruktur von Bassanit nur bei Raumtemperatur untersucht worden, während es über den Aufbau der Struktur bei tiefen Temperaturen noch keine Informationen gab. Ziel der Messungen war herauszufinden, wie sich die Kristallstruktur von Bassanit mit sinkender Temperatur verändert. Von besonderem Interesse waren mögliche Änderungen, die sich dabei für die H₂O-Moleküle ergeben, z.B. eine Lageverschiebung der O-Atome des H₂O in Richtung Kanalwand.

Auch für HM beschränken sich die bisher durchgeführten Untersuchungen auf Raumtemperatur, und der mit CuK_α-Strahlung aufgenommene Datensatz reicht nur von 10 - 50 °2 ϑ (Reisdorf und Abriel, 1988). Eine neue Röntgenmessung über einen größeren Winkelbereich und bei tiefen Temperaturen sollte zum einen die bereits vorhandenen Ergebnisse für 298 K verfeinern und eventuelle temperaturbedingte Änderungen aufzeigen.

5.1 Experimente

Am B2-Pulverdiffraktometer (Arnold et al., 1989) im HASYLAB (HASYLAB, 1998) wurden bei 298, 40, 20 und 11 K hochauflösende Röntgenuntersuchungen an HH sowie bei 298, 40 und 11 K an HM vorgenommen. Die Bestimmung der Symmetrie des HH erforderte Messungen mit hoher Auflösung, so daß für die Untersuchungen von HH ein Multidetektor-Aufbau verwendet (Abb. 5.1) wurde, um die Meßzeit zu verkürzen. Die vier Detektoren sind um je 12.3 ° gegeneinander versetzt, und jedem davon ist ein Analysator-Kristall vorgeschaltet. Die Diffraktogramme wurden mit 0.005 °2 ϑ Schrittweite von 6 - 83 °2 ϑ im Continuous Step-Verfahren gegen konstanten Monitor¹ aufgenommen. Das entspricht einer durchschnittlichen Zählzeit von etwa 12 s pro Schritt. Jeder der Detektoren registrierte dabei über einen 2 ϑ -Bereich von 40 °. Die Wellenlänge betrug 1.2188(1) Å und wurde über eine Si-Standard-Messung bestimmt.

Für die Messungen an HM wurde ein Single-Detektor-Versuchsaufbau mit Sollerkollimator gewählt. In den Diffraktogrammen, die zur Phasenanalyse von HM im Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel aufgenommen worden waren, waren verbreiterte Reflexe für HM zu sehen gewesen. Eine hohe Auflösung war demnach nicht erforderlich.

¹Intensität der auf die Probe treffenden Primärstrahlung

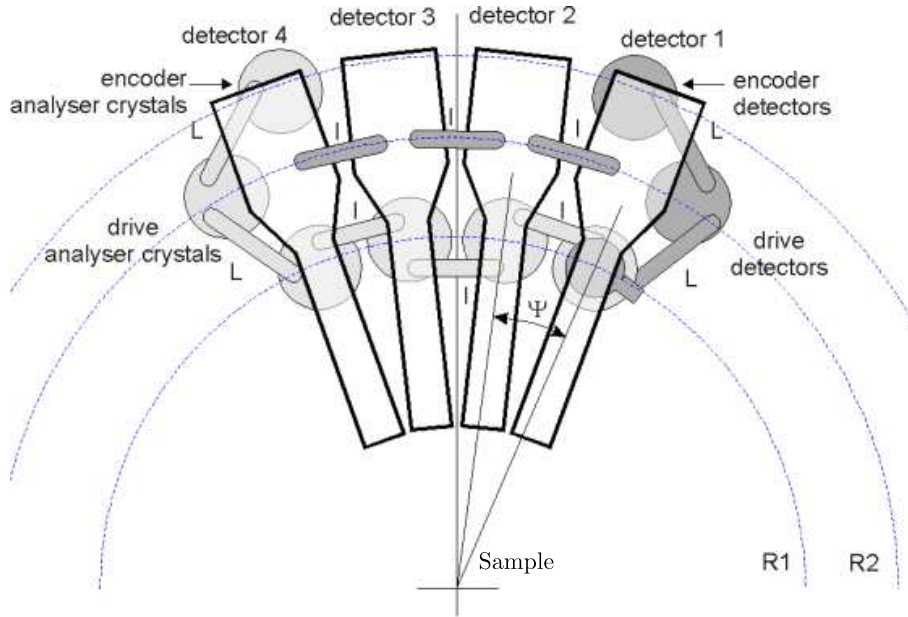


Abbildung 5.1: Schema der Detektoranordnung beim B2-Pulverdiffraktometers am HASY-LAB (verändert nach <http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/Multidetector/design.html>)

Diffraktogramme wurden über einen Winkelbereich von $5-60^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0.01^\circ 2\theta$ ebenfalls gegen konstanten Monitor (entsprechend 15 s Zählzeit pro Schritt) aufgenommen. Die Wellenlänge betrug $1.1243(1) \text{ \AA}$ und wurde über eine Si-Standard-Messung bestimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit der gewonnenen Tieftemperaturdaten mit den bei 298 K gewonnenen wurde sowohl bei Untersuchungen an HH als auch bei denen an HM für alle Messungen ein He-Kryostat verwendet.

Als Probenbehälter dienten beidseitig verschweißte Glas-Kapillaren mit einem Außendurchmesser von 0.7 mm und einer Länge von ca 30 mm. Im Falle des HM erfolgte die Probenpräparation wegen der Luftempfindlichkeit der Probe unter Ar-Atmosphäre.

5.2 Auswertung

Die Strukturverfeinerung für HH wurde mit Hilfe der Rietveld-Methode (Rietveld, 1967, 1969) durchgeführt. Dabei wird eine Modellfunktion an das gesamte gemessene Diffraktogramm angepaßt, deren Parameter die Kristallstruktur, aber auch das Profil der Reflexe im gemessenen Diffraktogramm beschreiben. Die berechnete Intensität y_{ci} am i -ten Punkt im Diffraktogramm ergibt sich aus

$$y_{ci} = y_{bi} + S_k \sum_k \sum_H Lp M_{k,H} |F_{k,H}|^2 \phi(2\vartheta_i - 2\vartheta_H) P_{k,H} A . \quad (5.1)$$

Darin ist y_{bi} die Intensität des Untergrundes an der Stelle i , die durch ein Polynom n ter Ordnung oder durch lineare Interpolation zwischen vorgegebenen Stützpunkten modelliert werden kann. Weiterhin sind S_k der Skalierungsfaktor der Phase k und $M_{k,H}$ der Flächenhäufigkeitsfaktor des Reflexes mit den Millerschen Indices $H = h, k, l$ der Pha-

se k . $|F_{k,H}|^2$ ist das Quadrat des Strukturfaktors und proportional zur Intensität dieses Reflexes, L_p sind der Lorentz- und Polarisationsfaktor, $P_{k,H}$ ist eine Funktion zur Berücksichtigung einer Vorzugsorientierung, und A ist ein Absorptionsfaktor für die Probe. Durch die Vorgabe eines Strukturmodells berechnet sich die Intensität des betreffenden Reflexes über

$$F_H = \sum T_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (5.2)$$

wobei T_j der Temperaturfaktor des j ten Atoms in der Elementarzelle, f_j der Atomformfaktor und x_j , y_j und z_j die Koordinaten des j ten Atoms in der Elementarzelle sind.

Für die Anpassung des Reflexprofils stehen mehrere Funktionen zur Verfügung, in dieser Arbeit verwendet wurden die Gauß-Profilfunktion

$$G(2\vartheta) = \frac{C_0^{1/2}}{\Gamma_{hkl}\pi^{1/2}} \exp\left(\frac{-C_0(2\vartheta_i - 2\vartheta_{hkl})^2}{\Gamma_{hkl}^2}\right), \quad (5.3)$$

die Lorentzfunktion

$$L(2\vartheta) = \frac{C_1^{1/2}}{\Gamma_{hkl}\pi} \cdot \frac{1}{\left(1 + C_1 \frac{(2\vartheta_i - 2\vartheta_{hkl})^2}{\Gamma_{hkl}^2}\right)}, \quad (5.4)$$

mit C_0 bzw. C_1 = Peakmaximum und Γ = Halbwertsbreite, sowie die Pseudo-Voigt-Profilfunktion, welche aus Gauß- und Lorentz-Profilfunktion zusammengesetzt ist:

$$PV(2\vartheta) = \eta L + (1 - \eta)G. \quad (5.5)$$

Der Mischungsparameter η definiert dabei den Gauß- bzw. Lorentz-Anteil in der Pseudo-Voigt-Profilfunktion und ist während der Anpassung verfeinerbar. Die Abhängigkeit der Reflex-Halbwertsbreite Γ vom Beugungswinkel wird dabei mit Hilfe der von Cagliotti et al. (1958) angegebenen Funktion modelliert:

$$\Gamma_{hkl}^2 = U \tan^2 \vartheta + V \tan \vartheta + W. \quad (5.6)$$

U , V und W sind frei verfeinerbar. Die Anpassung des Strukturmodells an die Daten geschieht über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wie gut die Anpassung ist, läßt sich anhand bestimmter Kriterien, den sogenannten R -Werten ansehen. Mathematisch betrachtet ist R_{WP} der aussagekräftigste von ihnen, denn er reflektiert den Prozeß der Verfeinerung und wird um so kleiner, je besser sie ist. Die einzelnen R -Werte sind nachstehend definiert:

$$R_P = \frac{\sum |(y_{i,obs}) (y_{i,calc})|}{\sum y_{i,obs}} \quad \text{„R - Pattern - Wert“} \quad (5.7)$$

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum w_i ((y_{i,obs}) (y_{i,calc}))^2}{\sum w_i (y_{i,obs})^2}} \quad \text{„R - Weighted - Pattern - Wert“} \quad (5.8)$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{K,obs} - I_{K,calc}|}{\sum I_{K,obs}} \quad \text{„Bragg - R - Wert“} \quad (5.9)$$

I_K ist die Intensität des K ten Bragg-Reflexes am Ende der Verfeinerungszyklen. Durch Zuordnung der gesamten beobachteten Intensität der überlappenden Reflexe zu den individuellen Reflexen im Laufe des Programmes werden die I_K -Werte erhalten. y_i steht für die beobachteten Intensitäten am Punkt i des Beugungsbildes.

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Beurteilung einer Verfeinerung ist der Gütefaktor (engl. „goodness of fit“) χ mit

$$\chi = \frac{R_{\text{WP}}}{R_{\text{exp}}} \quad (5.10)$$

und dem zu erwartenden Residuum R_{exp}

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}})^2}} \quad (5.11)$$

Darin sind N die Anzahl der Meßpunkte im Diffraktogramm und P die Anzahl der verfeinerten Parameter. Ist $\chi^2 < 1$, enthält das Modell mehr Parameter als die Datenqualität zuläßt (Prince, 1993). Für Rietveld-Verfeinerungen stehen im Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel die Programme **GSAS** (Larson und von Dreele, 1994) und **FULLPROF** (Rodriguez-Carvajal, 1990) zur Verfügung.

Durch den Multi-Detektor-Aufbau am B2-Diffraktometer ergeben sich bei jeder Messung mehrere Datensätze, die sich jedoch nicht mitteln lassen, weil die einzelnen Detektoren unterschiedliche Intensitäten messen. Demzufolge müssen die Datensätze simultan ausgewertet werden, und weil das mit der vorhandenen Version von **FULLPROF** nicht möglich war, erfolgte die Auswertung der Daten für HH mit dem Programmpaket **GSAS**. Dabei stellte sich heraus, daß die Qualität der mit dem vierten (letzten) Detektor gemessenen Daten nicht gut genug für eine Auswertung war. Daher wurde die Strukturverfeinerung nur mit den von den drei ersten Detektoren gemessenen Datensätzen durchgeführt.

Ausgangsmodell für die Strukturverfeinerung von HH war das von Bezou et al. (1995) vorgeschlagene Modell. Dazu wurden zunächst nur die Koordinaten der Atome im Polyedergerüst verwendet und verfeinert. Die danach durchgeführte Differenz-Fourier-Analyse lieferte dann die Positionen der beiden fehlenden OW-Atome. Der Untergrund wurde durch lineare Interpolation zwischen vorgegebenen Stützpunkten modelliert.

Die Meßdaten von HM wurden mit dem Programm **FULLPROF** (Rodriguez-Carvajal, 1990) ausgewertet. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte nach der Methode von LeBail et al. (1988). Bei dieser sind die Reflexlagen über die Gitterparameter korreliert, und es muß kein Strukturmodell vorgegeben werden. Bei der Anpassung der Modellkurve

$$y_{ci} = y_{bi} + S_k \sum_k \sum_H |F_{k,H}|^2 \phi(2\vartheta_i - 2\vartheta_H) \quad (5.12)$$

ist $|F_{k,H}|^2$ proportional den Intensitäten und frei verfeinerbar, und auch die Korrekturfaktoren der Intensität (vgl. Gl. 5.1) entfallen. In Gl. 5.12 sind y_{ci} die Intensität an einem Punkt i im Diffraktogramm, y_{bi} die Untergrundintensität, welche durch ein Polynom n ten Grades oder lineare Interpolation zwischen vorgegebenen Stützpunkten bestimmt werden kann. $|F_{k,H}|$ ist die Intensität des Reflexes mit den Millerschen Indices $H = h, k$ und l der Phase k , $\phi(2\vartheta_i - 2\vartheta_H)$ ist eine Profildfunktion zur Beschreibung der Reflexform.

Als Startwerte für die Gitterparameter-Bestimmung von HM dienten die von Reisdorf und Abriel (1988) angegebenen Gitterparameter. Der Untergrund im Diffraktogramm wurde wie bei der Auswertung der Daten für HH durch lineare Interpolation zwischen vorgegebenen Stützpunkten modelliert. Für β -CaSO₄ wurden die in Hawthorne und Ferguson (1975) genannten Gitterparameter als Startwerte verwendet.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Bassanit

5.3.1.1 298 K

Die Reflexe in den gemessenen Diffraktogrammen für HH haben eine Halbwertsbreite von mindestens $0.05^\circ 2\theta$. Neben den Reflexen für Bassanit traten zusätzliche Reflexe einer bisher nicht identifizierten Phase auf. Deren stärkster Reflex hatte etwa 10 % der Intensität des stärksten Reflexes von HH. In den Diffraktogrammen wurden die 2θ -Bereiche der Diffraktogramme mit den stärksten Fremdphasenreflexen von der Auswertung ausgeschlossen. Für die verbleibenden Reflexe wird angenommen, daß ihre Intensitäten keine größeren Fehler in der Struktur-Verfeinerung von HH bewirkt.

Die Rietveld-Verfeinerung der Meßdaten für 298 K ergab eine Übereinstimmung mit dem Modell von Bezou et al. (1995). Abb. 5.2 zeigt exemplarisch das gemessene und das

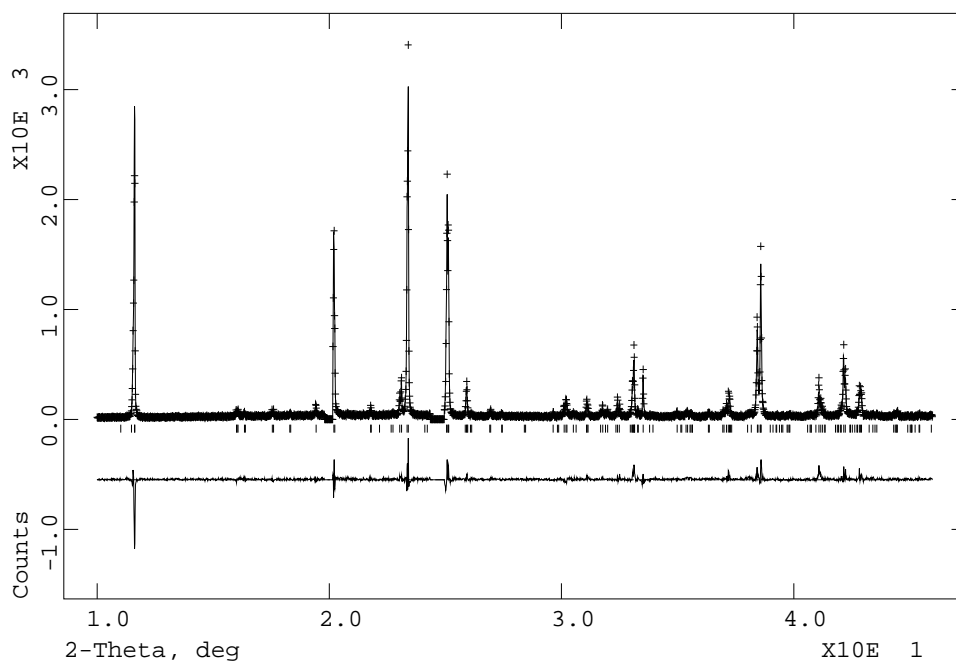


Abbildung 5.2: Gemessenes (+++) und berechnetes (—) Beugungsbild von HH bei 298 K im Bereich des ersten Detektors, die Verfeinerung basiert auf dem Strukturmodell von Bezou et al. (1995) ohne Protonen. Die Marker bezeichnen die Reflexpositionen für HH, die Differenzkurve ist zur besseren Übersichtlichkeit nach unten verschoben.

berechnete Diffraktogramm mit Differenzkurve im 2ϑ -Bereich des ersten Detektors, eine Ausschnittsvergrößerung ist in Abb. 5.3 aufgeführt.

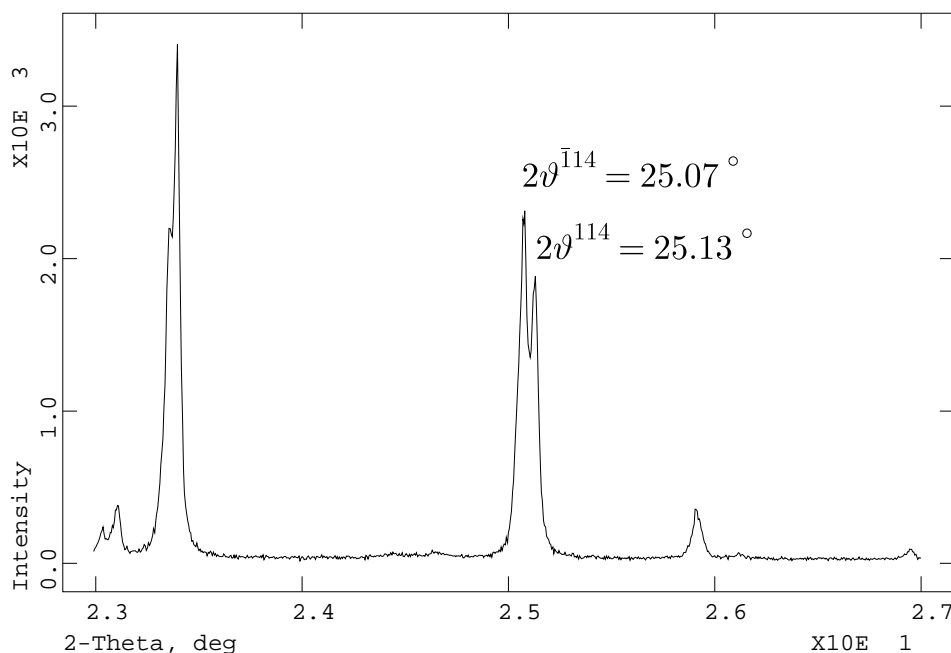


Abbildung 5.3: Ausschnitt aus dem gemessenen Diffraktogramm von HH bei 298 K im Bereich des ersten Detektors. Die monokline Aufspaltung des 114- bzw. $\bar{1}14$ -Reflexes ist deutlich zu erkennen

χ^2 beträgt 1.77, R_{WP} 15.98 und R_P 12.33, die berechneten Gitterparameter sind in Tab. 5.2 aufgelistet. a , c und der monokline Winkel β stimmen im Rahmen des berechneten Fehlers (3σ) mit den Angaben von Bezou et al. (1995) überein, b weicht mit $6.9303(2)$ Å signifikant vom Literaturwert ($6.9269(2)$ Å) ab.

Die berechneten Koordinaten für die Atome des Polyedergerüsts stimmen überwiegend im Rahmen des Fehlers (3σ) mit den Literaturdaten überein. Bei Ca2 und Ca3 stimmen die z -Koordinaten nur im Rahmen von 4σ mit den Angaben von Bezou et al. (1995) überein, ebenso die y -Koordinate von O32. Deutlich signifikant ist die Abweichung der x -Koordinate von O34.

In bezug auf die errechneten Koordinaten der OW-Atome ergeben sich ebenfalls signifikante Unterschiede (Tab. A.1, A.2, A.3): So unterscheidet sich die z -Koordinate von OW2 um $\Delta z = 0.038(1)$ vom Literaturwert, daraus folgen abweichende Abstände zwischen OW1 und OW2 bzw. OW2 und seinem symmetrieäquivalenten Atom.

Der Abstand zwischen zwei Atomen mit den Koordinaten (x_1, y_1, z_1) bzw. (x_2, y_2, z_2) in einem monoklinen Kristallgitter mit a , b , c und dem monoklinen Winkel β berechnet sich nach Stout und Jensen (1989) zu

$$l = \sqrt{(\Delta xa)^2 + (\Delta yb)^2 + (\Delta zc)^2 - 2ac\Delta x\Delta z \cos \beta} . \quad (5.13)$$

Viele der errechneten Bindungsabstände sind signifikant verschieden von den in Bezou et al. (1995) angegebenen Werten. Die Abweichungen liegen meist in der Größenordnung

von weniger als 0.1 Å; die größte Abweichung erreicht der Ca2–O42-Abstand mit 0.21 Å gegenüber dem Literaturwert (2.573 Å). Die berechneten Abstände erscheinen aber nicht kristallchemisch unsinnig und ändern nichts an der prinzipiellen Übereinstimmung des verfeinerten Modells mit dem von Bezou et al. (1995) vorgeschlagenen Strukturmodell. Der Abstand Ca–OW1 beträgt 2.50(1) Å, der Abstand Ca2–OW2 beträgt 2.55(1) Å, beide Werte weichen um 0.1–0.2 Å vom Literaturwert ab. In Tab. A.4 im Anhang finden sich die verfeinerten Atomkoordinaten und in Tab. A.5 die interatomaren Abstände. Die Verschiebungsparameter der Atome (engl. „atomic displacement factors“, ADP) sind gleich null, was daran liegt, daß nur ein relativ kleiner 2ϑ -Bereich vermessen wurde, so daß nicht genug Daten für eine Verfeinerung der Verschiebungsparameter zur Verfügung stehen.

Die H-Atome sind nicht zu lokalisieren, dadurch sind auch keine direkten Angaben über Ordnungszustand oder eventuelle H-Brücken des Kristallwassers möglich. Indirekte Aussagen lassen sich mit Hilfe der Abstände zwischen den OW-Atomen und den nächsten O-Atomen im Polyedergerüst tätigen. Dazu werden die beiden verschiedenen H₂O-Moleküle in Anlehnung an die Nomenklatur von Bezou et al. (1995) H₂O(1) (enthält OW1) bzw. H₂O(2) (enthält OW2) genannt. Gemäß Modell sind in der Elementarzelle doppelt so viele Moleküle von H₂O(2) vorhanden wie von H₂O(1).

OW1 hat acht O-Atome als nächste Nachbarn im Polyedergerüst. Da OW1 eine spezielle Lage besetzt (Wyckoff-Position 2a), sind je zwei dieser acht Nachbarn symmetrieäquivalent. So ergeben sich zwischen OW1 und den Nachbaratomen vier verschiedene Abstände, die von 2.88(2)–3.22(2) Å reichen. Eventuelle H-Brücken von H₂O(1) zu einem dieser Nachbarn sind am kürzesten, wenn die drei beteiligten Atome in einer Linie liegen. Die minimale Länge der H-Brücken errechnet sich somit aus der Differenz des jeweiligen Abstandes OW1–Gerüst-O und dem O–H-Bindungsabstand im H₂O von 0.957 Å (Holleman und Wiberg, 1995). Die errechneten Werte liegen für H₂O(I) zwischen 1.9 und 2.2 Å. Die Winkel zwischen OW1 und seinen nächsten Gerüstnachbarn liegen zwischen 62 und 147°. Einige dieser Winkel sind etwa so groß wie der H–O–H-Winkel im H₂O-Molekül (Tab. 5.1), welcher 104.5° beträgt (Holleman und Wiberg, 1995). Abb. 5.4 zeigt exemplarisch einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von HH mit OW1 und seinen nächsten Nachbarn bei 298 K.

Tabelle 5.1: Ausgewählte O–OW–O-Winkel in HH bei 298 K. n beziffert, wie oft die jeweiligen Winkel symmetriebedingt auftreten.

Atomtripel	Winkel [°]	n	Atomtripel	Winkel [°]	n
O21–OW1–O21	109.9(5)	1	O21–OW2–O44	108.4(5)	1
O21–OW1–O41	99.0(5)	2	O34–OW2–O33	103.1(5)	1
O32–OW1–O34	97.6	2	O42–OW2–O11	102.8(5)	1
O22–OW1–O32	109.4(5)	2	O31–OW2–O22	104.2(5)	1

Für OW2 gelten ähnliche Bedingungen, doch sind die nächsten Nachbarn nicht so symmetrisch angeordnet, weil OW2 eine allgemeine Lage besetzt (Wyckoff-Position 4c). Die OW–O-Abstände variieren zwischen 2.72(2)–3.51(2) Å, und mit einer O–H-Bindungslänge

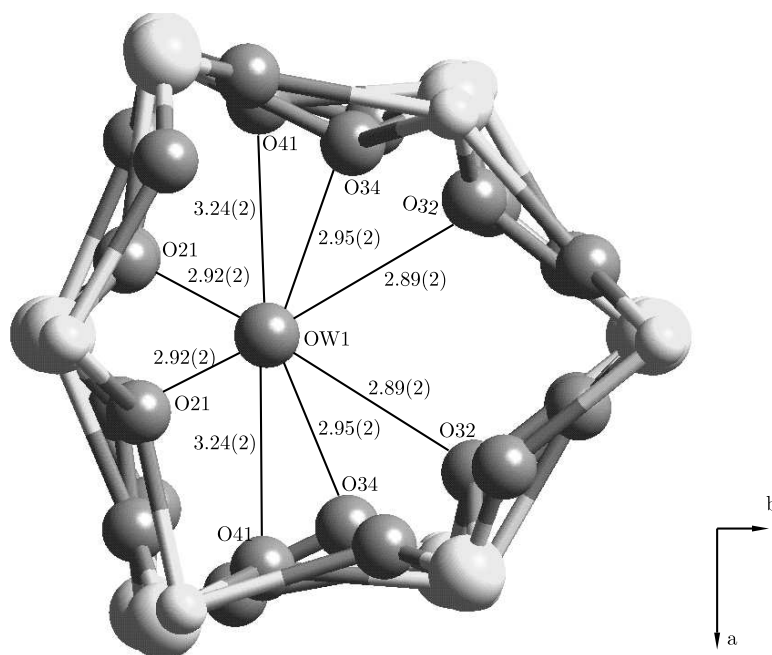


Abbildung 5.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von HH bei 298 K entlang c mit interatomaren Abständen (in Å) zwischen OW1 und den nächsten O-Atomen im Gerüst. Das Ausgangsmodell für die Struktur-Verfeinerung ist das von Bezou et al. (1995) ohne Protonen. OW2 wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Hellere Kugeln: Ca- bzw. S-Atome, dunklere Kugeln: O-Atome. Aus den Abständen der nächsten O-Atome im Polyedergerüst zu OW1 ergeben sich potentielle Wasserstoff-Brücken mit minimal ca. 1.9-2.2 Å Länge. Da die nächsten O-Atome räumlich angeordnet sind, bieten sich bei eventuellen Wasserstoff-Brücken räumlich verschiedene Orientierungsmöglichkeiten für die H_2O -Moleküle.

von 0.957 Å ergeben sich analog mögliche H-Brücken mit minimal 1.7-2.5 Å Länge. Die Winkel zwischen OW2 und den nächsten Nachbarn im Gerüst liegen zwischen 60 und 160 °. Wie für OW1, so sind auch für OW2 einige dieser Winkel etwa so groß wie der H-O-H-Winkel im H_2O (Tab. 5.1).

Tabelle 5.2: Gitterparameter von Bassanit bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/K	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	$V/\text{Å}^3$
298 (Bezou et al.)	12.0317(4)	6.9269(2)	12.6712(3)	90.27(1)	1056.0(3)
298	12.0330(2)	6.9303(2)	12.6718(2)	90.26(1)	1056.7(3)
40	12.0017(2)	6.9138(2)	12.6251(2)	90.25(1)	1047.8(3)
20	12.0023(2)	6.9138(1)	12.6264(2)	90.25(1)	1047.8(3)
11	12.0019(2)	6.9139(2)	12.6261(2)	90.25(1)	1047.8(3)

5.3.1.2 Tieftemperaturmessungen

Die Gitterparameter der Tieftemperaturmessungen (Tab. 5.2) zeigen, daß die Struktur des Polyedergerüsts von 298 K bis 11 K praktisch unverändert bleibt. Die bei 40, 20 bzw. 11 K aufgenommenen Diffraktogramme unterscheiden sich lediglich durch die temperaturbedingt verschobenen Reflexlagen von den Daten bei 298 K und sind untereinander annähernd deckungsgleich. So ergeben sich im Rahmen der Fehler die gleichen Gitterparameter für 40, 20 und 11 K (s. Tab. 5.2). Die Verfeinerungen ergaben die nachstehend aufgelisteten R -Werte (Tab. 5.3). Abb. 5.5 zeigt exemplarisch die berechneten und gemessenen Daten mitsamt Differenzkurve für 11 K im Bereich des ersten Detektors.

Temperatur/K	R_{WP}	R_P	χ^2
40 K	21.19	15.51	1.420
20 K	16.88	12.64	1.683
11 K	16.68	12.03	1.666

Tabelle 5.3: Gütekriterien der Strukturverfeinerungen von HH bei verschiedenen Temperaturen.

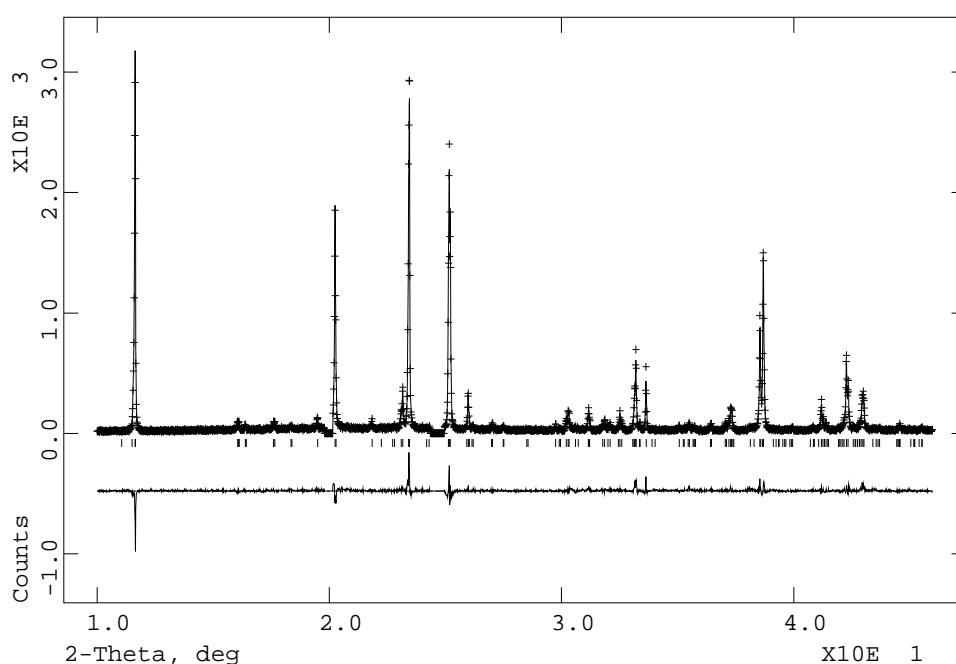


Abbildung 5.5: Gemessenes (+++) und berechnetes (—) Beugungsbild von HH bei 11 K im Bereich des ersten Detektors. Die Verfeinerung basiert auf dem Strukturmodell von Bezou et al. (1995) ohne Protonen. Differenzkurve unten.

Die relativen Änderungen der Gitterparameter zwischen 298 und 11 K sind gering und betragen 0.26 % für a , 0.24 % für b und 0.37 % für c . Der monokline Winkel bleibt im Rahmen des Fehlers konstant. Somit verringert sich das Elementarzellenvolumen in diesem Temperaturintervall um 0.87 %. Mit Hilfe der für 298 K errechneten Gitterparameter kann die mittlere thermische Ausdehnung entlang den einzelnen Achsen berechnet werden:

$$a = a_0 (1 + \alpha_{11} \Delta T) \Rightarrow \alpha_{11} = 9.0(1) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}, \quad (5.14)$$

$$b = b_0 (1 + \alpha_{22} \Delta T) \Rightarrow \alpha_{22} = 8.2(2) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1} \quad \text{und} \quad (5.15)$$

$$c = c_0 (1 + \alpha_{33} \Delta T) \Rightarrow \alpha_{33} = 1.25(1) \cdot 10^{-5} \cdot K^{-1}. \quad (5.16)$$

Die berechneten Koeffizienten zeigen eine mäßige Anisotropie der thermischen Ausdehnung entlang den Hauptachsen. Sie ist für Gips deutlich ausgeprägter. Hier betragen die Ausdehnungskoeffizienten entlang den kristallographischen Achsen $3.98 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für a , $4.36 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ für b und $2.53 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ für c (Schofield et al., 1996)².

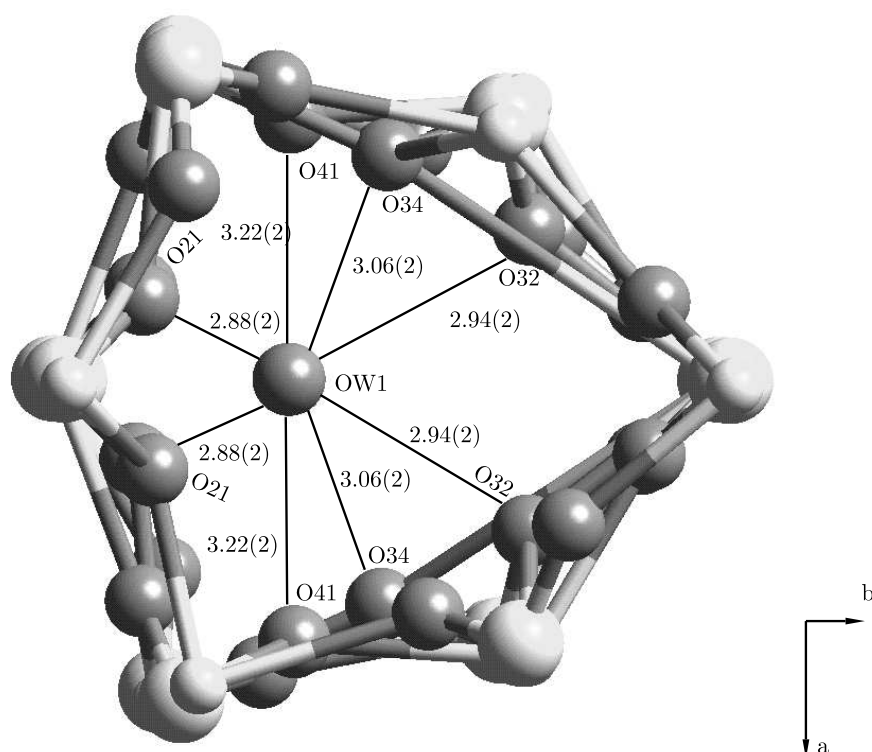


Abbildung 5.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von HH bei 11 K entlang [001] mit interatomaren Abständen (in Å) zwischen OW1 und den nächsten O-Atomen im Gerüst. Das Ausgangsmodell für die Strukturverfeinerung ist das von Bezou et al. (1995) ohne Protonen. OW2 wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Hellere Kugeln: Ca- bzw. S-Atome, dunklere Kugeln: O-Atome. Aus den Abständen der nächsten O-Atome im Polyedergerüst zu OW1 ergeben sich potentielle Wasserstoff-Brücken mit minimal ca. 1.9-2.2 Å Länge. Da die nächsten O-Atome räumlich angeordnet sind, bieten sich bei eventuellen Wasserstoff-Brücken räumlich verschiedene Orientierungsmöglichkeiten für die H₂O-Moleküle.

Die verfeinerten Koordinaten für die Atome des HH-Polyedergerüsts weichen bei tiefen Temperaturen nur gering (3-4 σ) gegenüber den Werten bei 298 K ab. Auch zwischen 40

²Schofield et al. (1996) geben keine Fehler für diese Werte an

und 11 K ergeben sich keine größeren Änderungen ($3-4 \sigma$). Zusammen mit den interatomaren Abständen sind die Atomkoordinaten für HH und tiefe Temperaturen im Anhang in Tab. A.6-A.11 aufgeführt. Auch die OW-Atome bleiben in ihrer relativen Lage zur Zentralachse der Kanäle annähernd konstant. Die Abstände zu den nächsten Ca-Atomen bei 11 K betragen $2.41(1) \text{ \AA}$ für Ca4-OW1 bzw. $2.45(1) \text{ \AA}$ für Ca2-OW2. Gegenüber 298 K ist das eine Änderung um $0.09(2)$ bzw. $0.10(2) \text{ \AA}$.

Die Abstände von den OW-Atomen zu ihren nächsten Nachbarn im Polyedergerüst bleiben zwischen 298 und 11 K praktisch unverändert. Bei 11 K liegen die Abstände für OW1 zwischen $2.88(2)$ und $3.22(2) \text{ \AA}$ und für OW2 zwischen $2.80(2)$ und $3.46(2) \text{ \AA}$. Die Winkel zwischen den OW-Atomen und ihren Nachbarn liegen wieder zwischen etwa 60 und 160° , wobei sowohl für $\text{H}_2\text{O}(1)$ als auch für $\text{H}_2\text{O}(2)$ wieder mehrere Winkel auftreten, deren Betrag etwa dem des H-O-H-Winkels im H_2O entspricht.

Eventuelle Wasserstoff-Brücken zwischen Protonen und O-Atomen im Gerüst haben damit bei einem O-H-Bindungsabstand von 0.957 \AA (Holleman und Wiberg, 1995) im H_2O -Molekül eine minimale Länge von ca. $1.8-2.2 \text{ \AA}$ bzw. $1.9-2.5 \text{ \AA}$. Die Anordnung der nächsten Nachbarn von OW1 bzw. OW2 bei 11 K entspricht der bei 298 K vorliegenden. Die Winkel zwischen OW1 bzw. OW2 und ihren nächsten Nachbarn ändern sich gegenüber 298 K um $1-2^\circ$. Abb. 5.6 zeigt wiederum exemplarisch einen Ausschnitt der Kristallstruktur von HH mit OW1 und seinen nächsten Nachbarn bei 11 K.

5.3.2 Calciumsulfat-Hemimethanolat

Die Reflexe in den Diffraktogrammen von HM haben eine Halbwertsbreite von mindestens $0.3^\circ 2\theta$ und sind damit mindestens sechsmal so breit wie die Reflexe von HH. Die Zählstatistik ist schlecht. Bei der Auswertung zeigte sich, daß in den gemessenen Diffraktogrammen Reflexe enthalten waren, die mit den Reflexpositionen für HM nicht übereinstimmen. Die Indizierung ergab, daß es sich bei der zusätzlichen Phase um $\beta\text{-CaSO}_4$ handelt, daher wurde die Diffraktogramm-Anpassung mit zwei Phasen durchgeführt. Für HM stimmt der berechnete Wert für a bei 298 K im Rahmen des Fehlers (3σ) mit dem Literaturwert überein, c weicht jedoch um 4σ ab (Tab. 5.4).

Temperatur[K]	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
298 (Reisdorf & Abriel)	6.942(1)	6.354(1)	265.2(1)
298	6.944(1)	6.346(1)	264.5(2)
40	6.923(3)	6.320(3)	262.2(4)
11	6.925(1)	6.321(2)	262.5(4)

Tabelle 5.4: Gitterparameter von HM bei 298, 40 und 11 K.

Als Startwerte für die Bestimmung der Gitterkonstanten von $\beta\text{-CaSO}_4$ wurden die von Hawthorne und Ferguson (1975) angegebenen, aus Einkristalluntersuchungen gewonnenen Werte verwendet (RG *Amma*). Die Übereinstimmung der berechneten Gitterkonstanten mit den Literaturwerten ist deutlich schlechter als im Falle des HM, wie aus Tab. A.12 hervorgeht.

Die beiden HM-Tieftemperatur-Datensätze sind annähernd deckungsgleich. Zwischen 298 und 11 K nehmen die Gitterparameter des HM nur wenig ab. Die relativen Änderungen der Gitterparameter betragen 0.27% für a , 0.27% für b und 0.39% für c . Die daraus fol-

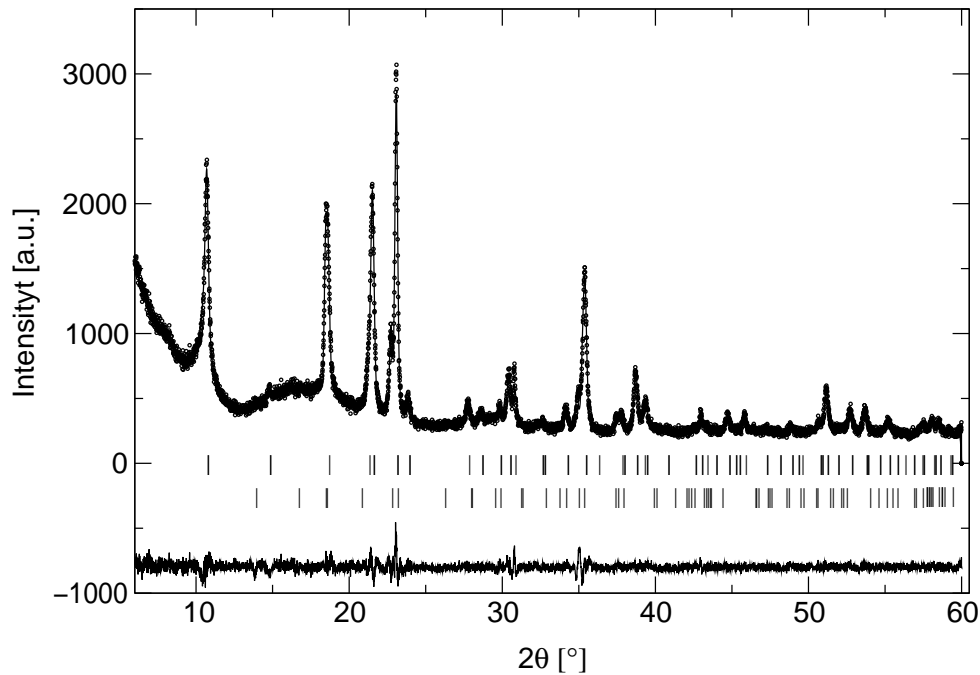


Abbildung 5.7: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm von HM bei 298 K mit Differenzkurve. Zur besseren Übersicht ist die Differenzkurve nach unten verschoben; die obere Marker-Reihe bezeichnet die Reflexpositionen für HM, die untere die für β -CaSO₄.

gende Abnahme im Elementarzellenvolumen beträgt 0.93 %. Das sind Änderungen in der Größenordnung derer von Bassanit ($\Delta V_{EZ}^{298-11K} = 0.87\%$), und die relative Abnahme der Gitterparameter für HM spiegelt eine etwa gleiche Anisotropie wie im Falle des HH wider. Die durchgeführten Bestimmungen der Gitterparameter ergaben folgende Gütekriterien:

Temperatur [K]	R_{WP}	R_P	χ^2	R_{Bragg}^{HM}	$R_{Bragg}^{\beta-CaSO_4}$
298 K	19.4	24.7	1.81	2.45	1.30
40 K	23.0	24.0	2.11	3.50	1.33
11 K	20.1	23.0	1.71	2.40	2.09

Tabelle 5.5: Gütefaktoren der Gitterparameterbestimmung von HM und β -CaSO₄ bei 298, 40 und 11 K.

Tab. 5.4 enthält die Werte für die Gitterparameter bei den jeweiligen Temperaturen. Zum besseren Vergleich mit den Gitterparametern des Bassanit sind die Gitterparameter von HM in orthohexagonaler Aufstellung der Elementarzelle in Tab. 5.6 aufgeführt. Tab. A.12 im Anhang enthält die berechneten Gitterparameter für β -CaSO₄.

Über den gleichen Ansatz wie bei HH (Gl. 5.15-5.16) errechnen sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang den kristallographischen Achsen für HM und β -CaSO₄. Tab. 5.7 enthält sie zusammen mit den Werten für HH und Gips. Zum besseren Vergleich wurden die Ausdehnungskoeffizienten für HM für eine orthogonal aufgestellte Elementarzelle berechnet.

Tabelle 5.6: Gitterparameter von HM bei 298, 40 und 11 K, orthohexagonale Aufstellung der Elementarzelle.

Temperatur [K]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
298 (Reisdorf & Abriel)	12.023(2)	6.942(1)	12.708(2)	1060.6(3)
298	12.027(2)	6.944(1)	12.692(2)	1059.9(5)
40	11.991(2)	6.923(3)	12.640(6)	1049(1)
11	11.994(2)	6.925(1)	12.642(4)	1050.0(7)

Tabelle 5.7: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten für HH, HM, β -CaSO₄ und Gips. *: Schofield et al. (1996) geben keine Fehler an.

Substanz	α_{11} [K ⁻¹]	α_{22} [K ⁻¹]	α_{33} [K ⁻¹]
HH	$9.0(1) \cdot 10^{-6}$	$8.2(2) \cdot 10^{-6}$	$1.25(1) \cdot 10^{-5}$
HM	$9(1) \cdot 10^{-6}$	$9(1) \cdot 10^{-6}$	$1.0(2) \cdot 10^{-5}$
β -CaSO ₄	$4(2) \cdot 10^{-6}$	$8(4) \cdot 10^{-6}$	$1.2(6) \cdot 10^{-5}$
Gips (Schofield et al.)*	$3.98 \cdot 10^{-6}$	$4.36 \cdot 10^{-5}$	$2.53 \cdot 10^{-5}$

5.4 Diskussion

Mit hochauflösender Röntgenpulverbeugung wurde die Kristallstruktur von HH bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen untersucht. Bei den dabei durchgeführten Strukturverfeinerungen wurde die Annahme monokliner Symmetrie für HH bestätigt. Weiterhin wurde der grundsätzliche Aufbau des von Bezou et al. (1995) vorgeschlagenen Strukturmodells bestätigt. Die relativ hohen R -Werte der Verfeinerungen beruhen auf der Zählstatistik der Diffraktogramme. Durch die geringe Halbwertsbreite der Reflexe in den Diffraktogrammen besteht ein großer Anteil des Diffraktogrammes aus Untergrund, welcher durch seine geringen Zählraten eine schlechte Zählstatistik hat und daher den Pattern- R -Wert erhöht.

Die temperaturbedingten Änderungen im Polyedergerüst des HH sind zwischen 298 und 11 K gering, wie die berechnete thermische Ausdehnung entlang den kristallographischen Achsen zeigt. Auch die OW-Atome bleiben in ihrer Lage praktisch unverändert. Außerdem zeigt die unmittelbare Umgebung der OW-Atome nur unwesentliche Änderungen. Über das gesamte untersuchte Temperaturintervall hinweg ist es daher grundsätzlich möglich, daß sich H-Brücken zwischen den Wassermolekülen und O-Atomen des Polyedergerüsts bilden. Wenn H-Brücken ausgebildet werden, so sind mehrere und räumlich verschiedene Orientierungen für die H₂O-Moleküle möglich. Das begünstigt die Annahme einer Orientierungsfehlordnung der H₂O-Moleküle.

Sowohl für H₂O(1) als auch für H₂O(2) sind darunter mehrere Orientierungsmöglichkeiten, für die jeweils beide Protonen annähernd lineare H-Brücken zu den Nachbarn aufbauen können. Dabei wird das Molekül kaum verzerrt, weil der betreffende O–OW–O-Winkel nur wenig vom H–O–H-Winkel im freien H₂O-Molekül abweicht. Nicht weiter berücksichtigt wird in diesem Zusammenhang die Möglichkeit, daß nur ein Proton eines H₂O-Moleküls

H-Brücken zum Gerüst aufbaut. In jenem Fall ergäbe sich eine große Anzahl von Orientierungsmöglichkeiten. Die Minimallänge der möglichen H-Brücken liegt mit 1.8-2.4 Å etwa in der Größenordnung der H-Brücken in Gips, die 1.856(2) Å bzw. 1.941(2) Å lang sind (Pedersen, 1982). Nach der von Novak (1974) vorgenommenen Klassifikation sind H-Brücken dieser Länge schwach (vgl. Kap. 3) und haben eine Bindungsenergie von ca. 4 kJ/mol. Eine Orientierungsfehlordnung der H₂O-Moleküle wird damit zusätzlich erleichtert, weil die ausgebildeten H-Brücken selbst dann noch schwach sind, wenn sie die Minimallänge aufweisen. Hierbei wird jedoch vorausgesetzt, daß eventuell ausgebildete H-Brücken stets tatsächlich die minimale Länge annehmen. Über die wirkliche Länge solcher Brücken läßt sich derzeit nur spekulieren. Möglicherweise werden solche Orientierungen bevorzugt, bei denen das H₂O-Molekül nur gering oder gar nicht verzerrt wird. Ob eine statische oder dynamische Fehlordnung vorliegt, ist allein mit Röntgenmessungen nicht zu bestimmen.

Wenn der Einfluß der thermischen Energie auf die Atome in Bassanit berücksichtigt und weiterhin in Betracht gezogen wird, daß die Entwässerung des Bassanit schon bei ca. 313 K beginnt (IGE2, 1995), dann ist eine dynamische Fehlordnung der H₂O-Moleküle bereits bei Raumtemperatur vorstellbar. Bei 298 K hat ein Wassermolekül eine kinetische Energie von etwa 4 kJ/mol (Barrow, 1984), und das liegt in der gleichen Größenordnung wie die Bindungsenergie der H-Brücken. Somit könnten die H₂O-Moleküle schwache H-Brücken zu den benachbarten O-Atomen im Gerüst ausbilden, orientieren sich aber wegen der thermischen Anregung permanent um. Dadurch springen sie zwischen den einzelnen, räumlich angeordneten „Bindungspartnern“ hin und her, und es kommt zu dynamischer Fehlordnung.

Unter diesem Aspekt sind die gegenüber den von Bezou et al. (1995) angegebenen Werten signifikant verschiedenen Koordinaten der OW-Atome kristallchemisch nicht unsinnig. Die interatomaren Abstände zu den nächsten O-Atomen im Gerüst ändern sich dadurch gegenüber den Literaturwerten (2.81 - 3.38 Å für OW2) nur in sehr geringem Maße. Das obengenannte Modell für die Orientierungsfehlordnung in HH hätte zur Folge, daß sich die Protonen um den Molekülschwerpunkt des Wassers bewegen. Der liegt sehr dicht am O-Atom des Wassers, denn die H-Atome haben im Vergleich zum O-Atom nur eine kleine Masse. Das O-Atom des H₂O bliebe somit praktisch stets am selben Ort. Das erklärt zugleich, warum die OW-Atome bei allen untersuchten Temperaturen lokalisiert werden konnten.

Im Hinblick auf eine wahrscheinliche Orientierungsfehlordnung der H₂O-Moleküle stellt sich die Frage, ob die von Bezou et al. (1995) genannten Koordinaten für die Protonen korrekt sind. Möglicherweise werden die von Bezou et al. (1995) beschriebenen Orientierungen bevorzugt eingenommen, einen triftigen Grund gibt es dafür bislang aber nicht. Die Untersuchungen an HM haben zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen der schlechten Kristallinität der Probe (Abb. 4.3) und der Halbwertsbreite der Reflexe. Das bestätigt die Beobachtungen bei der Phasenanalyse und von Reisdorf und Abriel (1988). Die von den Autoren genannten Gitterkonstanten konnten im Rahmen des berechneten Fehlers nicht bestätigt werden, der Unterschied ist aber klein. Unabhängig davon zeigt auch HM eine ähnlich geringe thermische Ausdehnung wie HH. Die von Reisdorf und Abriel (1988) angenommene Übereinstimmung der Kristallstrukturen scheint damit unterstützt zu werden. Eindeutige Aussagen kann hierüber nur eine Strukturbestimmung

erbringen. Hierfür ist aber ein neuer Datensatz mit längerer Zählzeit pro Schritt und über einen wesentlich größeren Winkelbereich hinweg aufzunehmen, um eine bessere Zählstatistik zu erhalten.

Die berechneten Gitterparameter für β -CaSO₄ weisen eine signifikante Abweichung gegenüber den Literaturwerten von Hawthorne und Ferguson (1975) auf, was vermutlich am geringen Phasenanteil des β -CaSO₄ und an der Datenqualität liegt. Der 302-Reflex konnte nicht angepaßt werden, darin liegen wahrscheinlich die relativ hohen R -Werte der Gitterparameterbestimmung begründet. Die berechneten Kenngrößen für die thermische Ausdehnung können dennoch zum Vergleich mit HH, HM und Gips herangezogen werden.

Kapitel 6

Neutronenbeugung

Analog zur Röntgenbeugung am Kristall kann auch Neutronenstrahlung zur Untersuchung einer Kristallstruktur verwendet werden. Die Streuung der Neutronen findet aber am Atomkern statt und nicht (wie bei Röntgenstrahlung) an den Elektronen. Damit ist die Streuung von Neutronen unabhängig von der Ordnungszahl. So können in einer Strukturbestimmung auch leichte Elemente neben schweren lokalisiert werden. Darüber hinaus variieren die Streufaktoren, anders als bei der Röntgenbeugung, auch bei einzelnen Isotopen eines Elementes.

Die Wechselwirkung zwischen Neutron und Kern hängt vom Spinzustand ab. Der Mittelwert $\langle b_i \rangle$ über alle Isotope und alle möglichen Spinzustände wird als kohärente Streulänge b_{coh} bezeichnet, und die mittlere quadratische Abweichung von b_i vom Mittelwert $\langle b_i \rangle$ ist die inkohärente Streulänge b_{inc} :

$$b_{coh} = \langle b_i \rangle \quad (6.1)$$

$$b_{inc} = \sqrt{\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2} \quad (6.2)$$

Für ein Isotop mit Kernspin I ergeben sich zwei verschiedene Streulängen b^+ und b^- , die den beiden Gesamtspinzuständen $J^+ = I + 1/2$ und $J^- = I - 1/2$ entsprechen. Damit lassen sich der kohärente und der inkohärente Streuquerschnitt σ_{coh} bzw. σ_{inc} bestimmen (ausgedrückt in barn, wobei $1 \text{ barn} = 100 \text{ fm}^2$):

$$\sigma_{coh} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (6.3)$$

$$\sigma_{inc} = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2), \quad (6.4)$$

woraus durch Summation beider Größen der totale gebundene Streuquerschnitt σ erhalten wird:

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{inc}. \quad (6.5)$$

Die Streufaktoren sind nicht von $(\sin \theta)/\lambda$ abhängig und werden deswegen nicht mit zunehmendem Beugungswinkel kleiner. Das erlaubt Messungen über einen sehr großen 2θ -Bereich. Darüber hinaus haben auch sehr leichte Kerne vergleichbare Streufaktoren wie die schwereren Kerne. Das gestattet das Auffinden von H-Atomlagen neben schwereren

Elementen in einer Kristallstruktur, was mit Röntgenmethoden nicht bzw. nur schwer möglich ist. Gerade für die Lokalisierung von H-Atomen hat sich die Neutronenbeugung als bewährte Methode etabliert. H ist ein sehr geeignetes Beispiel für die Unterschiede in den Streuquerschnitten verschiedener Isotope eines Elementes (Tab. 6.1).

Isotop	σ_{coh} [barn]	σ_{inc} [barn]
^1H	1.7583	80.27
^2H (=D)	5.592	2.05

Tabelle 6.1: Streuquerschnitte für ^1H und ^2H (Werte entnommen aus Sears, 1992).

^1H besitzt einen derart hohen inkohärenten Streuquerschnitt, daß bereits durch geringe Protonenmengen in der Probe die Untergrundstreuung stark ansteigt. Damit verschlechtert sich das Verhältnis zwischen Signalhöhe und Untergrund, was die Auswertung eines Diffraktogrammes - z.B. das Auffinden von Protonenlagen - erschwert. Daher wird für Neutronenbeugungsexperimente gewöhnlich ^1H möglichst quantitativ gegen ^2H ausgetauscht, das einen bedeutend niedrigeren inkohärenten Streuquerschnitt besitzt (Tab. 6.1).

Ziel der Untersuchungen war die Lokalisierung der Protonen, um den Widerspruch im Hinblick auf die Ergebnisse von Bezou et al. (1995) und Winkler und Hennion (1994) (vgl. Kap. 3) zu erklären. Weiterhin war zu untersuchen, ob für den Fall einer dynamischen Fehlordnung der H_2O -Moleküle in HH - wie von Winkler und Hennion (1994) postuliert und durch die Ergebnisse der hochauflösenden Röntgenbeugung in dieser Arbeit angedeutet - mit sinkender Temperatur eine Ordnung oder statische Fehlordnung der Protonen eintritt.

Abschließend ist festzuhalten, daß bislang außer in dieser Arbeit keine Strukturverfeinerungen an HH bzw. HD bei tiefen Temperaturen vorgenommen wurden. Somit stehen auch keine Vergleichsdaten aus der Literatur zur Verfügung, vor allem nicht für die Lagen der Protonen.

6.1 Experimente

Am Pulverdiffraktometer E9 (Többens et al., 2001) des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin (Abb. 6.1) wurden Neutronenbeugungs-Experimente an HD (Synthese s. Kap. 4) bei 298, 40, 20 und 2 K vorgenommen. Hierfür wurde ein *Orange Cryostate* (HMI, 2002) verwendet, der Messungen zwischen 1.5 und 300 K ermöglicht. Die von der Probe gestreute Strahlung wird von 64 halbkreisförmig angeordneten Detektoren registriert, denen je ein Kollimator vorgeschaltet ist.

Als Probenbehälter diente ein zylindrischer Probencontainer (\varnothing 15 mm, Höhe ca. 100 mm) aus Vanadium. Vanadium hat einen kohärenten Streuquerschnitt von 0.018 bn, so daß im Diffraktogramm praktisch keine V-Reflexe auftreten. Zunächst wurde die Messung bei 2 K, dann bei 20, 40 und schließlich 298 K durchgeführt. Der Meßbereich erstreckte sich von etwa $5 - 158^\circ 2\theta$, und die Schrittweite betrug etwa $0.06^\circ 2\theta$. Die Probenpeaks hatten eine minimale Halbwertsbreite von $0.3^\circ 2\theta$. Bei jeder Messung wurde gegen konstanten Monitor gemessen, die gesamte Meßzeit bei einer Temperatur betrug etwa 24 h, was einer mittleren Zählzeit von ca. 30 s pro Schritt entspricht.

Zur Bestimmung der Wellenlänge wurde vor der ersten Probenmessung eine Messung mit

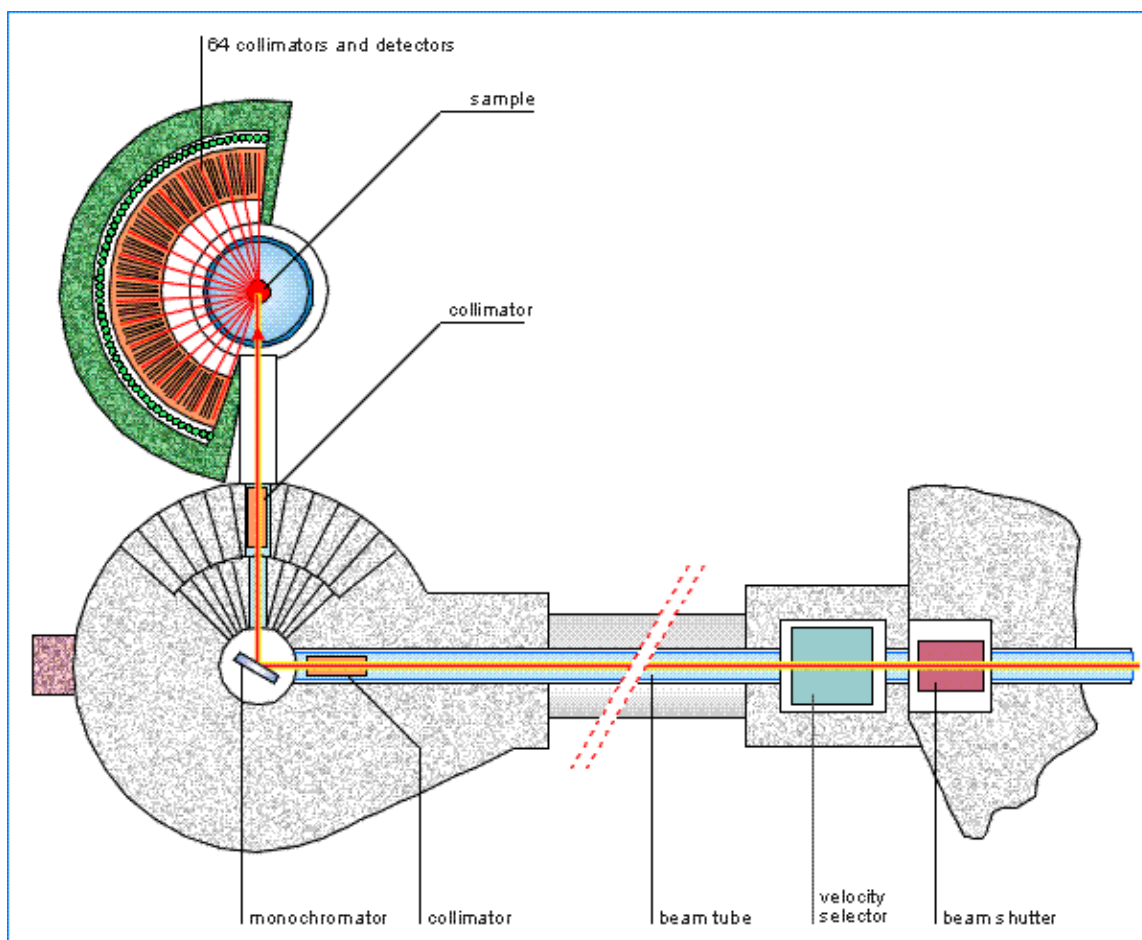


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau des E9-Pulverdiffraktometers am HMI, Berlin (aus: <http://www.hmi.de/bensc/instrumentation/instrumente/e9/e9-pic.html>).

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NST 674 a) als externem Standard durchgeführt. Aus der Verfeinerung dieser Substanz wurde die Wellenlänge der verwendeten Strahlung zu $\lambda = 1.7964(1) \text{ \AA}$ bestimmt.

6.2 Auswertung

Die Meßdaten wurden mit Hilfe des Programmes FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 1990) ausgewertet. Zunächst wurden über eine Diffraktogrammanpassung mit der LeBail-Methode (s. Kap. 5.2) die Gitter- und Profilparameter bestimmt. Anschließend wurde eine Strukturverfeinerung mit der Rietveld-Methode (s. Kap. 5.2) vorgenommen. Ausgangsmodell war das von Bezou et al. (1995) vorgeschlagene Strukturmodell; der Untergrund wurde in allen aufgenommenen Diffraktogrammen durch ein Polynom 6. Grades modelliert.

Die starke Untergrundstreuung und das dadurch schlechte Signal/Untergrund-Verhältnis erschwerten die Auswertung der Daten. Hinzu kam eine starke Überlappung der Reflexe oberhalb $75^\circ 2\theta$. Bei der Strukturverfeinerung wurden wie bei der Auswertung der Röntgendaten (Kap. 5) zunächst nur die Koordinaten der Atome des Polyedergerüsts und

der OW-Atome verfeinert. Dabei war es erforderlich, die S-O-Bindungsabstände für alle Datensätze innerhalb enger Grenzen festzusetzen (engl. „soft distance constraints“, sdc). Das liegt an der Daten-Qualität und der Tatsache, daß S-Atome infolge ihres geringen kohärenten Streuquerschnittes mit Neutronen nur schwer zu detektieren sind.

Im weiteren Verlaufe der Verfeinerung wurden dreidimensionale Fourier-Karten berechnet, um anhand nicht zugeordneter Dichtekonzentrationen mögliche Positionen der H/D-Atome zu lokalisieren. Abb. 6.2 zeigt exemplarisch eine solche Fourier-Karte.

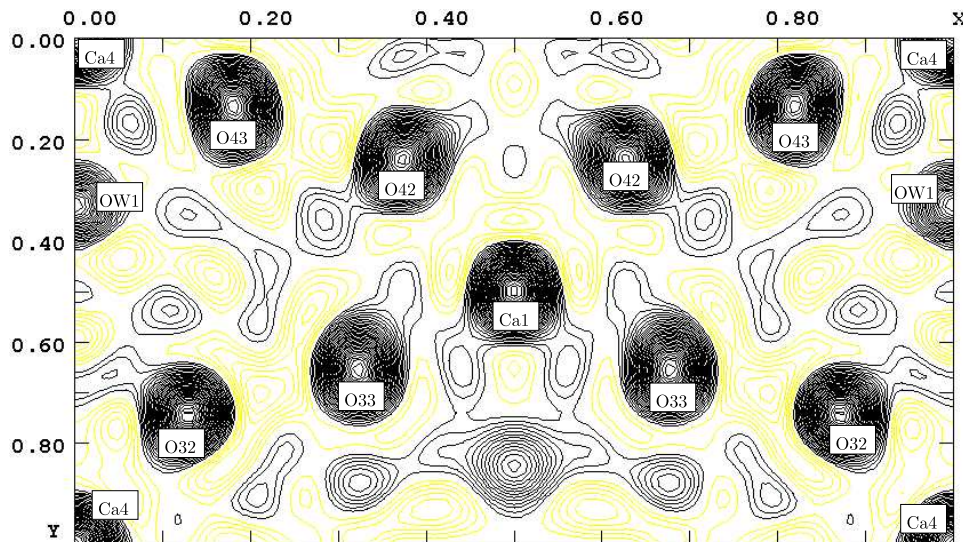


Abbildung 6.2: Fourier-Karte der Kristallstruktur von HD bei 2 K, Blick auf die xy -Ebene bei $z = 0$, Linienabstand $1 \text{ barn}/\text{\AA}^3$. Je dichter die Linien zusammenliegen, desto höher die Streulängendichte. Schwarze Linien repräsentieren positive Dichten, hellere Linien negative Dichten. Die erkennbaren Dichtemaxima lassen sich nur den bereits lokalisierten Atomen zuordnen. Hinweise auf die Lagen der H/D-Atome sind aus den berechneten Karten nicht zu entnehmen.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 298 K

Alle Diffraktogramme zeichnen sich durch eine sehr starke Untergrundstreuung aus, die das Signal/Untergrund-Verhältnis auf 3-4 : 1 reduziert. Das in Bezou et al. (1995) aufgeführte Diffraktogramm zeigt ebenfalls ein Signal/Untergrund-Verhältnis von 3-4 : 1, obgleich die untersuchte Probe nicht deuteriert ist. Eine volldeuterierte Probe sollte jedoch gegenüber einer nichtdeuterierten einen deutlich verringerten Untergrund zeigen, so daß eine unvollständige Deuterierung sehr wahrscheinlich ist.

Die berechneten Gitterparameter für HD bei 298 K weichen signifikant von den Literaturwerten (Bezu et al., 1995) ab; das Volumen der Elementarzelle unterscheidet sich um weniger als 1 % (Tab. 6.2). Abb. 6.3 zeigt das gemessene und berechnete Diffraktogramm mit Differenzkurve.

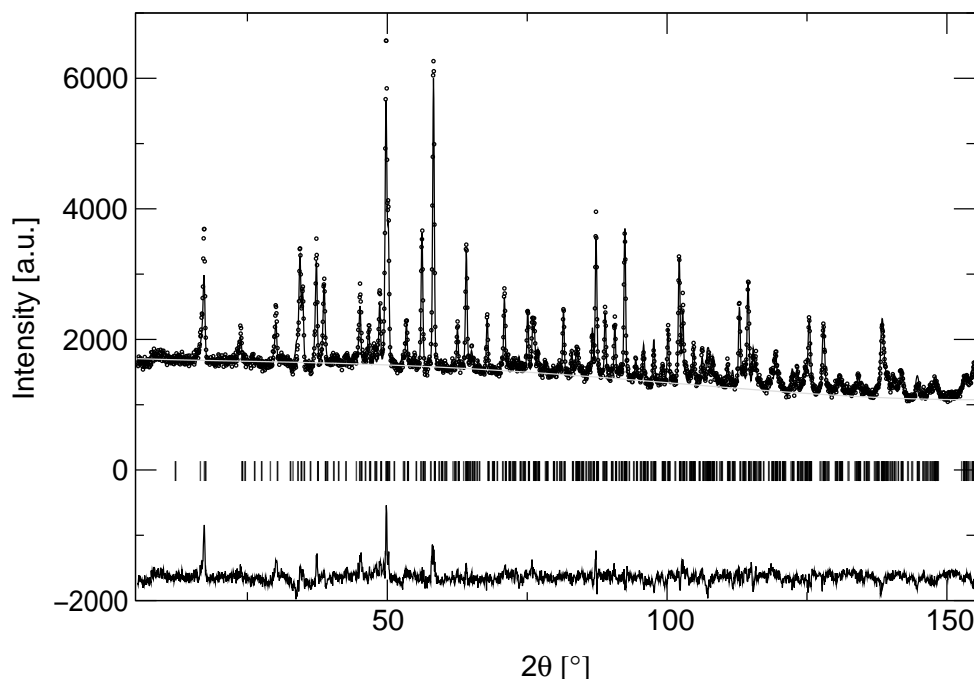


Abbildung 6.3: Gemessenes ($\circ \circ \circ$) und berechnetes ($—$) Beugungsbild von HD bei 298 K mit Differenzkurve (zur besseren Übersicht nach unten verschoben). Der Verfeinerung liegt das um die Protonen reduzierte Strukturmodell von Bezou et al. (1995) zugrunde. Die Markerreihe bezeichnet die Reflexpositionen.

Bei der Verfeinerung wurden R_P -, R_{WP} -, R_{Bragg} - und χ^2 -Werte von 27.5, 23.1, 16.0 und 4.41 erzielt. Die Atomkoordinaten sind im Anhang in Tab. B.1 aufgeführt. Die verfeinerten Koordinaten der Atome des Polyedergerüsts stimmen mit den Ergebnissen von Bezou et al. (1995) überwiegend im Rahmen des Fehlers (3σ) überein. Bei O41 weicht die x -Koordinate signifikant von den Angaben in Bezou et al. (1995) ab, ebenso die z -Koordinate von OW2 und die y -Koordinate von OW1. Für O11 sind alle Koordinaten signifikant verschieden, so daß sich auch einige interatomare Abstände signifikant von den Literaturwerten unterscheiden. Die Abweichungen liegen meist in der Größenordnung von weniger als 0.1 \AA bis maximal 0.2 \AA . So weichen z.B. Ca4–OW1 ($2.24(1) \text{ \AA}$) und Ca2–OW2 ($2.45(1) \text{ \AA}$) um 0.18 und 0.09 \AA von den Literaturwerten (2.365 bzw. 2.418 \AA) ab. Die berechneten Abstände erscheinen jedoch nicht kristallchemisch unsinnig und ändern nichts an der prinzipiellen Übereinstimmung des verfeinerten Modelles mit dem von Bezou et al. (1995) vorgeschlagenen Strukturmodell.

Im Verlaufe der Strukturverfeinerung ließen sich die Lagen der H/D-Atome nicht verfeinern. Eine Freigabe der Koordinaten führte zu kristallchemisch unsinnigen Lagen und O–H-Abständen von $\approx 1.5 \text{ \AA}$. Auch die Auswertung der berechneten Fourier-Karten brachte diesbezüglich keine brauchbaren Ergebnisse. Die erkennbaren Dichtemaxima waren nur den bereits lokalisierten Atomen zuzuordnen. Verbleibende Dichtekonzentrationen hoben sich nur so schwach vom Untergrund ab, daß keine eindeutigen Hinweise auf die Positionen der Protonen zu erkennen waren. Folglich blieb die Strukturverfeinerung auf das um die Lagen der H/D-Atome reduzierte Strukturmodell von Bezou et al. (1995) beschränkt.

Die Abstände zwischen den OW-Atomen und den nächsten Nachbarn im Polyedergerüst reichen für OW1 von 2.7- 3.3 Å und für OW2 von 2.6- 3.4 Å. Bei OW1 befinden sich symmetriebedingt je zwei der nächsten Nachbarn gleich weit von OW1 entfernt. Für OW2 ergeben sich wegen der niedrigeren Lagesymmetrie analog acht verschiedene Abstände zu den nächsten Nachbarn. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß die Protonen H-Brücken zu den nächsten Nachbarn im Polyedergerüst aufbauen. Die minimale Länge der Brücken errechnet sich durch Abzug des O-H-Bindungsabstandes von 0.957 Å (Holleman und Wi-berg, 1995) vom OW-O-Abstand. Je nach Nachbaratom ergeben sich somit Werte von ca. 1.7- 2.4 Å für OW1 bzw. 1.7- 2.6 Å für OW2.

Tabelle 6.2: Gitterparameter von HD bei verschiedenen Temperaturen, N: Neutronenmessungen, S: Synchrotronmessungen.

Temperatur [K]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
298 (Bezou et al.)	12.0317(4)	6.9269(2)	12.6712(3)	90.27(1)	1056.0(3)
298 N	12.007(2)	6.938(1)	12.727(1)	90.07(1)	1060.2(4)
40 N	11.970(1)	6.910(1)	12.698(1)	89.95(1)	1050.3(3)
20 N	11.964(2)	6.914(1)	12.697(1)	90.11(1)	1050.3(3)
2 N	12.006(1)	6.917(1)	12.630(1)	90.21(1)	1048.4(3)
298 S	12.0330(2)	6.9303(2)	12.6718(2)	90.26(1)	1056.7(3)
40 S	12.0017(2)	6.9138(2)	12.6251(2)	90.25(1)	1047.8(3)
20 S	12.0023(2)	6.9138(1)	12.6264(2)	90.25(1)	1047.8(3)
11 S	12.0019(2)	6.9139(2)	12.6261(2)	90.25(1)	1047.8(3)

6.3.2 Tieftemperaturmessungen

6.3.2.1 40 und 20 K

Die bei 40 resp. 20 K gemessenen Diffraktogramme sind praktisch deckungsgleich. Gegenüber 298 K ergeben sich nur temperaturbedingte Verschiebungen der Peaklagen. Das Volumen der Elementarzelle nimmt zwischen 298 und 40 K um knapp 10 Å³, mithin um weniger als 1 % ab. Die Gitterparameter sind Tab. 6.2 zu entnehmen, Abb. 6.4 zeigt das gemessene und berechnete Diffraktogramm bei 20 K mitsamt Differenzkurve, die Gütekriterien der Strukturverfeinerungen sind in Tab. 6.3 aufgeführt.

Temperatur [K]	R_{WP}	R_P	R_{Bragg}	χ^2
40	21.6	22.9	12.2	7.88
20	19.6	22.4	12.2	5.21

Tabelle 6.3: Gütekriterien der Strukturverfeinerungen von HD bei 20 bzw. 40 K.

Die für 40 K berechneten Atomlagen des Polyedergerüsts zeigen gegenüber 298 K z.T. signifikante Änderungen hinsichtlich einer oder zwei Koordinaten, z.T. bleiben sie im

Rahmen des Fehlers (3σ) konstant. Die y -Koordinate von OW1 ändert sich signifikant, die Lage von OW2 bleibt im Rahmen des Fehlers unverändert.

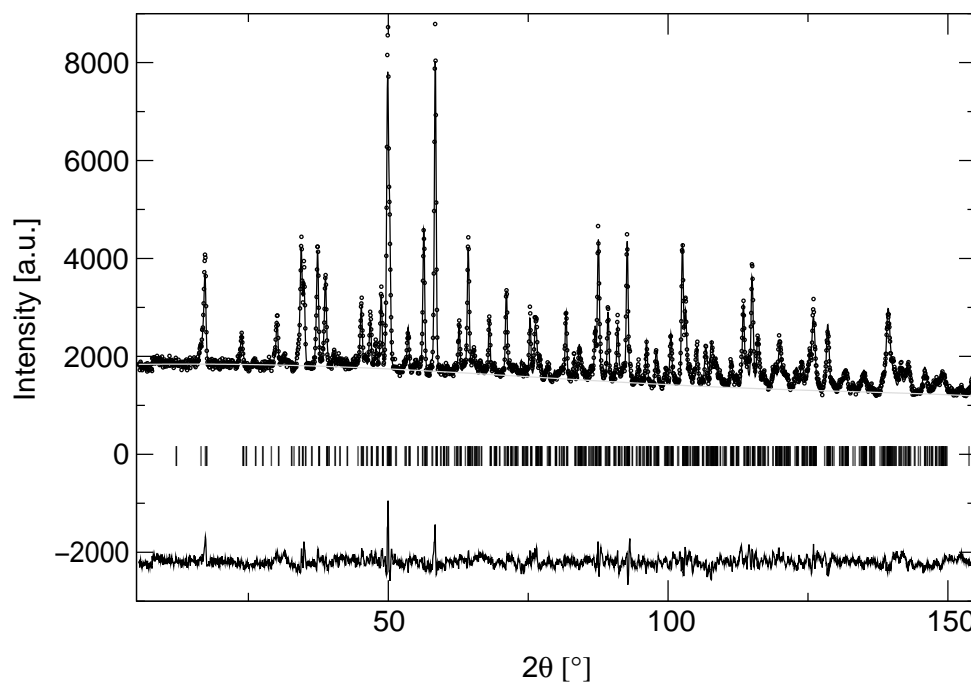


Abbildung 6.4: Gemessenes ($\circ \circ \circ$) und berechnetes ($—$) Beugungsbild von HD bei 20 K mit Differenzkurve (zur besseren Übersicht nach unten verschoben). Der Verfeinerung liegt das um die Protonen reduzierte Strukturmodell von Bezou et al. (1995) zugrunde. Die Markerreihe bezeichnet die Reflexpositionen.

Bei 20 K sind die Änderungen gegenüber 40 K bis auf wenige Ausnahmen im Fehlerrahmen, gegenüber 298 K ist die Übereinstimmung sogar noch etwas besser. Prinzipiell bleiben das Polyedergerüst und die Lagen der OW-Atome im Vergleich zu 298 K unverändert, die Abstände Ca4–OW1 bzw. Ca2–OW2 betragen 2.52(1) bzw. 2.46(1) Å und ändern sich zwischen 40 und 20 K im Rahmen des Fehlers nicht. Tab. B.2 und B.3 im Anhang enthalten die berechneten Koordinaten.

Weder für die bei 40 K gemessenen noch für die bei 20 K aufgenommenen Daten war es möglich, die Lagen der H/D-Atome zu bestimmen. Die berechneten Fourier-Karten erbrachten keine Hinweise auf mögliche Lagen der gesuchten Atome. So blieb die Strukturverfeinerung auf das um die Lagen der H/D-Atome reduzierte Strukturmodell von Bezou et al. (1995) beschränkt.

Infolge der grundsätzlich unveränderten Anordnung der Atome besteht sowohl bei 40 K als auch bei 20 K für die H/D-Atome die Möglichkeit, H-Brücken zu den nächsten Nachbarn auszubilden (vgl. Ergebnisse 298 K).

6.3.2.2 2 K

Das bei 2 K gemessene Diffraktogramm unterscheidet sich von den bei 20, 40 und 298 K aufgenommenen:

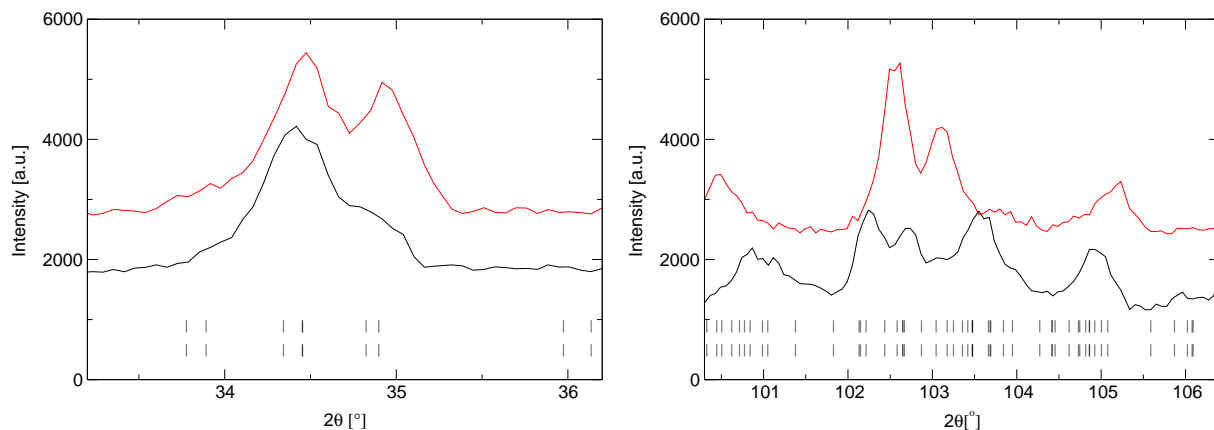


Abbildung 6.5: Ausschnitte aus den Beugungsbildern von HD bei 20 K (oben) bzw. 2 K (unten). Während bis 20 K nur temperaturbedingte Reflexverschiebungen gegenüber 298 K auftreten, zeigen sich bei 2 K deutliche Differenzen. Die obere bzw. untere Markierreihe bezeichnen die Reflexlagen für 20 bzw. 2 K.

Es weist bei annähernd gleichen Reflexlagen eine deutlich andere Intensitätsverteilung auf (Abb. 6.5) Die relativen Änderungen der Gitterparameter zwischen 298 und 2 K betragen

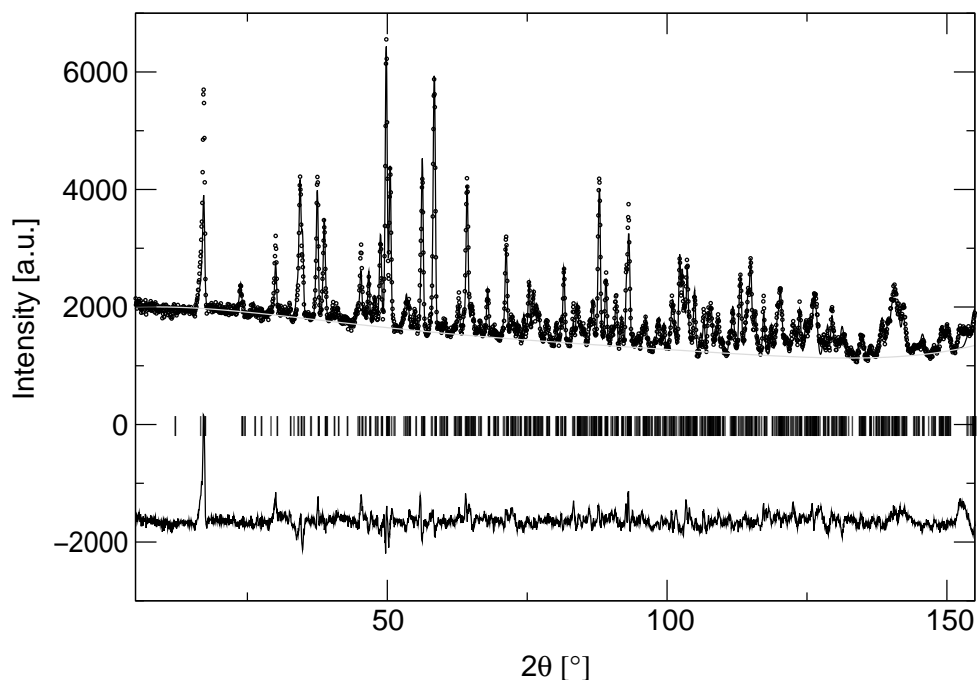


Abbildung 6.6: Gemessenes ($\circ \circ \circ$) und berechnetes ($—$) Beugungsbild von HD bei 2 K mit Differenzkurve (nach unten verschoben). Der Verfeinerung liegt das um die Protonen reduzierte Strukturmodell von Bezou et al. (1995) zugrunde.

0.01 % für a , 0.36 % für b und 0.76 % für c . β wird signifikant größer und ist im Rahmen des Fehlers gleich groß wie der in Bezou et al. (1995) angegebene Wert (Tab. 6.2). Das entspricht einer Abnahme des Elementarzellen-Volumens um etwa 1 %. Die Verfeinerung ergab R_P -, R_{WP} -, R_{Bragg} - und χ^2 -Werte von 24.0, 23.4, 15.4 und 7.26. Abb. 6.6 zeigt

das gemessene und berechnete Diffraktogramm mitsamt Differenzkurve. Die berechneten Koordinaten der Atome im Polyedergerüst stimmen überwiegend im Fehlerrahmen mit den für 298 K berechneten überein. Lediglich die z -Koordinaten von O11 und O21 sowie die x und y -Koordinate von O44 weichen signifikant ab. Der Ca4–OW1-Abstand bleibt im Rahmen des Fehlers gleich, der Abstand Ca2–OW2 weicht indes gegenüber 298 K signifikant um ca. 0.1 Å ab. Da das Polyedergerüst damit prinzipiell unverändert bleibt, bleiben auch bei 2 K die Möglichkeiten gegeben, daß die Protonen H-Brücken zu den nächsten Nachbarn im Gerüst aufbauen.

6.4 Diskussion

Die Ergebnisse der Neutronenmessungen bestätigen qualitativ die Ergebnisse aus den hochauflösenden Röntgenuntersuchungen (Kap. 5). Hinsichtlich der Gitterparameter ist allerdings eine deutliche Abweichung erkennbar: So stimmen lediglich für 2 bzw. 11 K die berechneten Gitterparameter der Neutronen- bzw. Röntgenuntersuchungen im Rahmen des Fehlers überein. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Unterschiede in den Gitterparametern bei 11 K bzw. 2 K vernachlässigbar klein sind. Die Ergebnisse aus Kap. 5 deuten dieses an (s. Tab. 5.2).

Nach den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen zu urteilen, sind die aus den Neutronenbeugungsexperimenten berechneten Gitterparameter für 20, 40 und 298 K wenig zuverlässig. Die deutliche Abweichung liegt allem Anschein nach in der deutlich höheren Auflösung in den Diffraktogrammen der Röntgenuntersuchungen begründet, die eine im Vergleich zu den Neutronenbeugungs-Experimenten bessere Datenqualität herbeiführt. Namentlich die mäßige Datenqualität der Neutronendiffraktogramme und die unvollständige Deuterierung erschwerten die Auswertung und trugen mit zu den hohen R -Werten der jeweiligen Strukturverfeinerungen bei. Einen erheblichen Anteil an den hohen R -Werten hat allerdings auch die Tatsache, daß es nicht gelungen ist, die H/D-Atome zu lokalisieren.

Unmittelbare Aussagen über die Dynamik der H₂O-Moleküle sind aus den Neutronenbeugungsuntersuchungen nicht möglich. Analog zu den Untersuchungen aus Kap. 5 zeigt sich, daß die nächsten Nachbarn der OW-Atome räumlich angeordnet sind und Abstände von 2.7-3.4 Å zum betreffenden OW-Atom aufweisen. Damit sind H-Brücken zwischen den Protonen und den benachbarten O-Atomen im Polyedergerüst möglich. Angesichts der minimalen Länge der H-Brücken von 1.7-2.4 Å sind diese H-Brücken als schwach zu bezeichnen (vgl. Kap. 3). Die im Vergleich zu den Ergebnissen aus Kap. 5 größeren Unterschiede der OW–O-Abstände zueinander sind durch die schlechte Datenqualität bedingt. Ebenfalls in Analogie zu Kap. 5 ist weiterhin anzunehmen, daß kaum Unterschiede in der Stärke der H-Brücken existieren und sie untereinander mehr oder weniger gleichwertig sind. Die räumliche Anordnung der nächsten Nachbarn und die Gleichwertigkeit der potentiellen H-Brücken ermöglichen räumlich verschieden orientierte H₂O-Moleküle und schafft damit die Voraussetzungen für eine Orientierungsfehlordnung der Protonen über das gesamte untersuchte Temperaturintervall hinweg.

Unter Berücksichtigung der thermischen Anregung ist bei 298 K eine dynamische Fehlordnung der Protonen zu vermuten (vgl. Diskussion in Kap. 5). Bei 298 K beträgt die

kinetische Energie eines H_2O -Moleküls etwa 4 kJ/mol und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Bindungsenergie einer schwachen H-Brücke. Solange die thermische Anregung der Atome ausreicht, die Bindungsstärke der H-Brücken zu überwinden, ist dynamische Fehlordnung möglich. Wegen der schwachen H-Brücken dürfte das über einen weiten Temperaturbereich hinweg möglich sein. Unklar ist, ob nur eines oder beide H/D-Atome eines H_2O -Moleküls H-Brücken zu den Nachbaratomen ausbilden.

Unter der Voraussetzung einer dynamischen Fehlordnung der H_2O -Moleküle geht diese bei tiefen Temperaturen in statische Fehlordnung über. Mit diesem Modell kann erklärt werden, wieso die H/D-Atome in keiner der durchgeführten Strukturverfeinerung zu lokalisieren waren: Bei 298 K wären die H_2O -Moleküle dynamisch fehlgeordnet und nicht zu lokalisieren, und mit dem Übergang zu statischer Fehlordnung ist ein Auffinden der H/D-Positionen wieder nicht möglich. Inwieweit die deutlich andere Intensitätsverteilung damit zusammenhängt, ist mit den bisherigen Ergebnissen nicht zu sagen. Ohne eine vollständig deuterierte Probe und neue Messungen lassen sich hierüber nur Spekulationen anstellen.

Kapitel 7

Hochdruck-Röntgenpulverbeugung

7.1 Einführung

Hoher Druck, der auf eine Kristallstruktur einwirkt, verringert die interatomaren Abstände und das Elementarzellenvolumen. Dadurch können Wechselwirkungen zwischen einzelnen Einheiten des Kristallgitters verstärkt und/oder Phasentransformationen induziert werden.

Diamanten mit ihrer sehr großen Inkompressibilität und hohen Transmission für Röntgenstrahlen eignen sich sehr gut als Druckstempelmaterial. So sind mit Diamant-Stempelzellen (engl. „diamond anvil cell“, im folgenden DAC genannt), direkte Untersuchungen bei hohen Drücken bis über 500 GPa (Xu et al., 1986) möglich. Routinemäßig werden inzwischen Messungen bis über 10 GPa durchgeführt (Jephcoat et al., 1987). Nachteilig ist, daß wegen der kleinen Probenmenge nur ein kleiner Strahlquerschnitt vorhanden ist. Um dennoch ausreichende Zählraten für die gemessenen Daten zu erzielen, ist es vorteilhaft, einen Strahl mit hoher Ausgangsintensität zu haben, was vor allem Synchrotronquellen gewährleisten.

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit struktureller Parameter von Bassanit wurden Experimente mit einer DAC und Röntgen- bzw. Synchrotronstrahlung durchgeführt. Insbesondere sollte die Kompressibilität für HH bestimmt werden, um Hinweise auf die Wirt/Gast-Wechselwirkungen zu erhalten. Vergleiche mit theoretischen Daten für γ -CaSO₄ können hier eventuell Aufschluß darüber geben, inwieweit der H₂O-Einbau in die Kanäle des γ -CaSO₄ Konsequenzen hinsichtlich der Kompressibilität hat oder nicht.

7.1.1 Aufbau und Handhabung einer Diamant-Stempel-Zelle

Die in dieser Arbeit benutzten Diamant-Stempel-Zellen sind modifizierte Versionen des Merrill-Bassett-Typs (Merrill und Bassett, 1974). Sie wurden von H. Ahsbahr, Marburg, gebaut und sind je nach Ausführung für Drücke bis ca. 10 GPa ausgelegt (s. Abb. 7.1). In einer solchen Zelle liegt zwischen zwei Diamantstempeln mit planparallelen Tafelflächen (engl. „culets“) ein dünnes Metallblech, das sogenannte Gasket. Es wird vor Beginn des Experimentes gewöhnlich auf eine Dicke von 80-250 μm vorgepreßt und hat in der Mitte eine Bohrung mit 100-200 μm Durchmesser, in der die Probe enthalten ist. Der Druck auf

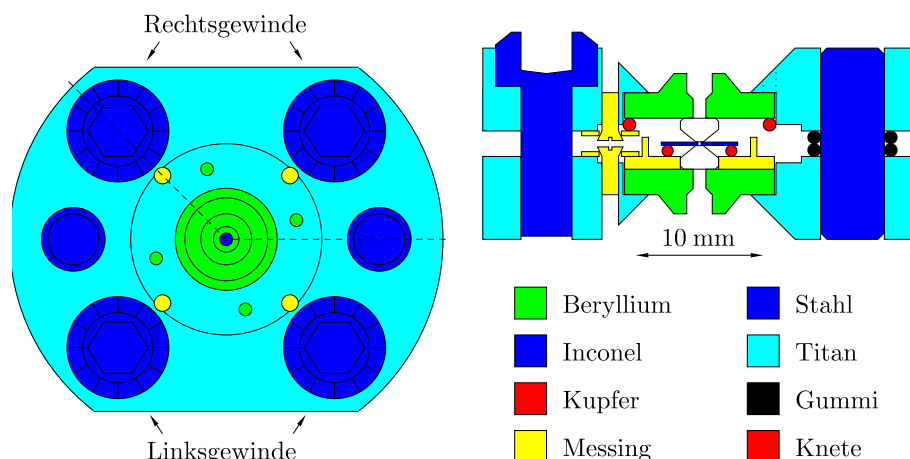


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau einer Diamant-Stempel-Zelle des modifizierten Merrill-Bassett-Typs (aus Griewatsch, 1998).

die Probe wird durch sukzessives Anziehen der Schrauben aufgebaut. Das Gasket fungiert in diesem Aufbau als Dichtung und wirkt stützend auf die Tafelflächen der Diamanten. Durch Messung des Abstandes zwischen den beiden Diamanten während des Experiments wird vermieden, daß die Diamanten aufeinandergedrückt werden und dabei Schaden nehmen.

In der Bohrung des Gaskets befinden sich außer der zu untersuchenden Substanz noch ein interner Standard zur Druckbestimmung und ein druckübertragendes Medium, um hydrostatische oder quasihydrostatische Bedingungen zu gewährleisten. Letzteres ist notwendig, weil die auf die Diamanten aufgebrachte Last uniaxial ist, für das Experiment aber hydrostatische bzw. quasihydrostatische Bedingungen erwünscht sind. Heutzutage finden vor allem Alkoholmischungen (Piermarini et al., 1973), aber auch kondensierte Gase wie Ar (Finger et al., 1981) Anwendung.

7.1.2 Druckbestimmung

Mit Hilfe des internen Standards, dessen Verhalten bei hohen Drücken sehr genau bekannt ist, wird der jeweils vorliegende Druck bestimmt. Eine der bekanntesten Methoden ist die Verwendung eines internen Diffraktionsstandards, durch die es möglich ist, den Druck über die Zustandsgleichung (Abschnitt 7.4) der Standardsubstanz zu berechnen. Problematisch an der Verwendung eines Diffraktionsstandards ist die oft unvermeidliche Überlappung der Standardreflexe mit denen der Probe, was sowohl die Druckbestimmung als auch die Auswertung der gewonnenen Daten behindert. In der Praxis wird eine Vielzahl verschiedener Druckstandards eingesetzt, von denen exemplarisch NaCl (Birch, 1993), CaF₂ (Angel, 1993) und SiO₂ (Angel et al., 1997) genannt seien. Generell verringert sich allerdings durch den zugegebenen Standard das geringe Volumen noch mehr, welches für die zu untersuchende Substanz zur Verfügung steht.

Eine weitere Methode zur Druckbestimmung in der DAC ist die laserinduzierte Fluoreszenz, welche die druckabhängige Verschiebung verschiedener Banden im Fluoreszenzspek-

trum der Standardsubstanz ausnutzt. Das hierfür am weitesten häufigsten verwendete Material ist Rubin, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ (Forman et al., 1972). Ein sehr kleiner Rubin-Einkristall (5-30 μm), der bei der Präparation als Drucksensor in die DAC gegeben wird, kann durch einen Laserstrahl zur Emission von Fluoreszenzstrahlung angeregt werden. Das Fluoreszenz-Spektrum von Rubin enthält u.a. zwei sehr intensive Linien bei $R_1 = 694.2$ nm und $R_2 = 692.8$ nm. Indem die Verschiebung der Linienlagen gegenüber 0.1 MPa gemessen wird, kann der vorliegende Druck errechnet werden. Die druckabhängige Verschiebung ist bis 20 GPa linear (Piermarini et al., 1975) und bis 80 GPa annähernd linear (Mao et al., 1986).

Im Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel wird zur Druckbestimmung ein Mikroskop-Spektrometer verwendet. Es handelt sich hierbei um ein modifiziertes Auflichtmikroskop, in dessen Strahlengang eine grüne Laserdiode integriert ist. Die emittiert grünes Licht, welches in einem Winkel von 45° auf einen für grünes Licht durchlässigen Spiegel trifft und durch ein Objektiv auf den Rubinkristall in der DAC fokussiert wird. Dadurch wird der Rubin zur Fluoreszenz angeregt und emittiert rotes Licht. Das gelangt durch das Objektiv zurück zum Spiegel, welcher aber undurchlässig für rotes Licht ist. Folglich wird das rote Licht im 90° -Winkel reflektiert und tritt durch eine Linse in einen Lichtwellenleiter, der das Fluoreszenzlicht zu einem Spektrometer weiterleitet, das sich auf einer Computerkarte befindet, so daß das betreffende Spektrum digital gemessen wird. Mit Hilfe des Programmes `SpektralLinienFit` (Vogel, 2001) werden dabei zwei Pseudo-Voigt-Funktionen an mehrfach gemessene Spektren angepaßt und so die Lagen der R_1 - und R_2 -Banden bestimmt. Damit kann der Druck bis auf ± 0.02 GPa genau bestimmt werden.

7.1.3 Aufbau eines Bildplatten-Diffraktometers

Alle Hochdruck-Diffraktogramme wurden mit Bildplatten-Detektoren aufgenommen. Eine Bildplatte (engl. „image plate“, IP) ist ein Flächendetektor, der aus einem Trägermaterial besteht, auf das eine Schicht aus Eu^{2+} -dotiertem BaFBr (Takahashi et al., 1985) aufgebracht ist. Trifft Röntgenstrahlung auf diese Schicht, werden Eu^{2+} -Ionen zu Eu^{3+} ionisiert, und die Elektronen gelangen ins Leitungsband. Von dort aus können sie ins Valenzband zurückfallen oder ortsaufgelöst in metastabilen Farbzentren gespeichert werden, die durch Lücken im Br^- -Teilgitter der BaFBr: Eu^{2+} -Kristalle entstehen.

Durch Abtasten mit einem He-Ne-Laser (rotes Licht) werden die gespeicherten Elektronen wieder ins Leitungsband angehoben. Von dort werden sie entweder wieder in Farbzentren gespeichert oder gelangen über das Leitungsband zurück zu den Eu^{3+} -Ionen. Dabei emittieren sie dann blaues Licht, das registriert und ausgewertet wird. Der Prozeß wird photo-stimulierte Lumineszenz genannt, und die Intensität des emittierten Lichts ist proportional zur Belichtung mit Röntgenstrahlen.

Infolge ihres sehr großen dynamischen Bereiches von sechs Größenordnungen (Thoms et al., 1991) bietet eine IP die Möglichkeit, neben sehr starken Intensitäten gleichzeitig auch sehr schwache aufzunehmen. Das ist ein Vorteil gegenüber der Filmtechnik, zu dem noch die relativ schnelle Verfügbarkeit des Bildes kommt, weil die gemessenen Intensitäten computergesteuert ausgelesen werden.

Durch Beugung des Primärstrahles an der pulverförmigen Probe entstehen Debye-Scherrer-

Kegel, deren Schnittkurven mit der IP im Idealfalle Kreise sind, nämlich wenn die IP genau senkrecht zum Primärstrahl steht. Zudem erzeugen auch die Diamanten einzelne, aber sehr intensive Reflexe, die im Diffraktogramm erscheinen. Außerdem wird der Strahl bei hinreichend großem Durchmesser auch noch am Gasket gebeugt, wodurch weitere Debye-Scherrer-Ringe entstehen. Je nachdem, ob ein pulverförmiger oder einkristalliner interner Standard in der Zelle enthalten ist, ergeben sich daraus zusätzliche Pulverringe oder einzelne Reflexe.

Der Durchmesser der IP im Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel beträgt 30 cm, sie kann mit einer Pixelgröße von $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ ausgelesen werden, und der Abstand zwischen DAC und IP kann zwischen 65 - 400 mm variiert werden. Der meßbare 2ϑ -Bereich ist über den Tangens des Beugungswinkels 2ϑ mit dem Abstand DAC-IP verknüpft und wird um so größer, je dichter die DAC an der IP ist. Als Strahlungsquelle dient im Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel eine 3 kW-Mo-Röntgenröhre in Kombination mit einem Graphit-(002)- oder einem Si-(111)-Monochromator. Im Vergleich zu Cu-Strahlung wird Mo-Strahlung wesentlich weniger stark absorbiert und ermöglicht dadurch erst die Durchführung der Experimente,

Der Graphit-Monochromator bietet mehr Intensität, läßt aber auch $\lambda/2$ -Reflexe im Diffraktogramm zu, die durch Reflexion von Bremsstrahlung der Röntgenröhre an der (004)-Netzebene entsteht. Das erschwert die Auswertung der gewonnenen Daten. Bei Verwendung eines Si-(111)-Monochromators sind die $\lambda/2$ -Reflexe ausgelöscht, und man erzielt eine höhere Auflösung, jedoch wird damit die Intensität der auf die Probe treffenden Strahlung verringert. Mit keinem der beiden Monochromatoren ist die Trennung des $K_{\alpha_1}/K_{\alpha_2}$ zu erzielen, die zu einer weiteren Verringerung der Reflexbreite führen würde.

Über ein Blendensystem wird der Primärstrahl-Durchmesser bis auf ca. $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ verringert, der hinter dem Blendensystem austretende Strahl ist jedoch schwach divergent. Für das Experiment heißt das, daß stets auch das Gasket von Röntgenstrahlung getroffen wird. Folglich treten im Diffraktogramm immer vom Gasketmaterial verursachte Reflexe auf.

Der prinzipielle Versuchsaufbau bei Verwendung von Synchrotronstrahlung statt einer Röntgenröhre unterscheidet sich nur wenig von der oben beschriebenen Anordnung. Auf Grund der sehr hohen Intensität und der hohen Parallelität der Synchrotronstrahlung kann der Strahl auf einen so kleinen Durchmesser ausgeblendet werden, daß nur mehr die Probe durchstrahlt wird. Die Meßzeit für ein Diffraktogramm liegt im Bereich einiger Minuten, wohingegen im Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel über mehrere Stunden gemessen wird.

7.2 Experimente

Alle im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Hochdruckversuche mit Bassanit wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei den ersten Hochdruckversuchen mit dem Bildplatten-Diffraktometer, Modell mar2000, der Firma marresearch vorgenommen im Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel wurde pulverförmiger Fluorit, CaF_2 , als Druckstandard (Angel, 1993) und eine 4 : 1-Mischung aus Methanol und Ethanol als druckübertragendes Medium benutzt, die erst bei etwa 10 GPa fest wird (Piermarini et al., 1973).

Zur Durchführung der DAC-Messung wurde das Gasket von 250 auf 200 μm Dicke vorgepreßt und anschließend mittels einer Funkenerosionsanlage ein Loch von 100 μm Durchmesser hineingebohrt. In einem Achatmörser wurden $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ und Fluorit im Verhältnis 3:1 gemischt und mit einer Methanol-Ethanol-Mischung im Verhältnis 4:1 befeuchtet. Mit dieser Mischung wurde das Bohrloch gefüllt, während sich das Gasket bereits in der DAC befand. Nach Reinigung des oberen Diamanteindrucks im Gasket wurde die Zelle mit dem druckübertragenden Medium geflutet und dann schnell geschlossen, damit es sich nicht verflüchtigen konnte. Die gefüllte DAC wurde dann auf einem Goniometerkopf befestigt und in den Primärstrahlengang eingesetzt.

Bei 50 kV Spannung und 40 mA Stromstärke wurden sodann Pulverdiffraktogramme bei verschiedenen Drücken bis zu 5.8(4) GPa aufgenommen. Der eingestellte Abstand betrug 200 mm. Bei der Auswertung stellte sich heraus, daß die Auflösung der Diffraktogramme nicht ausreichend für eine sinnvolle Bestimmung der Gitterparameter auf Basis des monoklinen Strukturmodells von Bezou et al. (1995) war.

Daher wurde eine weitere Hochdruckversuchsreihe bis zu einem maximalen Druck von 6.33(2) GPa an der Wiggler-Beamline 5.2R (ELETTRA, 2002) des ELETTRA-Sincrotrone bei Trieste, Italien, durchgeführt. Die Röntgenoptik an dieser Beamline besteht aus einem Si(111)-Doppelkristall-Monochromator, gefolgt von einem dreiteiligen toroïdalfokussierenden Spiegel mit einer horizontalen Akzeptanz von 2.8 mrad. Die einfallende Strahlung hatte eine Wellenlänge von $\lambda = 0.6888(1) \text{ \AA}$ (über Si-Standard bestimmt) und wurde auf einen Strahldurchmesser von 80 μm kollimiert.

Die Beugungsbilder wurden mit einer IP, Modell mar345, der Firma marresearch aufgenommen, welche (die IP) 345 mm Durchmesser hat und mit einer Pixelgröße von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ausgelesen wurde. Der eingestellte Abstand zwischen DAC und IP betrug ca. 235 mm. Die Präparation der Zelle verlief analog zu den Hochdruckversuchen im Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel: Das Gasket wurde von 250 auf 80 μm vorgepreßt und ein Loch von 100 μm Durchmesser gebohrt. Ein Rubin-Einkristall (ca. 10 μm) wurde als Druckstandard und eine 4:1-Mischung von Methanol und Ethanol als druckübertragendes Medium verwendet.

Für die anschließende Meßreihe wurde die Zelle auf einen x, z -Justiertisch montiert und im einfallenden Strahlengang justiert (Strahl in y -Richtung). Eine Einzelmessung dauerte etwa 20 min, der Druck wurde schrittweise bis auf 6.33(4) GPa erhöht. Die Versuche wurden dann abgebrochen, weil in den Diffraktogrammen eine zunehmende Peakverbreiterung zu beobachten war. Die Druckbestimmung erfolgte über die Rubin-Fluoreszenz-Methode und mit Hilfe der Piermarini-Skala (Piermarini et al., 1975) an einem institutseigenen Spektrometer. Zum Abschluß der Meßreihe wurde die Zelle druckentlastet, um eine Messung bei 0.1 MPa aufzunehmen. Ein typisches Diffraktogramm, aufgenommen bei 1.68(2) GPa, zeigt Abb. 7.2.

7.3 Auswertung

Die mit dem oben beschriebenen Versuchsaufbau erhaltenen Daten sind zweidimensionale Beugungsbilder mit Debye-Scherrer-Ringen (Abb. 7.2). Diese müssen im Zuge der Datenreduktion in konventionelle, eindimensionale Diffraktogramme umgewandelt wer-

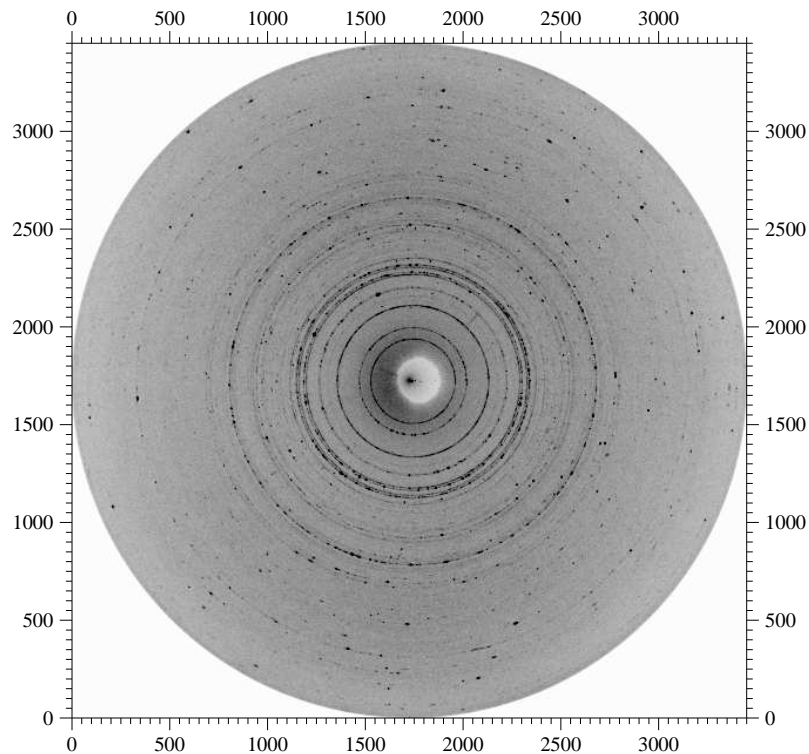


Abbildung 7.2: Pulverdiffraktogramm von HH bei 1.68(2) GPa aus Hochdruckexperimenten mit einer DAC auf einem Bildplattendiffraktometer. Die Debye-Scherrer-Ringe sind gut erkennbar. Die dunkleren Flecke in den Ringen werden durch einzelne, nicht hinreichend gemörserte Probenkörner verursacht. Die graphische Darstellung ist analog einem Röntgenfilm gewählt (dunklere Stellen sind intensiver belichtet).

den, bevor sie mit Standardmethoden der Pulverdiffraktometrie auszuwerten sind.

Dazu wird zunächst die Verkippung des Detektors gegenüber dem Primärstrahl ermittelt: Im Idealfall sind die Beugungsringe (also der Schnitt des Beugungskegels mit der IP) kreisrund, weil die Normale der IP und die Kegelachse parallel sind. Real ist das nie der Fall, so daß die Beugungsringe eine geringe Elliptizität aufweisen. Hierzu wurde das Programmpaket FIT2D (Hammersley et al., 1996) verwendet. Erst nach der Korrektur wird eine exakte Zuordnung der Pixelkoordinaten zu einem diskreten Beugungswinkel möglich.

Die eigentliche Umwandlung des zweidimensionalen Beugungsbildes in ein eindimensionales erfolgt im Zuge der sogenannten Integration. Hierbei wird jeder Pixel einem bestimmten Beugungswinkel-Intervall 2ϑ (engl. „bin“) zugeordnet. Die n Intensitäten I_i der einem Bin zugeordneten Pixel werden aufsummiert und der Mittelwert \bar{I} gebildet. Die Anzahl der Pixel pro Bin ist mit dem Beugungswinkel korreliert und wird mit steigendem 2ϑ größer. Als Fehler der Intensitäten wird bei Standard-Pulverdiffraktogrammen gewöhnlich die einfache Standardabweichung als Fehler der Intensität an einem Punkt y_i angenommen ($\sigma_{y_i} = \sqrt{y_i}$). Für die Intensitäten ergibt sich daraus ein Wichtungsfaktor von $w_i = 1/y_i$.

In einem Hochdruck-Pulverdiffraktogramm sind die Zählraten aber oft sehr niedrig, so

daß sich für sie mit der Annahme $\sigma_{y_i} = \sqrt{y_i}$ ein zu großer Fehler ergibt. Das wiederum resultiert bei der Anpassung der Gitterparameter in zu kleinen R - und χ^2 -Werten sowie den Standardabweichungen der angepaßten Modellparameter (Chall et al., 2000).

Bei einer Messung mit einer IP werden die Intensitäten, welche zu einem Bin gehören, mehrfach gemessen. Die Häufigkeit, mit der Intensitäten $p(I)$ in einem bestimmten Bin auftreten, ist poissonverteilt:

$$p(I) = \frac{\bar{I}^I}{I!} \exp(-\bar{I}) ; \quad (7.1)$$

worin \bar{I} der Mittelwert der Poisson-Verteilung ist. Eine gute Schätzung dieses Mittelwertes ergibt sich nach Brandt (1992) aus dem arithmetischen Mittel aus n Intensitäten I_i (s.o.). Dieses arithmetische Mittel ist bekannt und damit kann auch die Standardabweichung des Mittelwertes der Poisson-Verteilung berechnet werden. Dieser Wert stellt einen realistischen Wichtungsfaktor für die mit einer IP-Messung erhaltenen Intensitäten dar. Mit dem Programm `Two2One` (Vogel, 2001; Vogel et al., 2003) läßt sich die Integration so durchführen, daß gleichzeitig eine realistische Berechnung der Fehler für die gemessenen Intensitäten erfolgt. Außerdem können dabei Ausreißer in den Intensitäten automatisch korrigiert werden, indem die betreffenden Pixel maskiert werden. Dazu wird mittels eines Ausschlußkriteriums festgelegt, um welchen Wert eine Intensität vom Mittelwert abweichen darf. `Two2One` berücksichtigt dieses Kriterium und maskiert alle Pixel, deren Intensität dieses Kriterium erfüllt. Im zweiten Integrationslauf werden diese maskierten Pixel dann nicht mehr bei der Berechnung des Mittelwertes der Intensitäten berücksichtigt. Aus den Pulverdiffraktogrammen wurden unter Anwendung des Programmes `FULLPROF` mit der LeBail-Methode (Kap. 5) die Gitterparameter bei den jeweiligen Drücken bestimmt.

7.4 Ergebnisse und Diskussion

Aus den Daten der Hochdruckversuche im Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel waren für die jeweiligen Drücke keine Gitterparameter zu bestimmen, da die Auflösung der Diffraktogramme keine sinnvolle Anpassung des monoklinen Strukturmodells von Bezou et al. (1995) zuließ. Es stellte sich jedoch heraus, daß Bassanit bis zu 5.8(4) GPa kristallin bleibt, da bis zu diesem Druck Reflexe im Diffraktogramm zu sehen sind (Abb. 7.3).

Bei der Auswertung der am ELETTRA gemessenen Hochdruckdaten zeigte sich, daß Reflexe im Diffraktogramm auftraten, die mit den Reflexpositionen für Bassanit nicht übereinstimmten. Die Indizierung ergab, daß es sich bei der zusätzlichen Phase um Gips handelt, der sich vermutlich durch Spuren von Wasser im druckübertragenden Medium gebildet hat. Die Diffraktogramm-Anpassung wurde folglich mit zwei Phasen durchgeführt. Der Untergrund im Diffraktogramm wurde durch lineare Interpolation zwischen vorgegebenen Stützpunkten modelliert. Abb. 7.4 zeigt einen Ausschnitt aus einem bei 1.68(2) GPa aufgenommenen Diffraktogramm mitsamt mit berechneter Kurve und Differenzkurve sowie Markern für die Reflexpositionen von HH bzw. Gips.

Die errechneten Gitterparameter bei Raumdruck stimmen im Rahmen von 3-4 σ mit den

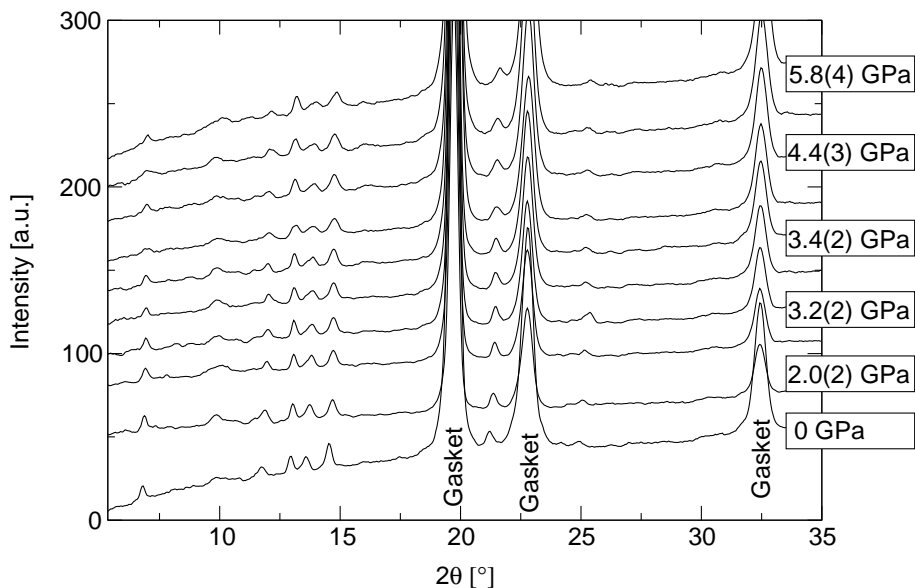


Abbildung 7.3: Pulverdiffraktogramme von HH, aufgenommen von 2.0(2) - 5.8(4) GPa im Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel. Bis 5.8 wandelt HH sich weder um noch wird eine Amorphisierung statt. Die drei stärksten Reflexe eines jeden Diffraktogrammes stammen nicht von der Probe, sondern vom Gasket in der DAC.

Werten der hochauflösenden Röntgenuntersuchungen (Kap. 5) überein, der monokline Winkel β weicht hingegen stärker ab.

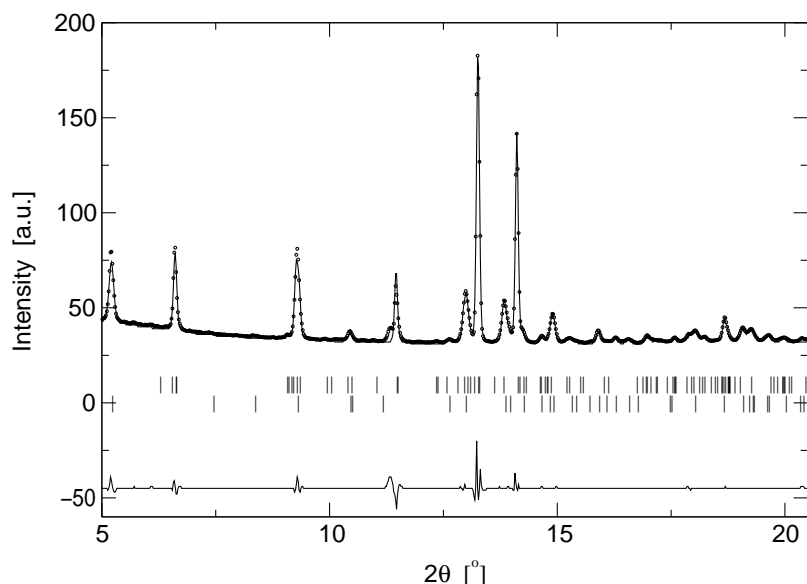


Abbildung 7.4: Ausschnitt aus einem bei 1.68(2) GPa aufgenommenen Diffraktogramm mit berechnetem Modell und Differenzkurve. Die obere Reihe von Markern zeigt die Peakpositionen für Bassanit, die untere die für Gips an. Die Differenzkurve ist zur besseren Übersicht gegen die ursprüngliche Lage verschoben

Hinsichtlich des linearen Kompressionsverhaltens nimmt a stärker ab als b und c , die beide etwa gleich stark abnehmen (Abb. 7.5 links). Von 0 - 6.3 GPa nimmt a um 3.4 % ab, b und c hingegen nur um jeweils 2.4 bzw. 1.9 %. In demselben Druckbereich nimmt der monokline Winkel β um weniger als 1 % zu (Abb. 7.5 rechts). Die berechneten Gitterparameter von Bassanit finden sich in Tab. C.1 im Anhang, Abb. 7.5 zeigt die Entwicklung der normierten Gitterparameter in HH mit steigendem Druck.

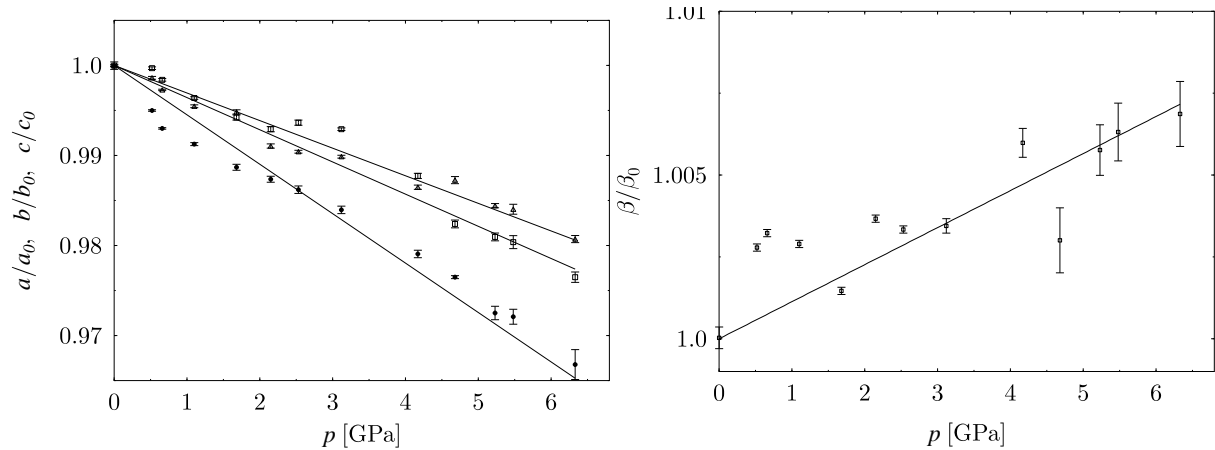


Abbildung 7.5: Druckabhängigkeit der normierten Gitterparameter von Bassanit. Links: Die Abnahme von a/a_0 (Kreise), b/b_0 (Quadrate) und c/c_0 (Dreiecke) wird mit steigendem Druck zunehmend anisotrop, daraus folgt für die linearen Kompressibilitäten $K_{||a} > K_{||c} > K_{||b}$. Die eingezeichneten Linien dienen nur zur Veranschaulichung. Rechts: Der monokline Winkel β steigt mit dem Druck um etwa 1° an.

Die Ursache für das anisotrope Verhalten der Gitterparameter ist aus der Kristallstruktur ersichtlich: Zwischen den Kanälen verlaufen die LL -Schichten aus kantenverknüpften SO_4 -Tetraedern und CaO_8 -Polyedern (s. Kap. 3.3.1), die alle die $[001]$ - und eine der $[010]$ -, $[110]$ - oder $[1\bar{1}0]$ -Richtungen enthalten. Weitere SO_4 - und CaO_8 -Polyeder verbinden die LL -Schichten und bilden die seitliche Begrenzung der Kanäle (vgl. Abb. 3.4). Innerhalb der LL -Schichten sind die Polyeder kantenverknüpft, so daß eine kooperative Drehung erschwert, möglicherweise sogar verhindert wird. Senkrecht zu allen LL -Schichten existieren dagegen zwischen den Kanälen nur Bänder entlang $[001]$ aus drei Polyedern (vgl. Abb. 3.3). Die Struktur ist also parallel zu den Schichten weniger kompressibel als senkrecht dazu, und die Brückenpolyeder fungieren gewissermaßen als Gelenk zwischen den Schichten. Während b und c exakt parallel zu mindestens einer der drei LL -Schichten verlaufen, trifft dies für a nicht zu. Damit erklärt sich die stärkere lineare Kompressibilität für a . Als bildhafter Vergleich mag hier der mit einem Buch dienen, das parallel zu den Seiten viel weniger kompressibel ist als senkrecht dazu, weil zwischen den Seiten zunächst noch Luft ist, die zusammen- bzw. ausgepreßt werden kann.

Um die Volumenkompressibilität von Bassanit zu bestimmen, wurden die aus den jeweiligen Gitterparametern berechneten Elementarzellen-Volumina als Funktion des Druckes aufgetragen. Die Druckabhängigkeit des Volumens läßt sich durch Anpassung einer isothermen Zustandsgleichung (engl. „equation of state“, EoS) an die Daten charakterisieren. Wie sich das Volumen V der Elementarzelle mit dem Druck ändert, ist durch den isothermen Kompressibilitätskoeffizienten bestimmt:

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (7.2)$$

V_0 ist das Elementarzellenvolumen bei 0.1 MPa. Der reziproke Wert von β ergibt den Kompressionsmodul (engl. „bulk modulus“) $B = 1/\beta$.

$$B = -V_0 \frac{\partial p}{\partial V} . \quad (7.3)$$

Die Ableitung von B nach dem Druck ist

$$B' = \frac{\partial B}{\partial p} . \quad (7.4)$$

Diese beiden Parameter sind ihrerseits ebenfalls vom Druck abhängig und werden gewöhnlich für 1 bar bzw. 0 GPa angegeben (dann mit dem Index 0). Die Kompressibilität ist der Kehrwert des Kompressionsmoduls und wird um so größer, je leichter eine Substanz zu komprimieren ist. Eine der verschiedenen Arten von EoS ist die Birch-Murnaghan-EoS, die auf der Theorie der endlichen Verzerrung beruht (Birch, 1947). Entsprechend einer Taylor-Reihenentwicklung der Eulerschen Verzerrung $\epsilon = [1 - (V/V_0)^{-2/3}]$ ergibt sich bei Entwicklung bis zum dritten Glied

$$p(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \cdot \left(1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \cdot \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right) \quad (7.5)$$

mit V_0 = Elementarzellenvolumen bei 0.1 MPa,

B_0 = Kompressionsmodul bei 0.1 MPa und

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B_0}{\partial p} \right)_{T, P_0} .$$

Bei Anpassung einer Birch-Murnaghan-EoS 3. Grades werden V_0 , B_0 und B'_0 verfeinert. Über kleinere Druckintervalle hinweg ist es oft schwierig, die Druckabhängigkeit des Kompressionsmoduls (7.4) zu bestimmen. Durch das Festsetzen von B'_0 auf 4 wird in Gl. 7.5

$$\left(1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \cdot \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right) = 1 , \quad (7.6)$$

und es ergibt sich die Birch-Murnaghan-EoS 2. Ordnung, die einer Entwicklung bis zum zweiten Glied entspricht:

$$p(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] . \quad (7.7)$$

Die experimentellen Daten dieser Arbeit zeigen über den gesamten untersuchten Druckbereich hinweg ein annähernd gleiches Verhalten für HH. Die Anpassung einer Birch-Murnaghan-EoS 2. Grades ergab einen Kompressionsmodul von 73(3) GPa.

Mit quantenmechanischen Berechnungen auf Basis der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) wurde das theoretische Kompressionsverhalten von γ -CaSO₄ bestimmt (Winkler, unveröffentlicht) und eine Birch-Murnaghan-EoS 3. Grades daran angepaßt. Der Kompressionsmodul ist $B_0 = 66(2)$ GPa, $B'_0 = 4.5(5)$ und $V_0 = 270.1(2)$ Å³. Abb. 7.6 zeigt, daß die

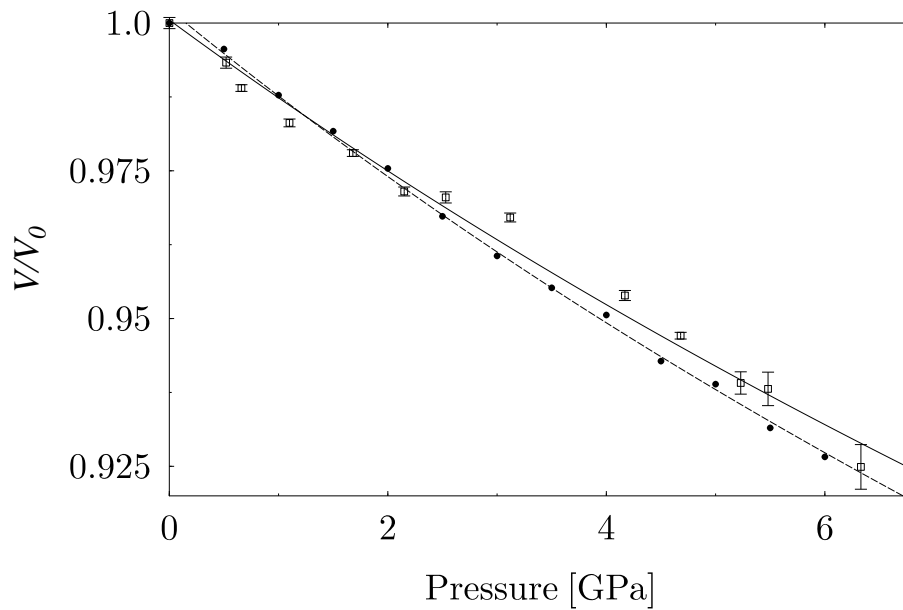


Abbildung 7.6: Experimentelle und berechnete Druckabhängigkeit des Elementarzellen-Volumens von HH (Quadrate). Die an die experimentellen Daten angepaßte EoS 2. Grades liegt sehr dicht zusammen mit der an die berechneten, theoretischen Daten für γ -CaSO₄ (Kreise) angepaßte. Durch den Einbau von H₂O in die Kanalstruktur des γ -CaSO₄ ergeben sich also bis 6.33(4) GPa nur geringe Unterschiede im Kompressionsverhalten beider Substanzen.

an die Elementarzellenvolumina von Bassanit und γ -CaSO₄ angepaßten EoS sehr ähnlich verlaufen und auch bei 6.33(4) GPa nur gering voneinander abweichen. Das bedeutet, daß sich durch den H₂O-Einbau praktisch keine Abnahme der Kompressibilität ergibt, und so liegt die Annahme nahe, daß auch die Wechselwirkungen zwischen Polyedergerüst und H₂O-Molekülen schwach sind.

Das wird dadurch unterstützt, daß der Kompressionsmechanismus im untersuchten Druckbereich offenbar nicht ändert: Den Berechnungen von Winkler (unveröffentlicht) lagen das von Lager et al. (1984) und das von Bezou et al. (1995) vorgeschlagene Strukturmodell für γ -CaSO₄ zugrunde. Das Modell von Lager et al. (1984) hat hexagonale Symmetrie (RG $P6_222$), das orthorhombische Modell (RG $C222$) von Bezou et al. (1995) läßt sich auf Grund seines nahezu orthohexagonalen Achsenverhältnisses trigonal aufstellen, γ weicht mit 120.01° nur sehr wenig von echt hexagonaler Symmetrie ab. Auf Basis dieser Modelle wurde mit quantenmechanischen Rechnungen das Verhalten von γ -CaSO₄ bei Drücken zwischen 0 und 5 GPa berechnet.

Die berechneten relativen Abnahmen der Gitterparameter zwischen 0 und 5 GPa betragen bei Zugrundelegung des Strukturmodells von Lager et al. (1984) 2.3 % bzw. 1.6 % für a bzw. c . Das entspricht einer Abnahme des Elementarzellen-Volumens um 6.2 %. Analog betragen die Änderungen für das Strukturmodell von Bezou et al. (1995) 2.5 bzw. 1.8 % für a bzw. c und 6.8 % für das Elementarzellen-Volumen.

Die Betrachtung der Polyedergerüste beider Modelle für die jeweiligen Drücke zeigt, daß

Tabelle 7.1: Theoretische Änderungen im Ca–O- bzw. S–O-Abstand und den Volumina der Koordinationspolyeder in γ -CaSO₄ von 0–5 GPa; die Berechnungen wurden auf Basis des Strukturmodells von Lager et al. (1984) durchgeführt.

Abstand/Volumen	0 GPa	5 GPa	Änderung [%]
a [Å]	7.0105	6.8494	2.4
c [Å]	6.3302	6.2263	1.7
V_{EZ} [Å ³]	269.43	252.97	6.5
\varnothing d(S–O) [Å]	1.474	1.468	0.4
\varnothing d(Ca–O) [Å]	2.482	2.425	2–3
$V(\text{SO}_4)$ [Å ³]	1.670(1)	1.617(1)	3.7
$V(\text{CaO}_8)$ [Å ³]	23.41(1)	22.05(1)	6.3

sich die Orientierungen der Koordinationspolyeder im untersuchten Druckintervall nur sehr wenig ändern. Die Verdrehung gegeneinander ist vernachlässigbar.

Hingegen ist eine deutliche Änderung der Bindungsabstände zwischen dem Zentralatom eines Polyeders und den es umgebenden nächsten Atomen zu erkennen. Auf Grund der großen Ähnlichkeit der beiden verwendeten Strukturmodelle unterscheiden sich die jeweiligen Bindungsabstände nur unwesentlich voneinander. Im folgenden werden die Betrachtungen daher auf das Modell von Lager et al. (1984) beschränkt.

Die Bindungsabstände im SO₄-Tetraeder bleiben zwischen 0 und 5 GPa fast konstant; die Änderungen betragen weniger als 0.5 % und liegen damit im Rahmen des Rechenfehlers. Im Ca-Polyeder werden die Bindungsabstände um 2–3 % kürzer (vgl. Tab. 7.1). Mit Hilfe des Programms VOLCAL (Hazen und Finger, 1979) wurden die Volumina der Koordinationspolyeder von γ -CaSO₄ bei den untersuchten Drücken berechnet. Die SO₄-Tetraeder werden um etwa 3.7 % kleiner, aber weil die Änderung in den Bindungsabständen kaum größer als der Fehler ist, stellt sich die Frage nach einer tatsächlichen Abnahme des Volumens. Die Ca-Polyeder nehmen im Volumen um 6.3 % ab und verursachen so allein fast die gesamte Abnahme des Elementarzellen-Volumens zwischen 0 und 5 GPa.

Damit ist eine Änderung des Kompressionsmechanismus' sehr unwahrscheinlich. Vielmehr scheint das gesamte Polyedergerüst sehr starr zu sein und als ein Ganzes zusammengedrückt zu werden. Wegen der großen Ähnlichkeit zwischen γ -CaSO₄ und HH lassen sich diese Erkenntnisse auf die Kristallstruktur von HH übertragen. Ein bei hohen Drücken geänderter Kompressionsmechanismus ist damit auch für HH unwahrscheinlich.

Für die Anpassung der Gitterparameter von Gips bei Raumdruck wurde das von Pedersen (1982) vorgeschlagene Modell verwendet. Für Raumdruck stimmen a und c im Rahmen des Fehlers (3σ) mit den von Pedersen (1982) überein, während b signifikant abweicht (4σ). Stretton et al. (1997) bzw. Huang et al. (2000) bestimmten die Gips-Gitterparameter bis zu Drücken von 5.4 GPa bzw. 15 GPa. Wie Huang et al. (2000) berichten, geht Gips bei knapp unter 5 GPa in eine „post-gypsum-I“ genannte Phase über und bei 9 GPa in eine „post-gypsum-II“ genannte Phase. Oberhalb 11 GPa findet eine weitere Phasentransformation in eine ungeordnete Phase statt.

Die Entwicklung der in dieser Arbeit experimentell bestimmten Gitterparameter von Gips

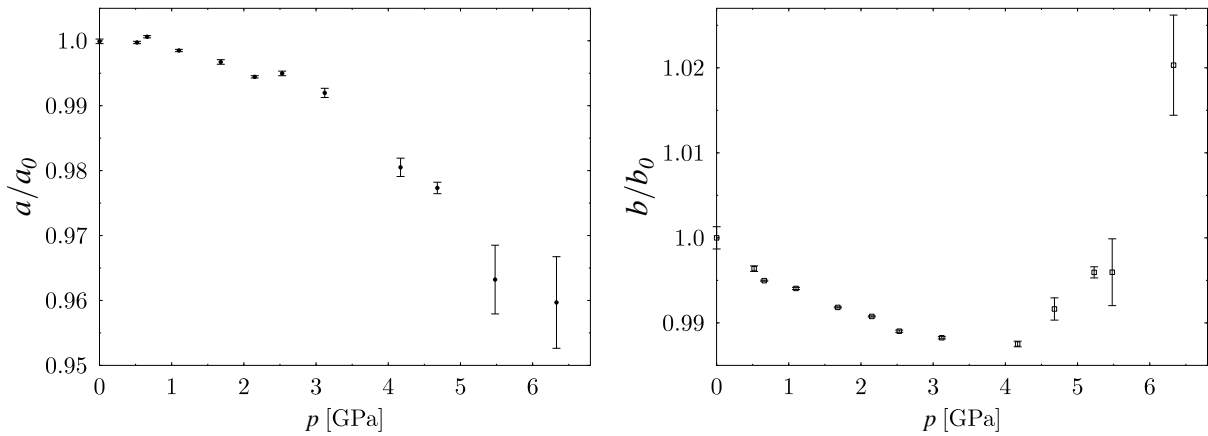


Abbildung 7.7: Entwicklung der Gitterparameter a (links) und b (rechts) in Gips mit steigendem Druck: Zwischen 0 und 6.33(4) GPa nimmt a stetig ab und bleibt damit von der bei ca. 4.5 GPa einsetzenden Phasentransformation unbeeinflusst. Allerdings wird b oberhalb ca. 4.5 GPa beträchtlich größer.

mit steigendem Druck stimmt bis etwa 5 GPa mit den Ergebnissen von Stretton et al. (1997) und Huang et al. (2000) überein (Abb. 7.7 und 7.8). Während Stretton et al. (1997) allerdings auch bei Drücken über 5 GPa eine Abnahme für b beobachteten, stellten Huang et al. (2000) oberhalb 5 GPa eine temporäre Zunahme für diesen Gitterparameter fest. Die experimentellen Daten dieser Arbeit bestätigen das (Abb. 7.9). Ab etwa 4.5 GPa wird b sogar größer, wie aus der Lage des 020-Reflexes von Gips hervorgeht. Inwieweit sich diese Entwicklung fortsetzt, ist aus den Daten dieser Arbeit nicht zu sagen.

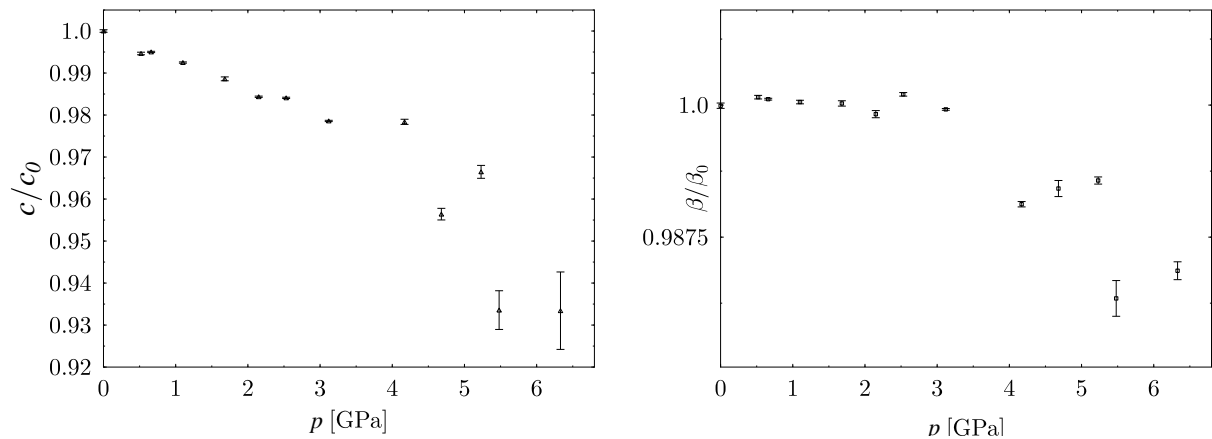


Abbildung 7.8: Entwicklung der Gitterparameter c und β in Gips mit steigendem Druck. Sowohl c als auch β bleiben durch die bei ca. 4.5 GPa einsetzenden Phasentransformation unbeeinflusst und werden mit steigendem Druck stetig kleiner.

Das in der Literatur beschriebene Hochdruckverhalten von Gips konnte mit den Messungen in dieser Arbeit bestätigt werden. Dadurch fungiert Gips gewissermaßen als interner

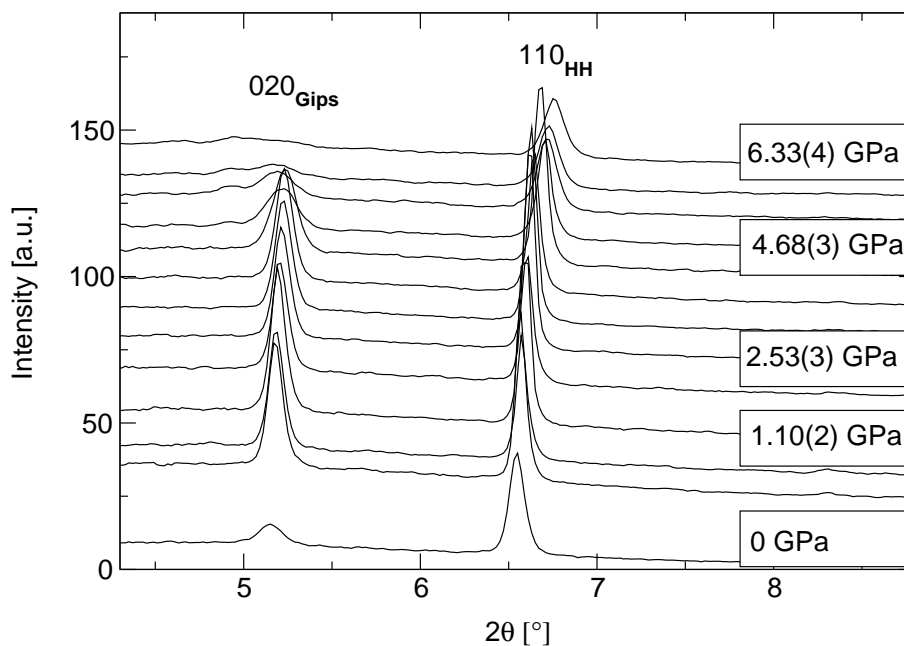


Abbildung 7.9: Ausschnitt aus den von 0 - 6.33(4) GPa am ELETTRA aufgenommenen Diffraktogrammen von HH und Gips. Der 020-Reflex des Gips' liegt bei etwa $5.19^\circ 2\vartheta$ und verändert seine Lage mit steigendem Druck zunächst zu höheren 2ϑ -Werten. Bei ca. 4.5 GPa setzt eine Phasentransformation von Gips zur „post-gypsum I“ genannten Phase ein (Huang et al., 2000). Dabei wird b beträchtlich größer, der 020-Reflex verlagert sich zu niedrigeren 2ϑ -Werten. Im Vergleich dazu verlagert sich der 110-Reflex von HH (im Bild rechts) mit steigendem Druck monoton zu höheren 2ϑ -Werten.

Standard, so daß das beobachtete Hochdruckverhalten von HH im wesentlichen bestätigt wird. Die Qualität der Gitterparameter-Anpassungen ist zweifellos nicht optimal, doch ist in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen, daß sich die gemessenen Diffraktogramme lediglich über einen kleinen 2θ -Bereich erstrecken und aus diesen Daten die Gitterparameter zweier monokliner Verbindungen verfeinert wurden, von denen die eine nur einen geringen Phasenanteil hat und außerdem im beobachteten Druckintervall eine Phasentransformation durchläuft.

Kapitel 8

NMR-Spektroskopie

Die Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl. „Nuclear Magnetic Resonance“, NMR) ermöglicht die Untersuchung der Nahordnung im Kristall und ergänzt damit komplementär die Beugungsmethoden. Diese Methode soll im folgenden kurz umrissen werden.

8.1 Einführung

Eine Eigenschaft vieler Atomkerne ist der Spin, anschaulich als Drehung des Kernes um sich selbst vorstellbar. Seine Größe wird durch die Spinquantenzahl I ausgedrückt und ist die Resultierende der Spins aller Neutronen und Protonen im Kern. I ist stets ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{1}{2}$, und es gilt:

- Bei gerader Isotopenzahl und gerader Protonenzahl (z. B. ^{12}C) ist I null.
- Bei gerader Isotopenzahl und ungerader Protonenzahl (z.B. ^2H) ist I ganzzahlig.
- Bei ungerader Isotopenzahl (z. B. ^1H oder ^{29}Si) ist I halbzahlig.

Die Spinquantenzahl I ist verknüpft mit dem Drehimpuls \vec{J} des Atomkerns:

$$|\vec{J}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}, \quad (8.1)$$

mit $\hbar = h/2\pi$ und $h =$ Plancksches Wirkungsquantum. \vec{J} ist eine vektorielle Größe, deren Orientierung gequantelt ist. Seine Komponente in z -Richtung eines Koordinatensystems ist

$$j_z = \hbar m, \quad (8.2)$$

mit $m =$ magnetische Quantenzahl. m kann $2I+1$ Werte von $-I, -I+1, \dots, I-1, I$ annehmen. Daraus folgen $2I+1$ mögliche Energieniveaus für jeden Kern.

Solange kein Magnetfeld angelegt ist, sind die $2I+1$ möglichen Energiezustände entartet. Wirkt ein Magnetfeld \vec{B}_0 ein, spalten die Energieniveaus der Kerne infolge der Zeeman-Wechselwirkung auf. Die aus der Zeeman-Wechselwirkung resultierenden Energien der einzelnen Niveaus sind

$$E_m = -\gamma m \hbar |\vec{B}_0|. \quad (8.3)$$

Der Energieunterschied ΔE zweier benachbarter Energieniveaus beträgt:

$$\Delta E = \gamma \hbar |\vec{B}_0| . \quad (8.4)$$

Mit γ wird dabei das gyromagnetische Verhältnis bezeichnet, das für jedes Isotop eine spezifische Konstante ist. Über γ sind auch \vec{J} und das magnetische Moment $\vec{\mu}$ miteinander verknüpft:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{J} . \quad (8.5)$$

Bei $T > 0$ K wird nicht nur das energetisch niedrigste Niveau angeregt. Die jeweiligen Populationen der einzelnen Niveaus N sind durch die Boltzmann-Verteilung gegeben. Für das Verhältnis der Besetzung zweier Niveaus N_a und N_b gilt:

$$\frac{N_a}{N_b} = \exp(-\Delta E/kT) , \quad (8.6)$$

mit k = Boltzmann-Konstante und T = Temperatur.

Für den Übergang von einem Niveau zum nächsten muß ein Photon aufgenommen oder abgegeben werden, dessen Energie genau ΔE entspricht. Über $E = h \cdot \nu$ ist die Energie eines Photons mit seiner Frequenz verknüpft. Damit $h \cdot \nu = \Delta E$, muß das Photon die Frequenz

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} |\vec{B}_0| \quad (8.7)$$

haben (Hornak, 1999). Die in Gl. 8.7 beschriebene Frequenz wird Resonanzfrequenz genannt; ihr Wert liegt im NMR-Experiment etwa im Bereich der Radiowellen.

Eine rotierende Ladung erzeugt senkrecht zur Rotationsebene ein Magnetfeld. Die Ladung des Protons ist auf Grund des Spins als rotierend anzusehen; das entstehende Magnetfeld ist parallel zum Spin ausgerichtet. Der rotierende Kern kann als Dipol betrachtet werden. Unter der Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes \vec{B}_0 ist das magnetische Moment $\vec{\mu}$ des Protons bestrebt, sich parallel zum Feldvektor \vec{B}_0 auszurichten.

Aus Gl. 8.5 folgt, daß die Orientierung des magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ gequantelt sein muß, weil der Drehimpuls \vec{J} eine gequantelte Orientierung hat. $\vec{\mu}$ ist nie exakt parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet und beginnt, um die Richtung von \vec{B}_0 zu präzedieren, um das von \vec{B}_0 ausgeübte Drehmoment auszugleichen. Die Präzession ist gleich der zeitlichen Änderung von $\vec{\mu}$ und daher

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0 . \quad (8.8)$$

Ist $\vec{B}_0 \parallel z$, ergibt die Lösung von Gl. 8.8 die Kreisfrequenz ω_0 der Präzession, die sogenannte Larmor-Frequenz (Abb. 8.1):

$$\omega_0 = \gamma |\vec{B}_0| . \quad (8.9)$$

Der Vergleich mit Gl. 8.7 zeigt, daß die Larmor-Frequenz genau der Kreisfrequenz eines Photons entspricht, dessen Energiegehalt der Energiedifferenz zwischen zwei Energieniveaus entspricht (Banwell und McCash, 1999).

Werden statt eines einzelnen Protons alle Atome i einer Probe betrachtet, so ergibt sich aus der Summe über die Vektoren aller einzelnen magnetischen Momente $\vec{\mu}_i$ das gesamt-magnetische Moment bzw. die Magnetisierung \vec{M} . Unter der Annahme einer statistisch

verteilten Orientierung aller $\vec{\mu}_i$ vor Anlegung eines Magnetfeldes ist die Gesamtmagnetisierung null.

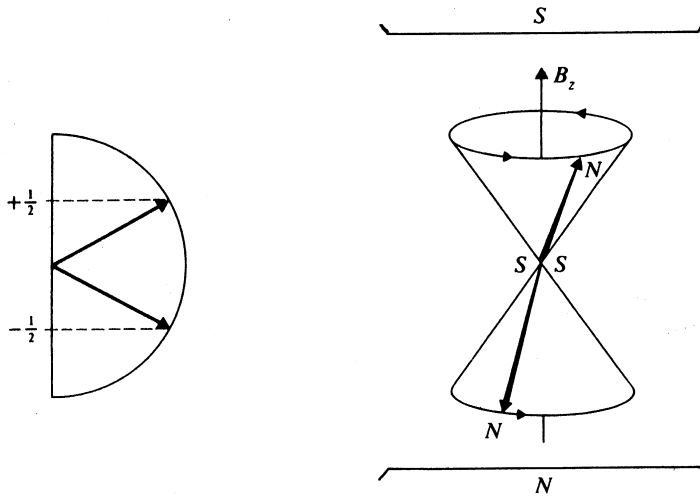


Abbildung 8.1: (a) Die in einem Kern mit $I = \frac{1}{2}$ erlaubten Orientierungen des Spins sowie (b) die Larmorpräzession des Kerns (aus: Banwell und McCash, 1999).

Ein parallel z angelegtes Magnetfeld \vec{B}_0 führt zur Präzession der magnetischen Momente $\vec{\mu}_i$ um \vec{B}_0 (Abb. 8.2(a)). Die resultierende Magnetisierung ist $\vec{M} \parallel \vec{B}_0$ (Abb. 8.2(b)), und weil die $\vec{\mu}_i$ präzedieren, präzediert auch \vec{M} , und zwar mit derselben Frequenz ν bzw. ω_0 . Wirkt nun ein zweites Magnetfeld \vec{B}_1 senkrecht zum ersten in x -Richtung (Abb. 8.2(c)), beginnt \vec{M} um x bzw. \vec{B}_1 zu präzedieren, analog zur Präzession von $\vec{\mu}$ eines einzelnen Kernes um \vec{B}_0 (Abb. 8.2(d)). Ein solches Magnetfeld \vec{B}_1 kann durch einen eingestrahlten hochfrequenten Puls elektromagnetischer Strahlung erzeugt werden. Bei geeigneter Wahl der Pulslänge verlagert sich \vec{M} um 90° in die xy -Ebene (Abb. 8.2).

Durch den eingestrahlten Puls entlang x werden die Energieniveaus der Kerne angehoben und die Spins und damit auch \vec{M} ausgelenkt (Abb. 8.2(d, e)). Das System ist bestrebt, wieder die Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 herzustellen. Nach Abklingen des eingestrahlten Pulses beginnt \vec{M} wieder um \vec{B}_0 zu präzedieren und richtet sich allmählich wieder parallel dazu aus (Abb. 8.2(e, f)).

Das kurzfristige Anlegen von \vec{B}_1 führt, wie oben erwähnt, zu einer um z präzedierenden Magnetisierung M_{xy} , die zu dephasieren beginnt. Das beruht auf Magnetfeldinhomogenitäten und Wechselwirkungen zwischen den Kernen. Ein weiterer Effekt, der zum Abbau der Magnetisierung in der xy -Ebene führt, sind Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen den Kernen. Dieser Effekt läßt sich durch die T_2 -Relaxationszeit beschreiben:

$$M_{xy} = |\vec{M}_0| \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (8.10)$$

wobei t die Zeit darstellt und T_2 die Transversal- oder Spin-Spin-Relaxationszeit, also die Zerfallszeit der Magnetisierung in der xy -Ebene. Zusätzlich zur Dephasierung richtet sich der Magnetisierungsvektor \vec{M} wieder parallel zu \vec{B}_0 aus. Die xy -Komponenten der Magnetisierung werden immer kleiner und die z -Komponente immer größer. Diese Reorientierung der Magnetisierung wird durch die T_1 -Zeit beschrieben. Das geschieht bei einem 90° -Puls gemäß folgender Gleichung:

$$M_z = |\vec{M}_0| \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right). \quad (8.11)$$

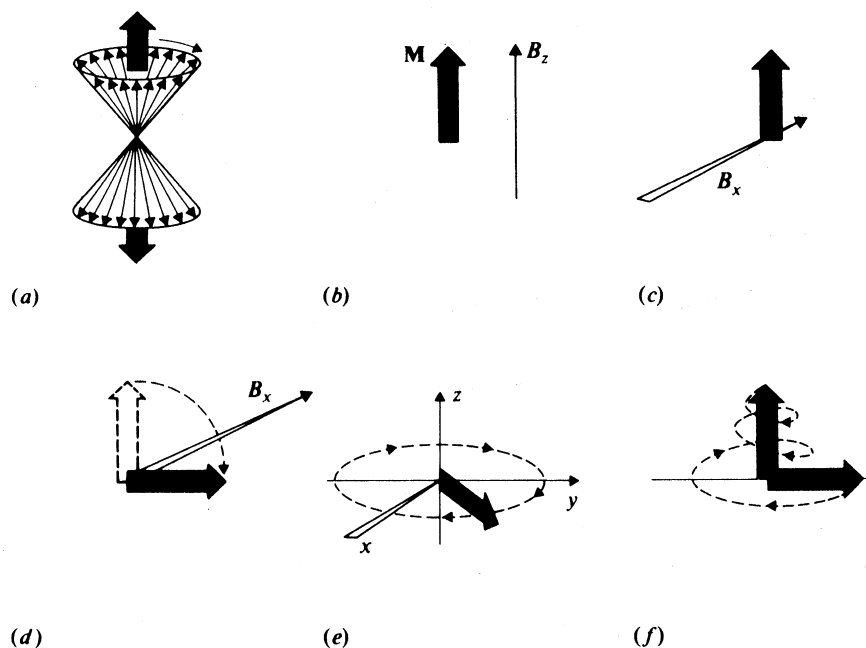


Abbildung 8.2: Entwicklung der Magnetisierung einer Probe durch Einstrahlung eines hochfrequenten Magnetfeldes senkrecht zum statischen Magnetfeld: (a) Präzessionskegel einer Gruppe von Kernen mit Spin. (b) Resultierender Magnetisierungsvektor \vec{M} . (c) Einstrahlung eines 90 °-Pulses in Richtung der x -Achse. (d) Präzession von \vec{M} um die x -Achse. (e) Weitere Präzession von \vec{M} um die Richtung des Hauptfeldes. (f) Schraubenbewegung von \vec{M} im zeitlichen Verlauf (aus: Banwell und McCash, 1999).

t steht für die Zeit, und T_1 ist ein Maß für die Zeit, welche das System braucht, damit sich wieder die Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 einstellt. Weil dieser Relaxationsprozeß nur M_z betrifft, heißt er auch Longitudinal-Relaxation. Eine weitere Bezeichnung ist Spin-Gitter-Relaxation, die ausdrückt, daß die Atomkerne ihre Energie durch Wechselwirkungen mit dem Gitter verringern. Die T_1 -Zeit beschreibt damit die Reorientierung der Magnetisierung parallel z durch Wechselwirkungen der Spins mit dem Gitter. Je stärker diese Wechselwirkungen sind, um so schneller richtet sich \vec{M} wieder parallel z aus, und um so kürzer ist die T_1 -Zeit. T_1 und T_2 sind unabhängig, und es gilt stets $T_1 \geq T_2$, weil T_1 eine Equilibrierung auf dem niedrigsten Energieniveau ausdrückt.

8.1.1 Chemische Verschiebung

Innerhalb der Probe wird ein Atomkern durch die Elektronen in seiner unmittelbaren Umgebung zu einem kleinen Teil vom angelegten Magnetfeld abgeschirmt. Des weiteren üben die Kerne in der Probe durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen Einfluß aufeinander aus. Weil jeder Kern wie ein kleiner Magnet wirkt, beeinflusst er das effektive Magnetfeld benachbarter Kerne. Derartige Wechselwirkungen können zwischen Kernen des gleichen Elementes oder verschiedener Elemente auftreten.

Die Abschirmung variiert mit dem Element und den nächsten Nachbarn des Kerns. Atom-

kerne in unterschiedlichen strukturellen Umgebungen liegen damit im Wirkungsbereich geringfügig unterschiedlicher Magnetfelder (Kirkpatrick, 1988). Gemäß Gl. 8.7 ändert sich dadurch die Resonanzfrequenz des Kerns. Die Änderung ist typisch für eine bestimmte Umgebung und ermöglicht umgekehrt, aus dem Maß der Veränderung anhand von Vergleichsproben die Umgebung eines Kerns zu beschreiben. Die relative Abweichung der gemessenen Übergangsfrequenz ν_{Probe} gegenüber einer Referenzfrequenz ν_{Standard} wird chemische Verschiebung δ genannt, mit

$$\delta \text{ [ppm]} = \left(\frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Standard}}}{\nu_{\text{Standard}}} \right) \cdot 10^6 . \quad (8.12)$$

ν_{Standard} wird mit Hilfe einer Standardsubstanz bestimmt, die den gleichen Kern wie die Probe enthält. Ein in der NMR-Spektroskopie oft verwendeter Standard ist Tetramethylsilan (TMS), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Es dient als Standard für ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Messungen (Canet, 1994).

Das Ausmaß der Abschirmung ist auf Grund der anisotropen Umgebung eines Atomkernes im Kristall davon abhängig, wie der Kristall gegenüber dem Magnetfeld orientiert ist. In einer pulverförmigen Probe sind die Kristallorientierungen statistisch verteilt, was eine statistische Verteilung der Abschirmung und damit der Resonanzfrequenzen bewirkt. Die einzelnen Linien lassen sich nicht mehr auflösen, und das Probensignal verbreitert sich, so daß die Auswertung erschwert wird.

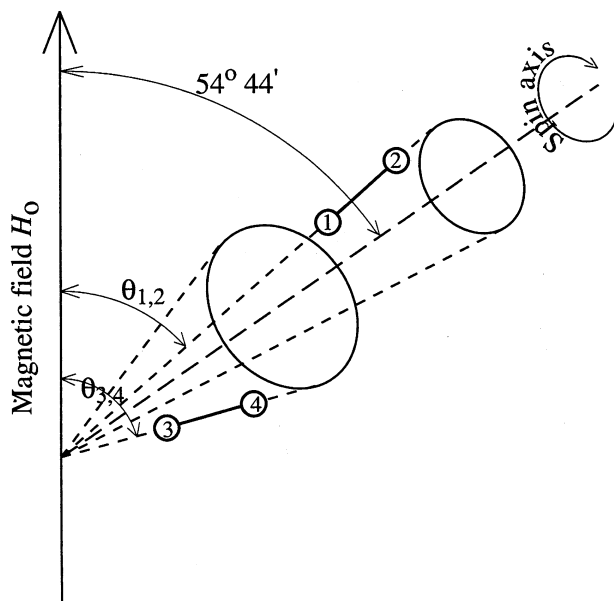


Abbildung 8.3: MAS-Technik, bei der die Probe im „magischen Winkel“ gegen das anliegende Magnetfeld geneigt ist und rotiert wird. Obgleich die Vektoren zwischen den Kernen 1 und 2 einen anderen Winkel zum Feld haben als die zwischen den Kernen 3 und 4, mittelt die Probenrotation die Richtung dieser internuklearen Winkel so aus, daß sie parallel zur Rotationsachse liegen (aus: Putnis, 1993).

Die Technik des „Magic Angle Spinning“ (MAS) behebt dieses Problem: Hierbei läßt man die Probe mit hoher Frequenz (bis 50 kHz) um eine Achse rotieren, welche um den sogenannten „magischen Winkel“ ($\alpha_{\text{magic}} = 54^\circ 44'$) gegen das statische Magnetfeld B_0 geneigt ist (Abb. 8.3).

Die Ursache für diese Verbesserung liegt darin, daß Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Anisotropie der chemischen Verschiebung durch Gleichungen beschrieben werden, die $(3 \cos^2 \theta - 1)$ -Terme enthalten (Banwell und McCash, 1999). Hierbei ist θ der Winkel zwischen zwei in Wechselwirkung stehenden Kernen. Für $\theta = 54^\circ 44'$ werden diese Terme

null, die linienverbreiternden Effekte werden unwirksam. So werden anisotrope Effekte ausgemittelt, und die Auflösung des Spektrums nimmt beträchtlich zu.

In Abhängigkeit von Rotationsfrequenz und Temperatur treten im Spektrum dann sogenannte Rotationsseitenbanden im Abstand der Rotationsfrequenz auf. Sie haben die gleiche Breite und Form wie das eigentliche Probensignal. Ihre Lage hingegen ist frequenzabhängig, während die Lage des Probensignals unabhängig von der Rotationsfrequenz ist. Damit ist es möglich, zwischen Rotationsseitenbanden und Probensignal zu unterscheiden. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen können Rotationsseitenbanden zumindest teilweise eliminiert werden.

8.1.2 Meßtechniken

Damit die Dynamik der in einer Probe enthaltenen Moleküle vollständig untersucht werden kann, werden Spektren bei mehreren Temperaturen aufgenommen und die jeweiligen T_1 -Zeiten berechnet. Es gibt verschiedene Methoden, die T_1 -Zeiten zu messen. Bekannt sind unter anderem die „Inversion-Recovery“-Methode (InRec) und die „Saturation-Recovery“-Methode (SatRec) (Kemp, 1986):

Bei der InRec wird ein 180° -Puls eingestrahlt, der die anfangs vorhandene Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 invertiert (engl. „Inversion“). Das System relaxiert dann, und \vec{M}_0 baut sich wieder auf (engl. „Recovery“). Nach einer Zeit τ wird die aufgebaute Magnetisierung durch einen 90° -Puls in die xy -Ebene geklappt und ausgelesen.

Nachteil der InRec ist, daß vor jeder Messung gewartet werden muß, bis sich \vec{M}_0 vollständig wieder aufgebaut hat. Ist die Wartezeit vor dem nächsten Scan zu kurz, wird das Meßsignal durch eine zu kleine Intensität verfälscht. Die InRec ist deswegen eher für Systeme mit kurzen Relaxationszeiten geeignet. Abb. 8.4 zeigt den Verlauf der Magnetisierung mit der Zeit.

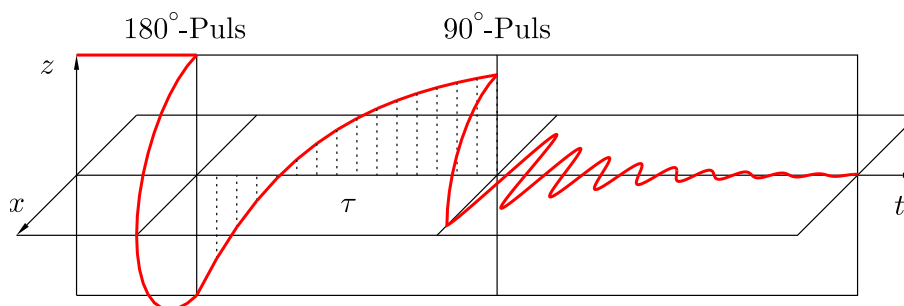


Abbildung 8.4: Schema des Verlaufs der Magnetisierung bei der „Inversion-Recovery-Methode“ (InRec). InRec ist vor allem für Systeme mit kurzer Relaxationszeit geeignet (aus: Griewatsch, 1998).

Bei der SatRec wird vor der Messung eine lange Sequenz kurz aufeinanderfolgender 90° -Pulse eingestrahlt (z.B. 50 Pulse im Abstand von $20 \mu\text{s}$). So werden alle Energieniveaus der Probe gleich besetzt: Dieser Zustand heißt Sättigung (engl. „Saturation“). Die Magnetisierung der Probe ist dann $|\vec{M}| = 0$ und baut sich nach dem letzten Puls wieder auf.

Wie bei der InRec wird der Wiederaufbau von \vec{M}_0 nach definierter Zeit τ mit Hilfe eines 90° -Pulses gemessen. Vorteil an diesem Verfahren ist, daß der Zustand der Spins zu Beginn der Präparationsphase unerheblich ist. Deshalb fällt die zusätzliche Wartezeit (wie bei der InRec) weg. Damit eignet sich die SatRec vor allem für Systeme mit langer Relaxationszeit. Abb. 8.5 zeigt den Verlauf der Magnetisierung mit der Zeit.

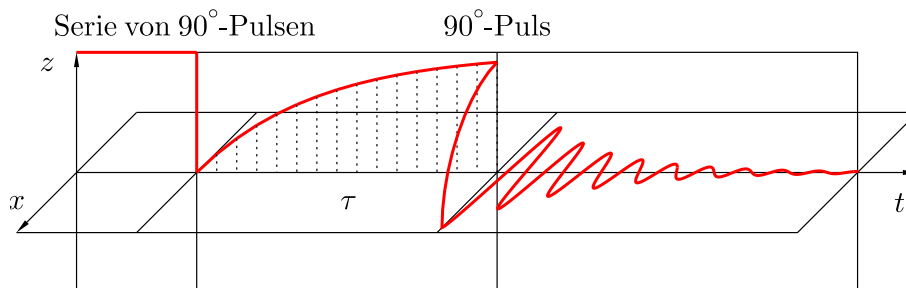


Abbildung 8.5: Schema der Pulsfolge und des Verlaufs der Magnetisierung \vec{M} bei der „Saturation-Recovery-Methode“ (SatRec). Das statische Magnetfeld \vec{B}_0 liegt parallel z . Durch eine Serie kurz aufeinanderfolgender 90° -Pulse wird die Magnetisierung der Probe auf null gebracht. Nach einer vorgegebenen Zeit τ relaxiert das System mit einer Relaxationszeit T_1 . Die aufgebaute Magnetisierung wird dann durch einen erneuten 90° -Puls in die xy -Ebene gebracht und kann ausgelesen werden. Die SatRec ist vor allem für Systeme mit langer Relaxationszeit geeignet.

Eine weitere Meßtechnik ist die sogenannte Kreuzpolarisation (engl. „Cross polarisation“, CP). Sie gestattet die Untersuchung von Atomkernen, die zwar mit NMR-Methoden untersuchbar sind, aber einen kleinen Wert für γ besitzen. Das Meßsignal eines solchen Kerns (z.B. ^{13}C) ist dann sehr schwach. Durch Übertragung der Polarisation häufiger Kerne wie z.B. ^1H (natürliche Häufigkeit 99.98 %) kann das ^{13}C -Signal verstärkt werden.

Unabhängig von der Meßmethode werden NMR-Messungen heutzutage fast ausschließlich mit Fourier-Transform- oder kurz FT-NMR-Spektrometern durchgeführt. Damit ist die Aufnahme von NMR-Spektren mit einem guten Signal/Rausch-Verhältnis in kurzer Zeit möglich.

Bei einem solchen modernen Spektrometer befindet sich die Probe in einem stationären Magnetfeld \vec{B}_0 . Über eine als Sender fungierende Spule wird ein kurzer Hochfrequenzimpuls mit einem breiten Frequenzintervall in die Probe gesendet. Dadurch werden die Resonanzfrequenzen in der Probe angeregt. Die Sendespule fungiert nun als Detektor und nimmt das entstehende Signal auf.

Bei der Aufnahme des Meßsignals wird nur die transversale Magnetisierung, also die in der xy -Ebene detektiert, die im Laufe des Experimentes auf null abfällt. Folglich fällt auch das Meßsignal auf null ab.

Da durch den Hochfrequenzpuls eine transversale Magnetisierung induziert wird (engl. „Induction“), welche dann wieder abklingt (engl. „decay“), heißt das Meßsignal auch „Free Induction Decay“ oder kurz FID.

8.2 Experimente

Sämtliche NMR-Messungen in dieser Arbeit wurden im Rahmen des von der DFG geförderten Projektes „Geowissenschaftliches NMR“ am Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Ziel der ^1H -Untersuchungen war es zum einen, Aufschluß über die Dynamik eingebauter Gastmoleküle zu erhalten, gleichzeitig sollten Details der Kristallstrukturen von HH und HM geklärt werden. Die Aufnahme eines ^{13}C -Spektrums von HM sollte darüber hinaus den erfolgreichen Einbau von Methanol in das Polyedergerüst des $\gamma\text{-CaSO}_4$ belegen.

Das verwendete FT-NMR-Spektrometer, Modell ASX 400, der Firma Bruker verfügt über einen 9.4 T starken Magneten, so daß die Resonanzfrequenz 400.13 MHz für ^1H -Messungen und 100.62 MHz für die ^{13}C -Messung betrug. MAS-NMR-Untersuchungen sind mit einem Standard-MAS-Probenkopf zwischen 150 und 450 K Proben temperatur möglich, die Rotationsfrequenz ist bei Messungen unterhalb 295 K auf 8 kHz und oberhalb 295 K auf 10 kHz begrenzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ^1H -MAS-NMR-Spektren von HH in 10 K-Schritten zwischen 150 und 390 K aufgenommen, von HM wegen der begrenzten Stabilität der Probe nur von 150 - 290 K (auch in 10 K-Schritten). Das ^{13}C -Spektrum wurde bei 295 K gemessen. HM mußte wegen seiner Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit in einer Handschuh-Box unter N_2 -Atmosphäre in den Probenbehälter abgefüllt werden. Die Proben wurden in 4-mm-Probenbehältern und mit Hilfe der SatRec-Methode untersucht, für die eine Pulsfolge aus 16 verschiedenen Wartezeiten zwischen 1 ms und 15 s benutzt wurde. Ein typisches Spektrum, wie es mit dieser Methode zu erhalten ist, zeigt Abb. 8.6.

Als Standard für alle ^1H -Messungen von HH und HM sowie die ^{13}C -Messung von HM diente Tetramethylsilan ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), für die ^{13}C -Messungen wurde Adamantan (Tricyclohexan, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) zur Abstimmung der Kreuzpolarisation (CP) verwendet.

8.3 Auswertung

Die Auswertung der ^1H -Spektren von HH wurde mit dem Programm `gnuplot` (GNU-PLOT, 1999) durchgeführt. Das dabei angewandte Modell setzt sich aus zwei lorentzförmigen Zentralsignalen und Rotationsseitenbanden zusammen, die wiederum aus zwei Signalen aufgebaut sind. Eine Lorentzfunktion ist wie folgt definiert:

$$L(x) = a_0 \frac{\Gamma}{1 + 4 \left(\frac{x-x_0}{\Gamma} \right)^2}, \quad (8.13)$$

mit a_0 = Peakmaximum, x_0 = Lage und Γ = Halbwertsbreite. Der Flächeninhalt der Kurve ist

$$F_{L(x)} = a_0 \Gamma \frac{\pi}{2}. \quad (8.14)$$

Der Abstand zwischen dem Zentralsignal und der n ten Seitenbande berechnet sich im Modell aus dem n fachen des Abstandes zwischen Zentralsignal und der ersten Seitenbande. Der Untergrund wurde separat über zwei Polynome 3. Grades angepaßt.

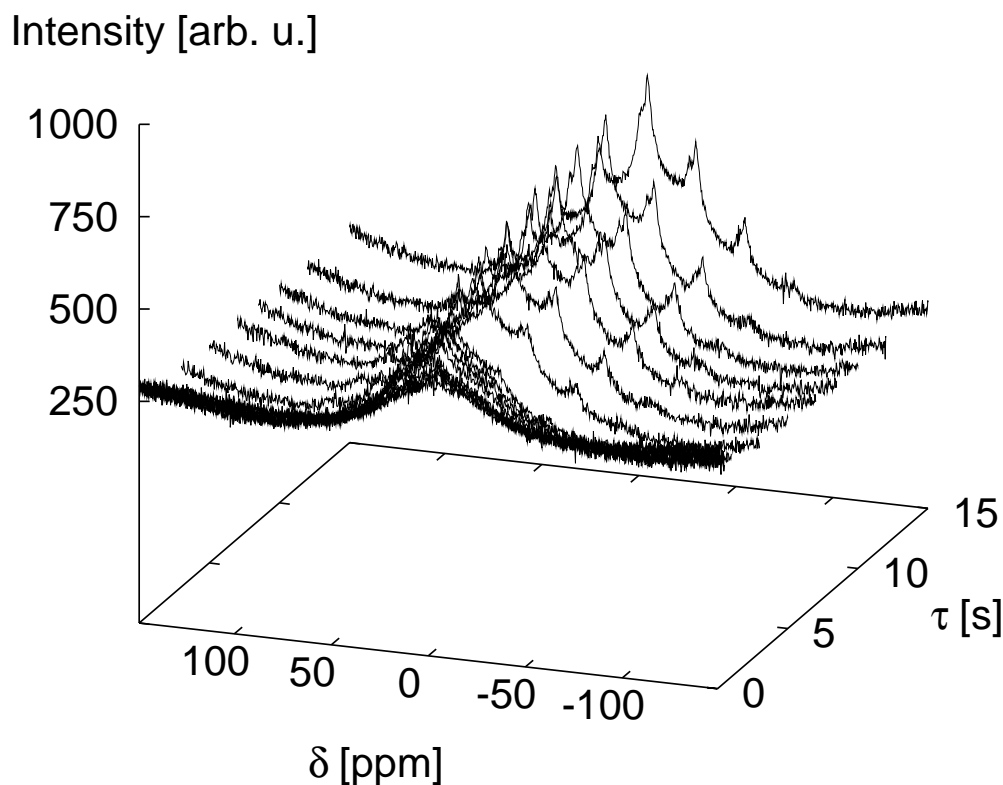


Abbildung 8.6: Zweidimensionale Darstellung des ^1H -SatRec-Spektrums von HH bei 295 K. 16 Einzelspektren mit einem Impulsabstand zwischen 1 ms und 15 s sind aufgetragen. Die chemische Verschiebung δ wurde gegen TMS als Standard errechnet. Es ist deutlich zu sehen, wie die Intensitäten der Probensignale, aber auch der Rotationsseitenbanden und des Untergrunds des Spektrums mit fortschreitender Wiederholungszeit immer mehr zunehmen.

Für jedes Zentralsignal wurden Lage und Intensität separat berechnet. In bezug auf die zu berechnende Halbwertsbreite der Zentralsignale wurde folgende Überlegung zugrundegelegt:

Das in Bezou et al. (1995) angegebene Strukturmodell von Bassanit enthält für die zwei kristallographisch unabhängigen H_2O -Moleküle drei verschiedene Protonenlagen und drei symmetrisch verschiedene kristallchemische Umgebungen: Im einen H_2O -Molekül - mit OW1 - sind die beiden Protonen (H1) symmetrieäquivalent (vgl. Abschn. 3.3.1). Demnach sind ihre kristallchemischen Umgebungen identisch und mit NMR-Methoden nicht unterscheidbar.

Das andere H_2O -Molekül enthält zwei nicht symmetrieäquivalente Protonen (H2 und H3). Sie haben nach dem Strukturmodell geringfügig verschiedene Umgebungen. Im NMR-Spektrum von HH sind nur zwei verschiedene Signale aufzulösen. Daher kann angenommen werden, daß diese kleinen Differenzen in der kristallchemischen Umgebung der Protonen nicht aufgelöst werden.

Da die symmetriebedingten Unterschiede zwischen den Umgebungen für H1 sowie H2 und

H3 nicht sehr groß sind, wurde die Halbwertsbreite für beide Signale in erster Näherung als gleich angenommen. Für die Rotationsseitenbanden wurden nur Lage und Intensität verfeinert und die Halbwertsbreite gleich der des Zentralsignals angenommen.

Die Verfeinerung des angepaßten Modells lief über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Least squares fit); zur Kontrolle wurde die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum graphisch dargestellt. Für jede Temperatur wurde jeweils das Spektrum mit der längsten Wiederholungszeit (15 s) zuerst berechnet, weil darin die stärksten Signale zu erkennen waren. In diesen Spektren wurden alle verfeinerbaren Parameter freigegeben. Für die Auswertung der übrigen Spektren wurden Halbwertsbreiten, Lagen der Zentralsignale sowie der Abstand der Rotationsseitenbanden festgesetzt, der bei konstanter Temperatur und Rotationsfrequenz unveränderlich ist.

Mit abnehmender Wartezeit verringern sich auch die Intensitäten aller Signale, was insbesondere bei der Berechnung der außenliegenden Rotationsseitenbanden bei kurzen Wiederholungszeiten eine Festsetzung der Intensität erforderlich macht. Für diese Fixwerte wurde willkürlich ein fester Fehler von 33 % vorgegeben.

Bei den Spektren mit Wiederholungszeiten unter 100 ms gestaltete sich auch die Anpassung der Signalhöhen der Zentralsignale zunehmend schwieriger. Wenn der Fit nicht mehr sinnvoll durchzuführen war, wurde die weitere Verfeinerung abgebrochen, was typischerweise nur für Wartezeiten unter 50 ms auftrat. In Tab. D.1 sind ausgewählte Parametersätze für die Spektren bei den jeweiligen Temperaturen dargestellt. Abb. 8.7 zeigt die berechneten Intensitäten der einzelnen ^1H -Spektren im „Saturation Recovery“-Spektrum von HH bei 296 K. Die angegebenen Fehler stammen aus dem Least-squares-Fit.

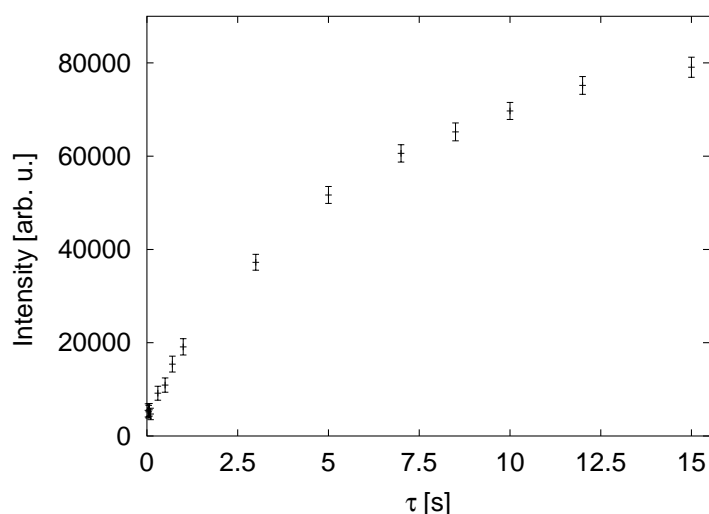


Abbildung 8.7: Entwicklung der Signal-Intensitäten eines „Saturation Recovery“-Spektrums von HH bei 296 K mit zunehmender Wiederholungszeit.

Für die Auswertung der ^1H - und ^{13}C -Spektren von HM wurde dm2000nt verwendet (DM2000NT, 2001). Analog zum HH wurde die Auswertung der Daten für HM bei jeder Temperatur mit dem Spektrum mit der längsten τ -Zeit begonnen, weil es die deutlichsten Signale zeigt. Lage, Intensität und Signalbreite sowie der Untergrund wurden verfeinert. Bei den Spektren mit kürzerer Wiederholungszeit wurden Signalbreite und -lage der NMR-Signale festgesetzt, während für den Untergrund weiterhin alle Variablen frei verfeinert wurden.

Zur Berechnung der T_1 -Relaxationszeiten (im folgenden „ T_1 -Zeiten“ genannt) ist es not-

wendig, die integrierten Intensitäten der Signale zu berechnen. Für HH ergeben sich die Intensitätsverhältnisse der Zentralsignale direkt aus den Signalhöhen der angepaßten Kurven, weil die Halbwertsbreite bei allen angepaßten Kurven gleich ist und diese sich folglich nur hinsichtlich ihrer Signalhöhe unterscheiden. Bei HM haben die angepaßten Kurven unterschiedliche Halbwertsbreiten. Daher muß die Gesamthöhe der Signale beachtet werden, um die integrierten Intensitäten zu errechnen.

Gemäß Gleichung 8.15 lassen sich aus den integrierten Intensitäten der Signale die T_1 -Zeiten berechnen. Dazu werden für jedes Zentralsignal die berechneten Intensitäten gegen die Wiederholungszeit abgetragen. Daran wird eine Exponentialfunktion der Form

$$I(t) = I_0 \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right)\right) + c \quad (8.15)$$

angepaßt, die unmittelbar die T_1 -Zeit liefert. Die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen T_1 -Zeiten ermöglichen die Berechnung der Aktivierungsenergien des untersuchten Prozesses. Das macht die Einführung einer neuen Größe erforderlich, nämlich der Korrelationszeit τ_c . Sie beschreibt, auf welcher Zeitskala der untersuchte Prozeß abläuft. Es ist nach Bloembergen et al. (1948):

$$\frac{1}{T_1} = C \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (8.16)$$

wobei C ein Maß für die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und ω_0 die in Gl. (8.9) angegebene Resonanzfrequenz ist. Diese Gleichung heißt nach ihren Autoren Bloembergen, Purcell und Pound auch BPP-Gleichung, und ihr Verlauf ist schematisch in Abb. 8.8 dargestellt.

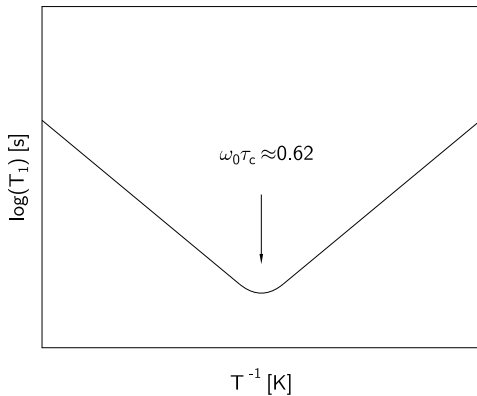


Abbildung 8.8: Typischer Verlauf der T_1 -Zeit entsprechend der BPP-Gleichung. Die Kurve ist symmetrisch und die Steigung für sehr hohe (links) und sehr niedrige (rechts) Temperaturen konstant und dem Betrage nach gleich (verändert nach Griewatsch, 1998).

Wie zu sehen ist, ist die Kurve symmetrisch und hat dem Betrage nach für sehr hohe (links) und sehr niedrige (rechts) Temperaturen dieselbe, konstante Steigung. Für hohe Temperaturen ist $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$, und damit gilt näherungsweise:

$$\frac{1}{T_1} = 5 C \tau_c, \quad (8.17)$$

und für sehr tiefe Temperaturen gilt wegen $\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1$ näherungsweise:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2 C}{\omega_0^2 \tau_c}. \quad (8.18)$$

Die minimale T_1 -Zeit findet sich bei $\omega_0\tau_c \approx 0.62$. Das Erreichen dieses Wertes ist abhängig von der Resonanzfrequenz ω_0 und der Korrelationszeit τ_c .

Im Falle einer thermisch aktivierten Bewegung läßt sich deren Temperaturabhängigkeit durch ein Arrhenius-Gesetz beschreiben:

$$\tau_c = \tilde{\tau}_c \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (8.19)$$

mit k = Boltzmann-Konstante, $\tilde{\tau}_c$ = Grenzwert für τ_c bei hohen Temperaturen und E_a als Aktivierungsenergie des untersuchten Prozesses. Üblicherweise werden die berechneten T_1 -Zeiten logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Bei hohen bzw. tiefen Temperaturen läßt sich die Aktivierungsenergie aus Gl. 8.19 durch eine Geradengleichung berechnen. Hier wird nur der Fall für tiefe Temperaturen aufgeführt. Dazu muß Gl. (8.18) in Gl. (8.19) eingesetzt werden:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2C}{\omega_0^2 \tilde{\tau}_c \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}. \quad (8.20)$$

Äquivalenzumformung und Logarithmieren führen zu:

$$\ln T_1 = \ln\left(\frac{\omega_0^2 \tilde{\tau}_c}{2C}\right) + \frac{E_a}{kT}. \quad (8.21)$$

Das entspricht einer Gleichung der Form $y = a + bx$, mit $a = \ln\left(\frac{\omega_0^2 \tilde{\tau}_c}{2C}\right)$, $b = \frac{E_a}{k}$.

8.4 Ergebnisse

8.4.1 Bassanit

Im ^1H -Spektrum von HH sind bei 296 K zwei Signale bei 0.8(1) ppm und 4.5(1) ppm chemischer Verschiebung und typische Rotationsseitenbanden zu sehen. Mit abnehmender Temperatur werden die Signale schmaler, und die Lage des schwächeren Signals verschiebt sich geringfügig zu niedrigeren Werten, die des stärkeren aber zu geringfügig höheren Werten. Die Entwicklung der Signalpositionen und Linienbreiten ist in Tab. D.1 sowie in Abb. D.1 und D.2 im Anhang aufgeführt.

Auf Grund von Berechnungen (Rohlfing et al., 1983) und experimentellen Beobachtungen (Yesinowski und Eckert, 1987) vermuteten Eckert et al. (1988) für wasserstoffbrückegebundene Protonen einen linearen Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung des Protonensignales und dem O-H \cdots O-Abstand. Sie geben folgende Beziehung an:

$$\delta_{iso}[\text{ppm}] = 79.05 - 0.255 \cdot d(\text{O} - \text{H}\cdots\text{O}[\text{pm}]) . \quad (8.22)$$

Das ergibt mit den beobachteten Werten O-H \cdots O-Abstände von 3.06(4) bzw. 2.92(4) Å. In allen gemessenen NMR-Spektren von HH sind durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursachte Rotationsseitenbanden zu sehen. Bedingt durch die auf maximal 10 kHz begrenzte Rotationsfrequenz, sind bei 296 K drei Rotationsseitenbandenpaare zu sehen (Abb. 8.9). Mit steigender Temperatur nimmt die thermische Bewegung der Atome zu

und damit die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ab. Folglich verringert sich die Intensität der Rotationsseitenbanden immer mehr, so daß bei 390 K nur noch ein Paar Rotationsseitenbanden zu sehen ist (Abb. 8.10). Analog sind wegen der niedrigeren Rotationsfrequenz bei 290 K vier Bandenpaare zu sehen, und bei 150 K treten fünf Rotationsseitenbandenpaare auf (Abb. 8.11). Der Abstand zwischen den Seitenbanden nimmt mit sinkender Temperatur ebenso ab wie der Abstand zwischen den Zentralsignalen und die Linienbreite.

Zusätzlich ist ein sehr starker Untergrund zu sehen, der mit steigender Temperatur kleiner wird (Abb. 8.9). Seine Herkunft ist bislang ungeklärt; es ist zu vermuten, daß er entweder durch den Probenkopf oder die Probe selbst verursacht wird.

Wie oben bereits erwähnt, geben Bezou et al. (1995) für die O-Atome der beiden H_2O -Moleküle zwei verschiedene Lagen an, die den Wyckoff-Positionen $2a$ bzw. $4c$ entsprechen und sich damit in ihrer Multiplizität um den Faktor 2 unterscheiden. Die dazugehörigen H_2O -Moleküle werden (vgl. Kap. 5.3.1.1) $\text{H}_2\text{O}(1)$ bzw. $\text{H}_2\text{O}(2)$ genannt. Das Strukturmodell von Bezou et al. (1995) beinhaltet drei verschiedene kristallchemische Umgebungen für die Protonen in Bassanit (s. Kap. 8.3). Da nur zwei Probensignale zu sehen sind, ist anzunehmen, daß die Signale aus unterschiedlichen Umgebungen für H2 und H3 nicht zu trennen sind.

Die Intensitäten der beiden gemessenen Signale sollten sich gemäß dem Strukturmodell um den Faktor 2 unterscheiden. Aus den berechneten Signalhöhen ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von ungefähr 2.2 - 2.4 : 1. Im Rahmen der Genauigkeit des Fits kann daher die unterschiedliche Multiplizität bestätigt werden (s. Abb 8.9, 8.11), die berechneten Intensitäten und Parameter finden sich im Anhang.

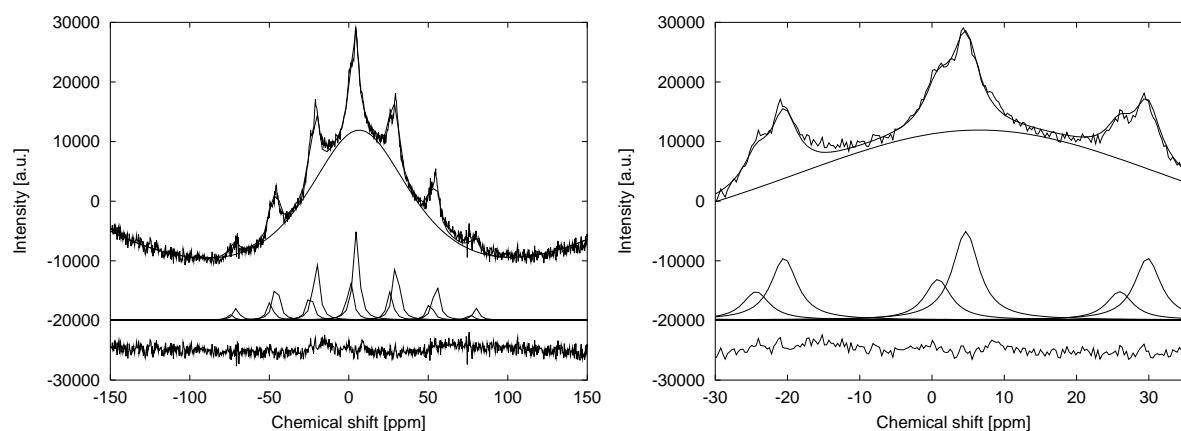


Abbildung 8.9: Links: ^1H -MAS-NMR-Spektrum von Bassanit bei RT mit angepaßtem Modell. Die Intensitäten verhalten sich wie 2.4 : 1. Rechts: Ausschnittsvergrößerung.

Abweichungen vom idealen Intensitätsverhältnis sind in der Beschreibung des hohen Untergrundes begründet. Der Untergrund mußte für jedes Spektrum separat mitverfeinert werden, und die Qualität dieses Fits wirkt sich stark auf die Intensitäten der Signale aus. Über das gesamte untersuchte Temperaturintervall hinweg ist der Untergrund bereits bei den Spektren mit 15 s τ -Zeit deutlich ausgeprägt, proportional nimmt seine Intensität mit abnehmender Wartezeit nochmals stark zu. Insbesondere die Auswertung der Spektren bei kurzen τ -Zeiten ergibt dadurch ungenauere Werte mit größeren Fehlern.

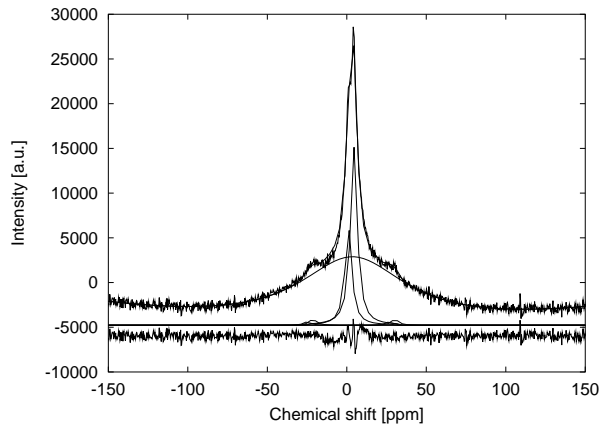


Abbildung 8.10: ^1H -MAS-NMR-Spektrum von Bassanit bei 390 K mit angepaßtem Modell. Die Intensitäten verhalten sich wie 2.4 : 1.

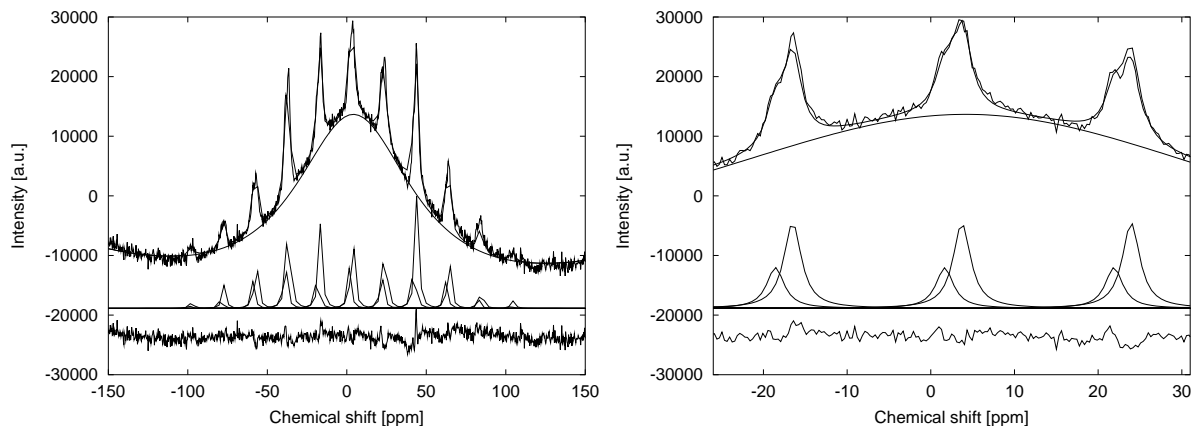


Abbildung 8.11: Links: ^1H -MAS-NMR-Spektrum von Bassanit bei 150 K mit angepaßtem Modell. Die Intensitäten verhalten sich wie 2.4 : 1. Rechts: Ausschnittsvergrößerung.

Da alle aufgenommenen ^1H -Spektren zwei Zentralsignale zeigen und diese sich in δ , Halbwertsbreite und Intensitätsverhältnis nicht merklich mit der Temperatur ändern, kommt eine fundamentale Änderung der Dynamik nicht in Betracht. Allerdings verlangsamt sich die Dynamik grundsätzlich mit sinkender Temperatur. Dies wirkt sich auf die T_1 -Zeiten aus. Die berechneten T_1 -Zeiten zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit und steigen von 3.4(4) bzw. 3.3(4) s bei 390 K bis auf 12(1) bzw. 10.6(1.8) s bei 150 K an, was ungefähr einer Vervierfachung entspricht. Solange sich beide Wasser-Moleküle in annähernd gleichen kristallchemischen Umgebungen befinden, sollten auch ihre T_1 -Zeiten gleich sein, und das zeigt sich auch im Experiment.

Die Abtragung der gewonnenen T_1 -Zeiten gegen die Temperatur erlaubt nur bedingt die Anpassung einer BPP-Gleichung, weil das Minimum der Gleichung nicht erreicht wird (Abb. 8.12). Selbst der Temperaturbereich oberhalb von 350 K liegt noch auf dem Tieftemperatur-Ast der Funktion. So ist es mit den vorhandenen Daten nur möglich, die Aktivierungsenergie des Bewegungsprozesses zu ermitteln, nicht aber die Korrelationszeit τ_c und die Variable für die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen C . Lediglich das Verhältnis τ_c/C ist bestimmbar. Wie Abb. 8.12 zeigt, wird das in Kap. 8.2 erwähnte Minimum bei $\omega_0\tau_c \approx 0.62$ nicht erreicht.

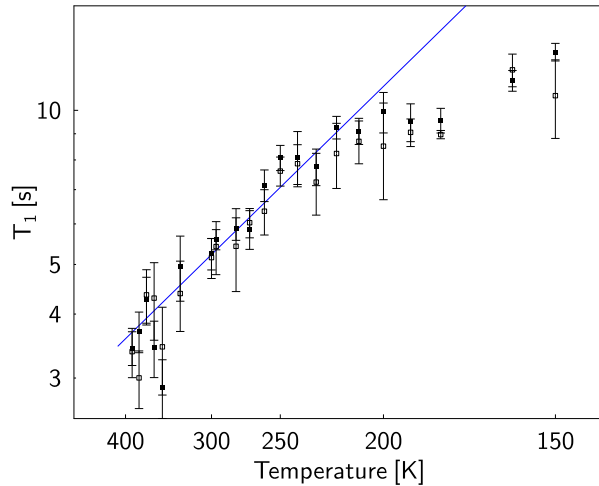


Abbildung 8.12: Verlauf der T_1 -Relaxationszeiten von HH zwischen 150 und 390 K für $\text{H}_2\text{O}(1)$ (gefüllte Symbole) und $\text{H}_2\text{O}(2)$ (offene Symbole). Das Minimum der BPP-Gleichung wird nicht erreicht, da auch die höchsten untersuchten Temperaturen noch auf dem Tieftemperatur-Ast der Funktion liegen.

Ein exakt linearer Zusammenhang der T_1 -Zeit-Entwicklung für ^1H in HH ist nicht erkennbar; vielmehr weichen die Datenpunkte unterhalb von 220 K zunehmend vom linearen Verlauf ab. Die Datenpunkte für Temperaturen unter 220 K wurden daher bei der Anpassung der Geradengleichung nicht berücksichtigt.

Aus der an die experimentellen Daten angepaßten Geradengleichung berechnet sich E_a zu 0.042(2) eV. Dieser Wert ist für $\text{H}_2\text{O}(1)$ und $\text{H}_2\text{O}(2)$ im Rahmen der Fehler gleich groß. C bzw. τ_c können nicht getrennt berechnet werden. Ihr Verhältnis ist jedoch durch a der Geradengleichung (8.21) bestimmbar:

$$a = \ln \left(\frac{\omega_0^2 \tilde{\tau}_c}{2 C} \right), \quad \text{mit } \omega_0 = 400.131 \text{ MHz}. \quad (8.23)$$

Für $\text{H}_2\text{O}(1)$ ergibt sich $\frac{\tilde{\tau}_c}{C} = 1.9(2) \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$, für $\text{H}_2\text{O}(2)$ $2.1(2) \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$. Damit sind auch hier sind die Werte im Rahmen des Fehlers gleich groß. Bei einer Größenordnung von $10^8 - 10^9$ für C (Look und Lowe, 1966) kann damit für $\tilde{\tau}_c$ ein Wert von etwa $10^{-8} - 10^{-9} \text{ s}$ abgeschätzt werden.

8.4.2 Calciumsulfat-Hemimethanolat

8.4.2.1 ^{13}C -NMR-Messung

Das ^{13}C -Spektrum bei 298 K zeigt zwei überlappende Signale bei $\delta = 51.2 \text{ ppm}$ bzw. 52.6 ppm (Abb. 8.13). Der Literaturwert für ^{13}C von CH_3OH in Lösung gegenüber TMS beträgt 49.0 ppm (SDS, 1995). Jene signifikante Änderung der chemischen Verschiebung von 2.1 und 3.6 ppm gegenüber dem Literaturwert ist ein sehr deutlicher Hinweis, daß CH_3OH in das Polyedergerüst des $\gamma\text{-CaSO}_4$ eingebaut und nicht an der Oberfläche adsorbiert wurde. CH_3OH enthält nur ein C-Atom, das aufgenommene Spektrum zeigt aber zwei Signale. Das kann bedeuten, daß im HM ähnlich wie im HH zwei kristallographisch verschiedene Lagen für die Gastmoleküle vorhanden sind. Sollte das der Fall sein, stellt sich die Frage, wie diese Plätze geartet sind (Lagesymmetrie), damit ein Spektrum wie das gemessene entstehen kann. Die integrierten Intensitäten der beiden Signale verhalten

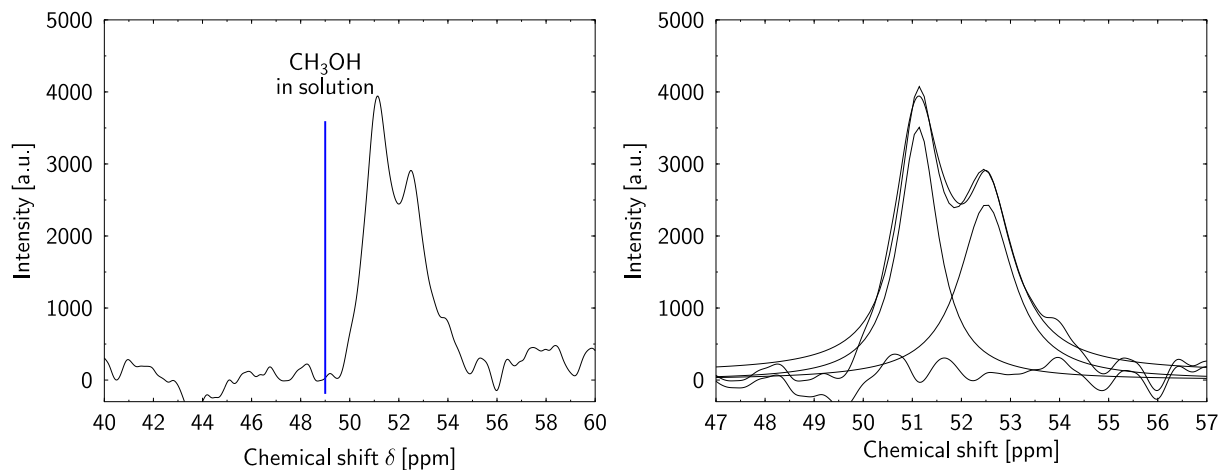


Abbildung 8.13: Links: ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum von HM bei RT. Zwei Signale für ^{13}C zeigen den Einbau von CH_3OH in HM an. Die chemische Verschiebung hat sich gegenüber CH_3OH in Lösung um 2,1 bzw. 3,6 ppm geändert. Rechts: Peakfit für das ^{13}C -Spektrum von Bassanit bei 298 K. Die integrierten Intensitäten verhalten sich wie 1 : 1,5, die Halbwertsbreiten betragen 0,95(2) bzw. 1,32(5) ppm.

sich wie 1,5 : 1, was auf unterschiedliche Multiplizitäten der beiden Lagen schließen lässt (Abb. 8.13).

8.4.2.2 ^1H -NMR-Messungen

Die ^1H -Messungen zeigen zwei verschiedene Signale, die bei Raumtemperatur bei 3,3(1) und 5,4(1) ppm liegen (Abb. 8.14). Für Methanol in Lösung betragen die Literaturwerte 3,30 und 4,80 ppm (SDS, 1995).

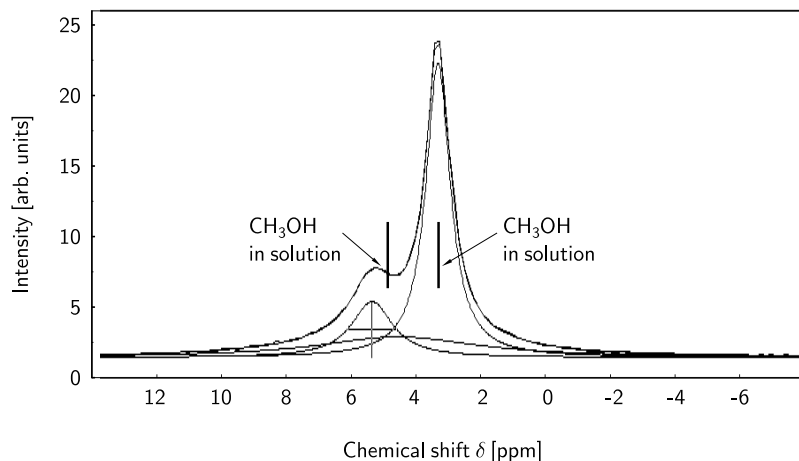


Abbildung 8.14: ^1H -MAS-NMR-Spektrum von HM bei RT. Zwei Signale für ^1H zeigen den Einbau von CH_3OH in HM an, die Intensitäten verhalten sich wie 2,9 : 1.

Die Intensitäten der beiden Signale in den ^1H -Spektren des HM verhalten sich etwa wie 3 : 1. Daneben treten sehr schwache Rotationsseitenbandenpaare auf. Deren aufsummierte Intensitäten machen aber bei keiner Messung mehr als 2- 2,5 % der Intensität des zugehöri-

gen Zentralsignales aus. Das stärkere der beiden Signale entspricht den CH_3 -Protonen, deren Positionen aber nicht getrennt dargestellt werden können. Da die CH_3 -Protonen um die C-O-Bindung rotieren, fallen ihre Intensitätsanteile in einem Signal zusammen. Das schwächere Signal repräsentiert das Proton der OH-Gruppe, das separat detektierbar ist. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich die Lage des OH-Signals von 3.3(1) auf 2.7(1) ppm, das Signal der CH_3 -Protonen bleibt in seiner Lage unverändert (Abb. 8.15).

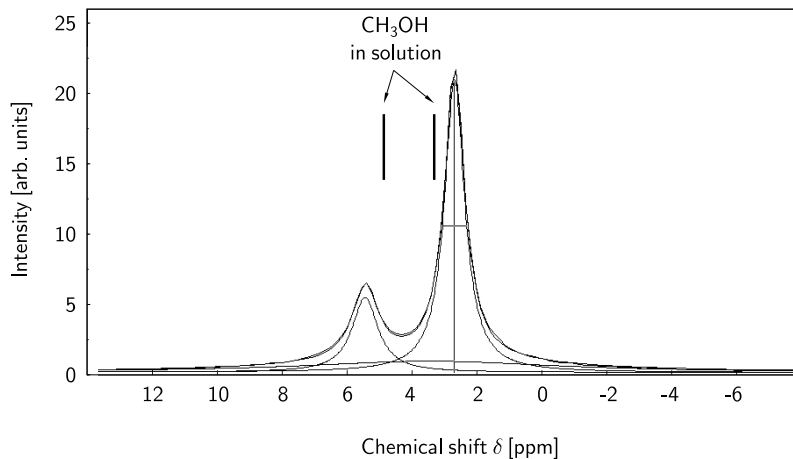


Abbildung 8.15: ^1H -MAS-NMR-Spektrum von HM bei 150 K. Temperaturbedingt hat sich die Lage des Signals der Hydroxyl-Protonen verändert.

Idealerweise verhalten sich die integrierten Intensitäten der beiden Signale wie 3 : 1 zueinander, das genaue Verhältnis wird aber nur bei sehr tiefen Temperaturen erreicht, nämlich bei 150 und 160 K (s. Abb. 8.15). Mit steigender Temperatur sind Abweichungen zu beobachten, die zwischen 190 und 230 K bis auf 2.7 : 1 absinken, dann aber bis 290 K wieder auf 2.9 : 1 ansteigen (s. Abb. 8.14). Die analog zu den Messungen an HH errechneten T_1 -Zeiten betragen zwischen 0.34(2) und 0.520(8) ms, sind also viel kürzer als für H_2O in HH.

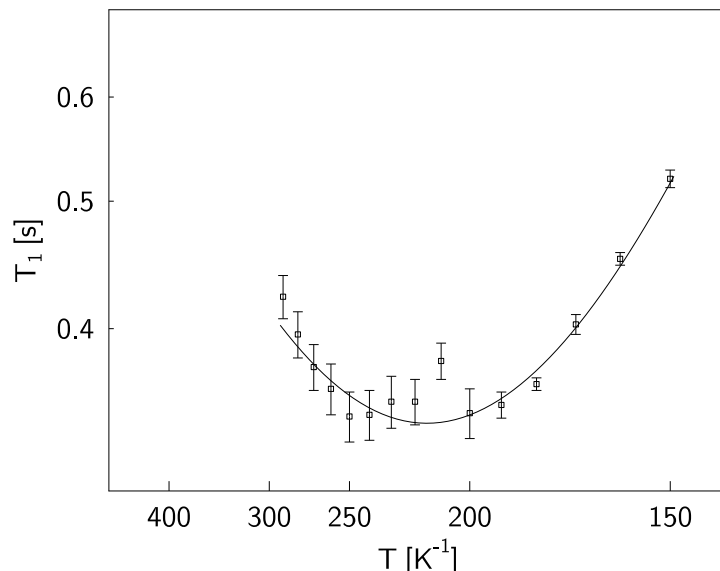


Abbildung 8.16: T_1 -Relaxationszeiten für ^1H der CH_3 -Gruppe in CH_3OH mit angepaßter BPP-Kurve. Tab. 8.1 enthält die verfeinerten Parameter.

Wie Abb. 8.16 zeigt, liegen die logarithmisch abgetragenen T_1 -Zeiten sehr dicht am Minimum der BPP-Kurve und reichen nur wenig in den linearen Bereich der Kurve hinein. Die

aus den linearen Bereichen der BPP-Kurve ermittelten Aktivierungsenergien sind im Rahmen der Fehler gleich groß (0.046(2) bzw. 0.049(2) eV). Das ist die gleiche Größenordnung wie die kinetische Energie eines Methanol-Moleküls bei 298 K.

Tabelle 8.1: Berechnete Kenngrößen für die Dynamik verschiedener Gastmoleküle in γ -CaSO₄ (¹H-Messungen).

Substanz	E_a [eV]	$\tilde{\tau}_c$ [10^{-10} s]	C [10^8 s ⁻²]
H ₂ O(1)	0.042(2)	$\tilde{\tau}_c : C = 1.9(2) \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$	
H ₂ O(2)	0.040(2)	$\tilde{\tau}_c : C = 2.1(2) \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$	
CH ₃ in CH ₃ OH	0.046(2)	1.29(1)	8.3(1)
OH in CH ₃ OH	0.044(2)	1.3(2)	8.0(1)

8.5 Diskussion

Die Temperaturabhängigkeit der T_1 -Zeiten von HH deutet darauf hin, daß beide kristallchemisch verschiedenen H₂O-Moleküle über den gesamten untersuchten Temperaturbereich hinweg nicht fest im Kristallgitter gebunden sind, sondern sich in Bewegung befinden. Zudem lassen die stark ausgeprägten Rotationsseitenbanden in den HH-Spektren auch zwischen den Gästen deutliche Wechselwirkungen erkennen. Diese scheinen darüber hinaus mit sinkender Temperatur weiter zuzunehmen, wie die zunehmend stärkeren Rotationsseitenbanden anzeigen. Das Auftreten der Rotationsseitenbanden und damit von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den H₂O-Molekülen ist zudem ein Hinweis darauf, daß es eine Beschränkung der Reorientierungsbewegung gibt.

Eine dynamische Fehlordnung des H₂O in HH ist damit sehr wahrscheinlich, insbesondere dann, wenn die Ergebnisse der hochauflösenden Röntgenuntersuchungen (Kap. 5) einbezogen werden: Letztere hatten gezeigt, daß es in HH für die H₂O-Moleküle mehrere, räumlich verschieden orientierte Möglichkeiten gibt, H-Brücken mit den benachbarten O-Atomen des Polyedergerüsts auszubilden. Das Auftreten zweier verschiedener Signale bestätigt zugleich die Ergebnisse aus Kap. 5.

Eine Übereinstimmung der berechneten T_1 -Zeiten mit den aus Shimomura et al. (1980) zu entnehmenden Werten ist nur bedingt gegeben: Während die im Zuge dieser Arbeit berechneten T_1 -Zeiten zwischen 3.4(4) und 13.0(5) s betragen, liegen die von Shimomura et al. (1980) angegebenen Werte etwa zwischen 0.5 und 30 s.

Die gegen die Temperatur aufgetragenen T_1 -Zeiten zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in Shimomura et al. (1980) und weichen unterhalb von etwa 220 K deutlich vom linearen Verhalten ab. Das zeigt einen zweiten Prozeß an, der bei 150 K bereits aktiviert ist; wie Shimomura et al. beschreiben. Bis zur Minimaltemperatur von 150 K zeichnet sich das Minimum einer weiteren Kurve ab. Jedoch lassen die Streuung und die zu geringe Anzahl der Datenpunkte die Anpassung einer weiteren Kurve nicht zu.

Die berechneten Aktivierungsenergien für die Protonen beider H₂O-Moleküle stimmen im Rahmen des Fehlers überein. Sie sind aber mit ca. 4 kJ/mol ungewöhnlich klein und liegen in der gleichen Größenordnung wie für ¹H in TMA in silicatischer Sodalithstruktur (TMA-SOD) berechneten Aktivierungsenergien (Griewatsch, 1998). Beide erhaltenen

Energiebeträge sind etwa zehnmal niedriger als der von Shimomura et al. (1980) für denselben Prozeß angegebene Wert von 32.2 kJ/mol. Diese große Abweichung ist bisher nicht zu erklären. Moroz et al. (2002) nennen 25(1) bzw. 31(2) kJ/mol für Clinoptilolit bzw. Chabasit. Für Gips geben Look und Lowe (1966) bzw. Holcomb und Pedersen (1962) 24.3 kJ/mol bzw. 26(2) kJ/mol als Aktivierungsenergie an. Damit scheint der in dieser Arbeit berechnete Wert für HH stark erniedrigt. Wenn jedoch berücksichtigt wird, daß die kinetische Energie eines H₂O-Moleküls bei 298 K ebenfalls etwa 4 kJ/mol beträgt, so erscheint der Betrag der Aktivierungsenergie doch sinnvoll.

Die Verhältnisse $\tilde{\tau}_c/C$ sind mit $1.9(2) \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ für H₂O(1) bzw. $2.1(2) \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ für H₂O(2) im Rahmen des Fehlers gleich groß, liegen aber um den Faktor 400 höher als für TMASOD (Griewatsch, 1998). Für $\tilde{\tau}_c$ kann bei einer Größenordnung von $10^8 - 10^9$ für C (Look und Lowe, 1966) ein Wert von etwa $10^{-8} - 10^{-9} \text{ s}$ abgeschätzt werden. Somit sind die Korrelationszeiten in HH etwa 10-100mal länger als in HM bzw. 400mal länger als für TMASOD. Dieser Unterschied dürfte durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursacht werden, die für H₂O in HH offenbar viel stärker sind als für TMASOD. Das zeigt sich dadurch, daß in den ¹H-NMR-Spektren von HH Rotationsseitenbanden auftreten, während sie in den ¹H-NMR-Spektren von TMASOD nicht zu beobachten sind.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen für HH scheinen in HM sowohl die Wirt-Gast-Wechselwirkungen als auch die Wechselwirkungen in und zwischen den Gastmolekülen fast vernachlässigbar zu sein. Dafür sprechen die viel kürzeren Relaxationszeiten und das fast völlige Fehlen von Rotationsseitenbanden. Das $\tilde{\tau}_c/C$ -Verhältnis in HM beträgt für die Methyl- bzw. Hydroxyl-Protonen $1.55(3) \cdot 10^{-19} \text{ s}^{-1}$ bzw. $1.6(2) \cdot 10^{-19} \text{ s}^{-1}$ und ist damit etwa dreimal größer als das für TMA in silicatischer Sodalithstruktur. Auch in diesem Falle dürfte der Unterschied durch die - allerdings sehr schwachen - Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursacht werden. Darauf weisen die sehr schwachen Rotationsseitenbanden in den ¹H-NMR-Spektren hin. Dementsprechend ist $\tilde{\tau}_c$ für HM etwa doppelt so lang wie für TMASOD, während die Werte für C bei beiden Verbindungen ähnlich sind. Auch für HM sind die Aktivierungsenergien für alle enthaltenen Protonensorten im Rahmen des Fehlers gleich groß und liegen in der gleichen Größenordnung wie die für HH erhaltenen Werte. Da die berechneten T_1 -Zeiten alle sehr dicht im Bereich des Minimums der BPP-Kurve liegen, wären Messungen über ein größeres Temperaturintervall von Vorteil, um die Aktivierungsenergie besser bestimmen zu können. Mit Rücksicht auf die geringe Beständigkeit des HM erscheint dazu namentlich der Bereich unter 150 K sinnvoll.

Unterschiede zwischen HH und HM ergeben sich aus dem Verhältnis $\tilde{\tau}_c/C$. Für HM beträgt dieses Verhältnis $1.55 \cdot 10^{-19} \text{ s}^{-1}$ und ist damit über 100mal kleiner als für HH. Im Hinblick auf die stark unterschiedlichen Intensitäten der in den jeweiligen ¹H-NMR-Spektren auftretenden Rotationsseitenbanden ist darum anzunehmen, daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in HH wesentlich stärker sind als in HM.

Im Widerspruch zu den ¹H-Messungen steht das von HM aufgenommene ¹³C-MAS-NMR-Spektrum: Aus letzterem ist die Existenz zweier kristallographisch unterschiedlicher Methanol-Moleküle anzunehmen. Das würde aber für jedes dieser Moleküle je ein Signal für die Methyl- und die Hydroxyl-Protonen erfordern.

Die ¹H-Messungen zeigen aber nur je ein Signal für Methyl- und Hydroxyl-Protonen. Das kann entweder daran liegen, daß die betreffenden Signale einander sehr stark überlappen, oder daß tatsächlich nur ein Methanol-Molekül statt zweier unabhängiger in der Kristall-

struktur des HM vorhanden ist. Gegen die Existenz zweier Methanol-Moleküle spricht die trigonale Symmetrie des HM, die durch die Röntgenuntersuchungen bestätigt wurde (Kap. 5). Wenn tatsächlich zwei verschiedene Moleküle vorhanden sind, können die beiden resultierenden Lagen nicht voll besetzt sein, weil daraus ein zu geringer Molekül-Abstand folgt. Im Hinblick auf die geringe Intensität der beiden Signale im ^{13}C -Spektrum von HM ist das schwächere der beiden möglicherweise ein Artefakt durch den Untergrund. Neue ^{13}C -NMR-Messungen können hierüber Aufschluß geben. Ein weitergehender Vergleich zwischen HH und HM scheitert an den fehlenden Zahlenwerten für $\tilde{\tau}_c$ und C für HH. Um diese zu erhalten, wären Messungen oberhalb 390 K vorzunehmen, um dadurch das Minimum der BPP-Funktion zu erreichen. Das wird aber durch die thermische Stabilität des HH verhindert, denn Messungen oberhalb 390 K bewegen sich außerhalb der Stabilität von HH bei 1 bar.

Von wesentlich größerem Interesse sind deshalb Messungen bei wesentlich unter 150 K, womit gleichzeitig untersucht werden kann, ob auch bei sehr tiefen Temperaturen die T_1 -Zeiten für beide H_2O -Moleküle gleich groß bleiben oder voneinander abweichen. Möglicherweise ergeben sich auch Hinweise auf ein Einfrieren der dynamischen Fehlordnung des H_2O .

Die stark ausgeprägten Rotationsseitenbanden gebieten aber die Verwendung der MAS-NMR-Technik, um ein ausreichend schmales Signal zu bekommen. Hierbei sollte die Spinfrequenz der Probe wesentlich höher als 10 kHz liegen, um die Auflösung des Spektrums zu verbessern und damit die Parameter für die Probensignale leichter bzw. genauer bestimmen zu können. Unter Umständen ergibt sich dadurch auch die Möglichkeit, die Halbwertsbreiten beider Signale unabhängig voneinander verfeinern zu können. Daraus erwächst zugleich die Chance, die Werte für die Aktivierungsenergie, $\tilde{\tau}_c$ und C zu verfeinern. Eine Lösung dieser Frage läßt sich, wenn überhaupt, so nur durch eine beträchtliche Erhöhung der Spinfrequenz der Probe erzielen.

Kapitel 9

IR-Spektroskopie

9.1 Einführung

Atome sind im Kristallgitter nicht starr an ihre Plätze gebunden, vielmehr bezeichnen die Koordinaten eines Atoms nur seine Gleichgewichtslage, um die herum es ständig schwingt. In einem Molekül verändern sich dadurch der Abstand und die Bindungsenergie zwischen zwei Atomen, so daß das ganze Molekül schwingt. Da die Frequenzen solcher Schwingungen im Infrarot-(IR)-Bereich liegen, ist es unter bestimmten Voraussetzungen möglich, durch IR-Licht Molekülschwingungen anzuregen und zu detektieren. Der IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums wird in drei Intervalle untergliedert, deren Namen sich von der Lage relativ zum sichtbaren Wellenlängenbereich ableiten:

- Nahes IR (NIR) mit $\bar{\nu} = 12000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- Mittleres IR (MIR) mit $\bar{\nu} = 4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- Fernes IR (FIR) mit $\bar{\nu} = 400 - 40 \text{ cm}^{-1}$.

Die IR-Spektroskopie ergänzt die röntgenographischen Methoden dahingehend, daß sie Einblicke in die lokale Struktur eines Kristalls ermöglicht. Darüber hinaus ist die IR-Spektroskopie eine elegante Analyse-Methode, die nur geringe Probenmengen erfordert und schnelle Messungen über einen relativ weiten Frequenzbereich hinweg erlaubt.

9.1.1 Grundlagen

Als Modell sei zunächst der harmonische Oszillator betrachtet (Abb. 9.1): Zwei Atome der Massen m_1 und m_2 sind durch eine Feder verbunden, deren Kraftkonstante k die Bindungsstärke repräsentiert. Der Bindungsabstand sei im Gleichgewicht r_E und maximal r_{max} . Jede Änderung des Bindungsabstandes r_E , z.B. auf $r_E + x_2$, erzeugt proportional dazu eine rückführende Kraft F , die dem Hooke'schen Gesetz gehorcht und der Auslenkung entgegengerichtet ist:

$$F = -k \cdot x_2 \quad . \quad (9.1)$$

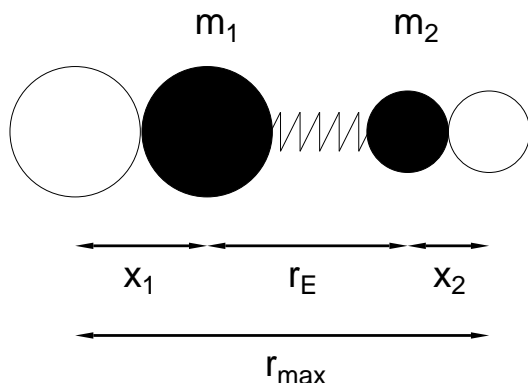


Abbildung 9.1: Schema eines zweiatomigen Moleküls als harmonischer Oszillator. m_1 und m_2 sind die Massen der beiden verbundenen Atome, k ist die Bindungsstärke, r_E die Gleichgewichtsbindungslänge und r_{max} die maximale Bindungslänge.

Je stärker die Feder ist und je kleiner m_1 und m_2 sind, desto schneller stellt sich unabhängig von Δr wieder r_E ein, um so größer ist also die Schwingungsfrequenz ν_{osc} . Beim harmonischen Oszillator gilt:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [\text{s}^{-1}], \quad \text{mit } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{„reduzierte Masse“}). \quad (9.2)$$

Gebräuchlicher als die Frequenz ist die Angabe der Wellenzahl $\bar{\nu}$

$$\bar{\nu}_{osc} = \frac{\nu_{osc}}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}]. \quad (9.3)$$

Wie viele Energieformen des Moleküls ist auch die Schwingungsenergie gequantelt. Die zulässigen Energiewerte lassen sich über die Schrödinger-Gleichung berechnen:

$$E_{vib} = h \cdot \nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.4)$$

und h = Plancksches Wirkungsquantum. Die Schwingungsquantenzahl v charakterisiert die verschiedenen Energiewerte: $v=0$ entspricht dem Grundzustand, $v=1$ dem ersten angeregten Zustand usw. Für $v=0$ ergibt sich die sogenannte Nullpunktsenergie $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_{osc}$, d.h. ein Molekül kann nie die Schwingungsenergie null haben, und seine Atome können nie ohne eine relative Bewegung zueinander sein. Das ist ein wichtiger Unterschied zur klassischen Mechanik, die auch Moleküle ohne Schwingungen zulässt.

Die Auswahlregel für Schwingungsübergänge am harmonischen Oszillator ist auch aus der Schrödinger-Gleichung zu erhalten und lautet

$$\Delta v = \pm 1, \quad (9.5)$$

d.h. es sind nur Übergänge von einem zum nächsthöheren oder -niedrigeren Energieniveau möglich. Dafür ist unabhängig von der Schwingungsquantenzahl v stets der gleiche Energiebetrag erforderlich, der sich durch Kombination von Gl. 9.4 und 9.5 ergibt:

$$\Delta E_{vib} = h \cdot \nu_{osc} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (9.6)$$

Bisher wurde mit dem Modell des harmonischen Oszillators angenommen, daß die Bindungen zwischen zwei Atomen vollkommen elastisch sind. In Wirklichkeit gilt das nur für sehr kleine Längenänderungen: Bei zu großer Dehnung zerreißt die Bindung, bei zu starker Annäherung steigen die abstoßenden Kräfte überproportional an.

Für größere Längenänderungen des Bindungsabstandes reicht das Modell des harmonischen Oszillators nicht mehr aus und muß durch das des anharmonischen Oszillators ersetzt werden (Banwell und McCash, 1999). Bei letzterem liegen die Energieveiaus nicht mehr äquidistant, sondern rücken mit steigender Schwingungsquantenzahl dichter zusammen. Die Auswahlregel lautet

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (9.7)$$

Das entspricht prinzipiell den Übergangsmöglichkeiten wie beim harmonischen Oszillator, zusätzlich sind auch Übergänge über mehrere Niveaus hinweg möglich. Die dazugehörigen Banden liegen annähernd beim v -fachen der Grundschwingung; die Intensität dieser sogenannten Oberschwingungen nimmt aber sehr schnell stark ab. Außer der Schwingung für $\Delta v = \pm 1$, der Grundschwingung, sind gewöhnlich nur noch Übergänge mit $\Delta v = \pm 2$ und selten mit $\Delta v = \pm 3$ beobachtbar. Bei höheren Übergängen sind die Intensitäten im allgemeinen zu gering, als daß die Banden noch sichtbar wären.

Die eingangs beschriebenen Schwingungen, die Streckschwingungen, können von zweiatomigen Molekülen oder je zwei Atomen eines größeren Moleküles ausgeführt werden. Die Atome verschieben sich dabei entlang der gemeinsamen Bindung, so daß der Massenschwerpunkt erhalten bleibt. In Molekülen mit mehr als zwei Atomen sind des weiteren asymmetrische Streckschwingungen möglich. Ferner treten symmetrische und asymmetrische Biege- oder Deformationsschwingungen auf. Dabei verändern sich die Bindungswinkel zwischen den Atomen des Moleküles. Alle diese Schwingungen heißen interne oder Grundschwingungen; Abb. 9.2 zeigt exemplarisch die im H_2O auftretenden internen Schwingungen.

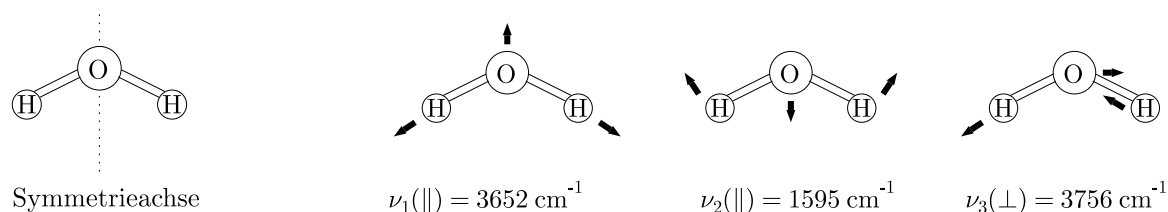


Abbildung 9.2: Grundschwingungen im freien H_2O -Molekül (schematisch). Von links: Undeformiertes Molekül mit Symmetrieachse (SA), Symmetrische Streckschwingung \parallel zur SA, symmetrische Biegeschwingung \parallel zur SA, asymmetrische Streckschwingung \perp zur SA, die angegebenen Wellenzahlen gelten für freies H_2O (verändert nach Banwell und McCash (1999)).

Nicht alle auftretenden Molekülschwingungen sind infrarotaktiv und können detektiert werden. Damit in einem IR-Spektrum die Änderung der Schwingungsenergie sichtbar wird, muß die dazugehörige Schwingung mit der Strahlung in Wechselwirkung treten,

d.h. das Dipolmoment des schwingenden Moleküls muß sich ändern. Abb. 9.3 zeigt schematisch die Änderungen des Dipolmoments beim H_2O -Molekül, die aus den einzelnen Grundschwingungen resultieren.

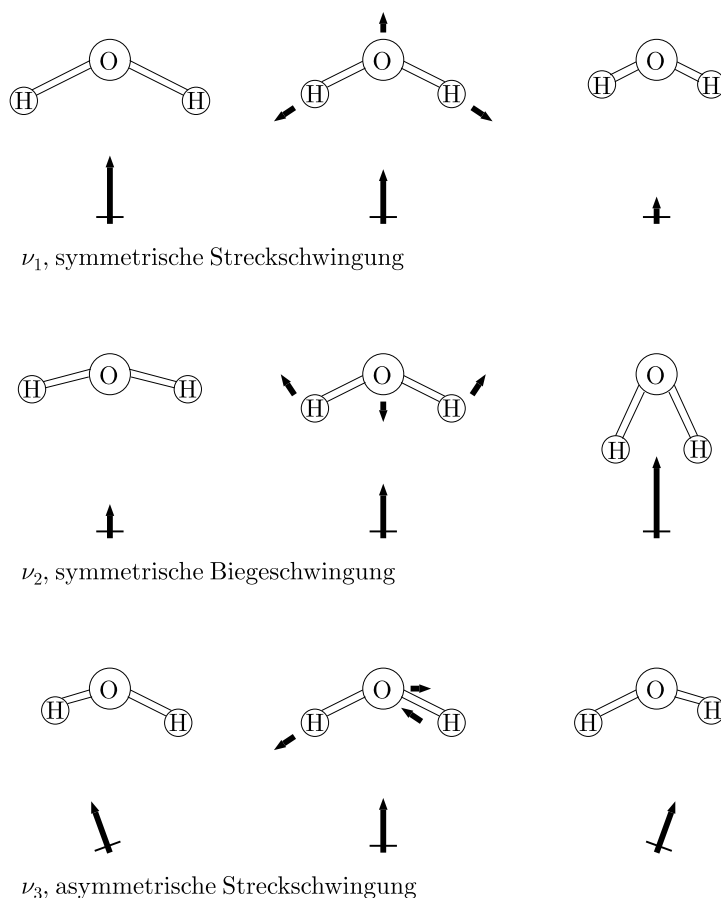


Abbildung 9.3: Änderung des Dipolmoments im H_2O -Molekül auf Grund der einzelnen Grundschwingungen. Die Änderungen erfolgen entweder parallel (für $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$) oder senkrecht ($\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$) zur Symmetrieachse (vgl. Abb. 9.2). Schematische Darstellung, verändert nach Banwell und McCash (1999).

Polare Moleküle, z.B. H_2O , absorbieren infrarote Strahlung besonders stark, was den Nachweis auch geringer Mengen solcher Moleküle erlaubt. Allerdings ist die IR-Spektroskopie per se nicht zur Spurenbestimmung geeignet. Üblicherweise sind ca. 0.5 % einer Substanz nachweisbar, in günstigen Fällen sind auch Nachweise bis 0.1 % möglich (Günzler, 1988).

9.1.2 Über den Informationsgehalt eines IR-Spektrums

Neben der bloßen Identifikation der in der Probe enthaltenen Molekülspezies gestatten IR-Spektren noch weitere Aussagen, die hier jedoch auf den Bereich der OH-Streckschwingungen beschränkt bleiben sollen: So sind aus der Streckschwingungsfrequenz des H_2O -Moleküls Rückschlüsse auf die Bildung und Länge von Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) möglich. Für ein freies¹ H_2O -Molekül betragen die Wellenzahlen der symmetrischen bzw. asymmetrischen Streckschwingung $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ 3657 bzw. 3756 cm^{-1} (Benedict et al. (1956), in Nakamoto (1986) zitiert). Die Bande der Biegeschwingung liegt bei 1595 cm^{-1} .

¹hier im Sinne von „unverzerrtes“ zu verstehen

Rundle und Parasol (1952) beobachteten einen Zusammenhang zwischen der OH-Streckschwingungsfrequenz und der Länge von O–H···O-Brücken: Je kürzer (also je stärker) die H-Brücken sind, um so mehr verschiebt sich die OH-Streckschwingungsfrequenz zu niedrigeren Wellenzahlen. Bei sehr starken H-Brücken kann sie auf unter 1700 cm^{-1} absinken. An experimentelle Daten für Wellenzahlen zwischen ca. $1600\text{ - }3800\text{ cm}^{-1}$ bzw. O–H···O-Abstände von $2.5\text{ - }3.38\text{ \AA}$ paßten Rundle und Parasol eine Funktion an, deren Gleichung jedoch nicht angegeben wurde.

Lord und Merrifield (1952) bestimmten eine Regressionsgerade für O–H···O-Abstände von $2.45\text{ - }2.89\text{ \AA}$ bzw. Wellenzahlen von $1700\text{ - }3460\text{ cm}^{-1}$ und extrapolierten den Korrelationsbereich bis zu 2.3 \AA bzw. 1000 cm^{-1} . Nakamoto et al. (1955) berechneten für H-Brücken in verschiedenen Verbindungstypen Korrelationskurven zwischen Bindungsabstand und Schwingungsfrequenz. Für O–H···O-Brücken betragen die Abstände $2.44\text{ - }3.36\text{ \AA}$ bzw. die Wellenzahlen $1780\text{ - }3690\text{ cm}^{-1}$.

Novak (1974) klassifizierte die O–H···O-Brücken je nach Frequenz als stark, mittel und schwach (Tab. 9.1). Auch finden sich darin berechnete Korrelationskurven zwischen Bindungsabstand und Schwingungsfrequenz. Nach Novak gilt bei den O–H···O-Wasserstoffbrücken die Beziehung für O–H···O-Abstände zwischen $2.44\text{ - }2.99\text{ \AA}$ bzw. Wellenzahlen zwischen $720\text{ - }3520\text{ cm}^{-1}$.

H-Brücke	ν^{OH} [cm^{-1}]	Verschiebung [%]	$d_{O\cdots O}$ [\AA]	Tabelle 9.1: Klassifikation von H-Brücken nach der OH-Streckschwingungsfrequenz (verändert nach Novak, 1974).
Schwach	> 3200	$< 12\%$	2.70	
Mittel	3100 - 2800	12 - 22 %	2.70 - 2.60	
Stark	2700 - 700	25 - 80	2.60 - 2.40	

Des weiteren korrelierte Novak die OH-Streckschwingungsfrequenz mit dem O–H-Bindungsabstand. Es zeigte sich, daß starke H-Brücken die O–H-Bindung dehnen: Während im freien H_2O der O–H-Abstand 0.957 \AA beträgt (Holleman und Wiberg, 1995), nimmt, wenn das Proton eine starke H-Brücke bildet, die O–H-Bindungslänge bis auf 1.22 \AA zu (vgl. Abb. 9.4).

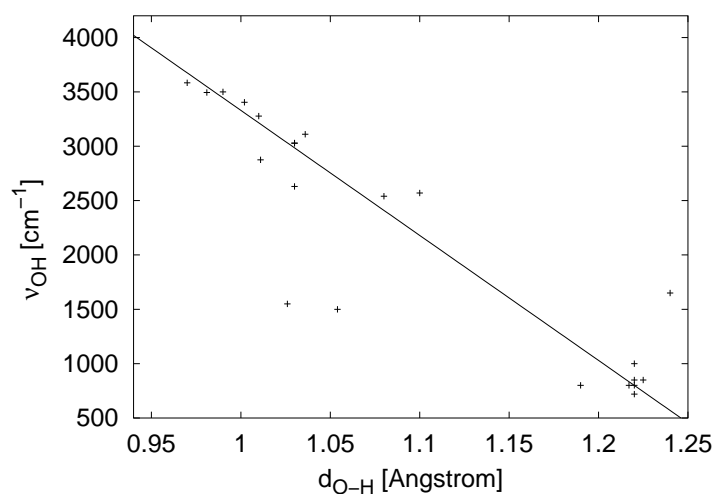


Abbildung 9.4: Korrelation zwischen O–H-Bindungsabstand und OH-Streckschwingungsfrequenz, modifiziert nach Novak (1974).

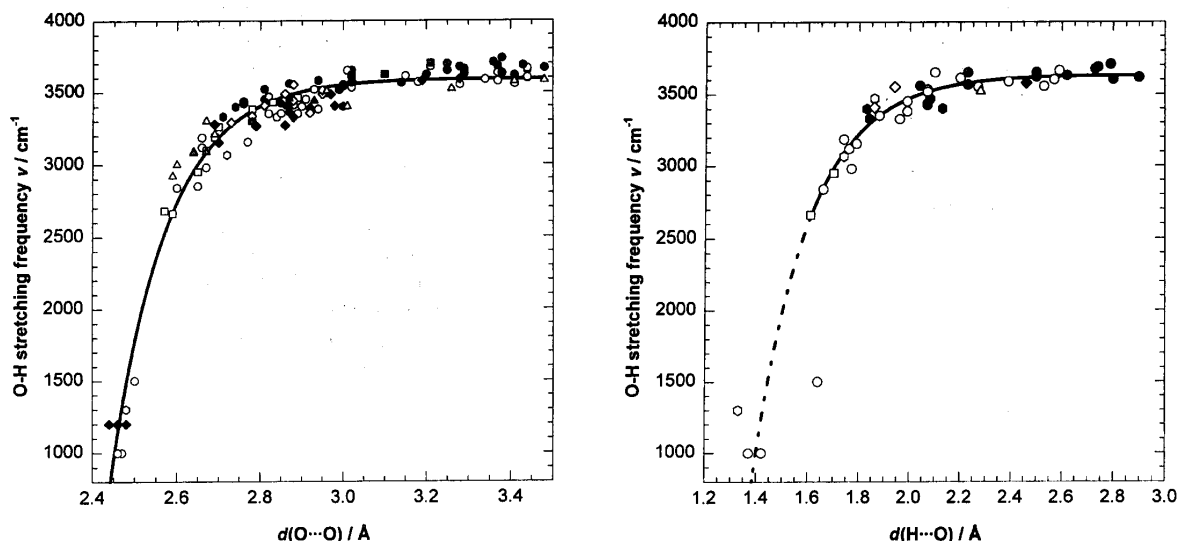


Abbildung 9.5: Korrelation zwischen O–H-Streckschwingungsfrequenz und O···H-Abstand (rechts) bzw. O···O-Abstand (links) mit angepaßter Regressionskurve. Offene Symbole: gerade H-Brücken, schattierte Symbole: gebogene H-Brücken, gefüllte Symbole: Cu-Verbindungen. Kreise: Silicate, Quadrate: (Oxi-)Hydroxide; Sechsecke: Carbonate; Rhomben: Sulfate; Dreiecke: Phosphate und Arsenate (aus: Libowitzky, 1999).

Libowitzky (1999) berechnete ebenfalls eine Funktion für die Korrelation zwischen OH-Streckschwingungsfrequenz und O–H···O-Abstand (Abb. 9.5, dort O···O genannt). Sie gilt im Bereich 2.44–3.48 Å, entsprechend 800–3592 cm⁻¹ und lautet:

$$\nu = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{d}{0.1321}\right) . \quad (9.8)$$

Eine weitere Funktion wurde für die Korrelation zwischen OH-Streckschwingungsfrequenz und H···O-Abstand (\equiv H-Brückenlänge) angepaßt. Sie gilt im Bereich 1.6–2.9 Å, entsprechend 2500–3632 cm⁻¹ (Abb. 9.5):

$$\nu = 3632 - 1.79 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{d}{0.2146}\right) . \quad (9.9)$$

Alle nichtlinearen Korrelations-Funktionen zeigen für O–H···O-Abstände zwischen 2.45 und etwa 2.6 Å (entsprechend etwa 1000–2900 cm⁻¹) eine sehr starke Steigung, die oberhalb 2.9–3 Å sehr schnell abnimmt und oberhalb von 3 Å (entsprechend 3000–3200 cm⁻¹) nur noch sehr gering ist. Insbesondere Wellenzahlen jenseits 3550 cm⁻¹ liegen im Grenzbereich der Anwendbarkeit solcher Korrelationskurven und lassen keine präzisen Abstandsberechnungen mehr zu.

9.1.3 Aufbau eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers

Heutzutage werden für IR-Untersuchungen fast ausschließlich Fourier-Transform- oder kurz FT-IR-Spektrometer benutzt, die schnelle Messungen mit hoher Auflösung über ein großes Wellenzahlenintervall hinweg ermöglichen. Der grundsätzliche Aufbau eines FT-IR-Spektrometers ist in Abb. 9.6 zu sehen: Polychromatische IR-Strahlung fällt auf einen Strahlteiler (S), der sie zur Hälfte (genannt F) auf einen feststehenden Spiegel (M_1) reflektiert. Die andere Hälfte (genannt B) der Strahlung tritt durch den Strahlteiler und trifft auf einen beweglichen Spiegel (M_2).

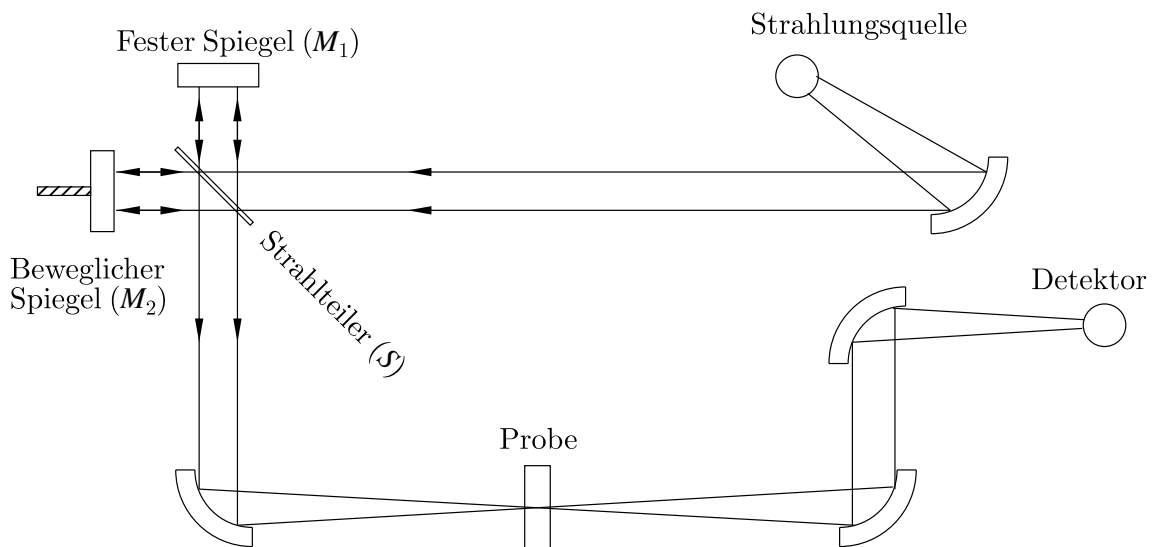


Abbildung 9.6: Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers, verändert nach Banwell und McCash (1999).

Jeder der beiden Teilstrahlen wird in sich selbst reflektiert und läuft auf demselben Weg zum Strahlteiler S zurück. Beim erneuten Auftreffen auf S gilt nun wieder sowohl für F als auch B , daß die eine Hälfte ihrer Intensitäten reflektiert wird (F_R bzw. B_R) und die andere durchtritt (F_T bzw. B_T). Hinter dem Strahlteiler interferieren F_T und B_R miteinander. Für das weitere Verständnis sei zunächst nur monochromatische Strahlung betrachtet. Mit Γ als dem Gangunterschied zwischen F_T und B_R folgt:

$$\Gamma = n \cdot \lambda \quad \Rightarrow \quad \text{konstruktive Interferenz}$$

$$\Gamma = (2n + 1) \cdot \lambda/2 \quad \Rightarrow \quad \text{destruktive Interferenz}$$

Wenn die Entfernungen $S-M_1$ und $S-M_2$ so sind, daß $\Gamma = 2n \cdot \lambda/2$ erfüllt ist, so verstärken die beiden Teilstrahlen einander beim Interferieren. Ein hinter dem Strahlteiler befindlicher Detektor registriert also maximale Intensität.

Durch sukzessives Verschieben von M_2 ändert sich die Entfernung $S-M_2$ und damit auch Γ . Nacheinander werden so alle Bedingungen zwischen konstruktiver und destruktiver Interferenz durchlaufen, folglich ändert sich die jeweilige Intensität der im Detektor registrierten Strahlung. Es entsteht ein zeitabhängiges Interferenzsignal, das Interferogramm,

das durch Fourier-Transformation in ein IR-Spektrum umgewandelt wird. Wenn nun statt monochromatischer polychromatische Strahlung betrachtet wird, gilt für jede darin enthaltene Wellenlänge das gleiche wie beim monochromatischen Strahl, nur ist das Interferogramm sehr viel komplizierter geworden. Mittels Fourier-Transformation wird dann das Interferogramm in ein IR-Spektrum umgewandelt.

Bevor das IR-Spektrum der Probe aufgenommen werden kann, muß zuerst ein Referenzspektrum gemessen werden, über das die Absorption der Probe überhaupt erst bestimmbar wird. Als Referenzsubstanz dient dasselbe Trägermaterial, in das die Probe bei der Messung eingebettet ist. Das Referenzspektrum wird vom Probenspektrum abgezogen, und die Differenz ist das Spektrum der untersuchten Probe.

Bei der Probenpräparation für MIR-Messungen findet zumeist die Methode nach White (1964) Anwendung. Die Probe ist dabei in eine Alkalihalogenid-Matrix, meist KBr eingebettet, die IR-Strahlung nur minimal absorbiert und bis $\bar{\nu} \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ durchlässig ist. Dabei wird ausgenutzt, daß Alkalihalogenide bei 0.7-1 GPa kalten Fluß zeigen. Unter diesem Druck sintern sie und lassen sich zu einer durchsichtigen, einkristallähnlichen Tablette verpressen (Günzler, 1988).

9.2 Experimente

Im Rahmen von Vorversuchen im Institut für Geowissenschaften wurden zwischen 298 und 110 K MIR-Spektren (32 Scans) von HH zwischen 4000-400 cm^{-1} aufgenommen. Bei dem dafür verwendeten Gerät handelt es sich um ein Fourier-Transform-IR-Spektrometer, Modell IFS 66, der Firma Bruker. Ca. 2 mg feingemörsertes HH wurden mit ca. 200 mg KBr vermischt und bei ca. 0.75 GPa Druck unter Vakuum zu Tabletten verpreßt. Das ist notwendig, damit vor allem am hygroskopischen KBr und an der Probe adsorbiertes Wasser verdampfen und abgesaugt werden kann. Gelingt es nicht, alles Wasser zu entfernen, oder wird beim Pressen adsorbiertes Wasser in der Tablette eingeschlossen, kann sich das im IR-Spektrum in Form einer Aufbauchung des Untergrundes bei 1500-1700 und 2700-3700 cm^{-1} niederschlagen. Schwache Banden in diesem Bereich können davon derart überlagert werden, daß sie nicht mehr erkennbar sind.

Als Referenz diente eine aus ca. 200 mg KBr gepreßte Tablette, die vor der Messung der eigentlichen Spektren als Blindprobe gemessen wurde. Die Differenz zwischen diesem Spektrum und dem der Probe beinhaltet dann nur noch die Absorptionsbanden der Probe. Außer einem Spektrum bei 298 K (s. Abb. 9.7) wurden im Abstand von 20-25 min weitere Spektren in 10 K-Schritten zwischen 170 und 100 K aufgenommen. Die Auflösung betrug für alle gemessenen Spektren 2 cm^{-1} . Zum Erreichen der tiefen Temperaturen befand sich die Probe im Versuchsaufbau in einem mit flüssigem N_2 gekühlten Kryostaten, womit sich eine minimale Temperatur von 83 K erreichen ließ.

Da Temperaturen wesentlich unter 100 K mit dem bisherigen Versuchsaufbau nicht zu erreichen waren, wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel weitere IR-Experimente an HH unternommen. Das dort vorhandene Fourier-Transform-Spektrometer, Modellreihe Genesis, der Firma Mattson ist mit einem He-Kryostaten kombiniert. So lassen sich MIR-Spektren im Bereich von 4000-400 cm^{-1} bei Proben-Temperaturen zwischen 298 und 10 K messen. Der Ablauf der Messung war analog zu den Vorversu-

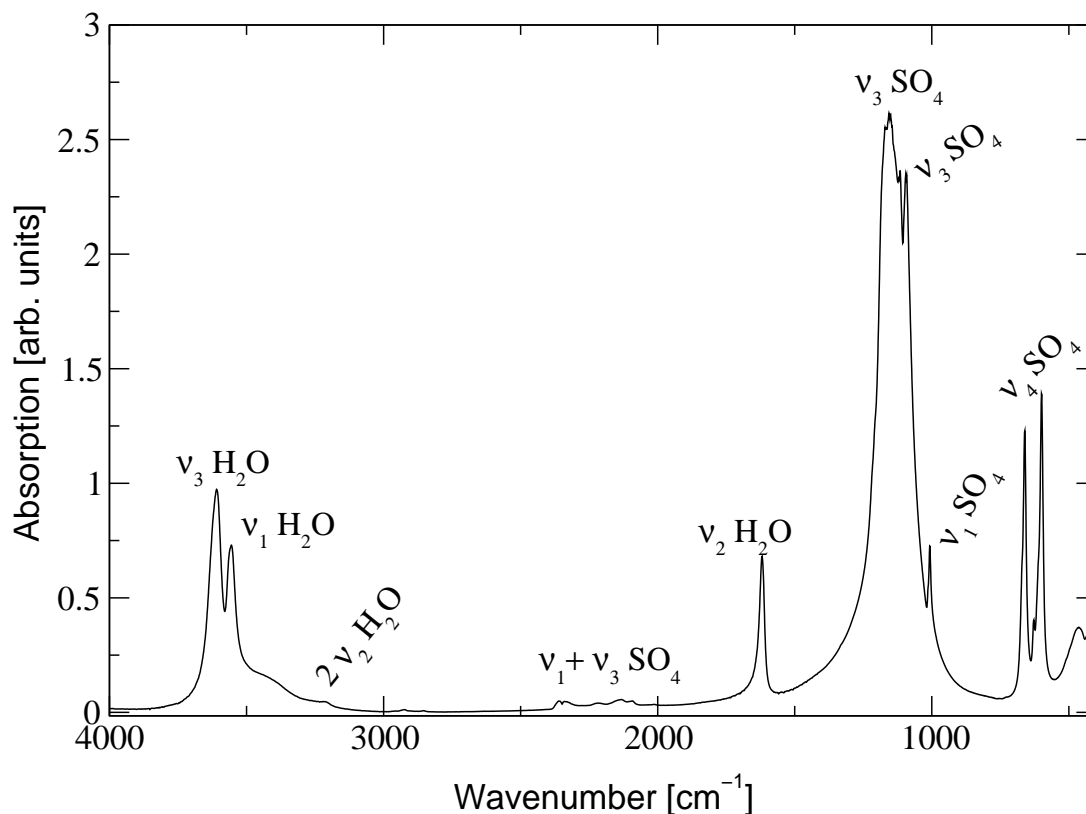


Abbildung 9.7: MIR-Spektrum von HH bei 298 K. Für die OH-Biegeschwingungen ($\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$) bzw. symmetrischen und asymmetrischen OH-Streckschwingungen ($\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$) sind im Spektrum je zwei Banden unterschiedlicher Intensität enthalten, die stark überlappen, so daß sie kaum unterscheidbar sind.

chen; die Proben wurden wieder mit der KBr-Methode präpariert, wozu 2.05 mg HH mit 355.05 mg KBr vermischt und bei ca. 0.75 GPa im Vakuum verpreßt wurden.

Zum besseren Vergleich der erhaltenen Spektren mit denen der Vorversuche wurden die Spektren in 10 K-Schritten und mit 2 cm^{-1} Auflösung aufgenommen (32 Scans). Die Wartezeit zwischen zwei Messungen betrug bis 30 K 1 h nach Erreichen der eingestellten Temperatur, darunter dann 1.5 h. Um zu überprüfen, ob sich das Spektrum bei tiefen Temperaturen mit der Zeit ändert, wurden weitere Spektren nach 16 h bei 11 K und nach je 1 h bei 20 bzw. 30 K aufgenommen. Hierzu wurde wieder eine Wartezeit von 1 h zwischen Erreichen der Temperatur und Messung eingeführt. Anschließend wurde in 7-8 min auf 298 K geheizt und nach kurzer Wartezeit noch ein Spektrum aufgenommen. Um herauszufinden, ob die Entwicklung der OH-Bandenlagen von der Abkühlgeschwindigkeit abhängt, wurde innerhalb von ca. 60 min von 298 auf 11 K gekühlt. Je ein Spektrum wurde bei $180 \pm 5 \text{ K}$, $135 \pm 5 \text{ K}$ und 10 K aufgenommen, ohne den Abkühlprozeß zu unterbrechen. Eine genauere Temperaturangabe ist unmöglich, weil die Abkühlung der Probe während der Messung nicht angehalten wurde. Um die OH-Bandenlagen zu bestimmen, wurden mit dem Programm *Opus* (Bruker) Pseudo-Voigt-Funktionen über die Methode des Levenberg-Marquardt-Algorithmus' (Marquardt, 1963) an die Banden angepaßt.

9.3 Ergebnisse

Die Vorversuche bestätigen die Ergebnisse von Freyer et al. (1999) und deuten an, daß die Veränderungen im IR-Spektrum des Bassanits in bezug auf die Schwingungsbanden der SO_4 -Tetraeder zwischen 298 und 100 K nur klein sind. Die Meßreihe zwischen 298 und 10 K bestätigt diese Tendenz und zeigt, daß auch bis 10 K nur geringe Änderungen im IR-Spektrum von HH auftreten. Durch die temperaturbedingte Abnahme der Halbwertsbreite in den Probensignalen lassen sich die Lagen der bei 298 K als Schulter erkennbaren und z.T. schwachen Banden besser bestimmen. Wie Abbildung 9.8 zeigt, behalten die bei 298 K starken ν^{SO_4} -Banden ihre Positionen bis 11 K im Rahmen der Auflösung unverändert bei. Einige der schwächeren Banden verschieben sich um maximal 2-4 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Diese sind die mittlere $\nu_4^{\text{SO}_4}$ -Bande (628 cm^{-1}), die Schulter bei 671 cm^{-1} , die Schulter bei 1014 cm^{-1} und die $\nu_3^{\text{SO}_4}$ -Bande bei 1095 cm^{-1} .

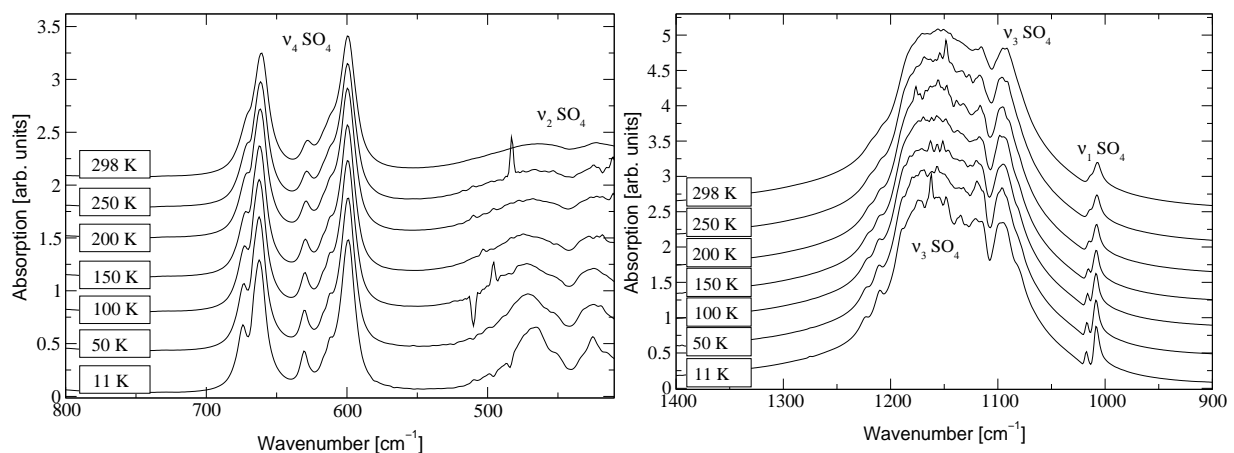


Abbildung 9.8: Bereich der $\nu_2^{\text{SO}_4}$ - und $\nu_4^{\text{SO}_4}$ - (links) sowie $\nu_1^{\text{SO}_4}$ - und $\nu_3^{\text{SO}_4}$ -Banden (rechts) in den IR-Spektren von HH beim Abkühlen von 298-11 K. Die Änderungen sind gering und bestehen vor allem in einer temperaturbedingten Abnahme der Linienbreite. Im Rahmen der Auflösung bleiben die Lagen der starken Banden annähernd konstant. Die daran bei 298 K erkennbaren Schulterbanden werden mit sinkender Temperatur besser erkennbar und verschieben sich um 1-2 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen.

Bedeutend stärker - absolut betrachtet aber immer noch gering - sind die Änderungen hinsichtlich der OH-Banden: Die Vorversuche bestätigten die Messungen von Freyer et al. (1999) und zeigen darüber hinaus, daß bereits bei 298 K für beide OH-Streckschwingungen je zwei Banden unterschiedlicher Intensität zu erkennen sind. In Anlehnung an die von Bezou et al. (1995) vorgegebene Benennung der O-Atome der H_2O -Moleküle wird die OH-Schwingungsbande mit der jeweils höheren Intensität im folgenden mit dem Zusatz (II), die mit der schwächeren Intensität mit dem Zusatz (I) versehen.

Infolge der mit steigender Temperatur zunehmenden Überlappung der (I)- und (II)-Banden war eine sinnvolle Bestimmung der Bandenlagen für die $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ - und $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ -Banden nur für die zwischen 11 und 200 K aufgenommenen Spektren möglich. Der Fehler bei der Bestimmung

der Bandenlagen beträgt $\pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$.

Die Überlappung zwischen (I)- und (II)-Banden ist bei 298 K so stark, daß die Lage der (I)-Bande nicht genau zu ermitteln ist: Die $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ (II)-Bande liegt bei ca. 3554, die (I)-Bande bei ca. 3565 cm^{-1} . Für $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ liegen die Banden entsprechend bei etwa 3606 bzw. etwa 3625 cm^{-1} . Im Bereich der $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ -Schwingung liegen die beiden Banden bei 298 K praktisch übereinander. Mit sinkender Temperatur verringern sich die Halbwertsbreiten der Signale, so daß sich (I)- und (II)-Banden eines Paares zunehmend besser unterscheiden lassen. Immer sind aber von 298 - 11 K die (I)-Banden schmäler als die (II)-Banden.

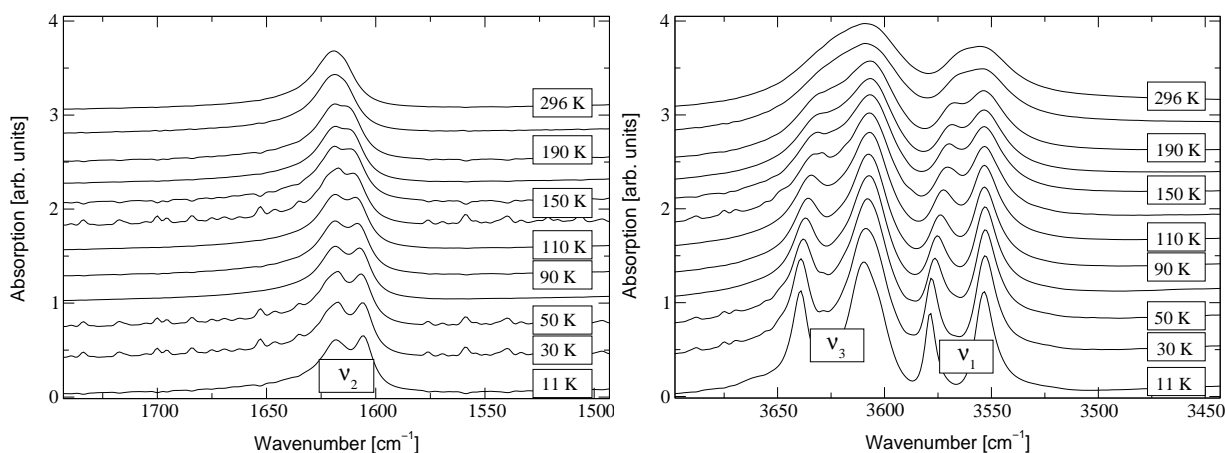


Abbildung 9.9: Bereich der OH-Biegeschwingung $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ (links) bzw. der symmetrischen und asymmetrischen OH-Streckschwingung $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (rechts) in den IR-Spektren von HH beim Abkühlen von 298 - 11 K. Mit sinkender Temperatur sind für $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$, $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ je zwei Banden unterschiedlicher Intensität zu erkennen. Die Lagen der jeweils stärkeren Banden bleiben annähernd konstant, die der schwächeren verschieben sich um ca. 14 cm^{-1} zu höheren ($\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$) bzw. niedrigeren Wellenzahlen ($\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$).

Von 298 - 110 K verschieben sich die $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)- und $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)-Bande um etwa 8 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen; die entsprechenden (II)-Banden verändern ihre Lage im Rahmen der Auflösung nicht. Die $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ (II)- und (I)-Bande sind erst bei 170 K zu unterscheiden und weisen nur geringe Intensitätsunterschiede auf. $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ (I) wandert von 298 K - 110 K um etwa 8 cm^{-1} , $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ (II) um etwa 1 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen.

Die zwischen 298 und 11 K aufgenommenen Spektren folgen mit sinkender Temperatur sehr genau der Entwicklung aus den Vorversuchen. Die Aufspaltung der einzelnen OH-Banden nimmt weiter zu: Von 298 - 11 K verschieben sich die Positionen der (I)-Banden bei der $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ - und $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ -Schwingung um je ca. 14 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen, die Lagen der (II)-Banden für $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ bleiben annähernd konstant und verschieben sich um ca. 1 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen. Für $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ ist die Verschiebung zwischen 298 und 11 K mit ca. 4 cm^{-1} etwas stärker (s. Abb. 9.9 und 9.10).

Die (II)-Bande der $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ -Schwingungsbanden bleibt in ihrer Lage gleichfalls annähernd konstant, die (I)-Bande hingegen wandert um ca. 14 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen (s. Abb. 9.9 und 9.10).

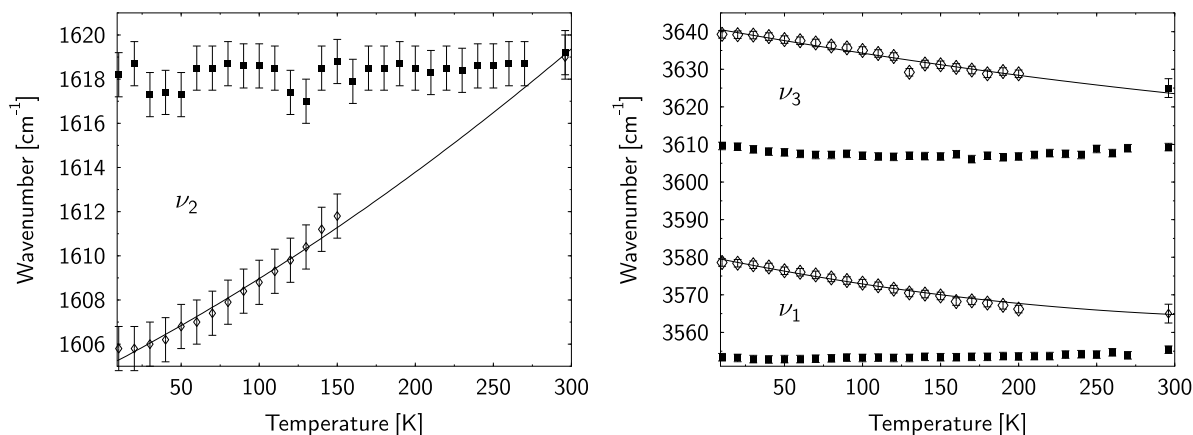


Abbildung 9.10: Entwicklung der Bandenlagen für die OH-Biegeschwingung $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ (links) und symmetrische bzw. asymmetrische OH-Streckschwingung $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (rechts) in HH beim Abkühlen von 298 - 10 K. Quadrate: stärkere Bande (II), Rhomben: schwächere Bande (I). Bei über 200 K läßt sich die Lage der (I)-Bande für $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ wegen der zunehmenden Überlappung nicht genau bestimmen. Die eingezeichneten Kurven sind ein Anhalt für die weitere Entwicklung; die Lagen der (I)-Banden bei 298 K wurden geschätzt.

Der Abstand zwischen $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (II) und $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ (II) berechnet sich durch Subtraktion der betreffenden Wellenzahlen und beträgt zwischen 298 und 11 K etwa $52\text{--}56\text{ cm}^{-1}$. Analog berechnet sich die Aufspaltung $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (I) und $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ (I) zu etwa $60\text{--}62\text{ cm}^{-1}$ bei 298 K, die bis 11 K im Rahmen des berechneten Fehlers unverändert bleibt (Abb. 9.11).

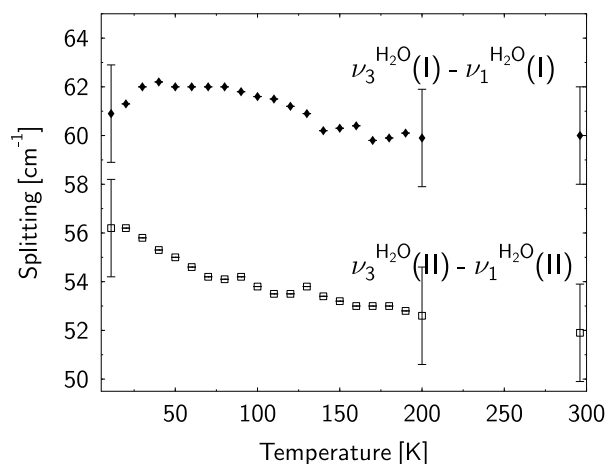


Abbildung 9.11: Entwicklung der Aufspaltung zwischen $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ für die (I)- bzw. (II)-Banden im IR-Spektrum von HH. Quadrate: (II)-Bande, Rhomben: (I)-Bande. Die berechneten Fehler sind zur besseren Übersichtlichkeit nur für drei Temperaturen angegeben, betragen aber stets $\pm 2\text{ cm}^{-1}$.

Die Lage der OH-Banden bei einer bestimmten Temperatur ist im Rahmen der Auflösung unabhängig davon, ob beim Abkühlen oder beim Aufheizen gemessen wird, wie Abb. 9.12 zeigt. Auch eine Kühlrate von 290 K/h ist offensichtlich ohne Einfluß auf die Entwicklung der Bandenlagen (Abb. 9.12).

Aus den Wellenzahlen der (I)- und (II)-Banden lassen sich mit Hilfe der in Kap. 9.1.2

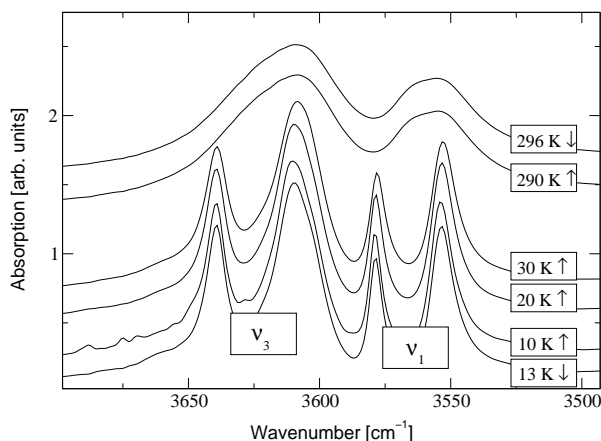


Abbildung 9.12: Entwicklung der Bandenlagen für die symmetrische bzw. asymmetrische OH-Streckschwingung $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ in HH beim Heizen von 11-298 K (\uparrow) bzw. Abkühlen von 298-11 K (\downarrow). Zwischen den jeweiligen Bandenlagen bestehen im Rahmen der Auflösung keine Unterschiede.

erwähnten Korrelationsfunktionen die O–H \cdots O-Abstände bestimmen. Eine genaue Berechnung ist aus den bereits erwähnten Gründen mit keiner dieser Funktionen möglich. Für die (II)- bzw. (I)-Moleküle ergeben sich nach Lord und Merrifield (1952) Werte von ca. 2.85 bzw. 2.90 Å, nach Nakamoto et al. (1955) sind es 2.96 bzw. 3.05 Å. Über die von Novak (1974) angegebene Funktion lassen sich keine O–H \cdots O-Abstände in HH bestimmen. Auch die Korrelationsfunktion (Gl. 9.8) in Libowitzky (1999) ist nur bedingt geeignet, die O–H \cdots O-Abstände zu bestimmen. Für $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ errechnet sich ein Abstand von 3.02 Å, die Wellenzahl von $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ ist dafür nicht mehr im Definitionsbereich der Funktion. Die H-Brücken sind nach der gegebenen Funktion (Gl. 9.9) 2.42 bzw. 2.16 Å lang. Bei Zugrundelegung des OH-Abstandes als Funktion der OH-Streckschwingungsfrequenz ergeben sich im Rahmen der Ablesegenauigkeit 0.977(5) bzw. 0.982(5) Å als Bindungslänge im H₂O-Molekül (Novak, 1974). Bezou et al. (1995) geben für OW1-H1 0.97(3) Å und für OW2-H2 bzw. OW2-H3 0.96(3) bzw. 0.98(4) Å an.

9.4 Diskussion

Die Positionen der Absorptionsbanden in den bei 298 K gemessenen IR-Spektren von Bassanit stimmen gut mit den Literaturwerten überein (vgl. Tab. 3.2). Die Tieftemperatur-IR-Spektren können nur mit dem bei 100 K aufgenommenen Datensatz von Freyer et al. (1999) verglichen werden, die Übereinstimmung ist auch hier gut.

Aus den nur sehr geringfügig veränderten Lagen der ν^{SO_4} -Banden folgt, daß sich im Polyedergerüst des Bassanit zwischen 298 und 11 K nur sehr geringe Änderungen ergeben. Die Änderungen in den Schwingungsbanden der eingebauten H₂O-Moleküle sind dagegen beträchtlich stärker, absolut aber immer noch gering.

Vor allem die Tieftemperaturspektren weisen auf die Existenz zweier nicht symmetrieäquivalenter H₂O-Moleküle hin. Die Entwicklung der Bandenlagen (Abb. 9.12) zeigt darüber hinaus an, daß bereits bei 298 K (I)- und (II)-Banden, also auch zwei verschiedene H₂O-Moleküle vorhanden sind. Über das gesamte untersuchte Temperaturintervall hinweg wird also ein Strukturmodell mit zwei verschiedenen H₂O-Molekülen in HH favorisiert. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen der hochauflösenden Röntgenuntersuchungen (Kap. 5) und NMR-Messungen (8).

Die ungleichen Intensitäten der (I)- und (II)-Banden lassen auf unterschiedliche Multi-

plizität der Lagen für die O-Atome der beiden H₂O-Moleküle schließen. Ein zusätzliches Indiz für kristallchemisch verschiedene H₂O-Moleküle erwächst aus den unterschiedlichen Abständen zwischen $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ für die (I)- und (II)-Banden. Unklar ist noch, ob sich die $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}} - \nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ -Abstände für die (I)- und (II)-Banden tatsächlich ändern oder nicht. Die Fehler der bisher gewonnenen Daten lassen hierüber keine diesbezüglichen Aussagen zu. Für das freie H₂O-Molekül beträgt der Abstand zwischen ν_3 und ν_1 fast genau 100 cm^{-1} (Benedict et al., 1956). Davon unterscheidet sich der Wert für HH mit 54 bzw. 61 cm^{-1} erheblich. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß das H₂O im HH einer Wechselwirkung unterliegt, die eine vollständig freie Bewegung verhindert. Das paßt zu den Ergebnissen der NMR-Messungen, die auf eine Behinderung der Reorientierungsbewegung des H₂O schließen lassen. Aus der größeren Aufspaltung zwischen den $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)- und $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)-Banden ist allerdings anzunehmen, daß sich das H₂O(I)-Moleküle geringfügig freier bewegen kann als das H₂O(II)-Molekül.

Vermittels der von Novak (1974) angegebenen Korrelation zwischen OH-Streckschwingungsfrequenz und O–H-Abstand im H₂O ergeben sich im Rahmen der Ablesegenauigkeit Bindungslängen von 0.977 bzw. 0.982 Å. Jene Werte stimmen sehr gut mit den von Bezou et al. (1995) genannten Abständen (0.97(3) für H₂O(1) bzw. 0.96(3) und 0.98(4) Å für H₂O(2)) überein. Gegenüber dem O–H-Abstand von 0.957 Å in freiem H₂O (Holleman und Wiberg, 1995) ist das eine sehr geringe Zunahme, die auf schwache H-Brücken hinweist. Wie bekannt (Ostrowski, 1971) und aus den Wellenzahlen nicht anders zu erwarten, sind bei 298 K die O–H⋯O-Abstände in HH groß ($\approx 3 \text{ Å}$). Dementsprechend ist von langen und schwachen H-Brücken auszugehen, die für H₂O(II) bis 11 K unverändert bleiben und für H₂O(I) sogar noch geringfügig länger werden. Mit den erhaltenen O–H-Abständen errechnet sich damit eine H-Brückenlänge von ungefähr 2 Å.

Leider ist eine exakte Berechnung weder für die Längen noch für die Längenänderung der H-Brücken möglich. Die errechneten H-Brückenlängen sind mit denen aus Kap. 5 vergleichbar (1.8 - 2.4 Å). Allerdings ist für H₂O(I) angesichts der Bandenlagen bei niedrigen Temperaturen zweifelhaft, ob dann überhaupt noch H-Brücken ausgebildet werden. Das steht in Übereinstimmung mit der größeren Aufspaltung zwischen der $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)- und der $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)-Bande.

Die Ergebnisse der IR-Messungen bestätigen die O–H⋯O-Abstände aus den hochauflösenden Röntgenuntersuchungen (vgl. Kap. 5), die zwischen 2.8 und 3.2 - 3.4 Å liegen und sich bis 11 K praktisch nicht ändern. Zwischen der $\nu^{\text{H}_2\text{O}}$ -Signalbreite und der Umgebung der H₂O-Moleküle deutet sich ein Zusammenhang an: Die (II)-Banden sind breiter, und die H₂O(2)-Moleküle können acht verschiedene H-Brücken mit acht verschiedenen Längen ausbilden. Die (I)-Banden sind schmaler, und die H₂O(1)-Moleküle können acht verschiedene H-Brücken ausbilden, von denen je zwei gleichlang sind.

Somit wird ein monoklines Strukturmodell wie das von Bezou et al. (1995) vorgeschlagene in mehrfacher Hinsicht grundsätzlich unterstützt, da es eine vergleichsweise einfache Erklärung für die Beobachtungen bietet. Im Hinblick auf die geordneten H₂O-Moleküle im Strukturmodell von Bezou et al. (1995) ergibt sich aber ein Widerspruch, denn das ist mit der Annahme einer dynamischen Fehlordnung nicht zu vereinen. Die langen und schwachen H-Brücken begünstigen statt dessen die von Winkler und Hennion (1994) postulierte und durch die NMR-Messungen (vgl. Kap. 8) bestätigte dynamische Fehlordnung des Wassers. Aus den zwischen 298 und 11 K praktisch unveränderten Gegebenheiten in

HH ist daher anzunehmen, daß die dynamische Fehlordnung „einfriert“ und in statische Fehlordnung übergeht. Zweckmäßig erscheint daher, das Strukturmodell von Bezou et al. (1995) dahingehend abzuwandeln, daß die H₂O-Moleküle fehlgeordnet sind. Die Positionen der OW-Atome und der Atome des Polyedergerüsts bleiben dabei unverändert.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, genannt HH, und $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$, genannt HM, mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Bestimmung der Symmetrie von HH und der Untersuchung der Dynamik der eingebauten Gastmoleküle.

Die Summe aller Ergebnisse unterstützt die Annahme, daß HH monokline Symmetrie besitzt. Die aus den Beugungsexperimenten berechneten Atomkoordinaten des Polyedergerüsts und der O-Atome des Kristallwassers bestätigen das monokline Strukturmodell von Bezou et al. (1995). Die Lagen der Protonen in der Kristallstruktur konnten nicht lokalisiert werden. In Übereinstimmung mit dem Modell von Bezou et al. (1995) gibt es zwei kristallchemisch verschiedene H_2O -Moleküle, die folglich verschiedene Umgebungen haben. OW1 bzw. OW2, also die O-Atome beider H_2O -Moleküle, gehören zur Koordinationssphäre der Ca4- bzw. Ca2-Atome im Polyedergerüst. Ca ist damit achtfach koordiniert bzw. neunfach, wenn ein H_2O -Molekül Teil der Koordinationssphäre ist. S hingegen ist stets vierfach koordiniert.

Durch die Lage der OW-Atome in den Kanälen ergeben sich für jedes der beiden unabhängigen H_2O -Moleküle acht verschiedene nächste Nachbarn im Polyedergerüst. Diese haben zum jeweiligen OW-Atom einen Abstand von 2.8-3.3 Å, so daß H-Brücken zu den O-Atomen im Polyedergerüst möglich sind. Unter der Annahme gestreckter H-Brücken beträgt deren Länge 1.8-2.3 Å. Derart lange H-Brücken sind schwach, und daher sollten sie sich hinsichtlich der Bindungsenergien nur sehr gering unterscheiden. Der Einteilung nach Novak (1974) folgend liegt die Bindungsenergie so schwacher H-Brücken bei ca. 4 kJ/mol und damit in der gleichen Größenordnung wie die kinetische Energie eines H_2O -Moleküls bei 298 K. Von besonderer Bedeutung ist, daß die nächsten Nachbarn nicht planar, sondern räumlich angeordnet sind, so daß verschieden ausgerichtete H-Brücken auftreten können. Für jedes H_2O -Molekül ergeben sich darüber hinaus mehrere Orientierungen, in denen für beide Protonen annähernd gestreckte H-Brücken gebildet werden können, ohne daß der H-OW-H-Winkel wesentlich verzerrt wird.

Da sich die nächsten Nachbarn in annähernd gleicher Entfernung von den OW-Atomen befinden und die potentiellen H-Brücken energetisch kaum verschieden sind, sollten die verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten annähernd gleiche Wahrscheinlichkeiten besitzen. Unberücksichtigt bleibt bei dieser Betrachtung die Möglichkeit, daß nur ein Proton des betreffenden H_2O -Moleküls eine H-Brücke zum Gerüst aufbaut und das andere frei

beweglich ist. Unter dieser Annahme ergibt sich für beide H₂O-Moleküle eine große Zahl möglicher Konstellationen. Es ist lediglich darüber zu spekulieren, ob die H₂O-Moleküle nur eine oder zwei H-Brücken aufbauen und welche tatsächliche Länge diese haben. Damit sind Bedingungen für eine zumindest statische Fehlordnung gegeben, und unter Berücksichtigung der thermischen Anregung - HH beginnt bei ca. 313 K zu entwässern - ist eine dynamische Fehlordnung der H₂O-Moleküle bei 298 K wahrscheinlich. Das steht in Übereinstimmung mit der Annahme von Winkler und Hennion (1994). Überdies sollten die Bewegungen der H₂O-Moleküle nicht miteinander gekoppelt sein, wie der OW-OW-Abstand von 3.95(2)¹ bzw. 4.77(2) Å² vermuten läßt. Das bestätigt die Annahme von Putnis et al. (1990).

Gegenüber 298 K bleibt die Kristallstruktur von HH bis hin zu 2 K nahezu unverändert, dementsprechend ändern sich auch die verschiedenen Möglichkeiten, H-Brücken zu bilden, nur marginal. Der Zustand dynamischer Fehlordnung des H₂O bleibt folglich so lange erhalten, wie die thermische Energie der H₂O-Moleküle ausreicht, die Stärke der H-Brücken zu überwinden. Die NMR-Messungen haben gezeigt, daß das auch noch bei 150 K der Fall ist, was die Ergebnisse von Winkler und Hennion (1994) bestätigt. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit läßt sich keine Aussage machen, bis zu welcher Temperatur die H₂O-Moleküle dynamisch fehlgeordnet sind. Wegen der praktisch unveränderten O-H...O-Abstände und der ebenfalls praktisch unveränderten Anordnung der nächsten Nachbarn der OW-Atome ist aber ein Übergang zu statischer Fehlordnung wahrscheinlich.

Die NMR-Messungen haben weiterhin ergeben, daß es zwei verschiedene Sorten von Protonen gibt, welche kristallchemisch verschiedenen H₂O-Molekülen zugeordnet werden können. Das bestätigt die Ergebnisse der Untersuchungen mit Röntgen- bzw. Neutronenbeugung und damit das Strukturmodell von Bezou et al. (1995). Wichtigstes Resultat der NMR-Experimente ist jedoch, daß die H₂O-Moleküle zwischen 390 und 150 K dynamisch fehlgeordnet sind. Dies widerspricht jedoch dem Modell von Bezou et al. (1995), in dem die Protonen über schwache H-Brücken an das Polyedergerüst gebunden und geordnet sind. Möglicherweise werden die von Bezou et al. (1995) beschriebenen Orientierungen der H₂O-Moleküle besonders häufig eingenommen, einen strukturellen bzw. thermodynamischen Grund dafür gibt es aber bislang nicht.

Der Verlauf der T_1 -Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur zeigt, daß der Bewegung der H₂O-Moleküle zwei Bewegungsprozesse zugrundeliegen. Der eine ist bei 150 K bereits aktiviert, der andere wird bei ca. 200 K aktiviert. Shimomura et al. (1980) ordnen den bereits aktivierten Prozeß einer 180 °-Flip-Bewegung der H₂O-Moleküle und den bei etwa 200 K aktivierten der Diffusion des Wassers zu.

Im Zuge der NMR-Messungen konnte nur die Aktivierungsenergie für den zweiten, bei ca. 200 K aktivierten Bewegungsprozeß berechnet werden. Der Wert von ca. 4 kJ/mol weicht erheblich von dem Wert ab, den Shimomura et al. (1980) angeben (32.2 kJ/mol) Moroz et al. (2002) nennen 25(1) bzw. 31(2) kJ/mol für Clinoptilolit bzw. Chabasit. Für Gips geben Look und Lowe (1966) bzw. Holcomb und Pedersen (1962) 24.3 kJ/mol bzw. 26(2) kJ/mol als Aktivierungsenergie an. Damit erscheint der in dieser Arbeit für HH berechnete Wert stark erniedrigt, scheint aber dennoch sinnvoll, wenn berücksichtigt wird, daß er in der gleichen Größenordnung liegt wie die Bindungsenergie einer schwa-

¹OW1-OW2

²OW2-OW2

chen H-Brücke bzw. die kinetische Energie eines H₂O-Moleküls bei 298 K. Als weitere Information aus den NMR-Messungen ergeben sich die O–H···O-Abstände in HH über die chemische Verschiebung der Signale im NMR-Spektrum. Nach der von Eckert et al. (1988) gegebenen Beziehung berechnet sich mit den Lagen der ¹H-Signale bei 0.8(1) bzw. 4.5(1) ppm ein O–H···O-Abstand von 3.06(4) bzw. 2.92(4) Å. Das bestätigt die Ergebnisse der Röntgen- bzw. Neutronenbeugungsexperimente und ist konsistent mit den Ergebnissen der IR-Experimente.

Schließlich weisen die deutlich ausgeprägten Rotationsseitenbanden in den NMR-Spektren von HH auf starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hin, welche die Reorientierungsbewegung der H₂O-Moleküle stark behindern. Das wird durch das berechnete Verhältnis $\tilde{\tau}_c/C$ von $1.9(2) \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ $2.1(2) \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ unterstützt. Mit $C \approx 10^8 - 10^9$ kann damit ein Wert von $10^{-9} - 10^{-8} \text{ s}$ für die Korrelationszeit $\tilde{\tau}_c$ von H₂O abgeschätzt werden. Diese Korrelationszeit ist wesentlich länger als für Methanol in HM (s.u.).

Auch die im Zuge dieser Arbeit gemessenen IR-Spektren weisen darauf hin, daß zwei verschiedene H₂O-Moleküle in HH vorhanden sind. Das ist insbesondere in den Tieftemperatur-Spektren deutlich zu erkennen. Gleichzeitig werden die Ergebnisse von Freyer et al. (1999) bestätigt, die ein IR-Spektrum von HH bei 100 K aufgenommen hatten.

Aus der kontinuierlichen Entwicklung der OH-Bandenlagen mit sinkender Temperatur folgt, daß auch bei 298 K schon zwei kristallchemisch verschiedene Umgebungen für H₂O vorliegen. Die Änderungen in der Kristallstruktur zwischen 298 und 10 K sind gering. Das Polyedergerüst bleibt nahezu unverändert, und damit sind auch die hieraus folgenden Änderungen für die Umgebungen des Kristallwassers gering.

Mit Hilfe der Beziehungen von Novak (1974) berechnen sich zwei verschiedene O–H-Bindungslängen (0.977(5) bzw. 0.982(5) Å), die jedoch beide nur sehr wenig vom O–H-Abstand eines freien H₂O-Moleküls abweichen, welcher nach Holleman und Wiberg (1995) 0.957 Å beträgt. Von dieser sehr geringen Dehnung des O–H-Abstandes ist auf schwache H-Brücken der Protonen zu schließen.

Das wird durch die verschiedenen Korrelationen (z.B. Nakamoto et al. (1955), Novak (1974) und andere) bestätigt, mit deren Hilfe sich der O–H···O-Abstand zu ca. 3 Å bestimmen läßt. Die berechneten Werte sind aber nicht sehr genau, was darin begründet liegt, daß die beobachteten Wellenzahlen sämtlich im Grenzbereich und z.T. außerhalb der Anwendbarkeit aller benutzten Funktionen liegen.

Die Aufspaltung zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen OH-Streckschwingungsbande spricht dafür, daß die ausgebildeten H-Brücken zwar schwach sind, daß sich die H₂O-Moleküle aber dennoch nicht vollständig frei bewegen können. Ein Grund dafür könnte sein, daß die OW-Atome im HH Teil der Koordinationssphäre der Ca4- bzw. Ca2-Atome sind und deswegen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden.

Aus der Signalbreite der OH-Streckschwingungsbanden ist zu folgern, daß H₂O(II) eine weniger symmetrische Umgebung hat als H₂O(I): Die acht nächsten Nachbarn sind alle unterschiedlich weit entfernt. Das schlägt sich in verschieden langen und damit verschieden starken H-Brücken nieder, was zu einer Verteilung der Streckschwingungsfrequenzen führt. H₂O(I) hat eine höhersymmetrische Umgebung, und je zwei der acht nächsten Nachbarn sind gleich weit von OW1 entfernt. In Analogie zu H₂O(II) sind also die (I)-Banden schmaler.

Durch die nur geringen Änderungen in den IR-Spektren von HH wird die Annahme un-

terstützt, daß die dynamische Fehlordnung der H₂O-Moleküle mit sinkender Temperatur einfriert und in statische Fehlordnung übergeht. Unter diesen Gesichtspunkten ist es nahelegend, daß die Lokalisierung der Protonenlagen aus den Neutronenbeugungsmessungen nicht möglich war. Bei 298 K sind sie durch die dynamische Fehlordnung oberhalb 150 K ebensowenig zu lokalisieren wie bei tiefen Temperaturen, wenn statische Fehlordnung vorliegt.

Die Versuche mit Hochdruck-Röntgenpulverbeugung haben ergeben, daß die Bulkmoduln von HH und γ -CaSO₄ im Rahmen des Fehlers (2σ) gleich groß sind (73(3) bzw. 66(2) GPa). Mit Hilfe der *LL*-Schichten in der Kristallstruktur von HH läßt sich die Anisotropie in der Abnahme der einzelnen Gitterparameter erklären. Der Kompressionsmechanismus bleibt bis 6.33(4) GPa unverändert, wie der Vergleich der experimentellen Daten von HH mit den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen von Winkler (unveröffentlicht) an γ -CaSO₄ zeigt: Im γ -CaSO₄ sind die Polyeder innerhalb der SO₄-CaO₈-Ketten entlang [001] kantenverknüpft, und auch die Ketten sind miteinander im wesentlichen über gemeinsame Kanten der Ca-Polyeder verknüpft. Ein Verdrehen der Polyeder gegeneinander zum Druckausgleich ist somit sehr erschwert. Die Volumenänderung in γ -CaSO₄ erfolgt fast ausschließlich durch die Abnahme des Ca-O-Bindungsabstandes und damit über eine Verringerung des Polyedervolumens. Das sollte analog auch für HH gelten, weil die Kristallstrukturen von γ -CaSO₄ und HH sehr ähnlich sind.

Die Besetzung der Kanäle in Bassanit durch H₂O-Moleküle ist der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Kristallstrukturen. Wenn also beide Strukturen ein annähernd gleiches Hochdruckverhalten aufweisen, kann angenommen werden, daß die Wirt/Gast-Wechselwirkungen in HH schwach sind und auch bis 6 GPa nicht wesentlich zunehmen. Experimentelle Hochdruckdaten für γ -CaSO₄ existieren bisher nicht, sie wären aber wünschenswert, um zum einen die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen zu überprüfen und zum andern einen Vergleich mit den Hochdruckdaten für HH zu ermöglichen. Da beide Strukturen sehr ähnlich aufgebaut sind und *LL*-Schichten enthalten, sollten auch die Zellparameter bei hohem Druck ein ähnliches Verhalten zeigen.

Die Untersuchungen haben damit erbracht, daß die Wirt-Gast-Wechselwirkungen in HH schwach sind und sich zwischen 298 und 10 K nicht wesentlich ändern. Temperaturen über 298 K schwächen die Wechselwirkungen noch weiter, weil die niedrige Entwässerungstemperatur berücksichtigt werden muß.

Das in dieser Zusammenfassung bisher vernachlässigte HM konnte nicht hinreichend untersucht werden, wofür vor allen Dingen seine sehr geringe Stabilität und Luftempfindlichkeit, aber auch die schlechte Kristallinität verantwortlich sind. Eine Untersuchung mit IR-Methoden oder durch Hochdruck-Röntgenpulverbeugung wäre interessant gewesen, ließ sich aber wegen der sehr erschwerten Probenpräparation nicht bewerkstelligen. So blieben die Untersuchungen auf NMR-Messungen und Röntgenmethoden beschränkt. Aus beiden folgt, daß vermutlich auch in HM zwischen 298 und 10 K nur sehr geringe Änderungen in der Kristallstruktur auftreten. Dennoch widersprechen die Resultate beider Methoden einander. Gemäß den Röntgenuntersuchungen ist die Symmetrie des HM trigonal, was mit den Angaben von Reisdorf und Abriel (1988) übereinstimmt.

Dem stehen die beiden in den ¹³C-NMR-Messungen beobachteten Signale entgegen, die auf zwei kristallchemisch unterschiedliche Methanol-Moleküle in HM hinweisen. Die ¹H-Messungen hingegen unterstützen die Annahme trigonaler Symmetrie. Ein möglicher An-

satz ist, daß es sich bei dem ^{13}C -Signal mit der geringeren Intensität um ein Artefakt aus der Untergrundstreuung handelt. Weitere Messungen sind hier erforderlich, um diesen Widerspruch aufzuklären. Unabhängig davon zeigen die NMR-Messungen, daß die Wirt-Gast-Wechselwirkungen in HM schwächer sind als in HH. Das fast vollständige Fehlen von Rotationsseitenbanden spricht gegen starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die berechneten Korrelationszeiten sind mit $1.29(1) \cdot 10^{-10}$ s bzw. $1.3(1) \cdot 10^{-10}$ s 10-100mal kürzer als für H_2O in HH. In diesem Zusammenhang ist möglicherweise die geringe Stabilität des HM relevant. Selbst bei aufwendiger Lagerung war es unmöglich, HM längere Zeit zu erhalten. Die Berechnungen von Winkler (unveröffentlicht) haben ergeben, daß der Einbau von Methanol in $\gamma\text{-CaSO}_4$ mit Energieaufnahme verbunden ist.

Daraus erwächst unter Einbeziehung der Erfahrungen mit der Lagerung des HM folgende Überlegung: Bei Lagerung unter wasserfreier Atmosphäre diffundiert das Methanol aus HM heraus, so daß sich $\gamma\text{-CaSO}_4$ bildet, und $\gamma\text{-CaSO}_4$ ist bestrebt, H_2O einzubauen, um sich zu stabilisieren. Da eine Stabilisierung aber in einer wasserfreien Atmosphäre nicht möglich ist, wandelt sich das $\gamma\text{-CaSO}_4$ zu $\beta\text{-CaSO}_4$ um, welches stabil und nicht mehr hygroskopisch ist. Das steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Southard (1940) sowie Kuzel und Hauner (1987). Beide vermuten, daß vollkommen wasserfreies $\gamma\text{-CaSO}_4$ nicht stabil ist, sondern sich zu $\beta\text{-CaSO}_4$ umwandelt. Unter diesem Aspekt ist sogar eine Instabilität von HM wahrscheinlich, welche die schwachen Wirt-Gast-Wechselwirkungen erklären könnte.

Für zukünftige Untersuchungen an HH ist anzumerken, daß in bezug auf die Lokalisierung der Protonenlagen in HH mit klassischen Beugungsmethoden wegen der Fehlordnung des H_2O kaum Aussicht auf Erfolg besteht. Wenn es überhaupt eine Möglichkeit geben sollte, die Protonen zu lokalisieren, so ist das nur über eine vollständige Deuterierung und Neutronenbeugung mit sehr hoher Auflösung zu erreichen. Das setzt aber voraus, daß bei der statischen Fehlordnung der H_2O -Moleküle bevorzugte Orientierungen eingenommen werden.

Vielversprechender sind deshalb eher weitere spektroskopische Messungen, vor allem mit NMR-Methoden. Die müßten aber mit wesentlich schnellerer Probenrotation erfolgen, um einerseits die Rotationsseitenbanden zu eliminieren und andererseits die Auflösung des Spektrums zu verbessern. Somit könnte festgestellt werden, ob die Linienbreiten der Signale tatsächlich gleich sind und ob zwischen allen drei unabhängigen Protonen unterschieden werden kann.

NMR-Messungen unter diesen Bedingungen und bei Temperaturen wesentlich unter 150 K können darüber hinaus auch Aufschluß darüber geben, ob die T_1 -Relaxationszeiten auch in diesem Temperaturbereich noch gleich sind. Des weiteren sollte eine genauere Charakterisierung der beiden Bewegungsprozesse für H_2O möglich werden. Damit einher geht die Verfeinerung der Aktivierungsenergie zumindest für den bei etwa 200 K aktivierten Bewegungsprozeß.

Bezüglich des Hochdruckverhaltens von HH wären weitere Experimente vor allem mit einer phasenreinen Probe wünschenswert, um die bisherigen Ergebnisse zu verfeinern. Hochdruck-IR-Messungen können die Beugungs-Experimente ergänzen, weil OH-Streckschwingungsfrequenzen sehr empfindlich für Änderungen der H-Brückenlängen sind. In diesem Zusammenhang wären auch Untersuchungen an HM mit Hochdruck-Röntgenpulverbeugung und -IR-Spektroskopie interessant.

Anhang A

Verfeinerte Struktur-Parameter für HH

Tabelle A.1: Atom-Koordinaten der OW bei 298, 40, 20 und 11 K.

Temperatur [K]	OW1			OW2		
	x	y	z	x	y	z
298 (Bezou et al.)	0.000(0)	0.349(2)	0.000(0)	0.049(1)	0.503(3)	0.650(2)
298	0.000(0)	0.367(2)	0.000(0)	0.041(1)	0.495(2)	0.689(9)
40	0.000(0)	0.353(3)	0.000(0)	0.043(1)	0.486(2)	0.688(1)
20	0.000(0)	0.358(2)	0.000(0)	0.046(1)	0.493(3)	0.687(1)
11	0.000(0)	0.356(2)	0.000(0)	0.034(1)	0.489(2)	0.688(1)

Tabelle A.2: Abfolge der z -Koordinaten für die OW-Atome in den beiden symmetrieäquivalenten Kanälen (hier A und B genannt) bei 298, 40, 20 und 11 K.

Temperatur [K]	z_{OW} in Kanal A				z_{OW} in Kanal B			
	OW1	OW2	OW2	OW1	OW2	OW1	OW2	OW2
298 (Bezou et al.)	0	0.350(1)	0.650(1)	1	0.150(1)	0.5	0.850(1)	1.150(1)
298	0	0.312(1)	0.688(1)	1	0.188(1)	0.5	0.812(1)	1.188(1)
40	0	0.313(1)	0.687(1)	1	0.187(1)	0.5	0.813(1)	1.187(1)
20	0	0.312(1)	0.688(1)	1	0.188(1)	0.5	0.812(1)	1.188(1)
11	0	0.311(1)	0.689(1)	1	0.189(1)	0.5	0.811(1)	1.189(1)

Tabelle A.3: Interatomare Abstände (in Å) der OW in HH bei 298, 40, 20 und 11 K.

Temperatur [K]	$d(\text{OW1-OW2})$	$d(\text{OW2-OW2})$	$d(\text{Ca4-OW1})$	$d(\text{Ca2-OW2})$
298 (Bezou et al.)	4.435	3.801	2.417	2.365
298	3.95(2)	4.77(2)	2.50(2)	2.55(1)
40	3.94(2)	4.73(2)	2.37(2)	2.41(1)
20	3.94(2)	4.75(2)	2.40(2)	2.45(1)
11	3.93(2)	4.76(2)	2.41(2)	2.45(1)

Atom	x	y	z	U_{iso}
S2	-0.0020(6)	0.0081(9)	0.2529(5)	0.009(2)
S3	0.7272(5)	0.1802(9)	0.4200(5)	0.006(2)
S4	0.2749(5)	0.1922(9)	0.0846(5)	0.003(2)
Ca1	0.0	0.0134(9)	0.5	-0.012(2)
Ca2	0.7179(3)	0.1693(8)	0.1653(4)	-0.005(1)
Ca3	0.2610(3)	0.2155(8)	0.3305(4)	0.003(2)
Ca4	0.0	0.0064(9)	0.0	-0.009(2)
O11	0.0714(7)	0.143(1)	0.3127(7)	-0.014(4)
O12	0.0676(8)	-0.114(1)	0.1825(9)	-0.006(4)
O21	-0.0733(8)	0.125(2)	0.1749(8)	-0.017(4)
O22	-0.0701(9)	-0.103(2)	0.3255(9)	-0.018(4)
O31	0.746(1)	0.325(1)	0.3349(8)	-0.001(4)
O32	0.632(1)	0.215(2)	0.506(1)	0.026(5)
O33	0.827(1)	0.183(2)	0.4883(8)	-0.010(4)
O34	0.687(1)	0.007(2)	0.371(1)	0.013(4)
O41	0.224(1)	0.357(1)	0.142(9)	0.004(4)
O42	0.3782(7)	0.253(2)	0.029(9)	0.004(4)
O43	0.188(1)	0.146(2)	-0.003(1)	0.022(4)
O44	0.299(1)	0.056(1)	0.1725(7)	0.015(4)
OW1	0.0	0.367(2)	0.0	-0.001(6)
OW2	0.034(1)	0.489(2)	0.688(1)	0.032(5)

Tabelle A.4: Koordinaten der Atome in HH bei 298 K.

Tabelle A.5: Interatomare Abstände (in Å) für HH bei 298 K

Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
Ca1 - O33	2.40(1)	Ca2 - O43	2.35(1)	Ca3 - O11	2.347(1)	Ca4 - OW1	2.50(2)
Ca1 - O33	2.40(1)	Ca2 - OW2	2.55(1)	Ca3 - O44	2.34(1)	Ca4 - O32	2.57(1)
Ca1 - O42	2.36(1)	Ca2 - O22	2.38(1)	Ca3 - O12	2.38(1)	Ca4 - O32	2.57(1)
Ca1 - O42	2.36(1)	Ca2 - O34	2.65(1)	Ca3 - O41	2.51(1)	Ca4 - O43	2.46(1)
Ca1 - O22	2.50(1)	Ca2 - O31	2.43(1)	Ca3 - O33	2.54(1)	Ca4 - O43	2.46(1)
Ca1 - O22	2.50(1)	Ca2 - O21	2.53(1)	Ca3 - O32	2.43(1)	Ca4 - O12	2.59(1)
Ca1 - O11	2.68(1)	Ca2 - O31	2.43(1)	Ca3 - O44	2.47(1)	Ca4 - O12	2.59(1)
Ca1 - O11	2.68(1)	Ca2 - O42	2.78(1)	Ca3 - O41	2.61(1)	Ca4 - O21	2.53(1)
		Ca2 - O34	2.86(1)			Ca4 - O21	2.53(1)
S2 - O22	1.46(1)	S3 - O32	1.60(1)	S4 - O42	1.49(1)		
S2 - O12	1.491(1)	S3 - O31	1.49(1)	S4 - O41	1.49(1)		
S2 - O11	1.491(1)	S3 - O33	1.47(1)	S4 - O44	1.49(1)		
S2 - O21	1.54(1)	S3 - O34	1.44(2)	S4 - O43	1.55(1)		

Atom	x	y	z	U_{iso}
S2	-0.0012(8)	0.010(1)	0.2530(7)	0.0076(25)
S3	0.7278(6)	0.180(1)	0.4211(6)	0.0022(21)
S4	0.2763(6)	0.194(1)	0.0807(6)	0.0054(22)
Ca1	0.0	0.008(1)	0.5	-0.0006(30)
Ca2	0.7173(4)	0.168(1)	0.1639(5)	-0.0046(17)
Ca3	0.2594(5)	0.215(1)	0.3326(5)	0.0094(21)
Ca4	0.0	0.010(1)	0.0	-0.0123(26)
O11	0.0749(8)	0.144(2)	0.3112(9)	-0.023(4)
O12	0.067(1)	-0.112(2)	0.181(1)	-0.002(6)
O21	-0.072(1)	0.129(2)	0.176(1)	-0.010(5)
O22	-0.069(1)	-0.099(2)	0.328(1)	0.010(6)
O31	0.742(1)	0.321(2)	0.333(1)	-0.011(5)
O32	0.631(1)	0.221(2)	0.499(1)	-0.004(5)
O33	0.8275(9)	0.181(2)	0.4807(9)	-0.031(4)
O34	0.701(1)	0.003(2)	0.365(1)	-0.005(5)
O41	0.227(1)	0.353(2)	0.145(1)	0.006(6)
O42	0.379(8)	0.269(2)	0.030(1)	-0.022(4)
O43	0.193(1)	0.133(2)	-0.004(1)	0.016(5)
O44	0.305(1)	0.061(2)	0.170(1)	0.030(7)
OW1	0.0	0.353(3)	0.0	-0.001(8)
OW2	0.046(1)	0.493(3)	0.687(1)	0.006(6)

Tabelle A.6: Koordinaten der Atome in HH bei 40 K.

Tabelle A.7: Interatomare Abstände (in Å) für HH bei 40 K.

Atome	Atome	Atome	Atome	Atome	Atome		
Ca1 - O33	2.40(1)	Ca2 - O43	2.30(2)	Ca3 - O11	2.28(1)	Ca4 - OW1	2.37(2)
Ca1 - O33	2.40(1)	Ca2 - OW2	2.41(1)	Ca3 - O44	2.38(2)	Ca4 - O32	2.54(2)
Ca1 - O42	2.23(1)	Ca2 - O22	2.41(2)	Ca3 - O12	2.41(1)	Ca4 - O32	2.54(2)
Ca1 - O42	2.23(1)	Ca2 - O34	2.54(2)	Ca3 - O41	2.53(1)	Ca4 - O43	2.47(2)
Ca1 - O22	2.43(2)	Ca2 - O31	2.40(2)	Ca3 - O33	2.59(1)	Ca4 - O43	2.47(2)
Ca1 - O22	2.43(2)	Ca2 - O21	2.54(1)	Ca3 - O32	2.49(2)	Ca4 - O12	2.56(2)
Ca1 - O11	2.72(1)	Ca2 - O31	2.45(1)	Ca3 - O44	2.51(2)	Ca4 - O12	2.56(2)
Ca1 - O11	2.72(1)	Ca2 - O42	2.79(2)	Ca3 - O41	2.58(2)	Ca4 - O21	2.53(1)
		Ca2 - O34	2.79(2)			Ca4 - O21	2.53(1)
S2 - O11	1.490(1)	S3 - O31	1.490(1)	S4 - O41	1.490(1)		
S2 - O12	1.490(1)	S3 - O32	1.55(1)	S4 - O42	1.490(1)		
S2 - O21	1.53(1)	S3 - O33	1.41(1)	S4 - O43	1.52(1)		
S2 - O22	1.46(1)	S3 - O34	1.45(2)	S4 - O44	1.490(1)		

Atom	x	y	z	U_{iso}
S2	-0.0019(6)	0.014(1)	0.2545(5)	0.0021(19)
S3	0.7264(4)	0.180(1)	0.4206(5)	-0.0011(17)
S4	0.2773(5)	0.196(1)	0.0831(5)	0.0018(17)
Ca1	0.0	0.013(1)	0.5	-0.0118(21)
Ca2	0.7162(3)	0.1669(8)	0.1630(4)	-0.0131(13)
Ca3	0.2598(3)	0.2146(8)	0.3338(4)	-0.0016(16)
Ca4	0.0	0.0105(9)	0.0	-0.0210(19)
O11	0.0746(6)	0.144(1)	0.3147(7)	-0.0347(31)
O12	0.0650(9)	-0.109(2)	0.181(1)	-0.010(5)
O21	-0.0745(9)	0.1340(2)	0.177(1)	-0.011(4)
O22	-0.0700(1)	-0.101(2)	0.329(1)	-0.006(4)
O31	0.7393(9)	0.323(1)	0.3328(8)	-0.016(4)
O32	0.6313(9)	0.212(2)	0.500(1)	0.009(4)
O33	0.8284(7)	0.184(2)	0.4830(8)	-0.0343(30)
O34	0.7010(9)	0.001(2)	0.3726(9)	-0.014(4)
O41	0.228(1)	0.355(1)	0.148(1)	-0.003(5)
O42	0.3793(6)	0.265(2)	0.028(8)	-0.020(4)
O43	0.195(1)	0.134(2)	0.0004(1)	0.009(4)
O44	0.302(1)	0.051(2)	0.1673(8)	0.017(5)
OW1	0.0	0.358(2)	0.0	-0.029(5)
OW2	0.043(1)	0.486(2)	0.688(1)	0.020(5)

Tabelle A.8: Koordinaten der Atome in HH bei 20 K.

Tabelle A.9: Interatomare Abstände (in Å) für HH bei 20 K.

Atome		Atome		Atome		Atome	
Ca1 - O33	2.38(1)	Ca2 - O43	2.34(1)	Ca3 - O11	2.296(8)	Ca4 - OW1	2.40(2)
Ca1 - O33	2.38(1)	Ca2 - OW2	2.45(1)	Ca3 - O44	2.44(1)	Ca4 - O32	2.59(1)
Ca1 - O42	2.27(1)	Ca2 - O22	2.38(1)	Ca3 - O12	2.44(1)	Ca4 - O32	2.59(1)
Ca1 - O42	2.27(1)	Ca2 - O34	2.55(1)	Ca3 - O41	2.57(1)	Ca4 - O43	2.49(1)
Ca1 - O22	2.45(1)	Ca2 - O31	2.44(1)	Ca3 - O33	2.56(1)	Ca4 - O43	2.49(1)
Ca1 - O22	2.45(1)	Ca2 - O21	2.53(1)	Ca3 - O32	2.47(1)	Ca4 - O12	2.55(1)
Ca1 - O11	2.67(1)	Ca2 - O31	2.41(1)	Ca3 - O44	2.44(1)	Ca4 - O12	2.55(1)
Ca1 - O11	2.67(1)	Ca2 - O42	2.75(1)	Ca3 - O41	2.50(1)	Ca4 - O21	2.56(1)
		Ca2 - O34	2.89(1)			Ca4 - O21	2.56(1)
S2 - O22	1.48(1)	S3 - O32	1.54(1)	S4 - O42	1.489(1)		
S2 - O12	1.491(1)	S3 - O31	1.490(1)	S4 - O41	1.491(1)		
S2 - O11	1.490(1)	S3 - O33	1.453(9)	S4 - O44	1.490(1)		
S2 - O21	1.55(1)	S3 - O34	1.42(1)	S4 - O43	1.50(1)		

Atom	x	y	z	U_{iso}
S2	-0.0023(6)	0.0112(9)	0.2549(5)	0.0003(19)
S3	0.7262(5)	0.178(1)	0.4214(5)	0.0039(18)
S4	0.2766(5)	0.1933(9)	0.0830(5)	0.0020(17)
Ca1	0.0	0.011(1)	0.5	-0.0122(21)
Ca2	0.7180(3)	0.1676(8)	0.1665(4)	-0.0094(13)
Ca3	0.2615(4)	0.2121(8)	0.3313(4)	0.0017(16)
Ca4	0.0	0.0074(9)	0.0	-0.0118(21)
O11	0.0754(7)	0.142(1)	0.3130(7)	-0.0200(35)
O12	0.0625(8)	-0.108(1)	0.1784(8)	-0.012(4)
O21	-0.0710(9)	0.132(2)	0.1790(9)	-0.011(4)
O22	-0.071(1)	-0.106(2)	0.3316(9)	-0.002(4)
O31	0.7431(9)	0.325(1)	0.3372(8)	-0.011(4)
O32	0.6307(9)	0.215(2)	0.4965(9)	-0.007(4)
O33	0.8275(8)	0.184(2)	0.4862(9)	-0.019(4)
O34	0.696(1)	-0.000(2)	0.3677(9)	0.000(4)
O41	0.2254(9)	0.361(1)	0.1385(9)	-0.016(4)
O42	0.3796(7)	0.263(2)	0.0299(8)	-0.012(4)
O43	0.192(1)	0.135(2)	-0.003(1)	0.006(4)
O44	0.301(1)	0.056(1)	0.1714(7)	0.012(5)
OW1	0.0	0.356(2)	0.0	-0.020(5)
OW2	0.041(1)	0.495(2)	0.689(1)	0.007(4)

Tabelle A.10: Koordinaten der Atome in HH bei 11 K.

Tabelle A.11: Interatomare Abstände (in Å) für HH bei 11 K.

Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]	Atome	d [Å]
Ca1 - O33	2.39(1)	Ca2 - O43	2.34(1)	Ca3 - O11	2.296(8)	Ca4 - OW1	2.41(2)
Ca1 - O33	2.39(1)	Ca2 - OW2	2.45(1)	Ca3 - O44	2.34(1)	Ca4 - O32	2.56(1)
Ca1 - O42	2.28(1)	Ca2 - O22	2.36(1)	Ca3 - O12	2.46(1)	Ca4 - O32	2.56(1)
Ca1 - O42	2.28(1)	Ca2 - O34	2.56(1)	Ca3 - O41	2.46(1)	Ca4 - O43	2.47(1)
Ca1 - O22	2.43(1)	Ca2 - O31	2.41(1)	Ca3 - O33	2.55(1)	Ca4 - O43	2.47(1)
Ca1 - O22	2.43(1)	Ca2 - O21	2.55(1)	Ca3 - O32	2.52(1)	Ca4 - O12	2.50(1)
Ca1 - O11	2.69(1)	Ca2 - O31	2.43(1)	Ca3 - O44	2.50(1)	Ca4 - O12	2.50(1)
Ca1 - O11	2.69(1)	Ca2 - O42	2.82(1)	Ca3 - O41	2.68(1)	Ca4 - O21	2.57(1)
		Ca2 - O34	2.81(1)			Ca4 - O21	2.57(1)
S2 - O22	1.51(1)	S3 - O32	1.51(1)	S4 - O42	1.49(1)		
S2 - O12	1.49(1)	S3 - O31	1.49(1)	S4 - O41	1.49(1)		
S2 - O11	1.49(1)	S3 - O33	1.46(1)	S4 - O44	1.49(1)		
S2 - O21	1.51(1)	S3 - O34	1.45(1)	S4 - O43	1.54(1)		

Tabelle A.12: Gitterparameter von β -CaSO₄ (RG *Amma*) bei 298, 40 und 11 K.

Temperatur [K]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V_{EZ} [Å ³]
298 (Hawthorne und Ferguson)	6.993(2)	6.995(2)	6.245(1)	305.5(3)
298	6.992(1)	7.021(2)	6.231(3)	305.9(3)
40	6.975(8)	7.006(5)	6.206(7)	303.3(9)
10	6.985(3)	7.004(9)	6.209(8)	303.8(9)

Anhang B

Verfeinerte Strukturparameter für HD

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S2	-0.002(1)	0.009(1)	0.253(1)
S3	0.727(1)	0.180(1)	0.420(1)
S4	0.275(1)	0.192(1)	0.084(1)
Ca1	0.000(0)	0.026(8)	0.500(0)
Ca2	0.725(3)	0.173(6)	0.162(4)
Ca3	0.269(2)	0.200(6)	0.336(3)
Ca4	0.000(0)	0.000(0)	0.000(0)
O11	0.090(2)	0.125(4)	0.301(2)
O12	0.063(2)	-0.105(4)	0.175(2)
O21	-0.079(2)	0.133(4)	0.189(2)
O22	-0.060(2)	-0.103(4)	0.335(2)
O31	0.733(2)	0.319(3)	0.331(2)
O32	0.630(1)	0.220(4)	0.490(2)
O33	0.832(2)	0.165(4)	0.483(2)
O34	0.712(2)	0.004(3)	0.352(2)
O41	0.248(2)	0.356(3)	0.154(2)
O42	0.379(1)	0.226(5)	0.025(2)
O43	0.189(2)	0.119(5)	0.009(2)
O44	0.300(2)	0.037(3)	0.161(2)
OW2	0.044(2)	0.515(4)	0.685(2)
OW1	0.000(0)	0.323(5)	0.000(0)

Tabelle B.1: Strukturparameter für HD bei 298 K.

Atom	x	y	z
S2	0.002(1)	0.005(1)	0.256(1)
S3	0.726(1)	0.171(1)	0.420(1)
S4	0.277(1)	0.179(1)	0.079(1)
Ca1	0.000(0)	0.033(5)	0.500(0)
Ca2	0.727(2)	0.208(4)	0.175(2)
Ca3	0.272(3)	0.158(4)	0.319(2)
Ca4	0.000(0)	0.000(0)	0.000(0)
O11	0.084(1)	0.111(3)	0.324(2)
O12	0.068(2)	-0.086(3)	0.169(1)
O21	-0.087(1)	0.109(3)	0.196(1)
O22	-0.064(2)	-0.113(3)	0.331(2)
O31	0.742(2)	0.348(2)	0.355(2)
O32	0.622(1)	0.207(4)	0.479(2)
O33	0.825(1)	0.117(4)	0.487(2)
O34	0.689(2)	0.016(3)	0.344(2)
O41	0.242(2)	0.319(3)	0.161(1)
O42	0.370(1)	0.207(4)	0.003(1)
O43	0.184(1)	0.172(4)	0.001(1)
O44	0.295(2)	-0.015(1)	0.127(2)
OW2	0.052(2)	0.523(4)	0.694(2)
OW1	0.000(0)	0.364(4)	0.000(0)

Tabelle B.2: Strukturparameter für HD bei 40 K.

Atom	x	y	z
S2	-0.002(1)	0.009(1)	0.253(1)
S3	0.727(1)	0.180(1)	0.420(1)
S4	0.275(1)	0.192(1)	0.084(1)
Ca1	0.000(0)	0.000(0)	0.500(0)
Ca2	0.728(2)	0.178(4)	0.154(2)
Ca3	0.274(3)	0.197(4)	0.338(2)
Ca4	0.000(0)	0.000(0)	0.000(0)
O11	0.086(1)	0.120(3)	0.311(1)
O12	0.065(2)	-0.090(3)	0.170(1)
O21	-0.063(1)	0.132(2)	0.175(1)
O22	-0.077(1)	-0.080(3)	0.332(1)
O31	0.745(2)	0.316(2)	0.330(1)
O32	0.631(1)	0.232(3)	0.489(1)
O33	0.831(1)	0.174(3)	0.486(1)
O34	0.703(2)	-0.016(2)	0.373(1)
O41	0.233(2)	0.357(2)	0.147(1)
O42	0.377(1)	0.230(3)	0.022(1)
O43	0.177(1)	0.129(3)	0.020(1)
O44	0.301(2)	0.032(2)	0.158(1)
OW2	0.042(1)	0.522(3)	0.684(1)
OW1	0.000(0)	0.351(4)	0.000(0)

Tabelle B.3: Strukturparameter für HD bei 20 K.

Atom	x	y	z
S2	-0.002(1)	0.009(1)	0.253(1)
S3	0.727(1)	0.180(1)	0.420(1)
S4	0.275(1)	0.193(1)	0.084(1)
Ca1	0.000(0)	-0.008(6)	0.500(0)
Ca2	0.729(2)	0.161(4)	0.162(2)
Ca3	0.264(2)	0.213(4)	0.341(2)
Ca4	0.000(0)	0.000(0)	0.000(0)
O11	0.078(1)	0.123(3)	0.318(1)
O12	0.062(2)	-0.125(3)	0.183(1)
O21	-0.070(1)	0.122(3)	0.175(1)
O22	-0.071(1)	-0.118(2)	0.321(1)
O31	0.727(2)	0.308(3)	0.325(1)
O32	0.626(1)	0.233(3)	0.481(1)
O33	0.832(1)	0.174(3)	0.484(1)
O34	0.716(2)	-0.012(1)	0.365(1)
O41	0.239(1)	0.360(2)	0.149(1)
O42	0.376(1)	0.249(3)	0.024(1)
O43	0.186(1)	0.114(3)	0.013(1)
O44	0.315(1)	0.059(2)	0.169(1)
OW2	0.057(2)	0.505(3)	0.686(2)
OW1	0.000(0)	0.326(4)	0.000(0)

Tabelle B.4: Strukturparameter für HD bei 2 K.

Anhang C

Gitterparameter von HH und Gips bei hohen Drücken

Tabelle C.1: Gitterparameter von HH bei 298 K und verschiedenen Drücken.

p [GPa]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V_{EZ} [Å] ³
0.001(0)	12.050(5)	6.936(1)	12.678(1)	90.69(3)	1059(1)
0.52(1)	11.990(1)	6.934(1)	12.661(2)	90.94(1)	1052(1)
0.66(2)	11.966(1)	6.925(1)	12.644(1)	90.98(1)	1047.9(6)
1.10(2)	11.945(2)	6.911(1)	12.621(2)	90.95(1)	1041.7(7)
1.68(2)	11.914(4)	6.896(2)	12.613(3)	90.82(1)	1036.2(6)
2.15(2)	11.898(4)	6.887(2)	12.565(3)	91.02(1)	1029.4(8)
2.53(3)	11.884(5)	6.892(2)	12.557(2)	90.99(1)	1028(1.0)
3.12(3)	11.857(5)	6.887(1)	12.550(2)	91.00(2)	1024.6(8)
4.17(3)	11.798(5)	6.851(2)	12.507(3)	91.23(4)	1010.7(9)
4.68(3)	11.767(2)	6.814(3)	12.517(5)	90.96(9)	1003.5(6)
5.23(3)	11.719(9)	6.804(3)	12.481(3)	91.21(7)	995(2)
5.48(3)	11.71(1)	6.800(5)	12.476(7)	91.26(8)	994(3)
6.33(4)	11.65(0)	6.773(4)	12.434(5)	91.31(9)	980(4)

Tabelle C.2: Gitterparameter von Gips bei 298 K und verschiedenen Drücken.

p [GPa]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V_{EZ} [Å] ³
0.001(0)	5.668(2)	15.27(2)	6.509(2)	118.24(3)	496.4(5)
0.52(1)	5.667(1)	15.218(5)	6.474(2)	118.34(2)	491.4(5)
0.66(2)	5.672(1)	15.197(1)	6.477(1)	118.32(1)	491.4(6)
1.10(2)	5.660(1)	15.183(2)	6.460(1)	118.28(2)	489.0(7)
1.68(2)	5.650(2)	15.149(1)	6.435(3)	118.27(3)	485.1(6)
2.15(2)	5.637(1)	15.132(1)	6.407(1)	118.15(4)	481.9(7)
2.53(3)	5.640(2)	15.106(2)	6.406(1)	118.37(2)	480.2(4)
3.12(3)	5.623(4)	15.094(2)	6.370(1)	118.20(1)	476.5(6)
4.17(3)	5.558(8)	15.083(5)	6.369(4)	117.14(3)	475.0(7)
4.68(3)	5.544(5)	15.15(2)	6.226(9)	117.32(9)	464(5)
5.23(3)	5.281(7)	15.21(1)	6.29(1)	117.40(4)	448(6)
5.48(3)	5.46(3)	15.21(6)	6.08(3)	116.1(2)	453(9)
6.33(4)	5.44(4)	15.58(9)	6.08(6)	116.4(1)	461(9)

Anhang D

Verfeinerte NMR-Parameter für HH und HM

Tabelle D.1: Ausgewählte verfeinerte Parameter der NMR-Spektren von HH zwischen 150 und 390 K mit $bz1$ = Linienbreite der Zentralsignale, $lz1$ bzw $lz2$ = Peaklage des Signales 1 bzw. 2 und $T_1^{\text{H}_2\text{O}(1)}$ bzw. $T_1^{\text{H}_2\text{O}(2)}$ = Relaxationszeit der Protonen.

T [K]	FWHM (= $bz1$) [ppm]	$\delta^{\text{H}_2\text{O}(1)}$ (= $lz1$) [ppm]	$\delta^{\text{H}_2\text{O}(2)}$ (= $lz1$) [ppm]	$T_1^{\text{H}_2\text{O}(1)}$ [s]	$T_1^{\text{H}_2\text{O}(2)}$ [s]
150	2.5(1)	3.7(1)	1.6(1)	13.0(5)	10.8(1.9)
160	2.6(1)	3.8(1)	1.5(1)	11.4(5)	12.0(9)
180	2.6(1)	3.8(1)	1.3(1)	9.5(5)	9.0(2)
190	2.5(1)	3.9(1)	1.2(1)	9.4(8)	9.1(6)
200	2.5(1)	3.9(1)	1.2(1)	9.9(9)	8.5(1.8)
210	2.4(1)	3.9(1)	1.2(1)	9.1(5)	8.7(8)
220	2.7(1)	4.0(1)	1.1(1)	9.2(4)	8.2(1.2)
230	2.7(1)	4.0(1)	1.5(1)	7.7(6)	7.2(1.0)
240	2.7(1)	4.2(1)	1.1(1)	8.0(1.0)	7.9(7)
250	2.9(1)	4.2(1)	1.1(1)	8.0(4)	7.6(5)
260	3.2(1)	4.3(1)	1.1(1)	7.1(5)	6.4(6)
270	3.6(1)	4.3(1)	1.0(1)	5.8(5)	6.0(4)
280	3.9(1)	4.5(1)	1.0(1)	5.8(2)	5.4(1.0)
296	4.4(1)	4.7(1)	0.8(1)	5.5(2)	5.4(6)
300	4.4(1)	4.5(1)	0.7(1)	5.2(3)	5.2(5)
330	4.3(2)	4.9(1)	0.7(1)	4.9(7)	4.4(7)
350	5.6(2)	5.0(1)	0.7(1)	2.8(3)	3.5(7)
360	6.1(2)	4.6(1)	0.5(1)	3.4(4)	4.3(7)
370	6.2(1)	4.5(1)	-0.1(19)	4.2(4)	4.3(5)
380	6.4(1)	4.5(1)	0.3(17)	3.6(3)	3.0(4)
390	5.1(1)	4.5(1)	0.9(15)	3.4(2)	3.4(4)

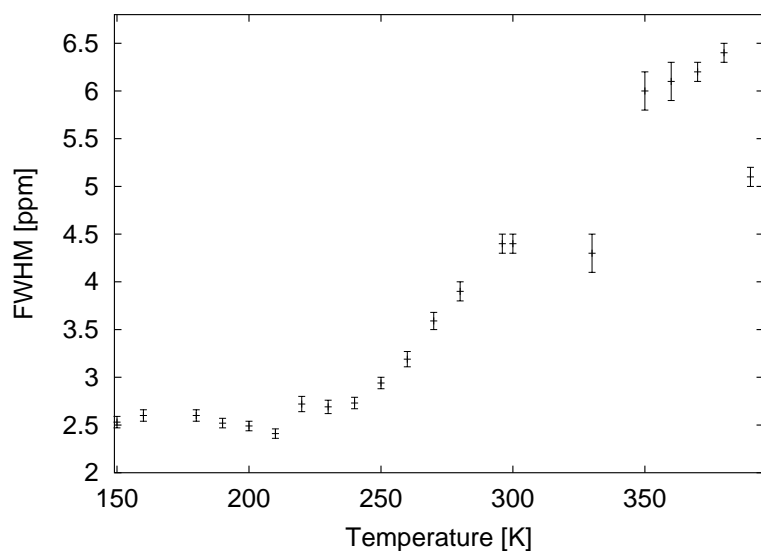


Abbildung D.1: Entwicklung der Linienbreiten FWHM der Zentralsignale in den ^1H -MAS-NMR-Spektren von HH in Abhängigkeit von der Temperatur.

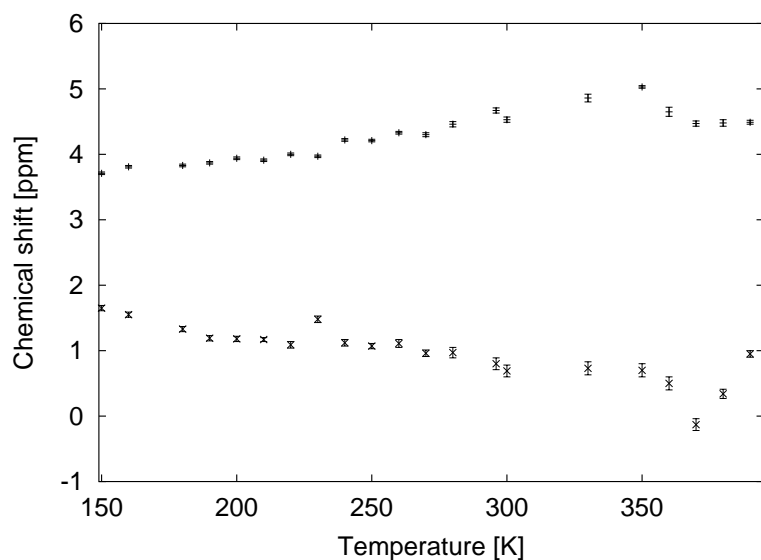


Abbildung D.2: Entwicklung der Zentralsignallagen in den ^1H -MAS-NMR-Spektren von HH in Abhängigkeit von der Temperatur. + : Peaklagen für starkes Peaksignal ($\equiv \text{H}_2\text{O}(1)$), x : Peaklagen für schwaches Zentralsignal ($\equiv \text{H}_2\text{O}(2)$).

Tabelle D.2: Ausgewählte verfeinerte Parameter der NMR-Spektren von HM zwischen 150 und 290 K mit $\text{FWHM}^{\text{CH}_3}$ = Linienbreite des Signals der Methyl-Protonen, FWHM^{OH} = Linienbreite der Hydroxyl-Protonen, δ^{CH_3} = chemische Verschiebung des Signals der Methyl-Protonen, δ^{OH} = chemische Verschiebung des Signals der Hydroxyl-Protonen und $T_1^{\text{CH}_3}$ bzw. T_1^{OH} = Relaxationszeit der Methyl- bzw. Hydroxyl-Protonen.

T [K]	δ^{CH_3} [ppm]	$\text{FWHM}^{\text{CH}_3}$ [ppm]	δ^{OH} [ppm]	FWHM^{OH} [ppm]	$T_1^{\text{CH}_3}$ [s]	T_1^{OH} [s]
150	2.7(1)	0.5(1)	5.4(1)	0.9(1)	0.520(8)	0.518(8)
160	2.8(1)	0.5(1)	5.5(1)	0.8(1)	0.452(5)	0.444(6)
170	2.8(1)	0.5(1)	5.5(1)	0.7(1)	0.403(7)	0.383(6)
180	2.9(1)	0.5(1)	5.5(1)	0.6(1)	0.363(4)	0.361(4)
190	2.9(1)	0.5(1)	5.5(1)	0.6(1)	0.350(8)	0.35(2)
200	3.0(1)	0.5(1)	5.5(1)	0.7(1)	0.35(2)	0.35(2)
210	3.0(1)	0.7(1)	5.5(1)	0.8(1)	0.38(1)	0.37(2)
220	3.0(1)	0.7(1)	5.5(1)	0.9(1)	0.35(1)	0.36(2)
230	3.1(1)	0.9(1)	5.5(1)	1.3(1)	0.35(2)	0.35(2)
240	3.1(1)	0.9(1)	5.5(1)	1.4(1)	0.34(2)	0.37(2)
250	3.2(1)	0.9(1)	5.5(1)	1.4(1)	0.34(2)	0.37(1)
260	3.2(1)	0.9(1)	5.4(1)	1.6(1)	0.36(2)	0.38(2)
270	3.3(1)	0.9(1)	5.4(1)	1.6(1)	0.37(2)	0.41(2)
280	3.3(1)	0.9(1)	5.4(1)	1.6(1)	0.40(2)	0.44(2)
290	3.3(1)	0.9(1)	5.4(1)	1.5(1)	0.42(2)	0.45(2)

Anhang E

OH-Bandenlagen in den IR-Spektren von HH

Tabelle E.1: OH-Absorptionsbandenlagen (in cm^{-1}) von HH beim Abkühlen von 296 auf 11 K.

T [K]	$\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ (II)	$\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)	$\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ (II)	$\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)	$\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (II)	$\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)	
296	1619.2	n. best.	3553.8	n. best.	3605.4	n. best.	
270	1618.7	n. best.	3553.4	n. best.	3605.7	n. best.	
260	1618.7	n. best.	3554.6	n. best.	3605.7	n. best.	
250	1618.6	n. best.	3553.5	n. best.	3605.7	n. best.	
240	1618.6	n. best.	3553.3	n. best.	3605.4	n. best.	
230	1618.4	n. best.	3553.4	n. best.	3605.5	n. best.	
220	1618.5	n. best.	3553.2	n. best.	3605.6	n. best.	
210	1618.3	n. best.	3553.2	n. best.	3605.6	n. best.	
200	1618.5	n. best.	3553.1	3568.9	3605.5	3628.8	
190	1618.7	n. best.	3553.0	3569.3	3605.8	3629.4	
180	1618.5	n. best.	3552.9	3568.9	3605.9	3628.8	
170	1618.5	n. best.	3552.8	3570.0	3605.8	3629.8	$\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$: symmetrische
160	1617.9	n. best.	3553.1	3570.1	3606.1	3630.5	Streckschwingung
150	1618.8	1611.8	3553.1	3570.9	3606.3	3631.7	in H_2O
140	1618.5	1611.2	3553.1	3571.2	3606.5	3632.1	
130	1617.0	1610.4	3552.9	3571.3	3606.6	3622.4	$\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$:
120	1617.4	1609.8	3552.9	3572.0	3606.8	3633.3	H_2O -Biegeschwingung
110	1618.5	1609.3	3552.9	3572.8	3607.1	3634.3	
100	1618.6	1608.8	3552.8	3573.3	3607.2	3634.9	$\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$:
90	1618.6	1608.4	3552.8	3573.9	3607.5	3635.7	asymmetrische Streck-
80	1618.7	1607.9	3552.6	3574.4	3607.6	3636.4	schwingung in H_2O
70	1618.5	1607.4	3552.5	3575.0	3607.6	3637.0	
60	1618.5	1607.0	3552.5	3575.7	3607.6	3637.7	n. best.:
50	1617.3	1606.8	3552.4	3576.1	3607.9	3638.1	Bandenlage nicht ge-
40	1617.4	1606.2	3552.2	3577.1	3608.3	3639.3	nau bestimmbar, da
30	1617.3	1606.0	3552.3	3577.7	3608.5	3639.7	Überlappung zu
20	1618.7	1605.8	3552.8	3578.3	3608.7	3639.6	groß.
11	1618.2	1605.8	3553.3	3578.7	3609.3	3639.9	

Tabelle E.2: OH-Absorptionsbandenlagen (in cm^{-1}) von HH beim Heizen von 11 auf 290 K. $\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ = symmetrische bzw. asymmetrische Streckschwingung in H_2O , $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ = Biegeschwingung in H_2O , n. best.: Bandenlage nicht genau bestimmbar, da Überlappung zu groß.

T/K	$\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ (II)	$\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)	$\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ (II)	$\nu_1^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)	$\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (II)	$\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ (I)
11	1618.2	1605.8	3553.4	3578.6	3609.6	3639.3
10	1618.4	1605.6	3553.2	3578.5	3609.6	3639.3
20	1618.5	1605.8	3552.0	3578.3	3609.4	3639.0
30	1617.3	1606.0	3552.9	3578.0	3608.1	3639.1
290	1619.2	n. best.	3555.4	n. best.	3609.3	n. best.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. W. Depmeier, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit zurückgeht. Ebenso danke ich meinem zweiten Betreuer, Prof. Dr. B. Winkler, mit dem zu diskutieren stets lehrreich war.

Drittens danke ich PD Dr. K. Knorr für zahlreiche wertvolle Diskussionen und zahlreiche gute Tips sowie seine Geduld beim Korrekturlesen.

Den Drs. H. Ehrenberg und M. Knapp sowie C. Baetz danke ich für die Unterstützung am HASYLAB, und Dr. D. Többens danke ich für die Betreuung am HMI.

Dr. R. Gläser und den ihm behilflichen Mitarbeitern Dr. M. Breuninger und R. Rakoczy danke ich für die Betreuung während der Inkorporationsversuche an der Universität Stuttgart.

Die Drs. M. Fechtelkord, I. Wolf, M. Borowski und M. Chall seien bedankt für die Betreuung der NMR-Messungen und wertvolle Ratschläge bei der Auswertung.

Dr. D. Freyer der TU Bergakademie Freiberg danke ich, daß sie mir den 100 K-Datensatz ihrer IR-Messungen zur Verfügung stellte.

Dipl.-Ing. H.-H. Eulert danke ich für die Durchführung der TGA-Messungen in Kiel. U. Cornelissen danke ich für die Unterstützung bei den IR-Messungen.

An dieser Stelle danke ich auch den Drs. S. Rath und L. Ehm sowie Dipl.-Min. L. Peters für fruchtbares Diskutieren und Korrekturlesen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunkt-Projektes „Nanoporöse Wirt/Gast-Systeme“ *De 412/23-1* resp. *De 412/23-1*.

Familien und Freunde haben in einer Danksagung traditionell einen schweren Stand. Ich danke ihnen.

Zu guter Letzt danke ich den bisher nicht genannten Mitarbeitern des Instituts für Geowissenschaften (auch den ehemaligen) für die angenehme Atmosphäre während meiner Arbeit. Wen ich zu erwähnen vergaß, möge es mir nachsehen.

*„Mein Kind, du siehst allhier die Dinge,
Gleichviel, ob große, ob geringe,
Im wesentlichen so verpackt,
Daß man sie nicht wie Nüsse knackt.“*

Wilhelm Busch

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Henning Voigtländer

Anschrift Prüne 15
24103 Kiel

Geburtsdatum 6.2.71

Geburtsort Bad Salzuflen

Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

Gymnasium 1980 - 89 in Bad Salzuflen, Städtisches Gymnasium
im Schulzentrum Aspe

Dienstzeit Bundeswehr 1989- 91, SaZ 2 (ROA), ZgFhr im PzGrenBtl 212,
GFM-Rommel-Kaserne, Augustdorf

Universität Kiel Seit WS 1991/92 Studium der Mineralogie
Abschluß am 22.9.98 als Diplom-Mineraloge
Seit SS 1999 Promotionsstudium (Mineralogie)

Kiel, den 28.5.03

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Henning Voigtländer, daß die vorgelegte Abhandlung, abgesehen von der Beratung durch meinen akademischen Lehrer Professor Dr. Wulf Depmeier, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Kiel, den 28.5.03

Literaturverzeichnis

- Abriel, W. (1983). Calcium Sulfat Subhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica C* **39** 956–958
- Abriel, W. und Nesper, R. (1993). Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ mit Röntgenbeugungsmethoden und Potentialprofil-Rechnungen. *Zeitschrift für Kristallographie* **205** 99–113
- Angel, R. (1993). The high-pressure, high-temperature equation of state of calcium fluoride, CaF_2 . *Journal of Physics of Condensed Matter* **5** L141–44
- Angel, R., Allan, D., Miletich, R. und Finger, W. (1997). The use of quartz as an internal pressure standar in high-pressure crystallography. *Journal of Applied Crystallography* **30** 461–466
- Arnold, H., Bartl, H., Fuess, H., Ihringer, J., Kosten, K., Löchner, U., Pennartz, P. U., Prandl, W. und Wroblewski, T. (1989). New powder diffractometer at HASY-LAB/DESY. *The Review of Scientific Instruments* **60** 2380–2381
- Ballirano, P., Maras, A., Meloni, S. und Caminiti, R. (2001). The monoclinic I_2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. *European Journal of Mineralogy* **13** 985–994
- Banwell, C. N. und McCash, E. M. (1999). *Molekülspektroskopie - Ein Grundkurs*. Oldenbourg Verlag
- Barrow, G. M. (1984). *Physikalische Chemie*. Bohmann Vieweg, 6 Auflage
- Bartram, D. A. (1969). Infrared Absorption Spectra of α and β -Calcium Sulfate Hemihydrates. *Nature* **223** 494
- Benedict, W. S., Gailar, N. und Plyler, E. K. (1956). Spectra of Deuterated Water Vapor. *Journal of Chemical Physics* **24** 1139–1165
- Bensted, J. und Prakash, S. (1968). Investigation of the Calcium Sulphate-Water System by Infrared Spectroscopy. *Nature* **219** 60–61
- Bezou, C., Nonat, A., Mutin, J.-C., Nørlund Christensen, A. und Lehmann, M. S. (1995). Investigation of the Crystal Structure of γ - CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$ by Powder Diffraction Methods. *Journal of Solid State Chemistry* **117** 165–176

- Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review* **71** 809–824
- Birch, F. (1993). Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-pressure domain. *Journal of Geophysical Research* **91** 1–3
- Bloembergen, N., Purcell, E. M. und V, P. R. (1948). Relaxations Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *The Physical Review* **73(7)** 679–712
- Brandt, S. (1992). *Datenanalyse mit statistischen Methoden und Computerprogrammen*. Wissenschaftsverlag
- Bushuev, N. N. (1982). Water of Crystallisation in the $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.67}$ and $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ Structures. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **27** 344–347. (übersetzt aus *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 27, 610-615, 1982)
- Bushuev, N. N. und Borisov, V. M. (1982). X-Ray Diffraction Investigation of $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.67}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **27** 341–344. (übersetzt aus *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 27, 604-609, 1982)
- Cagliotti, G., Paoletti, A. und Ricci, F. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instrument Methods* **35** 223–228
- Canet, D. (1994). *NMR - Konzepte und Methoden*. Springer-Verlag. Übersetzung aus dem Französischen
- Chall, M., Knorr, K., Ehm, L. und Depmeier, W. (2000). Estimating intensity errors of powder diffraction data from area detectors. *High Pressure Research* **17** 315–323
- Dana, J. D. und Dana, E. S. (1951). The System of Mineralogy, 7th Edition. *Wiley and Sons, New York*
- DM2000NT (2001). <http://crmht-europe.cnrs-orleans.fr/dmfit/download/download.asp>. D.M. Massiot
- Eckert, H., Yesinowski, J. P., Silver, L. A. und Stolper, E. M. (1988). Water in silicate glasses Quantitation and structural studies by ^1H solid echo and MAS-NMR methods. *Journal of Physical Chemistry* **92** 2055–2064
- ELETTRA (2002). Beamline 5.2R. www.elettra.trieste.it/experiments/beamlines/xrd1/
- Epple, M., Hasse, B., Paulmann, C., Tiemann, H., Sötje, I. und Jarms, G. (2002). Einkristallines Calciumsulfat-Hemihydrat in den Gleichgewichtsorganen von Tiefseequallen. *Zeitschrift für Kristallographie Suppl.* **Vol. 10**
- Farmer, V. C. (Hrsg.) (1974). *The Infrared Spectra of Minerals*. Nummer 4 in Monograph. Mineralogical Society London
- Finger, L. W., Hazen, R. M., Zou, G., Mao, H. K. und Bell, P. M. (1981). Structure and compression of crystalline neon and argon at high pressure and room temperature. *Applied Physics Letters* **39** 892–894

- Flörke, O. W. (1952). Kristallographische und röntgenographische Untersuchungen um System $\text{CaSO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. *Neues Jahrbuch der Mineralogie Abhandlungen* **4** 189–240
- Forman, R. A., Piermarini, G. J., Barnett, J. D. und Block, S. (1972). Pressure measurement by utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science* **176** 284–285
- Freyer, D., Reck, G., Bremer, M. und Voigt, W. (1999). Thermal Behaviour and Crystal Structure of Sodium-Containing Hemihydrates of Calcium Sulfate. *Monatshefte für Chemie* **130** 1179–1193
- Frik, M. und Kuzel, H. J. (1982). Röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen an Calciumsulfat-Halbhydrat. *Fortschritte der Mineralogie* **60** 79–80. Beihefte 1 u. 2
- Gallitelli, P. (1933). Ricerche sul solfato di calcio semidrato e sull'anidrito solubile. *Periodico di Mineralogia di Roma* **4** 1–42
- Gay, P. (1965a). Some crystallographic studies in the system $\text{CaSO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, I. The anhydrous forms. *Mineralogical Magazine* **35** 347–353
- Gay, P. (1965b). Some crystallographic studies in the system $\text{CaSO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, II. The hydrous forms. *Mineralogical Magazine* **35** 354–362
- Gläser, R. (1997). Alkylierung von Naphtalin in Alkoholen an mikro- und mesoporösen Molekularsiebreaktoren in gasförmiger und überkritischer Reaktionsphase. *Dissertation, Universität Stuttgart*.
- GNUPLOT (1999). <http://www.ucc.ie/gnuplot/gnuplot-faq.html>. Modell erstellt von M.Chall (unveröffentlicht)
- Griewatsch, C. (1998). Über die Dynamik von Tetramethylammonium in sodalithartigen Strukturen. *Dissertation, CAU Kiel*
- Günzler, H. (1988). *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. Verlag Chemie. Nachdruck 2. Auflage 1983
- Hammersley, A. P., Svensson, S. O., Fitch, A. N. und Häusermann, D. (1996). Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High-Pressure Research* **14** 235–248
- HASYLAB (1998). Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB. www.hasylib.de
- Hawthorne, F. C. und Ferguson, R. B. (1975). Anhydrous sulphates. II. Refinement of the crystal structure of anhydrite. *Canadian Mineralogist* **13** 289–292
- Hazen, R. M. und Finger, L. W. (1979). Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure. *American Mineralogist* **64** 196–201

- HMI (2002). Hahn-Meitner-Institut, Berlin. www.hmi.de/bensc/sample-env/material/equipment/index-en.html
- Holcomb, D. F. und Pedersen, B. (1962). Interpair Nuclear Magnetic Relaxation in Hydrated Crystals. *Journal of Chemical Physics* **36** 3270–3278
- Holleman, A. F. und Wiberg, E. (1995). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, 101 Auflage
- Hornak, J. R. (1999). <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>. The Basics of NMR
- Huang, E., Xu, J.-A., Lin, J.-F. und Hu, J.-Z. (2000). Pressure-induced phase transitions in gypsum. *High Pressure Research* **17** 57–75
- IGE1 (2002). Die Rohstoffe für Calciumsulfat-Fließestriche, Informationsbroschüre der IndustrieGruppe Estrichstoffe im Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie e.V. www.gipsindustrie.de
- IGE2 (1995). Gips-Datenbuch, Informationsbroschüre der IndustrieGruppe Estrichstoffe im Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie e.V., 1. Auflage. www.gipsindustrie.de
- Jephcoat, A. P., Mao, H.-K. und Bell, P. M. (1987). *Hydrothermal Experimental Techniques*, Kapitel 19, Operation of the Megabar Diamond-anvil cell. Wiley-Interscience
- Kemp, W. (1986). *NMR in Chemistry - A Multinuclear Introduction*. MacMillan
- Kersten, H.-J. (2002). pers. Mitteilung.
- Kirkpatrick, R. J. (1988). *MAS NMR Spectroscopy of Minerals and Glasses*, Band 14 von *Reviews in Mineralogy*, Kapitel 9. Mineralogical Society of America
- Koçkapan, C. und Jung, M. (1992). Untersuchungen zur Struktur des „Zahnbürstenbaums“ *Salvadora Persica*. *Quintessenz* **43** 66–77
- Kuzel, H.-J. und Hauner, M. (1987). Chemische und kristallographische Eigenschaften von Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit III. *Zement-Kalk-Gips* **40** 628–632
- Lager, G. A., Armbruster, T., Rotella, F. J., Jorgensen, J. D. und Hinks, D. G. (1984). A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: hemihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, and $\gamma\text{-CaSO}_4$. *American Mineralogist* **69** 910–918
- Larson, A. C. und von Dreele, R. B. (1994). GSAS - General Structure Analysis System. *LANL document code LAUR 86-748, Los Alamos, USA*
- Lavoisier, A. L. (1768). Analyse du gypse. *Mémoires de Mathématiques et de Physiques présentés à l'Académie Royale des Sciences* **5** 341–357

- LeBail, A., Duroy, H. und Fourquet, J. (1988). Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin* **23** 447–452
- Libowitzky, E. (1999). Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H...O Hydrogen Bond Lengths in Minerals. *Monatshefte für Chemie* **130** 1047–1059
- Look, D. C. und Lowe, I. J. (1966). Nuclear Magnetic Dipole-Dipole Interaction Along the Static and Rotating Magnetic Fields: Application to Gypsum. *Journal of Chemical Physics* **44** 2995–3000
- Lord, R. C. und Merrifield, R. E. (1952). Strong Hydrogen Bonds in Crystals. *Journal of Chemical Physics* **21** 166–167
- Mao, H. K., Xu, J. und Bell, P. M. (1986). Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions. *Journal of Geophysical Research* **91** 4673–4676
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **11** 431–441
- Merrill, L. und Bassett, W. (1974). Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies. *Review of Scientific Instruments* **45** 290–294
- Moenke, H. (1962). Mineralspektren I. *Akademie Verlag Berlin*
- Moroz, N. K., Seryotkin, Y. V., Afanassyev, I. S. und Bakakin, V. V. (2002). Arrangement and Diffusive Mobility of Extraframework Species in the Hydrated Ammonium Forms of Zeolites Clinoptilolite and Chabazite. *Journal of Structural Chemistry* **43** 595–600
- Morris, R. J. J. (1963). Infrared Spectrophotometric Analysis of Calcium Sulfate Hydrates Using Internally Standardized Mineral Oil Mulls. *Analytical Chemistry* **35** 1489–1492
- Mtschedlow-Petrossian, O. P. und Berschadski, F. G. (1967). Kristallchemische Besonderheiten der Entwässerung von Gips (übersetzt von Heinz Frahn). *Silikattechnik* **18** 147–150
- Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley & Sons, New York, vierte Auflage
- Nakamoto, K., Margoshes, M. und Rundle, R. E. (1955). Stretching Frequencies as a Function of Distances in Hydrogen Bonds. *Journal of the American Chemical Society* **77** 6480–6486
- Novak, A. (1974). Hydrogen Bonding in Solids. Correlation of Spectroscopic and Crystallographic Data. *Structure and Bonding* **18** 177–216
- Ostrowski, C. (1971). Ultrarotspektrofotometrische Untersuchungen an Kalziumsulfaten. *Silikattechnik* **22** 14–16

- Pain, C., Duval, C. und Lecompte, J. (1953). Etude à l'aide de la thermobalance et du spectre d'absorption infrarouge du sulfate de calcium anhydre, hydraté et deutéré. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **237** 238–240
- Pedersen, B. F. (1982). Neutron Diffraction Refinement of the Structure of Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica* **B 38** 1074–1077
- Piermarini, G. J., Block, S. und Barnett, J. D. (1973). Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. *Journal of Applied Crystallography* **44** 5377–5382
- Piermarini, G. J., Block, S., Barnett, J. D. und Forman, R. A. (1975). Calibration of the Pressure Dependence of the R_1 Ruby Fluorescence Line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics* **46** 2774–2780
- Prince, E. (1993). Mathematical aspects in Rietveld refinements. In: Young, R.A. (Hrsg.), *The Rietveld Method* 43–54. Oxford University Press
- Putnis, A. (1993). *Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge University Press
- Putnis, A., Winkler, B. und Fernandez-Diaz, L. (1990). In situ IR spectroscopic and thermogravimetric Study of the Dehydration of Gypsum. *Mineralogical Magazine* **54** 123–128
- Reisdorf, K. und Abriel, W. (1988). Über den Einbau von Methanol in die Kanalstruktur des AIII- CaSO_4 . *Zement-Kalk-Gips* **41** 356–357
- Rietveld, H. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallography* **22** 151–152
- Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2** 65–71
- Rodriguez-Carvajal, J. (1990). FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. In: *Abstracts of the Satellite Meeting of the XV congress of the IUCr* 127
- Rohlfing, C. M., Allen, L. C. und Ditchfield, R. (1983). Proton chemical shift tensors in hydrogen-binded dimers of RCOOH and ROH . *Journal of Chemical Physics* **79** 4958–4966
- Rundle, R. E. und Parasol, M. (1952). O-H Stretching Frequencies in Very Short and Possibly Symmetrical Hydrogen Bonds. *Journal of Chemical Physics* **20** 1487–1488
- Schofield, P. F., Knight, K. S. und Stretton, I. C. (1996). Thermal Expansion of Gypsum investigated by Neutron Powder Diffraction. *American Mineralogist* **81** 847–851
- SDS (1995). Spectral Data Service. www.sdsnmr.com/cs_html
- Sears, V. F. (1992). Neutron scattering lengths and cross-sections. *Neutron News* **3** 29–37

- Seidl, V., Knop, O. und Falk, M. (1969). Infrared studies of water in crystalline hydrates: gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. *Canadian Journal of Chemistry* **47** 1361–1368
- Shimomura, K., Nagashima, T., Sanjoh, A., Yoshida, M. und Negita, H. (1980). Nuclear Magnetic Resonance in Hemihydrate Gypsum. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **53** 2809–2814
- Smykatz-Kloss, W., Hötzl, H., Istrate, G., Koessl, H. und Wohnlich, S. (1985). Vorkommen und Entstehung von Bassanit ($\text{CaSO}_4 \times 1/2 \text{H}_2\text{O}$) im Gipskarstgebiet von Fom Tatahouine, Süd-Tunesien. *Chemie der Erde* **44** 66–77
- Southard, J. C. (1940). Heat of Hydration of Calcium Sulfates. *Industrial and Engineering Chemistry* **32** 442–445
- Stout, G. H. und Jensen, L. H. (1989). *X-ray structure determination - A practical guide*. Wiley & Sons, zweite Auflage
- Stretton, I. C., Schofield, P. F., Hull, S. und Knight, K. S. (1997). The static Compressibility of Gypsum. *Geophysical Research Letters* **24** 1267–1270
- Takahashi, K., Miyahara, J. und Shibahara, Y. (1985). Photostimulated luminescence (PSL) and color centres in BaFX:Eu^{2+} ($X=\text{Cl, Br, I}$) phosphors. *Journal of the Electrochemical Society* **132** 1492–1494
- Thoms, M., von Seggern, H. und Winnacker, A. (1991). Spatial correlation and photostimulatability of defect centers in the x-ray storage phosphor BaFBr:Eu^{2+} . *Physical Review B* **44** 9240–9247
- Többsens, D. M., Stüßer, N., Knorr, K., Mayer, H. M. und Lampert, G. (2001). E9: The New High-Resolution Neutron Powder Diffractometer at the Berlin Neutron Scattering Center. *Materials Science Forum* **378-81** 288–293
- Vogel, S. (2001). *High-Pressure and Texture Measurements with an Imaging Plate*. Diplomarbeit, Institut für Geowissenschaften - Mineralogie/Kristallographie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
- Vogel, S., Ehm, L., Knorr, K. und Braun, G. (2003). Automated Processing of 2D Powder Data. *Advances in X-ray Analysis* **45**. In print
- Weiser, H. B., Milligan, W. O. und Ekholm, W. C. (1936). The Mechanism of Dehydration of Calcium Sulfate Hemihydrate. *Journal of the American Chemical Society* **58** 1261–1265
- White, R. G. (1964). *Handbook of Industrial Infrared Analysis*. Plenum Press. New York
- Winkler, B. und Hennion, B. (1994). Low Temperature Dynamics of Molecular H_2O in Bassanite, Gypsum and Cordierite Investigated by High Resolution Incoherent Inelastic Neutron Scattering. *Physics and Chemistry of Minerals* **21** 539–545

- Xu, J., Mao, H.-K. und Bell, P. M. (1986). High-pressure ruby and diamond fluorescence: Observations at 0.20 - 0.55 terapascals (2 - 5.5 megabars). *Science* **232** 1401–1406
- Yesinowski, J. P. und Eckert, H. (1987). Hydrogen environments in calcium phosphates: proton MAS NMR at high spinning speeds. *Journal of the American Chemical Society* **109** 6274–6282