



DEUTSCHE
GESELLSCHAFT FÜR
ZERSTÖRUNGSFREIE
PRÜFUNG E.V.

ZfP-Sonderpreis der DGZfP beim Regionalwettbewerb Jugend forscht

EISENACH



Kleine Ursache mit großer Wirkung - Untersuchung zur Struktur-Eigenschafts- Beziehung von Gips

Anna Fahrig
Erik Paternoga
Frederick Stein

Schule:

Albert Schweizer Gymnasium

Kleine Ursache mit großer Wirkung
Untersuchung zur Struktur-Eigenschafts-Beziehung
von Gips

Fachbetreuer: Fr. Dr. Purgahn

Außenbetreuer: Hr. Prof. Dr. Krautscheid
Hr. Friedrich

Erstellt von:
Anna Fahrig
Erik Paternoga
Frederick Stein

Januar 2012, Erfurt

Gliederung

1	Einleitung	2
2	Gips als Mineral	3
	2.1 Vergleich der Hydrate des Calciumsulfats	3
	2.2 Umwandlungen der einzelnen Gipsformen	4
3	Phasenumwandlungen von Gips	6
	3.1 Theoretische Grundlagen der Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse	6
	3.2 Auswertung der thermischen Analysen am Dihydrat	6
4	Röntgenstrukturanalyse von Gips	9
	4.1 Theoretische Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse	9
	4.2 Anforderungen an das Kristallmaterial und deren Erfüllung	9
	4.3 Auswertung der röntgenographischen Untersuchungen am Gips	11
	4.4 Vergleichende Betrachtungen mit Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit	13
5	Zusammenfassung	16
6	Literatur- und Quellenverzeichnis	17

1 Einleitung

Zurzeit sorgt ein Großbauprojekt in allen Medien für Aufsehen: „Stuttgart 21“^[1]. Die Deutsche Bahn AG und die Stadt Stuttgart wollen die alte, unter Denkmalschutz stehende Bahnhofsvorhalle abreißen und stattdessen einen neuen Untergrundbahnhof errichten. Dieses Bauvorhaben stößt wegen der horrenden Kosten in der Bevölkerung auf großen Widerstand. Im Untergrund des Bauplatzes befindet sich ein Mineral namens Anhydrit, das sich bei der Aufnahme von Sickerwasser ausdehnen kann. Diese Veränderung der Bodenbeschaffenheit könnte die Kosten von „Stuttgart 21“, was nur wenigen bekannt ist, noch zusätzlich erhöhen. Anhydrit gehört zu einer Reihe von Mineralen, die sich von der Verbindung Calciumsulfat ableiten und landläufig unter dem Begriff „Gips“ zusammengefasst werden und in allen Lebensbereichen Anwendungen finden. So ist „Gips“ ein wichtiges Material in der Bauindustrie, Medizin und Kunst.

Wir wollten im Rahmen dieser Arbeit mit dem Thema „Kleine Ursache mit großer Wirkung - Untersuchung zur Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Gips“ untersuchen, welche strukturellen Charakteristika Gips zu einem derart vielseitigen und nützlichen Rohstoff machen. Weiterhin strebten wir an, bekannte Merkmale zusammenzutragen und durch verschiedene Experimente besser zu verstehen. Dafür wollten wir selbst Gipskristalle züchten und am Institut für Anorganische Chemie und Festkörperchemie an der Universität Leipzig mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse sowie der Thermogravimetrie untersuchen. Des Weiteren setzten wir uns als Ziel, einen Vergleich bezüglich der Kristallstrukturen von Gips und Anhydrit anzufertigen.

Bei der Themenfindung sowie mit vielen weiteren Hinweisen half uns Fr. Dr. Purgahn. Ihr soll unser Dank gelten. Weiterhin möchten wir Prof. Dr. Krautscheid vom Institut für Anorganische und Festkörperchemie für die Bereitstellung der dazu notwendigen Technik sowie Herr Friedrich für fachliche Anleitungen danken. Darüber hinaus möchten wir uns bei unseren Eltern für ihre Unterstützung recht herzlich bedanken.

2 Gips als Mineral

2.1 Vergleich der Hydrate des Calciumsulfats

Für den Chemiker ist Gips der Trivialname für die Verbindung Calciumsulfat-Dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; während der Volksmund unter „Gips“ die Gesamtheit aller Hydrate des Calciumsulfates betrachtet. Diese vom Gips abgeleitete Verbindungen mit charakteristischen Eigenschaften werden in den folgenden Ausführungen näher erläutert.

Grundbestandteil aller Verbindungen, die als „Gips“ bezeichnet werden, ist Calciumsulfat. Bei dieser Verbindung handelt es sich, um eine Ionenverbindung. Calciumsulfat ist aus den zweifach positiv geladenen Calciumkationen (Ca^{2+}) und den zweifach negativ geladenen Sulfatanionen (SO_4^{2-}) aufgebaut, zwischen denen starke elektrostatische Anziehungskräfte wirken. Beide Ionensorten sind in einem Kristallgitter angeordnet, welches in seinen Details noch diskutiert wird (s. Kapitel 4.3). Getreu dem chemischen Grundsatz, dass die Struktur die Eigenschaften einer Verbindung bestimmt, zeigt Calciumsulfat die einer Ionenverbindung typischen Erkennungsmerkmale: Feststoff bei Raumtemperatur und elektrische Leitfähigkeit in der wässrigen Lösung.

Markant für Calciumsulfat ist die Einlagerung von Kristallwasser. Dieses Phänomen ist auch von anderen Sulfaten wie beispielsweise dem Kupfersulfat (CuSO_4) bekannt. Letzteres stellt ein gängiges Einstiegsbeispiel für Kristallwassereinlagerungen dar und findet in der chemischen Analytik Anwendung als Nachweisreagenz für Wasser. Die wasserfreie Form des Kupfersulfats ist weiß, farblos, hingegen das sich nach Wasseraufnahme bildende Kupfersulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) bläulich. Anhand dieses bekannten Farbumschlags wird eindrücklich klar, dass die Einlagerung von Kristallwasser mit einer Veränderung der Eigenschaften einhergeht, die ihrerseits wiederum auf strukturellen Veränderungen basiert. Ganz analog ist dieser Sachverhalt beim „Gips“, bei dem jedoch die Änderung der makroskopischen Eigenschaften signifikant aber nicht ganz so deutlich wie beim Kupfersulfat sind

Dafür gibt es beim Calciumsulfat die Besonderheit, dass sich sogar drei Formen mit verschiedenen Anteilen von Wasser bilden. Dies sind: Calciumsulfat-Dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Gips), Calciumsulfat-Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ und CaSO_4 (Anhydrit).

In der Natur häufig, teils auch sehr gut auskristallisiert, finden sich das Dihydrat des Calciumsulfats und die wasserfreie Form von Calciumsulfat (s. Anhang S. 27, Abb. A1/ A2). Vom wasserfreien Calciumsulfat, Anhydrit genannt, existieren zwei Formen: β -Anhydrit und γ -Anhydrit. Diese Formen unterscheiden sich strukturell, aber nicht in der Gesamtzusammensetzung. Weitere Eigenschaften der beiden hier angesprochenen, natürlich am häufigsten vorkommenden Verbindungen des Calciumsulfats sind in *Tabelle 1* ersichtlich.

Beim Calciumsulfat-Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) wurde formal pro Mol Calciumsulfat nur ein halbes Mol Wasser in das Kristallgitter eingelagert. Weil die Menge des in den Kristall eingelagerten Wassers damit zwischen der des Anhydrits und der des Dihydrats liegt, spielt es bei Umwandlungen, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, eine Rolle (s. Kapitel 4.4). Allerdings kommt es natürlich kaum vor. Es handelt sich um eine farblos-weiße, kristalline Verbindung. der Dichte $2,7 \text{ g/cm}^3$ [2].

	Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Anhydrit CaSO_4
IUPAC-Name	Calciumsulfat-Dihydrat	Calciumsulfat
Temperaturbereich thermodynamischer Stabilität	<40 °C	40 °C - 1180 °C
Farbe	farblos, klar; teilweise viele Farbtöne	farblos, klar; teilweise bläulich-violett
Transparenz	durchsichtig bis transparent	durchsichtig bis transparent
Härte nach Mohs	2 (sehr weich)	3-4 (relativ weich)
Löslichkeit in Wasser (20 °C)	2,0 g/l (schlecht löslich)	2,7 g/l (schlecht löslich)
Dichte	2,3 g/cm ³	2,9 g/cm ³
Spaltbarkeit	sehr vollkommen (Vorzugsrichtung)	vollkommen

Tabelle 1: Übersicht zu den physikalischen Eigenschaften von Gips und Anhydrit ^[2]

2.2 Umwandlungen der einzelnen Gipsformen

Calciumsulfat-Dihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, kommt natürlich vor und ist als solches gut verfügbar (s. Kapitel 2.3). Durch Erwärmen werden die zwei Mol Kristallwasser des Dihydrats in Stufen abgegeben.

Alle hierbei durchlaufenen Übergänge sind in *Abbildung 1* zusammengefasst.

Als erstes bildet sich Calciumsulfat-Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, welches zum vorherigen Dihydrat 1,5 mol Kristallwasser verloren hat. Hierzu muss das Dihydrat auf 120-130 °C erwärmt werden. Bei weiterer Erhitzung auf 190 °C werden die noch verbliebenen 0,5 Mol Kristallwasser abgegeben. Damit entsteht γ -Anhydrit CaSO_4 . Mit dem Erwärmen auf 500 °C erfolgt die Umwandlung in β -Anhydrit. γ -Anhydrit und β -Anhydrit unterscheiden sich nicht in der Summenformel sondern nur in der Kristallstruktur, welche jedoch Einfluss auf Stoffeigenschaften nimmt. In diesem Fall zeigt γ -Anhydrit im Vergleich zu β -Anhydrit eine bessere Löslichkeit in Wasser, worin das bessere Abbindevermögen von γ -Anhydrit begründet ist.

Die Umkehrung zum thermischen Austreiben von Wasser aus dem Dihydrat wird realisiert, indem der wasserfreien Form Wasser zugesetzt wird. Man spricht allgemein vom Abbinden des "Gipses". Das Anhydrit muss 2 mol Wasser aufnehmen, das Halbhydrat 1,5 mol Wasser, um jeweils zum Dihydrat zu werden. Aus dem Halbhydrat bildet sich das Dihydrat jedoch um einiges schneller, in Zeiträumen von Minuten bis Stunden, statt Tagen bis Monaten. Mischungen aus Calciumsulfat-Halbhydrat und Wasser bilden so rasch eine feste Masse aus Calciumsulfat-Dihydrat und erfüllt so zum Beispiel seine Zwecke in der Bauindustrie.

Neben den thermischen Umwandlungen können die einzelnen Hydrate auch aus gesättigter, wässriger Calciumsulfat-Lösung erhalten werden. Dazu sind spezielle Bedingungen nötig, die in *Abbildung 2* gegenübergestellt sind. Zu berücksichtigen ist, dass eine Auskristallisation

allgemein längere Zeiträume erfordert. In diesem Zusammenhang sei an die gigantischen Kristalle erinnert, die sich in geologischen Zeiträumen gebildet haben (s. Kapitel 2.3). Für die Bildung des Halbhydrats ist hoher Druck erforderlich, im Labor durch einen Autoklaven realisierbar.

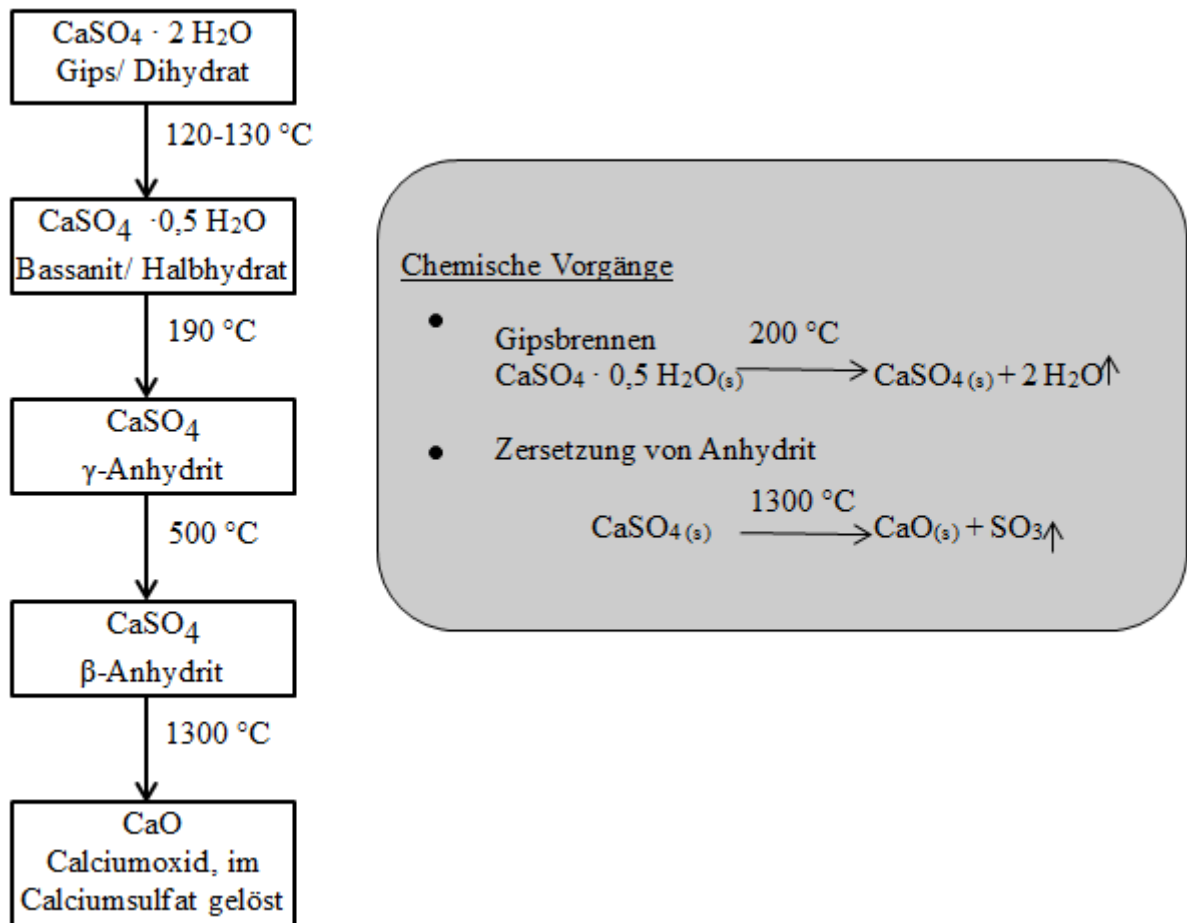


Abb. 1: Übersicht über thermische Umwandlungen des Calciumsulfats

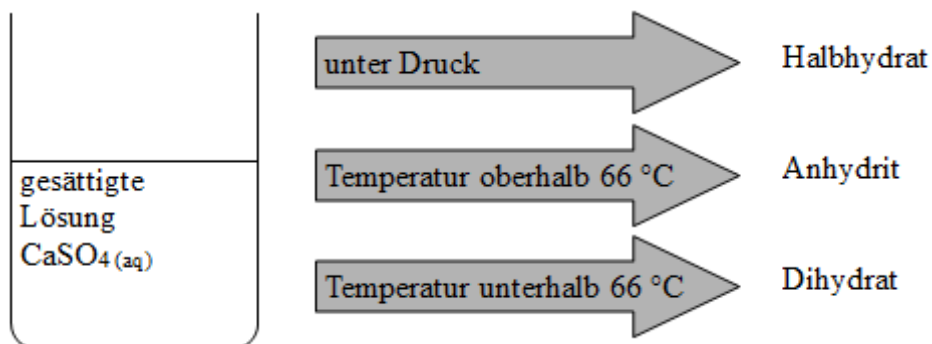


Abb. 2: Kristallisationsverhalten von Calciumsulfat aus der wässrigen Lösung

3 Phasenumwandlungen von Gips

3.1 Theoretische Grundlagen der Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse

Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) sind heutzutage analytische Standardverfahren in der Chemie. Ihre Funktionsweise und die Interpretation der Messergebnisse werden in Lehrbüchern der analytischen Chemie hinreichend beschrieben, beispielsweise in uns vorliegender Literatur ^[3]. Auf dieser Literatur sowie den Erklärungen unserer Fachbetreuer an der Universität Leipzig stützen sich die nachfolgenden Erläuterungen dieser Verfahren, welche sich nur als grober Überblick verstehen.

Die Thermogravimetrie ist ein qualitatives analytisches Verfahren zur Charakterisierung vom temperaturabhängigen Verhalten von Feststoffen. Eine zu untersuchende Substanz wird kontinuierlich im Vakuum oder einem bestimmten Gasstrom geheizt und dabei gewogen. Vorgänge und Reaktionen verbunden mit der Entstehung oder dem Verbrauch von Gasen sind mit einer Massenveränderung verbunden und werden detektiert.

Um auch Vorgänge wie Phasenübergänge zu erfassen, die keine Massenänderung hervorrufen, wird parallel eine Differenzthermoanalyse (DTA) angewendet. Hierbei wird die Temperatur der untersuchten Substanz mit der eines Referenzkörpers verglichen, der im angewandten Temperaturbereich keine Reaktionen und Phasenübergänge aufweist. Die Temperatur des Referenzkörpers steigt folglich kontinuierlich an. Die untersuchte Substanz kann jedoch reagieren oder ihre Phase verändern, jeweils möglicherweise exo- oder endotherm. Folglich entsteht eine Temperaturdifferenz zum Referenzkörper, die gemessen wird. Eine DTA ermittelt die Temperatur, bei der Veränderungen der Probensubstanz auftreten und liefert auch Einblicke in die Eigenschaften der verschiedenen Phasen und ihrer Übergänge bezüglich Stabilität und Energie.

An den Gasstrom gekoppelte Geräte wie Massenspektrometer können entstehende Gase zusätzlich identifizieren.

3.2 Auswertung der thermischen Analysen am Dihydrat

Für die Thermogravimetrische Untersuchung lagen zwei Proben von Calciumsulfat-Dihydrat vor. Probe 1 wurde uns von der Marienglashöhle in Friedrichroda zur Verfügung gestellt. Dass es sich hierbei eindeutig um das Dihydrat handelte, konnten wir über den Abgleich der Beugungsmuster unserer Probe durch Pulverdiffraktometrie mit Literaturwerten ^[4] sicherstellen. Probe 2 stammt aus unserem eigenen Kristallisationsansatz nach der Gläschenmethode, beschrieben in Kapitel 5.2.

Zuerst führten wir eine Messung an Probe 1 durch. Dazu haben wir die Substanz fein gemörsert und in einem Tiegel unter Heliumatmosphäre um 10 K je Minute aufgeheizt. (Abb. 3) Um eine höhere Genauigkeit in dem für unsere Untersuchung entscheidenden Temperaturbereich von 40 bis 300°C zu erzielen, wiederholten wir die Messung mit einer geringeren Heizrate von 2 K je Minute. Dabei verwendeten wir Probe 2 und nahmen ein weiteres Messdiagramm (Abb. 4) auf.

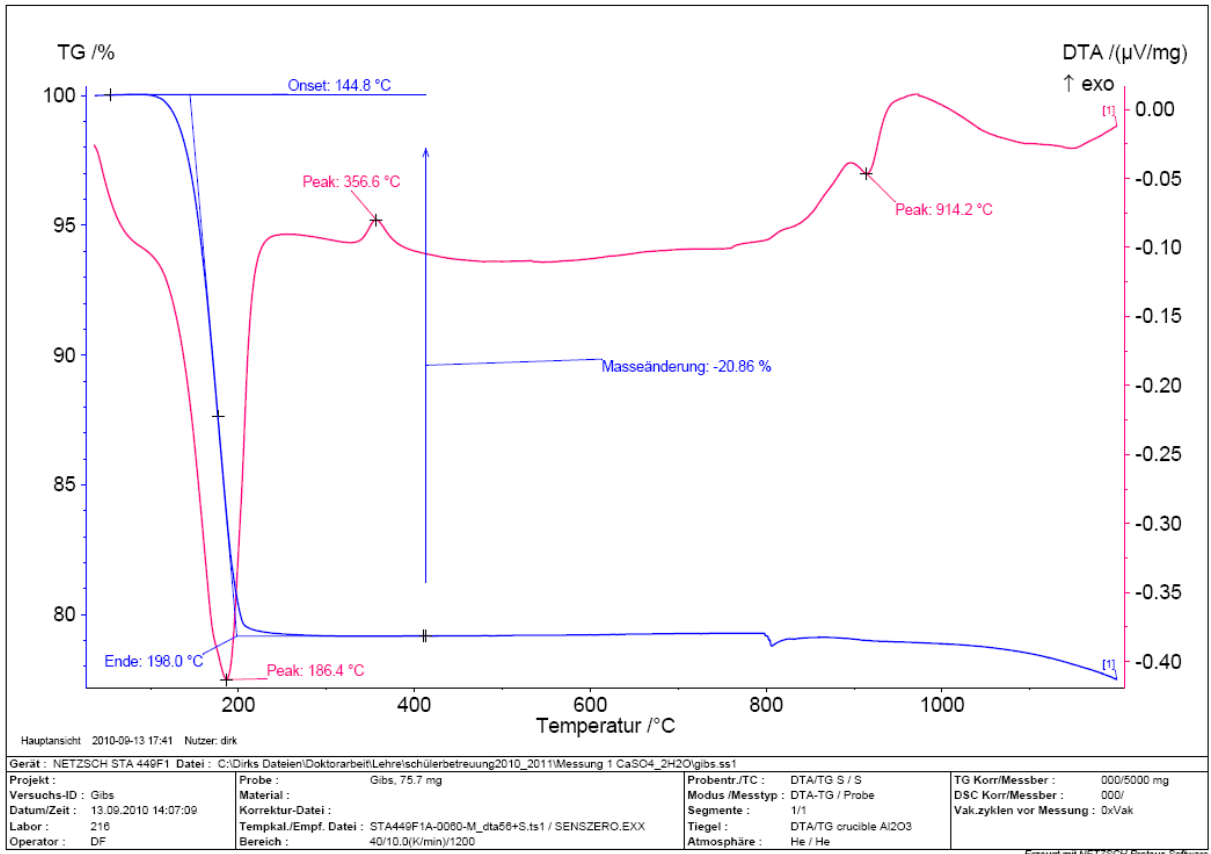


Abb. 3: Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse an Probe 1

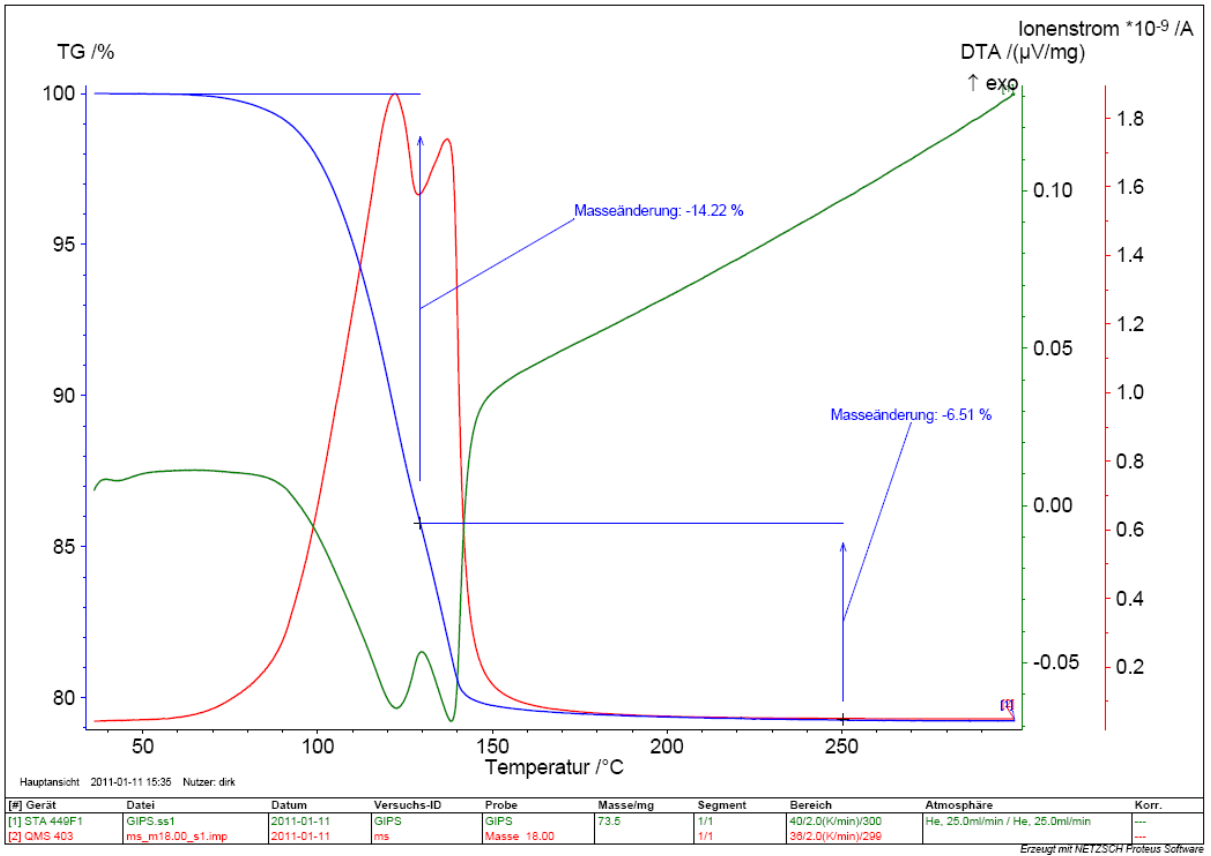


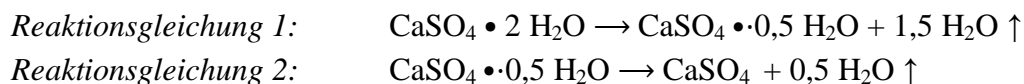
Abb. 4: Thermogravimetrie, Differenzthermoanalyse und Massenspektrum (Masse 18 = Wasser) an Probe 2

Die thermogravimetrische Messung an Probe 1 weist zwei gravierende Masseverluste auf (s. blaue Kurve in Abb. 3). Ein erster Masseverlust tritt im Temperaturbereich von etwa 145 °C bis 198 °C auf, die Masse der Probe sinkt hier von 100 % Startwert auf 79%. Jenseits von 200 °C bleibt die Masse zunächst stabil. Ab etwa 900 °C tritt ein weiterer Masseabfall ein, der am Ende der Messung bei 1200°C noch nicht abgeschlossen ist. Den angesprochenen ersten Masseverlust konnten wir auch an Probe 2 detektieren, hier aufgrund der kleineren Heizrate mit einer größeren Genauigkeit. (s. blaue Kurve in Abb. 4) Hierin aufgelöst ist auch dieser Masseverlust als zweistufiges Ereignis, welcher noch beschrieben wird. Es sei jedoch bereits darauf verwiesen, dass unsere Messkurven von Abb. 3 und 4 eine Temperaturverschiebung aufweisen, die ausschließlich auf die Skalierung des Gerätes zurückzuführen ist. Leider lag zwischen den beiden thermogravimetrischen Messungen ein langer Zeitraum. Die Ergebnisse der Messungen an Probe 1 sind vertrauenswürdig, da sie mit Literaturwerten übereinstimmen. Trotz des Temperaturunterschiedes treffen auch die Aussagen der Messung an Probe 2 inhaltlich zu und eigneten sich zu unseren Auswertungen.

Die DTA der Probe 1 weist ein stark endothermes Ereignis mit Peak bei 186°C auf. Tatsächlich handelt es sich dabei jedoch, wie die Messung an Probe 2 zeigt, um zwei endotherme Ereignisse. Die Peaks liegen laut zweiter Messung bei 122°C und 138°C. In beiden Fällen wurden diese Ereignisse zeitgleich zum Massenverlust von 21% gemessen. Weiterhin zeigt die DTA der Probe 1 ein exothermes Ereignis bei 357°C und einen endothermen Peak bei 914°C.

Mittels Massenspektrometrie, hier nicht näher erläutert, konnten die durch TG bestimmten Massenverluste charakterisiert werden. Im Bezug auf die Molekülmasse 18, die Wasser entspricht, gibt es bei der Messung an Probe 1 einen Peak bei 186 °C. Der Verlust von rund 21% der Ursprungsmasse entspricht demnach der Abspaltung von Kristallwasser. Es wird laut dieser Messung das gesamte Kristallwasser in einem einstufigen Prozess abgespaltet und anschließend liegt folglich das Anhydrit vor. Die Messung an Probe 2 weist hingegen 2 Peaks der Masse 18, bei 122°C und 138°C und somit simultan zu den endothermen Peaks der DTA auf (s. grüne Kurve in Abb. 4).

Der Verlust des Kristallwassers findet also als zweistufiger Prozess gemäß *Reaktionsgleichung 1* und *2* statt. Zuerst verliert das Calciumsulfat-Dihydrat 1,5 Anteile Kristallwasser und wird zum Halbhydrat, anschließend durch Verlust des restlichen Wassers zum Anhydrit.



Beide Masseverluste sind endotherm, benötigen also Energie. Daraus erschließen wir, dass Calciumsulfat-Dihydrat die stabilste der untersuchten Calciumsulfat-Spezies ist und sowohl das Halbhydrat, als auch das Anhydrit unter Standardbedingungen die Bestrebung haben müssen, Wasser aufzunehmen. In der Praxis erweist sich Calciumsulfat-Halbhydrat tatsächlich als hygroskopisch. Es nimmt sehr schnell Wasser auf und kristallisiert als Dihydrat. Dagegen nimmt Anhydrit Wasser nur sehr langsam auf und es kann laut Literatur Monate bis Jahre dauern, ehe das Dihydrat entsteht. Dieser Sachverhalt kann mittels

Thermogravimetrie und DTA nicht erklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen der Kristallstruktur (s. Kapitel 4)

Das exotherme Ereignis bei 356°C im *Abbildung 3* weist auf eine Umwandlung in eine andere Modifikation von Anhydrit hin, da durch TG in diesem Temperaturbereich keine Massenveränderung erkennbar ist. Tatsächlich findet in diesem Temperaturbereich die Kristallisation von γ -Anhydrit statt (s. Kapitel 2)

Der ab etwa 900°C auftretende Masseverlust deutet zusammen mit dem endothermen Ereignis bei 914°C auf die thermische Zersetzung von Anhydrit hin. Das Massenspektrometer detektierte dabei Teilchen mit einer Masse von 64, entsprechend Schwefeldioxid, welches wir als Zerfallsprodukt von Schwefeltrioxid interpretieren. Gemäß Reaktionsgleichung 3 zerfällt Anhydrit bei hohen Temperaturen und unter Energieaufwand bei Bildung von Schwefeltrioxid.



4 Röntgenstrukturanalyse von Gips

4.1 Theoretische Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ist es möglich, Strukturen von Festkörpern aufzuklären. Die Grundlage dieses Verfahrens besteht in der Bestrahlung der kristallinen Probe in einem Röntgendiffraktometer mit Röntgenstrahlung. Dabei kommt es zur Beugung der Strahlung am Kristallgitter. Durch einen Detektor wird dann die Intensität der Strahlung gemessen und graphisch dargestellt. Je nach verwendeter Strahlung und Form des Kristalls (Einkristall oder Kristallpulver) entstehen unterschiedliche Spektren ^[5].

Mit Computerprogrammen können dann die Gitterparameter und auch die elektronische Struktur, also die genaue Lage von Atomen im Raum, bestimmt werden ^[6].

4.2 Anforderungen an das Kristallmaterial und ihre Erfüllung

Der mittels Röntgenbeugung zu untersuchende Feststoff muss vielfältige Anforderungen erfüllen. Der optimale Kristall zur Röntgenstrukturanalyse ist ein Einkristall. Dieser kann je nach Gerät eine räumliche Dimension im zweistelligen Mikrometer bis zum Millimeterbereich haben.

In einem Einkristall sind alle sogenannten Elementarzellen gleich ausgerichtet und nur durch Verschiebung im Raum aufeinander abbildbar. Die Elementarzelle ist die kleinste Einheit eines Kristalles, die alle Symmetriemerkmale aufweist und den Kristall somit charakterisiert. In einer Elementarzelle tritt ein ganzzahliges Vielfaches der Verhältnisformel aller Atome und Moleküle, aus denen der Kristall aufgebaut ist, auf. Bei Phasenübergängen verändern sich auch die Elementarzellen.

Wird eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nun an einem aus mehreren Einkristallen aufgebauten Kristall durchgeführt, so würde jeder Röntgenreflex entsprechend mehrfach

aufzutreten, bei einem Pulver (als Ansammlung sehr vieler Einkristalle) würden Kreise auf dem Schirm erscheinen, die aus unzähligen analogen Reflexen bestehen.

Einen Einkristall des Calciumsulfat-Dihydrats zu finden, wie wir ihn für unsere röntgenographischen Untersuchungen benötigen, stellt formal kein Problem dar, denn in der Natur kommt Gips auch, zum Beispiel als Marienglas in dieser Form vor. Diese Gips-Einkristalle sind jedoch in geologischen Zeiträumen gewachsen und deshalb nicht reproduzierbar. Unter Laborbedingungen stellt die geringe Löslichkeit für die Zucht von einkristallinem Gips ein Problem dar, denn aus wässriger Lösung fällt Calciumsulfat-Dihydrat jedoch zu schnell aus, als dass er Einkristalle erzeugen würde. Damit sich alle Teilchen gleichmäßig an einen Kristall anlagern, muss dies langsam geschehen, sonst bilden sich neue Einkristalle, die miteinander verwachsen und unbrauchbar sind. Die Löslichkeit von Calciumsulfat ist zu gering, als dass eine Einengung einer Lösung effektiv zu Kristallen führen würde. Dieses Problem lässt sich nicht durch Übersättigung in der Hitze und anschließendes Abkühlen bewältigen, da Gips eine Löslichkeitsanomalie aufweist und sich in der Kälte minimal besser löst. Bei über 66°C fällt dagegen das Anhydrit und nicht das Dihydrat aus (s. Kapitel 2.2, Abb. 2).

Kristallzucht über eine Sublimation und Resublimation von Calciumsulfat-Dihydrat kam ebenfalls nicht in Frage, da es sich thermisch zersetzt.

Eine Lösung bot die Überlegung, Calciumkationen und Sulfatanionen zueinander diffundieren zu lassen. Mit Hilfe der Gläschenmethode (s. Abb. 5) gelang uns dies schließlich. Dabei wird ein kleines Schnappdeckelgläschen mit einer Lösung des Kations in ein großes Schnappdeckelgläschen mit einer Lösung des Anions gestellt, sodass die Lösungen das kleine Gläschen gerade bedecken. Am Rand des kleinen Gläschens diffundieren die Ionen schließlich ineinander und fallen langsam und kontinuierlich als Einkristalle aus.

In unserem Falle bildete der Gips bis zu 5 mm lange und bis zu 0,5 mm breite einkristalline Nadeln, die sich für die Röntgenstrukturanalyse vorzüglich eigneten. (s. Abb. 6)



Abb. 5: Kristallisationsansatz nach Gläschenmethode

Abb. 6 Gipskristalle unter dem
Polarisationsmikroskop

4.3 Auswertung der röntgenografischen Untersuchungen am Gips

Mit einer Röntgenstrukturanalyse an einem selbst gezüchteten Einkristall des Calciumsulfat-Dihydrats ist es uns gelungen dessen Kristallstruktur aufzuklären.

Dazu verwendeten wir einen Kristall der Ausmaße 0,1 mm * 0,2 mm * 0,5 mm, den wir in Mineralöl mit Hilfe einer feinen Nadel von den anderen Kristallen separiert und auf ein Glasstäbchen setzten. Auf dem Glasstäbchen wurde der Einkristall aus verschiedenen Richtungen mit Röntgenstrahlung der Molybdän-K α -Linie bestrahlt, um die Beugungsreflexe aufzunehmen.

Die Auswertung und Interpretation der Röntgenreflexe erfolgte mit Hilfe des Computerprogrammes X-Area der Firma STOE und lieferte uns die Gitterparameter und die Information, dass die Elementarzelle monoklin ist, also nur einen Winkel ungleich 90° aufweist, und 4 Formeleinheiten CaSO₄·2H₂O enthält. (Abb. 7)

Die von uns bestimmten Gitterparameter sind in nachfolgender *Tabelle 2* aufgeführt und den Literaturwerten gegenübergestellt.

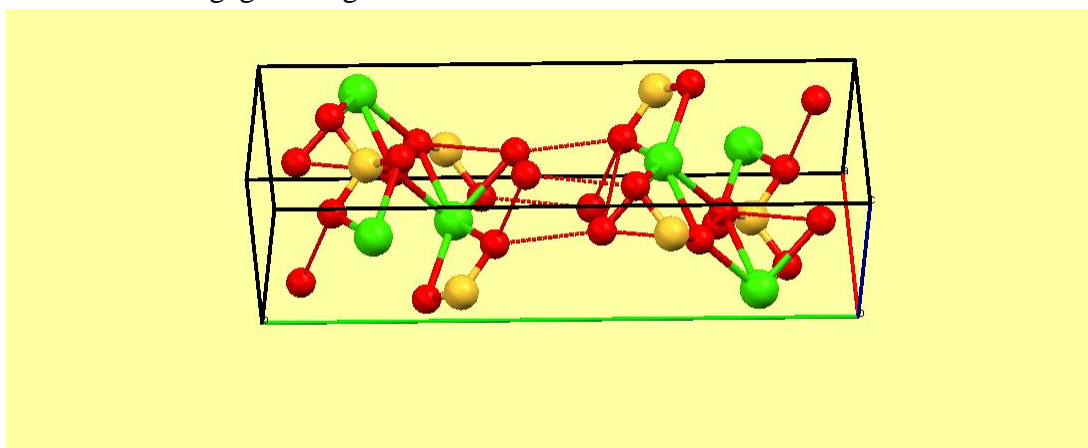


Abbildung 7: Elementarzelle von CaSO₄·2H₂O (rot: Sauerstoff, gelb: Schwefel, türkis: Calcium)

a	b	c	α	β	γ
6,3164(60) Å	15,2300(117) Å	5,7273(75) Å	90 °	114,049(86) °	90 °
(6,263 Å)	(15,163 Å)	(5,662 Å)	(90 °)	(114,24 °)	(90 °)

Tabelle 2: Gitterparameter von CaSO₄·2H₂O, obere Zeile: gemessene Werte (in Klammern Standardabweichung), darunter Literaturwerte ^[7]

Die bisherigen Erkenntnisse erlauben uns, die Dichte des Gipskristalles zu berechnen. Das Volumen der Einheitszelle gemäß unserer Messwerte beträgt 503,134 Å³, 4 Formeleinheiten CaSO₄·2H₂O haben eine Masse von 688,552 g. Daraus ergibt sich die Dichte von 1,369 u/Å³ oder 2,272 g/cm³ im Vergleich zur Dichte laut Literatur ^[2] von 2,317 g/cm³.

Es war bei unseren Messungen nicht das Ziel, die Genauigkeit der Literaturdaten zu erreichen. Wir wollten die Ergebnisse praktisch nachvollziehen und so auch besser verstehen. In der folgenden Diskussion der Kristallstrukturen und zur Erstellung der Abbildungen verwendeten wir die Literaturdaten.

Calciumsulfat-Dihydrat ist ein typischer ionisch-kristalliner Feststoff. Seine strukturbildenden Einheiten sind positiv geladene Calciumionen (Ca^{2+}) und negativ geladene Sulfationen (SO_4^{2-}), welche einen starren Verbund bilden und mit einem Durchmesser von 244 pm^[8] im Vergleich zu Ca^{2+} mit 200 pm^[5] räumlich anspruchsvoll sind. Weiterhin ist im Ionengitter Kristallwasser eingelagert, das als starker Dipol Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann und in seiner Größenordnung den Calciumionen entspricht. Die Ionen, die sich bei gleicher Ladung abstoßen und bei verschiedener Ladung anziehen, ordnen sich innerhalb des Kristalles derartig an, dass gleichgeladene Ionen höchst mögliche Abstände zueinander haben. In der ermittelten Struktur wird jedes Calciumion von sechs Sauerstoffatomen von vier Sulfationen und zwei Wassermolekülen umgeben. Diese acht Liganden ordnen sich in Form eines Trigondodekaeders^[9] an. Diese Koordination entspricht einer sp^3d^4 -Hybridisierung des Calciumkations. Weiterhin koordiniert jedes Sulfation vier Calciumionen und bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu nahe gelegenen Wassermolekülen. Der Abstand zwischen jedem Calciumion und den nächsten Sauerstoffatomen der Liganden liegt in der Größenordnung von 240 bis 250 pm^[7].

Besonders auffällig ist die aus "Schichten" zusammengesetzte Struktur des Kristalles, man spricht von einem Schichtgitter. Die Grundstruktur der etwa 7 Å dicken Schichten dieses Kristallgitters ist eine Art „Netz“ aus Calcium- und Sulfationen.

Dadurch, dass jedes Calciumion mehrere Sulfationen koordinieren kann und umgekehrt, kann sich diese Struktur bilden. Nach außen wird jede Schicht von Sulfationen, sowie Kristallwasser begrenzt. Das Wasser koordiniert die Calciumionen dabei mit seinem Sauerstoff, während es Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen der Sulfationen der nächsten angrenzenden Schicht ausbildet. Diese Wasserstoffbrückenbindungen verbinden die Schichten und halten so die Struktur des gesamten Kristalles zusammen. Ohne das Kristallwasser würden sich benachbarte Sulfationen verschiedener Schichten zu stark abstoßen, um diese Kristallform zu erlauben. Die Schichtstruktur wird in *Abbildung 8* deutlich.

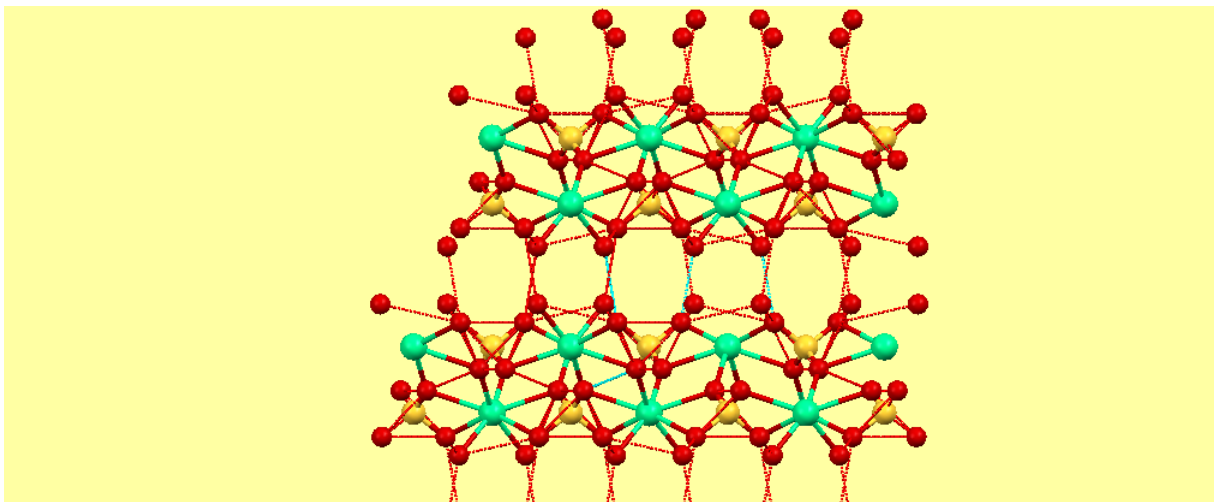


Abb. 8: Kristallstruktur von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Blickrichtung entlang c-Achse) mit deutlich erkennbarer Schichtstruktur (rot: Sauerstoff, türkis: Calcium, gelb: Schwefel, gestrichelte Linien: Wasserstoffbrückenbindungen)

Aus der Schichtung des Kristallgitters und der Schwäche der Wasserstoffbrückenbindungen folgt auch die hervorragende Spaltbarkeit von Gipskristallen entlang der Ebene (010). Diese Ebene ist parallel zu den Kristallschichten und bildet auch häufig Kristallflächen, also die äußeren Begrenzungen des Kristallkörpers. Weiterhin ist Gips entlang der Ebene (111) spaltbar. Auf dieser Ebene liegen ebenfalls keine Atome und sie wird nicht durch kovalente Bindungen der Sulfationen überbrückt, sondern stattdessen nur durch die weniger starken koordinativen Bindungen zwischen Sauerstoff und Calcium.

Auch die geringe Härte von Gips ist durch die Schwäche der Wasserstoffbrückenbindungen und die leichte Trennbarkeit der Kristallschichten erklärbar.

Als Begründung für das Auftreten von Kristallwasser als Koordinationswasser von Calcium ist dessen geringer Durchmesser im Vergleich zum Sulfation anzuführen. Ohne Kristallwasser würden in der Kristallstruktur Lücken entstehen und der Kristall wäre in dieser Struktur instabil. Die Bildung von Hydraten steigert jedoch die Raumanforderungen des Kations und erhöht den Abstand zwischen gleichgeladenen Ionen. Das Kristallwasser erleichtert somit die Bildung von Kristallgittern.

4.4 Vergleichende Betrachtungen mit Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit

Wie auch das Dihydrat, sind das Halbhydrat und Anhydrit des Calciumsulfat typische Ionenkristalle. Ihre Struktur beruht demnach auf den Wechselwirkungen der Anionen und Kationen, sowie, im Falle des Halbhydrates, auch auf dem Dipolcharakter des vorhandenen Kristallwassers.

Die Einheitszelle des Anhydrits (Abb. 9) ist orthorombisch, hat also drei rechte Winkel und entspricht somit einem Quader mit Seitenlängen von $a = 6.245 \text{ \AA}$, $b = 6.995 \text{ \AA}$ und $c = 6.993 \text{ \AA}$. Sie enthält 4 Formeleinheiten CaSO_4 ^[7].

Entlang der Ebenen (010) und (100) ist Anhydrit perfekt spaltbar, auf diesen Ebenen liegen, wie aus der Struktur ersichtlich ist, keine Atome. Des Weiteren ist eine Spaltung entlang (001) möglich.

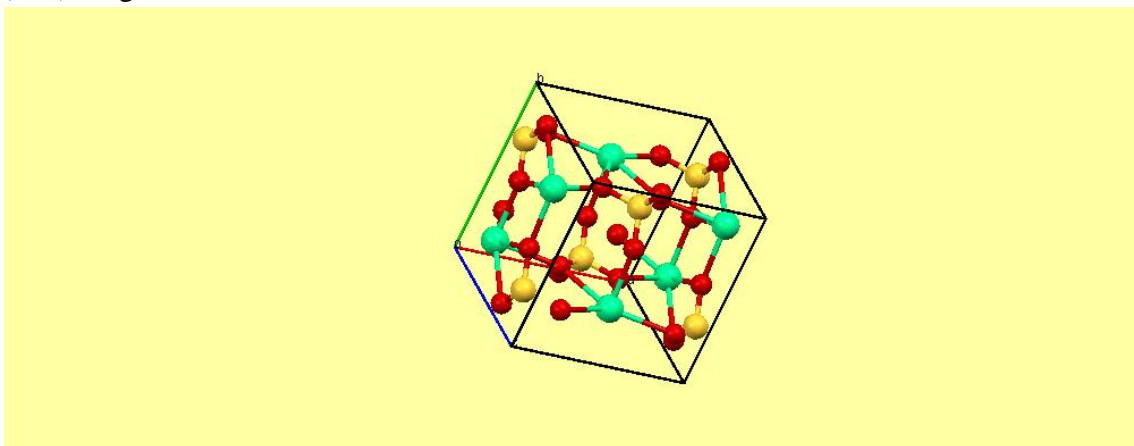


Abbildung 9: Elementarzelle von Anhydrit (rot: Sauerstoff, gelb: Schwefel, türkis: Calcium)

Der Übergang von Anhydrit zum Calciumsulfat-Dihydrat durch Aufnahme von Kristallwasser ist zwar energetisch günstig (s. Kapitel 3.3), jedoch extrem langsam. Der Grund dafür liegt in der hohen Dichte und Symmetrie des Kristalles. Damit Kristallwasser eingelagert werden kann, müssen zuerst die stark anziehenden Wechselwirkungen zwischen Calciumionen und Sulfationen überwunden werden. Dabei können Räume entstehen, welche die Einlagerung von Kristallwasser erlauben. Um Sulfationen als Liganden der Calciumionen durch Wasser zu ersetzen und die besagten Räume entgegen den Coulombkräften zwischen den Ionen zu schaffen, muss zuerst eine hohe Aktivierungsenergie aufgewendet werden. Gemäß der Arrhenius-Gleichung deutet eine hohe Aktivierungsenergie auf eine niedrige Reaktionsgeschwindigkeit hin. Außerdem hat Anhydrit unter allen Calciumsulfatspezies mit seiner orthorhombischen Elementarzelle die höchste Symmetrie. Symmetrie ist ein Indiz für Stabilität und ein reaktionsträges Verhalten.

Im Bezug auf praktische Fragestellungen ist besonders die Volumenausdehnung von Anhydrit bei der Aufnahme von zwei Anteilen Kristallwasser relevant. Das Volumen der Elementarzelle des Calciumsulfat-Dihydrat ist mit 489 \AA^3 um rund 60 % größer als das des Anhydrits mit 306 \AA^3 . (Die errechneten Volumina basieren auf den Gitterparametern, entnommen aus unserer Literatur) Da in beiden Fällen 4 Formeleinheiten der jeweiligen Calciumsulfat-Spezies vorliegen, trifft die Volumenvergrößerung von 60 % auf den gesamten Festkörper zu.

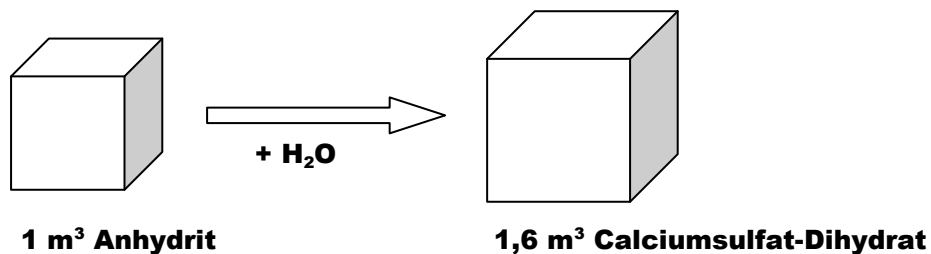


Abb. 10: Volumenausdehnung von Anhydrit bei Aufnahme von Kristallwasser

An unserem praktischen Beispiel von „Stuttgart 21“ (s. Einleitung) gewinnt eine derartige Ausdehnung vor Ort bestehende Anhydritlagerstätte eine besondere Bedeutung. Wenn durch die Baumaßnahmen des Bahnhofes Wasser in den Untergrund eindringt, kann sich das dort befindliche Anhydrit ausdehnen und die Untergrundbeschaffenheit stark verändern. Als direkte Folge würden die Baumaßnahmen erheblich gefährdet werden.

Das Calciumsulfat-Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin und hat die Gitterparameter $a = 12,04 \text{ \AA}$; $b = 6,93 \text{ \AA}$; $c = 12,67 \text{ \AA}$ und $\beta = 90,27^\circ$ mit 12 Formeleinheiten je Elementarzelle ^[7] (Abb. 11).

Diese Struktur aus verhältnismäßig großen Elementarzellen mit sehr geringer Symmetrie deutet auf eine geringe Stabilität, die auch bereits aus unseren thermogravimetrischen Untersuchungen ersichtlich wird.

Die auffällige Besonderheit des Halbhydrat-Gitters ist das Vorhandensein tunnelartiger Strukturen entlang der c-Achse (s. Abb. 12). Diese „Tunnel“ haben einen Durchmesser von über 5 \AA und bieten Wasser die Möglichkeit, leicht in das Kristallgitter hinein zu diffundieren. Die rasche Einlagerung von Wasser, die zur Entstehung von Calciumsulfat-Dihydrat führt, ist ein weiterer Grund für die Instabilität des Halbhydrates in Gegenwart von

Wasser. Die „Tunnel“ liegen dabei in derselben Ebene, die bei der Bildung des Dihydrates die Schichtstruktur des Kristalles ausprägten. Durch diese Tunnel diffundierendes Wasser kann leicht von Calciumionen koordiniert werden. Dabei weiten sich die „Tunnel“ zu Ebenen aus, die die Schichten des Dihydrat-Kristalles voneinander trennen (s. *Abb. 7*)

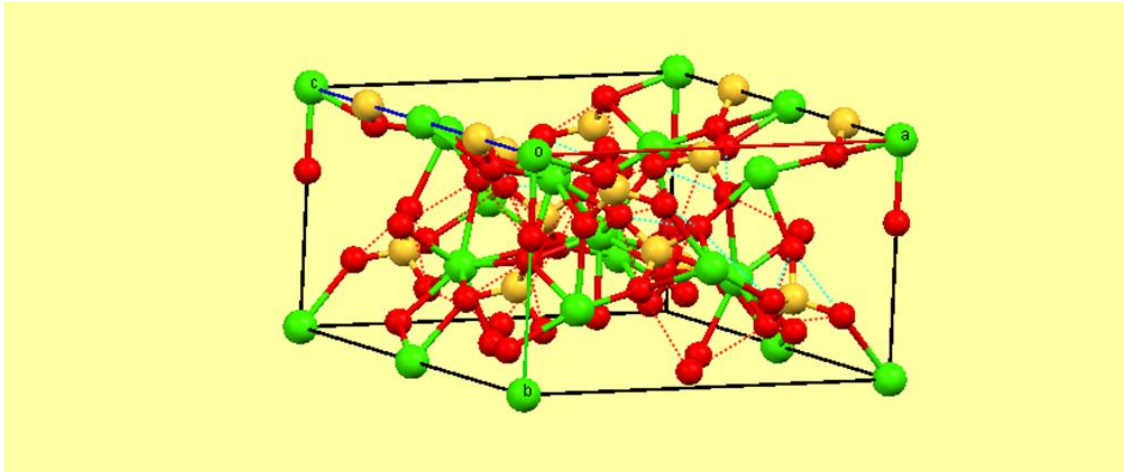


Abbildung 11: Elementarzelle von Calciumsulfat-Halbhydrat Mercury (rot: Sauerstoff, gelb: Schwefel, türkis: Calcium)

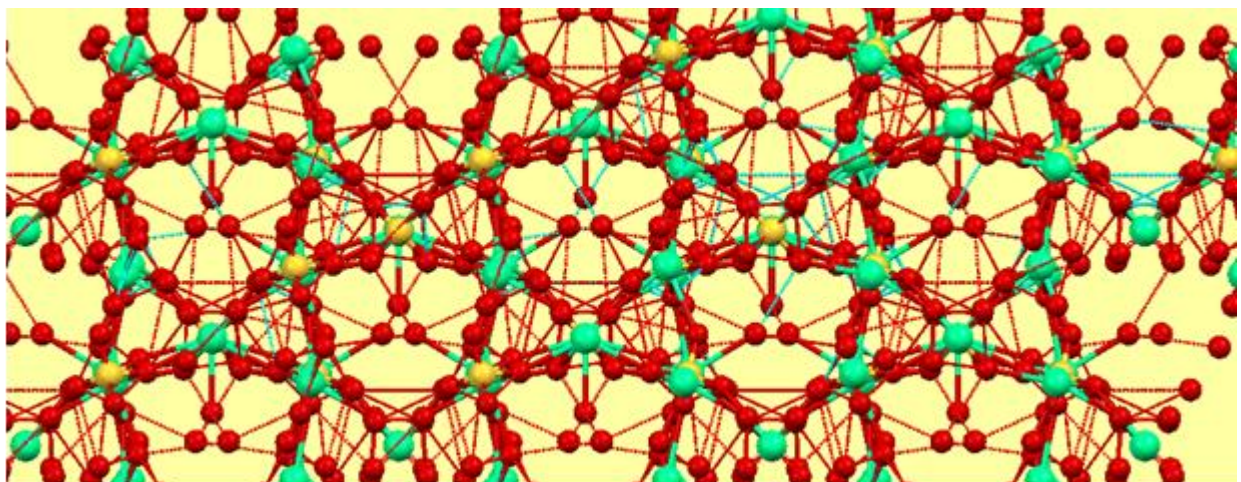


Abb. 12: Kristallstruktur des $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Blickrichtung entlang c-Achse (rot: Sauerstoff, türkis: Calcium, gelb: Schwefel, gestrichelte Linien: Wasserstoffbrückenbindungen)

Genau so, wie über die „Tunnel“ Wasser aufgenommen werden kann, kann der geringe Anteil Kristallwasser des Halbhydrates bei der Bildung von Anhydrit aber auch über die „Tunnel“ abgegeben werden. Tatsächlich gab das Calciumsulfat-Halbhydrat sein Wasser bei unserer Thermogravimetrie so schnell wieder ab, dass zuerst ein einstufiger Masseverlust von Calciumsulfat-Dihydrat direkt zu Anhydrit vorzuliegen schien. Erst durch Verwendung der DTA und Massenspektrometrie bei unserer zweiten Messung konnte ein zweistufiger Masseverlust nachgewiesen werden.

Dank seiner markanten Struktur hat Calciumsulfat-Halbhydrat die besondere Eigenschaft, sich sehr schnell und vollständig in Gegenwart von Wasser zum Dihydrat umzubilden und dann auszuhärten. Nur dieser Charakteristik liegen all seine praktischen Verwendungen zugrunde.

5 Zusammenfassung

Die Hydrate des Calciumsulfats spielen bedingt durch ihre Eigenschaften in der Baustoffindustrie eine große Rolle. Besonders bedeutsam sind hierbei die leichte Umwandlung von

Halbhydrat und Anhydrit durch Wasseraufnahme. Warum "Gips" aber all die Eigenschaften hat, die es auszeichnen und seine große Nützlichkeit begründen, war lange Zeit unerklärlich.

Mit Hilfe moderner analytischer Verfahren konnten wir im Rahmen unserer Arbeit zur Aufklärung dieser Frage beitragen.

Wir konnten dabei verschiedene Erfolge verzeichnen. Es ist uns gelungen, Einkristalle von Calciumsulfat-Dihydrat zu züchten und diese mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Weitere Hinweise auf den Charakter der untersuchten Calciumsulfat-Spezies lieferten thermogravimetrische und differenzthermoanalytische Messungen.

Unsere aufschlussreichen experimentellen Daten ermöglichten es uns, verschiedene Eigenschaften von Calciumsulfat-Dihydrat, Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit plausibel zu erklären. Ein besonderer Erfolg unserer Arbeit ist, dass wir das schnelle „Abbinden“ von Calciumsulfat-Halbhydrat deuten können. Auch die Auseinandersetzung mit Eigenschaften, wie der Schichtstruktur des Calciumsulfat-Dihydrat und dessen geringer Härte, war für uns mit einem hohen Erkenntnisgewinn verbunden.

Mit diesem Wissen über die drei untersuchten Hydrate des Calciumsulfats konnten wir sie entgegen der landläufigen Zusammenfassung unter dem Namen "Gips" klar unterscheiden. Außer dem im Laufe des Erstellungsprozesses erworbenen Fachwissen erhielten wir Einblicke in die wissenschaftliche Arbeitsweise. Zum Beispiel führten wir Literaturstudien durch und experimentierten gemeinsam an der Universität Leipzig. Eine entscheidende Rolle zur erfolgreichen Fertigstellung unserer Arbeit spielte auch die kollektive Auswertung der Messergebnisse.

Natürlich kann es im Umfang unserer Seminarfacharbeit nicht möglich sein, alle relevanten Aspekte der Substanz Calciumsulfat zu beleuchten. So konnten wir zum Beispiel keine weiterführenden Röntgenstrukturanalysen an Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit durchführen. Eine Fortführung in dieser Hinsicht wäre möglich. Eine weitere interessante Fortsetzung unserer Arbeit liegt in der Überlegung, inwiefern sich die untersuchten Phasenübergänge beeinflussen oder sogar steuern lassen. Andererseits bestünde eine Fortführungsmöglichkeit darin, andere Salz-Wasser-Systeme analog zu Calciumsulfat zu betrachten. Ein Beispiel dafür wäre Calciumcarbonat, welches als Soda, dem Decahydrat, eine große Zahl an Anwendungen findet.

Zum Schluss wollen wir noch einmal Bezug auf das Bauprojekt "Stuttgart 21" nehmen. Wir haben herausgefunden, dass sich das im Untergrund befindliche Anhydrit über mehrere Jahre massiv ausdehnen und damit den Neubau beschädigen könnte. Wir stehen deshalb dem Bau von "Stuttgart 21" ohne weitergehende geologische Untersuchungen kritisch gegenüber.

6 Literatur- und Quellenverzeichnis

Literatur

- [2] Autorenkollektiv: Brockhaus. ABC Chemie in zwei Bänden. Band 1 A-K. VEB F.A. Brockhaus Verlag. Leipzig 1965
- [3] Schwedt, Georg: Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis. Wiley-VCH. 2. Auflage. Weinheim 2008
- [5] Riedel, Erwin; Janiak, Christoph: Anorganische Chemie. Walter de Gruyter. 7. Auflage. Berlin New York 2007
- [6] Atkins, Peter W.; de Paula, Julio: Physikalische Chemie. Wiley-VCH-Verlag. 4. Auflage 2006
- [8] Huheey, James E.; Keiter, Ellen A.; Keiter, Richard L.: Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität. Walter de Gruyter. 3. Auflage. Berlin 2003
- [9] House J.E.: Inorganic chemistry. Academic press. 2008

Internet

- [1] <http://www.spiegel.de/panorama/0,1518,726505,00.html> (17.09.11)
- <http://www.aktuelle-wochenschau.de/w6/w6.html> (17.03.2011)
- <http://www.wikipedia.de/wiki/gips> (19.10.2010)
- <http://www.chempage.de/mineralogie/mineralgips.htm> (17.03.2011)
- <http://www.gips.de/content/publikationen/igb/handbuch/05.pdf> (20.10.2011)
- <http://www.bodenkunde.uni-freiburg.de/objekte/mineralegesteine> (06.02.2011)
- <http://www.wissen-im-netz.info/mineral/lex/abc/g/gips.htm> (06.02.2011)
- http://www.chemie.uniregensburg.de/Anorganische_Chemie/Pfitzner/demo/demo_ss07/SHC_BHaus.pdf (10.01.2011)
- <http://www.wikipedia.org/wiki/Marienglas> (19.10.2010)
- http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_h2so4.htm (19.10.2010)

mündliche Quellen

Universität Leipzig / Fakultät für Anorganische Chemie / Herr Friedrich

Datenbanken

- [4] International Centre for Diffraction Data (ICDD) des Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)
- [7] Crystallographica 2, kristallographische Datenbank der Universität Leipzig