

- McMURDIE, H. F., MORRIS, M. C., EVANS, E. H., PARETZKIN, B., DEGROOT, J. H., HUBBARD, C. R. & CARMEL, S. (1975). *Natl. Bur. Stand. (US) Monogr.* **12**, 31.
- MIYAKE, M., MINATO, I., MORIKAWA, H. & IWAI, S. (1978). *Am. Mineral.* **63**, 506–510.
- NOWOTNY, H. & HEGER, G. (1982). *Nukleare Festkörperforschung am FR2: Ergebnisbericht 1980/81 der externen Arbeitsgruppen (Kernforschungszentrum Karlsruhe KfK 3381, edited by G. HEGER & H. WEITZEL)*, pp. 107–108.
- NOWOTNY, H. & ZOBETZ, E. (1982). *KRISTALLCHEMIE*. Program for solving geometrical problems in crystal structures. Univ. Wien. Unpublished.
- O'KEEFFE, M. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 772–775.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. A structure factor-least squares program.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- STEWART, J. M. (1976). Editor, the XRAY76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. W. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland. Updated 1980.
- SWANSON, H. E., McMURDIE, H. F., MORRIS, M. C., EVANS, F. H., PARETZKIN, B., DEGROOT, J. H. & CARMEL, S. (1974). *Natl. Bur. Stand. (US) Monogr.* **11**, 14.
- VEGARD, L. (1922). *Z. Phys.* **9**, 395–410.
- VEGARD, L. & BILBERG, L. (1931). *Avh. Nor. Vidensk. Akad. Oslo Mat. Naturvidensk. Kl.* No. 12, pp. 1–22.
- WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., p. 622. Oxford: Clarendon Press.
- WULFF, L. (1880). *Z. Kristallogr.* **4**, 122–161.
- ZEMANN, J. (1981). *Fortschr. Mineral.* **59**, 95–116.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 956–958

Calcium Sulfat Subhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$

VON WALTER ABRIEL

Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und chemische Bindung) und Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 17. Dezember 1982; angenommen am 19. April 1983)

Abstract. $M_r = 150,6$, trigonal, $P3_121$, $a = 6,968(8)$, $c = 6,410(4)$ Å, $V = 269,5$ Å³, $Z = 3$, $D_x = 2,63$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,7107$ Å, $\mu = 20,24$ cm⁻¹, room temperature, $F(000) = 228$. Using 286 reflexions with $I > 3\sigma(I)$, including Friedel pairs, one of the two possible enantiomorphous space groups could be rejected by statistical methods (final $R = 0,05$). Chains of alternating Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions parallel to the c axis form the framework of a tunnel structure in which four water molecules are randomly distributed over five tunnel positions. The Ca^{2+} ion is surrounded by six SO_4^{2-} groups (similar to the arrangement in anhydrite) and one water molecule, counting the nine nearest O atoms (distances 2,45–2,66 Å).

Einleitung. Im System $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ sind die auch als Mineralien bekannten Phasen CaSO_4 (Anhydrit) und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips) strukturell hinreichend charakterisiert (Atoji & Rundle, 1958; Cheng & Zussman, 1963; Cole & Lancucki, 1974; Kirfel & Will, 1980). Demgegenüber liegen über Phasen der Zusammensetzung $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 2$) nur unzureichende oder widersprüchliche Berichte vor. Der als Halbhydrat (Hemihydrat) bezeichneten Phase $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wird einmal monokline (Gallitelli, 1933), dann wieder trigonale Symmetrie (Gaubert, 1934; Caspari, 1934) zugeordnet. Eine einheitliche Auffassung über den zeolithischen Charakter des Wassers

besteht unter diesen Autoren nicht. Eine erhebliche stöchiometrische Breite bezüglich des Wassergehalts ($0 < x < \frac{2}{3}$) für pseudohexagonale Phasen wird bei Bunn (1941) erörtert. In der jüngeren Literatur berichten Bushuev & Borisov (1982) über die Phasen $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (trigonal, $P3_121$) und $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ (monoklin, $I2$); an Einkristallen mit $0,67\text{H}_2\text{O}$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Bushuev, 1982).

Eine genaue Charakterisierung der bei der Dehydratation von Gips entstehenden Phasen ist wünschenswert. Diese Produkte rücken wegen der Verfahren zur Entschwefelung der Rauchgase mit CaCO_3 bei der Verbrennung von Kohle in der Wirbelschicht zunehmend in das Blickfeld des Interesses. Erste Ergebnisse der in diesem Zusammenhang unternommenen röntgenographischen und thermoanalytischen Untersuchungen an $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ sind kürzlich vorgestellt worden (Frik & Kuzel, 1982). Diese Arbeiten werden durch die im folgenden beschriebene Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von der trigonalen Phase $\text{CaSO}_4 \cdot 0,81\text{H}_2\text{O}$ ergänzt.

Experimentelles. In einen Exsiccator wird eine Kristallierschale mit einer nur knapp den Boden bedeckenden, 0,01 molaren Lösung von CaCl_2 in H_2O gegeben. Nach einmalig angelegtem (Wasserstrahl-)Vakuum sorgt eine Schale mit konz. H_2SO_4 einerseits für den Wasserentzug, andererseits für eine ausreichende

Menge SO_3 im Gasraum, das zur Bildung von Sulfationen in der Lösung beiträgt. Nach einigen Tagen können nadelförmige, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle entnommen werden.

Nach Weissenberg ($\text{Cu K}\alpha$)- und Präzessionsaufnahmen ($\text{Mo K}\alpha$) um [001] wurde für einen nadelförmigen Einkristall (zylindrisch approximierter Durchmesser $25\ \mu\text{m}$) die Laue-Klasse $\bar{3}m1$ ermittelt. Die Gitterkonstanten (*Abstract*) wurden aus einer Germanium-kalibrierten (mit $a = 5,65775\ \text{\AA}$) Weissenbergaufnahme des Äquators sowie aus den am Zweikreisdiffraktometer optimierten Inklinationswinkeln bestimmt. Da Reflexe $00l$ nur für $l = 3n$ vorhanden waren, kamen nur die enantiomorphen Raumgruppen $P3_121$ bzw. $P3_221$ in Betracht. Intensitätsmessungen wurden an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Huber RHD-402) durchgeführt ($\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\theta/2\theta$ -Abtastung mit $\theta = 1,2^\circ$ Abtastbreite, Untergrundmessung links bzw. rechts vom Reflex). Nach jedem 15. Reflex wurde ein für jede Schicht neu gewählter Kontrollreflex gemessen. Die nur geringen Abweichungen der Referenzreflexe gingen zusammen mit dem LPG-Faktor in die Korrektur der Intensitäten ein; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Aus 1588 gemessenen Reflexen in den Schichten $hk0$ – $hk4$ mit $\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ wurden bei Reduktion in der Laue-Klasse 274 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,040$), bei azentrischer Reduktion 471 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,039$) erhalten. Von den letzteren erfüllten 286 Reflexe die Bedingung $I > 3\sigma(I)$.

Metrik und Symmetrie legen eine strukturelle Verwandtschaft mit $\text{BiPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CePO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Mooney-Slater, 1962) nahe. Ausgehend von der Raumgruppe $P3_121$ und den Lageparametern von Bi für Ca bzw. PO_4 für SO_4 konnte nach deren Verfeinerung über eine Differenzfouriersynthese die bei Mooney-Slater nicht explizit genannte Position für das Kristallwasser angegeben werden. Nach der Verfeinerung aller Lageparameter mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde der Besetzungsfaktor des Sauerstoffatoms vom Kristallwasser zusammen mit dem Skalenfaktor verfeinert. Die Zusammensetzung lautet demnach $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 0,81$ (1). Wegen der Beziehung $|F(hk\bar{l})| = |F(kh\bar{l})|$ können aus Schichten mit konstantem l Friedel-Paare erhalten werden, so dass bei azentrischer Datenreduktion eine ausreichende Information für die Unterscheidung zwischen den enantiomorphen Raumgruppen $P3_121$ bzw. $P3_221$ vorhanden ist. Mit Berücksichtigung der Anomalen Dispersion (Cromer & Liberman, 1970) wurden folgende Residualwerte erzielt: Raumgruppe $P3_121$, $R = 0,0504$, $R_w = 0,0487$, $R_G = 0,0509$, mit Gewicht = $3,27/\sigma^2(F)$ aus 286 Reflexen; Raumgruppe $P3_221$, $R = 0,0514$, $R_w = 0,0499$, $R_G = 0,0515$, mit Gewicht = $3,33/\sigma^2(F)$ aus 286 Reflexen. Zur Definition: $R_w = \sum \Delta F \sqrt{W} / \sum F_o \sqrt{W}$, $R_G = [\sum W(\Delta F)^2]^{1/2} / [\sum W F_o^2]^{1/2}$. Ein Signifikanz-Test für den R -Faktor nach Hamilton (1965) bestätigt die Richtigkeit der Raumgruppe $P3_121$

auf dem 99% Niveau. Relative Parameterverschiebungen im letzten Verfeinerungszyklus $|\Delta l/\sigma| \leq 0,004$; die stärksten Peaks einer Differenzfouriersynthese: $-1,29 \leq \Delta \sigma \leq 1,98\ \text{e}\ \text{\AA}^{-3}$. Die Strukturrechnungen wurden mit dem Programm *SHELX76* (Sheldrick, 1978) unter Verwendung der in den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) tabellierten Atomformfaktoren durchgeführt. Die Strukturparameter einschliesslich der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Hamilton, 1959) sowie die interatomaren Abstände und Winkel sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.*

Diskussion. Ein wesentliches Merkmal der Struktur von $\text{CaSO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ sind Ketten parallel zur c -Achse, gebildet aus sich abwechselnden Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen. Die Projektion auf die ab -Ebene der Elementarzelle (Fig. 1) lässt erkennen, dass die Ca- und S-Atome nicht exakt übereinander liegen. In der Zeichnung wird, je nach Lage der Kette, entweder ein Ca- oder ein S-Atom durch eines der jeweiligen anderen Sorte verdeckt. Die Sauerstoffatome der SO_4^{2-} -Ionen in einer Kette bilden für das Ca-Kation ebenfalls eine (angenäherte) tetraedrische Umgebung [mittl. Abstand $2,592$ (6) \AA]. Ausser den beiden SO_4^{2-} -Gruppen in der Kette ist das Kation noch von vier weiteren Sulfationen umgeben.

* Listen der beobachteten und berechneten Strukturparameter und der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (basierend auf 471 unabhängigen Reflexen) wurde bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38532: 5 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Lageparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren

$$B_{\text{äq}} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Position	Besetzung	x	y	z	$B_{\text{äq}}(\text{\AA}^2)$	
Ca	3(b)	1	5424 (5)	0	8333	1,89
S	3(a)	1	5481 (5)	0	3333	0,97
O(1)	6(c)	1	5952 (9)	8564 (10)	4656 (10)	2,03
O(2)	6(c)	1	3693 (12)	8731 (10)	1897 (8)	1,66
O_w	3(b)	0,81 (1)	9143 (21)	0	8333	4,75

Tabelle 2. Interatomare Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$)

SO_4 Tetraeder			
S–(2 \times)O(2)	1,442 (6)	O(1)–S–O(1)	111,3 (3)
S–(2 \times)O(1)	1,468 (6)	O(2)–S–O(2)	112,3 (4)
O(1)–O(2)	2,310 (7)	O(2)–S–O(1)	105,0 (3)
O(2)–O(2)	2,395 (8)	O(2)–S–O(1)	111,7 (3)
O(1)–O(2)	2,409 (7)		
O(1)–O(1)	2,424 (9)		
Sauerstoffabstände zwischen SO_4^{2-} -Ionen und zwischen SO_4^{2-} und Kristallwasser (O_w)			
O(1)–O(2)	2,855 (8)	O(1)–O(1)	3,183 (6)
O(1)– O_w	2,97 (1)	O(1)– O_w	3,26 (1)
O(1)–O(2)	2,982 (7)	O(2)– O_w	2,73 (2)
O(1)– O_w	3,05 (1)	O(2)–O(2)	3,143 (8)
Ca–O Abstände im CaO_6 -Polyeder und Abstände O_w – O_w			
Ca–(2 \times)O(2)	2,454 (6)	Ca– O_w	2,59 (2)
Ca–(2 \times)O(1)	2,455 (5)	Ca–(2 \times)O(1)	2,657 (6)
Ca–(2 \times)O(2)	2,527 (5)	O_w –(2 \times) O_w	2,374 (8)

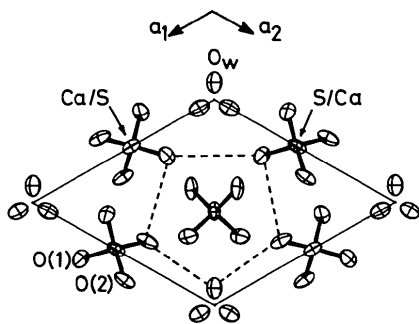


Fig. 1. Projektion der Struktur auf (001). ORTEP-Zeichnung (Johnson, 1965), thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Eine – hier verzerrte – oktaedrische Koordination von Ca durch sechs Sulfationen ist der Situation in Anhydrit ähnlich.

Durch die Anordnung der Ketten zueinander entstehen Kanäle, zentriert in $(0,0,z)$, die Platz für das Wasser bieten. Das Sauerstoffatom des Wassermoleküls befindet sich in der Höhe des nächstgelegenen Ca-Ions [Abstand 2,59 (2) Å], und damit etwa in der Höhe der Sauerstoffatome, die zu den SO_4^{2-} -Gruppen aus den benachbarten Ketten gehörend, schon die vier nächsten Nachbarn des Kations darstellen [mittl. Abstand 2,455 (6) Å]. Dadurch wird ein annähernd planarer Fünfring gebildet (in Fig. 1 gestrichelt gezeichnet), dessen Zentrum durch das Ca-Ion besetzt wird. Ausgehend vom Anhydrit mit der Koordinationszahl acht für Ca wird diese durch den Einbau von Wasser auf neun erhöht. Fig. 2 zeigt die Koordination des Ca-Ions in einer Ansicht der Elementarzelle senkrecht zur c -Achse. Die ausgeprägte Anisotropie des O_w -Atoms weist auf ein Arrangement der Struktur zur Maximalisierung der $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ -Abstände hin. Bei vollständiger Besetzung der H_2O -Position hätte jedes O_w -Atom zwei weitere mit nur 2,37 Å Abstand in seiner Nachbarschaft. Durch die statistische Unterbesetzung (von fünf H_2O -Positionen sind vier besetzt) können die verbleibenden Wassermoleküle über eine Auslenkung von der gemittelten Position ihre Abstände zueinander vergrößern (positionelle Fehlordnung).

Eine vollständige Besetzung der Wasserposition scheint aus dieser Überlegung heraus in dieser Struktur nur schwer realisierbar zu sein. Bei abnehmendem Wassergehalt sollte eine geordnete Verteilung der Leerstellen zunehmend günstiger werden, wodurch sich z.B. eine Vervielfachung der c -Achse ergeben könnte. Die bei Gallitelli (1933) und bei Frik & Kuzel (1982) gefundenen grösseren Elementarzellen für Halhydrat finden so eine Erklärung.

Bei Wassergehalten $>0,5$ reicht eine Verdoppelung der c -Achse zur Beschreibung einer geordneten H_2O -Verteilung nicht mehr aus. So überrascht es nicht, dass für $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ (Bushuev, 1982) mit 38,02 Å Identitätsperiode längs der Kanalachse eine im Vergleich mit $\text{CaSO}_4 \cdot 0,81\text{H}_2\text{O}$ sechsmal grössere Überstruktur beobachtet wurde. Das $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ -Gerüst besetzt in beiden Phasen ähnliche Positionen.

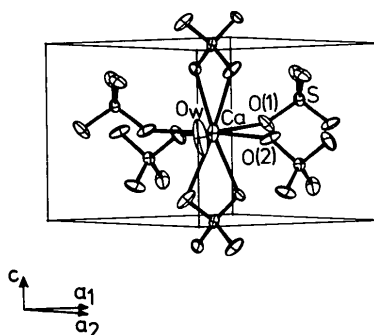


Fig. 2. Die Koordination des Ca^{2+} -Ions. Blick in die Elementarzelle senkrecht zur c -Achse.

In anderen Tunnelstrukturen werden ähnliche Phänomene wie die hier skizzierten beobachtet. In diesem Zusammenhang sei auf eine Diskussion über die Korrelationen zwischen Alkalibesetzung und Temperaturfaktoren in Hollanditen $\text{A}_{2-x}\text{V}_8\text{O}_{16}$ verwiesen (Abriel, Rau & Range, 1979).

Herrn Prof. Dr. K.-J. Range danke ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit, die zum Teil am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg Durchgeführt wurde. Den Herren Prof. Dr. H.-J. Kuzel, Universität Erlangen, und Dr. W. Massa, Universität Marburg, danke ich für anregende Diskussionen.

Literatur

- ABRIEL, W., RAU, F. & RANGE, K.-J. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 1463–1468.
- ATOJI, M. & RUNDLE, R. E. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 1306–1311.
- BUNN, C. W. (1941). *J. Sci. Instrum.* **18**, 72–73.
- BUSHUEV, N. N. (1982). *Russ. J. Inorg. Chem.* **27**, 344–347.
- BUSHUEV, N. N. & BORISOV, V. M. (1982). *Russ. J. Inorg. Chem.* **27**, 341–344.
- CASPARI, W. A. (1934). *Nature (London)*, **133**, 648.
- CHENG, G. C. H. & ZUSSMAN, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 767–769.
- COLE, W. E. & LANCUCKI, C. J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 921–929.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- FRIK, M. & KUZEL, H.-J. (1982). *Fortschr. Miner.* **60** (Beih. 1), 79–80.
- GALLITELLI, P. (1933). *Period. Mineral.* **4**, 1–42.
- GAUBERT, P. (1934). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **57**, 252–267.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KIRFEL, A. & WILL, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2881–2890.
- MOONEY-SLATER, R. C. L. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 371–385.
- SHELDRIK, G. M. (1978). *Computing in Crystallography*, S. 34. Delft Univ. Press.