

Wie viel Wasser enthält gebrannter Gips?*

Horst Weiss und Michael F. Bräu*

Schon in der Antike wurde Gips als Baumaterial verwendet. Bis heute findet er Anwendung als Bindemittel in Putz, Estrich, Spachtelmassen und vielen weiteren Produkten. Mit Gips bezeichnet man $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das in der Bauchemie meist Dihydrat genannt wird. In verschiedenen Brennverfahren wird $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über 100°C erhitzt, wobei es einen Teil des Kristallwassers abgibt und gebrannter Gips, so genanntes Halbhdyrat $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, entsteht. Als seltenes Mineral Bassanit kommt Halbhdyrat natürlich vor.^[1] Auch in der belebten Natur findet es sich. So nutzen z.B. Tiefseequallen einzelne Kristalle zur Orientierung.^[2] Brennt man Gips bei höheren Temperaturen, so entsteht totgebrannter Gips, der unter dem Namen Anhydrit bekannt ist. In der Natur finden sich sowohl Gips als auch Anhydrit in großen Lagerstätten, die industriell abgebaut werden.^[3] Die meisten großtechnischen Produkte werden pauschal als Gips bezeichnet, wobei es sich aber meist um Halbhdyrat handelt. Halbhdyrat ist diejenige anorganische Verbindung, die weltweit in der größten Menge hergestellt wird, daher sind die Struktur und der Wassergehalt von enormem wirtschaftlichem, aber auch wissenschaftlichem Interesse.^[4]

Zur Symmetrie und Struktur des Halbhdyrats gibt es eine Vielzahl von Publikationen und Datenbankeinträgen. Die ersten Beiträge zur Struktur des Halbhdyrats lieferte Gallitelli 1933,^[5] der anhand von Weissenberg-Aufnahmen das bis heute gültige Strukturmodell vorschlug. Er erkannte richtig, dass die trigonale Symmetrie nur wenig durchbrochen ist und kam so zu $P3_121$ als Raumgruppe. In der Folge beschäftigte sich eine Reihe von Publikationen mit der Symmetrie des Halbhdyrats. Einen Überblick gibt Tabelle 1.

Die Grundstruktur des CaSO_4 wird in allen Modellen gut wiedergegeben. Diskussionen werden aber bis heute geführt, ob und wie die Wassermoleküle in der Struktur ausordnen. Während die Strukturanalysen mittels Rietveld-Verfeinerung an pulverförmigen Proben gute Strukturmodelle liefern, bereiten die Einkristallstrukturanalysen wegen der hexagonalen Pseudosymmetrie Schwierigkeiten. In den teilbesetzten Strukturmodellen müssen für die Besetzung der Wassermoleküle freie Parameter verfeinert werden, die auf Anteile von

Tabelle 1: Literaturübersicht der bisher publizierten Strukturvorschläge. Angegeben sind jeweils der Anteil an Wasser, der in der Publikation beschrieben wurde, bezogen auf die Summenformel $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (H_2O), die Zellkonstanten, Raumgruppe (RG), Jahr und Literatur.

H_2O	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	RG	Jahr	Lit.
0.5	6.84	$=a$	12.72		$P3_121$	1933	[5]
0.5	6.82	$=a$	6.24		$P\bar{3}m1$	1936	[6]
0	6.99	$=a$	6.34		$P6_222$	1952	[7]
0.5	6.85	11.88	12.60	≈ 90	$I2$	1965	[8]
0.67	12.028	6.927	12.674	90.21	$I2$	1982	[9]
0.5	6.977	$=a$	12.617		$P3_112$	1982	[10]
0.52	13.865(1)	$=a$	12.718(2)		hex.	1982	[11]
0.48	12.061(2)	6.933(1)	12.670(2)		orth.	1982	[11]
0.8	6.968(8)	$=a$	6.410(4)		$P3_121$	1982	[12]
0	6.9694(8)	$=a$	6.3033(4)		$P6_222$	1984	[13]
0.5	12.0275(4)	6.9312(3)	12.6919(5)	90.18(1)	$I2$	1987	[14]
0.66	13.8615(3)	$=a$	12.7391(6)		$P3_121$	1987	[14]
0	6.9719(2)	$=a$	6.3124(4)		$P6_222$	1987	[14]
0.53	12.0275(4)	6.9312(3)	12.6919(5)	90.18(1)	$I2$	1993	[15]
0	12.0777(7)	6.9723(4)	6.3040(2)		$C222$	1995	[16]
0.5	12.0317(1)	6.9272(2)	12.6711(3)	90.27(1)	$I2$	1995	[16]
0.5	12.0350(5)	6.9294(3)	12.6705(4)	90.266(3)	$I2$	2001	[17]

Kristallwasser >0.5 pro Summenformel schließen lassen können. Ein experimenteller Beweis, dass in die Struktur tatsächlich mehr als 0.5 Wasser pro Formeleinheit aufgenommen werden, konnte bisher nicht erbracht werden.

Aus einem technischen Prozess zur Herstellung von Halbhdyrat konnten mehrere gut ausgebildete Kristalle entnommen werden. Deren Messungen an einem Einkristall-Bildplattendiffraktometer zeigen ähnliche Reflexmuster, sodass die im Folgenden beschriebene Symmetrie systematisch ist.

Bei der Betrachtung des aus einer Einkristallmessung rekonstruierten reziproken Raumes erkennt man die pseudohexagonale Symmetrie (Abbildung 1). Eine Indizierung gelingt zunächst mit einer hexagonalen Zelle $a=b=6.9$ Å, $c=12.6$ Å, mit der etwa 50% der beobachteten Reflexe erfasst werden. Alle Reflexe lassen sich mit einer in a und b verdoppelten hexagonalen Zelle indizieren. Abbildung 1 zeigt einen Schnitt durch den reziproken Raum, in dem die Vektoren der beiden hexagonalen Zellen eingezeichnet sind. Deutlich erkennt man die ungewöhnlichen Auslöschungen, die mit keiner Raumgruppe zu vereinbaren sind. Wie bereits früher berichtet, lässt sich der reziproke Raum mit drei pseudoorthorhombischen Zellen $a=12.0$ Å, $b=6.9$ Å, $c=12.6$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ indizieren,^[12] deren Vektoren in Abbildung 1 dargestellt sind. Diese Aufstellung erfüllt nur monokline Symmetrie, und die richtige Raumgruppe, in der sich die Struktur verfeinern lässt, ist $I2$. In dieser Arbeit wurde die Struktur in der Standardaufstellung $C2$ mit $a=17.559(3)$ Å, $b=6.9619(7)$ Å, $c=12.071(2)$ Å, $\beta=133.56(1)^\circ$ verfeinert.

[*] Dr. M. F. Bräu
BASF Construction Chemicals GmbH
Dr.-Albert-Frank-Straße 32, 83308 Trostberg (Deutschland)
Fax: (+49) 8621-5085-281
E-Mail: michael.braeu@basf.com

Dr. H. Weiss
BASF SE, Polymer Research – Polymer Physics
67056 Ludwigshafen (Deutschland)

[**] Wir danken der Firma Knauf für eine Probe von $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ sowie Dr. Manfred Zabel, Uni Regensburg, für die Messzeit am Einkristalldiffraktometer.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900726> zu finden.

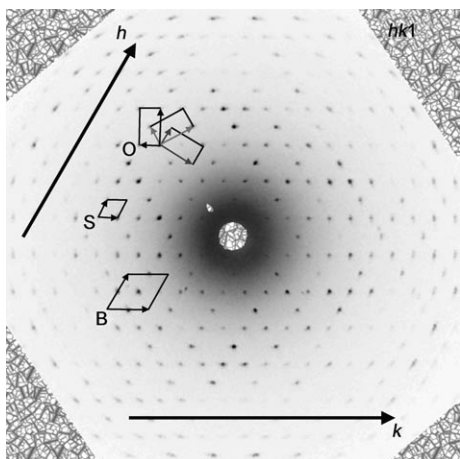


Abbildung 1. Aus einer Einkristallmessung rekonstruierte Schicht durch den reziproken Raum, $hk1$, nach der pseudo-hexagonalen Aufstellung der Basiszelle (B). Die Überzelle (S) indiziert alle beobachteten Reflexe, zeigt aber ungewöhnliche Auslöschungen. Die Basisvektoren dreier pseudoorthorhombischer Zellen (O) ergeben eine sinnvolle Indizierung des reziproken Raumes.

Zur Strukturlösung wurde eines der drei monoklinen Individuen integriert, die Struktur gelöst und verfeinert. Im Strukturmodell in Abbildung 2 sind die Kanäle zu sehen, in denen die Differenzfouriersynthese noch vier Restelektro-

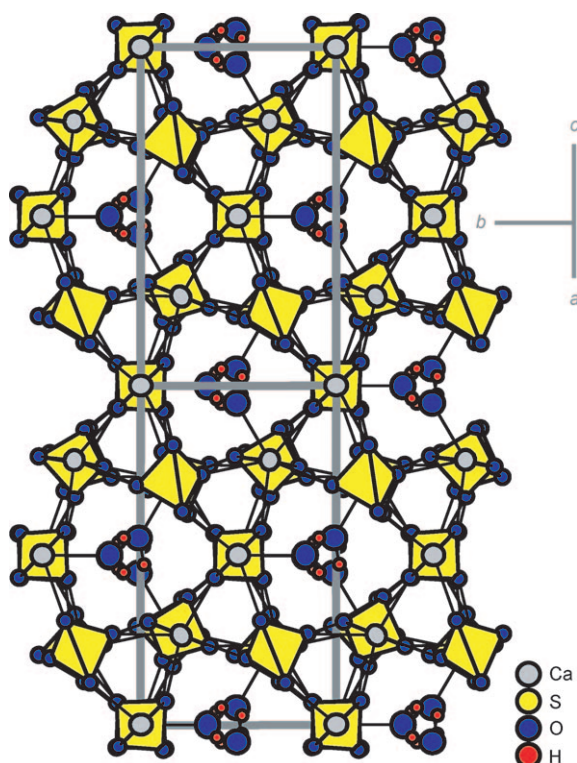


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Die SO_4 -Tetraeder (gestrichelt) bilden zusammen mit den Ca-Atomen alternierend Säulen, die sich in einem trigonalen Muster anordnen. Das Kristallwasser ordnet sich in den freien Kanälen an. Anisotrope Auslenkungsparameter für die Atomellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

nenmaxima ergibt. Diese lassen sich gut mit vier teilbesetzten Sauerstoffatomen besetzen. Die Verfeinerung liefert aber schlechte R -Werte, und die anisotropen Auslenkungsparameter aller Lagen werden zu unsinnigen Werten verfeinert. Zur Einführung der Verzwillingung müssen die Reflexe ermittelt werden, die einen Streubeitrag von mehreren Individuen haben. Diese werden dann mittels der Zwillingsmatrizen umindiziert und mehrfach in der Reflexdatei aufgelistet. Mit dieser Datei im $hklf5$ -Format kann ein Drilling mit SHELX97^[18] verfeinert werden. Die anisotropen Auslenkungsparameter der am CaSO_4 -Gerüst beteiligten Lagen werden nun zu sinnvollen Werten verfeinert. Zur Beschreibung der Restelektronendichte in den Kanälen sind aber weiterhin vier Sauerstofflagen notwendig, die teilbesetzt sind und sich nicht anisotrop verfeinern lassen.

Zur genauen Betrachtung des Symmetrieproblems wird der Symmetrieabbau von der höchst möglichen Symmetrie hin zur tatsächlichen monoklinen Symmetrie in einem Bärnighausen-Stammbaum verfolgt (Abbildung 3).^[19] Nimmt

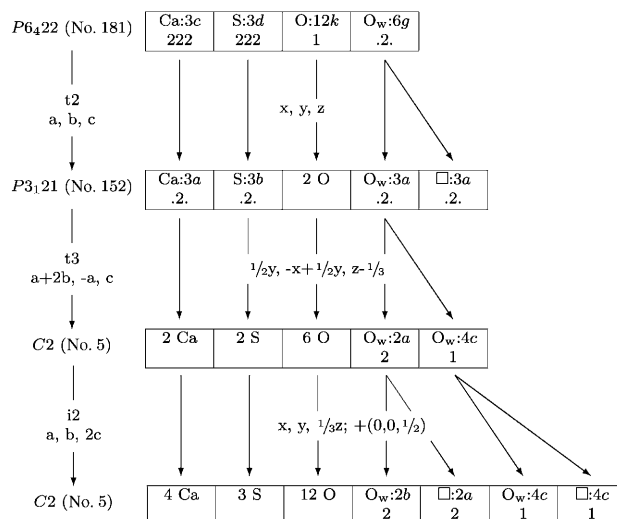


Abbildung 3. Bärnighausen-Stammbaum des Symmetrieabbaus in $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$.^[19] Die hexagonale Pseudosymmetrie lässt sich über drei Schritte hin zur tatsächlichen monoklinen Symmetrie abbauen.^[20] Die translationengleichen Übergänge $t2$ und $t3$ führen dazu, dass die Struktur als Zwillings eines Drillings, also als Sechsling verfeinert werden muss. Gut zu verfolgen ist die Auftrennung der Sauerstofflagen in den Kanälen O_w. Zur besseren Übersicht wurde die Lagenfortführung für die Gerüstatome kondensiert dargestellt.

man allein das CaSO_4 -Gerüst und sieht über kleine Abweichungen hinweg, so erfüllt dieses die Symmetrie der Raumgruppe $P6_422$ (Nr. 181). In drei Schritten können die Symmetrieelemente bis zur Raumgruppe $C2$ (Nr. 5) abgebaut werden, wobei zwei translationengleiche und ein isomorpher Übergang notwendig sind.^[20] Außer diesem hier dargestellten Symmetrieabbau sind noch weitere denkbar, die sich etwa aus dem Bilbao Crystallographic Server einfach recherchieren lassen.^[21] Translationengleiche Übergänge deuten immer auf Verzwillingung hin, und in diesem Fall ist die partiell meroedrische Verdrillingung bereits im Beugungsbild gut zu er-

kennen, was in gutem Einklang mit dem $t3$ -Übergang von $P3_{121}$ hin zu $C2$ ist. Der $t2$ -Übergang aber von $P6_422$ zu $P3_{121}$ ist noch nicht in der Verfeinerung abgebildet. Der Zwillings eines Drillings lässt sich in diesem Fall als Sechsling verfeinern. Die Orientierungsmatrizen der zusätzlichen Individuen werden durch Invertierung jedes Individuums erhalten. Bei der Lagenfortführung in Abbildung 3 lässt sich gut die Aufspaltung der möglichen Atomlagen für das Wasser in den Kanälen betrachten. Zur Verfeinerung müssen alle Reflexe, die von mehreren Individuen stammen, entsprechend mehrfach umindiziert und aufgeführt werden. Mit der Reflexdatei im hklf5-Format lassen sich nun die Anteile der sechs Individuen verfeinern. Dabei löst sich schnell die Splitbesetzung der Sauerstoffatome in den Kanälen auf, und es bleiben zwei voll besetzte Lagen zurück, die sinnvolle anisotrope Auslenkungsparameter zeigen. So lässt sich die Diskussion über die Splitbesetzungen in den Kanälen auf eine übersehene Verzwilligung zurückführen. Details der Verfeinerung sind in Lit. [22] angegeben.

Die Verfeinerung als Sechsling liefert ein geordnetes Strukturmodell von $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Missachtet man die Verzwilligung, so erhält man ein Modell, in dem mehrere Sauerstofflagen in den Kanälen teilbesetzt werden. Verfeinert man die Besetzung dieser Lagen frei, so können auch Summenformeln $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x > 0.5$ erhalten werden. Offensichtlich war dies in Lit. [15] der Fall. Bisher konnte nicht experimentell belegt werden, dass die Struktur wirklich mehr als 0.5 Wasser pro Formeleinheit aufnehmen kann. Bei den meisten Herstellungsverfahren entsteht das Halbhydrat sehr fein und mit großer Oberfläche, an der erhebliche Mengen Wasser adsorbieren können, was eine gravimetrische Überprüfung schwierig macht. Dagegen gibt Halbhydrat das Kristallwasser beim vorsichtigen Erhitzen leicht ab, ohne sich in die Anhydritstruktur umzuwandeln. Diese gut lösliche, aber wasserfreie Form wird auch Anhydrit III oder löslicher Anhydrit genannt.

Zur Klärung der genauen Position der Wasserstoffatome und der Orientierung der Wassermoleküle in den Kanälen wurde die Elementarzelle unter Verwendung dreidimensionaler periodischer Randbedingungen mittels Dichtefunktionaltheorie geometrioptimiert.^[23] Zur Überprüfung der Genauigkeit der gewählten Methode (Funktional, Pseudopotentiale, Zahl der ebenen Wellen, Plane wave energy cutoff) wurden die gut bekannten Strukturen von Gips und Anhydrit geometrioptimiert. Die Konvergenz des Ebene-Wellen-Abschneidekriteriums (cutoff) wurde durch unabhängige Testrechnungen mit 70, 80, 100 und 120 Ry überprüft. Die Resultate für Anhydrit sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Übereinstimmung der Zellparameter ist schon bei einem Cutoff von 70 Ry ausgezeichnet. Der Fehler im berechneten Volumen liegt bei 1 %. Bei 100 Ry ist die Rechnung konvergiert, die Abweichung liegt unter 0.2 %. Bemerkenswert sind die Abweichungen bei den Bindungslängen. Hier wird die Beschreibung der Ca-O-Bindung mit steigender Qualität immer besser. Der Fehler bei 120 Ry (0.021 Å) ist besser als bei 70 Ry (0.036 Å). Dagegen wird der S-O-Abstand auf allen Niveaus überschätzt. Bei 70 Ry ist er nur um 0.009 Å länger, während die Bindung bei 100 Ry mit 0.029 Å länger berechnet wird. Die sehr gute Übereinstimmung der

Tabelle 2: Ergebnisse unabhängiger Testrechnungen an der Struktur von Anhydrit. Verglichen werden die Startstrukturdaten, entnommen von Kirfel und Will,^[24] mit den Ergebnissen der DFT-Rechnung (BLYP) nach dem entsprechenden Cutoff.

	Lit. [24]	120 Ry	100 Ry	80 Ry	70 Ry
a [Å]	7.006	6.998	6.994	6.975	6.952
b [Å]	6.998	6.997	6.994	6.975	6.952
c [Å]	6.245	6.244	6.241	6.224	6.203
β [°]	90	90	90	90	90
Volumen [Å ³]	306.18	305.76	305.29	302.82	299.75
Abweichung [%]		0.137	0.154	0.809	1.013
$d(\text{Ca-O})$ [Å]	2.471	2.45	2.448	2.44	2.435
$d(\text{S-O})$ [Å]	1.472	1.503	1.501	1.492	1.481

berechneten Zellparameter spiegelt die Fehlerkompensation dieser beiden Effekte wider.

Als Startparameter für Gips wurden die Strukturdaten einer Arbeit von Cole und Lancucki entnommen.^[25] Die Übereinstimmung zwischen Dichtefunktionalrechnung und Experiment ist wieder sehr gut, die Volumenabweichung bei 100 Ry liegt bei 0.163 % (Tabelle 3). Der Fehler in den Bindungslängen ist vergleichbar zur Rechnung des Anhydrites.

Tabelle 3: Optimierung der Struktur von Gips nach einer DFT-Rechnung (BLYP) mit einem Cutoff von 100 Ry. Die Strukturdaten wurden Lit. [25] entnommen.

	Lit. [25]	100 Ry
a [Å]	5.670	5.680
b [Å]	15.201	15.203
c [Å]	6.533	6.520
β [°]	118.6	118.4
Volumen [Å ³]	494.37	495.18
Abweichung [%]		0.163
$d(\text{Ca-O})$ [Å]	2.471	2.439
$d(\text{S-O})$ [Å]	1.472	1.505

Die weiter oben aus experimentellen Daten vorgeschlagene Struktur des Halbhydrats ergibt bei der Rechnung etwas weniger Abweichung als die beiden vorher berechneten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Da die Rechnungen keine Annahmen über Symmetrien und Morphologien machen, und alle Zellparameter frei variierbar sind, stellt die sehr gute Übereinstimmung der Zellparameter eine unabhängige Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur dar.

Tabelle 4: Optimierung der Struktur von Halbhydrat mit einer DFT-Rechnung (BLYP) nach einem Cutoff von 100 Ry verglichen mit der Struktur aus der Zwillingsverfeinerung der vorliegenden Arbeit.

		100 Ry
a [Å]	17.559	17.561
b [Å]	6.962	6.963
c [Å]	12.071	12.072
β [°]	133.56	133.55
Volumen [Å ³]	1069.23	1069.67
Abweichung [%]		0.04
$d(\text{Ca-O})$ [Å]	2.471	2.462
$d(\text{S-O})$ [Å]	1.472	1.503

Vergleicht man die berechnete Struktur mit der aus Einkristalldaten bestimmten, so stimmen sowohl das Gerüst aus Calcium- und Sulfationen als auch die Lage und Orientierung der Wassermoleküle in den Kanälen überein. Mithilfe der DFT-Rechnungen lassen sich aber die Bindungslängen der Wasserstoffatome zu den anderen Atomen im Kristall mit der gleichen Genauigkeit von besser als 0.03 Å bestimmen, was bei der Berechnung aus Röntgendaten wegen der geringen Elektronendichte an den Wasserstoffpositionen der Wassermoleküle nicht möglich ist. Die kristallchemische Diskussion der Struktur, insbesondere der Bindungsverhältnisse in den wasserhaltigen Kanälen, muss also anhand der mittels DFT optimierten Struktur erfolgen. Aus den Abständen zwischen den einzelnen Wassermolekülen wird deutlich, dass es keine direkte Wechselwirkung zwischen ihnen gibt. Zudem sind die Wasserstoffatome nicht auf die Sauerstoffatome des nächsten Wassermoleküls gerichtet (Abbildung 4).

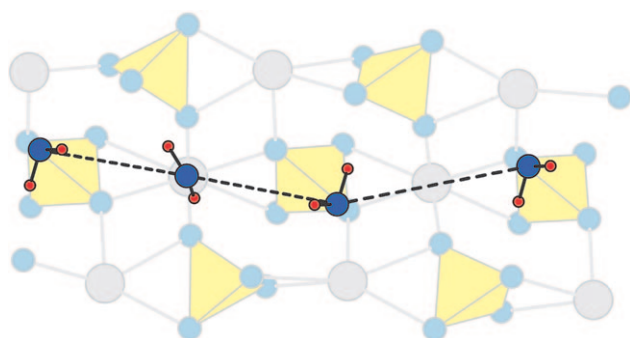


Abbildung 4. Blick senkrecht auf die Wassermoleküle in einem Kanal der optimierten Struktur. Da die Struktur ohne Symmetriestriktionen optimiert wurde, variieren die Abstände $d(\text{O}_{\text{Wasser}}-\text{O}_{\text{Wasser}})$ über den Zellinhalt zwischen 5.08 Å und 3.98 Å, das Mittel ist 4.30 Å. Gelb S, grau Ca, blau O, rot H.

Die Abstände zwischen den Wassermolekülen sind aber klein genug, dass sich keine weiteren Wassermoleküle mehr einfügen lassen. Jedes Wassermolekül ist fest in den Kanal eingebunden. Dies äußert sich in relativ kleinen Abständen von jedem Sauerstoffatom der Wassermoleküle zu einem Calciumatom an den Rändern des Kanals (Abbildung 5). Die Abstände $d(\text{Ca}-\text{O}_{\text{Wasser}})$ liegen bei 2.3–2.4 Å, was einer koordinativen Bindung entspricht. Darüber hinaus zeigen die Wasserstoffatome der Wassermoleküle auf die nächstliegenden Sauerstoffatome der Sulfationen. In Abbildung 5 sind die Wasserstoffbrücken zwischen den Wasserstoffatomen der Wassermoleküle und den Sauerstoffatomen der Sulfateinheiten eingezeichnet. Die Abstände variieren von 1.95 bis 2.40 Å.

Abschließend kann gefolgert werden, dass in der Struktur des Halhydrates genau 0.5 Wassermoleküle pro Formeleinheit eingelagert sind. Diese sind fest an das Calciumsulfatgerüst koodiniert. Darum muss angenommen werden, dass es nicht möglich ist, mehr Wasser in den Kanälen unterzubringen, und Subhydrate mit einem Anteil an Kristallwasser > 0.5 pro CaSO_4 scheinen unwahrscheinlich.

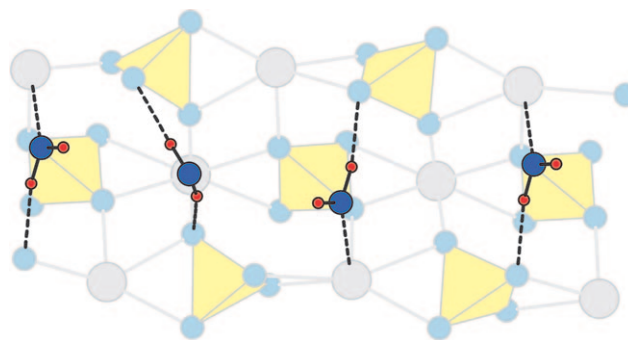


Abbildung 5. Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle zeigen zu den Calciumatomen, während die Wasserstoffatome Wasserstoffbrücken zu den Sulfateinheiten bilden. Der mittlere Abstand $d(\text{O}_{\text{Wasser}}-\text{Ca})$ liegt bei 2.37 Å, der minimale Abstand bei 2.34 Å, der maximale bei 2.39 Å. Zum Vergleich ist der mittlere Abstand $d(\text{O}_{\text{Sulfat}}-\text{Ca})$ mit maximal 2.49 Å und minimal 2.35 Å nur wenig größer. Die Wasserstoffbrücken sind im Mittel $d(\text{O}_{\text{Sulfat}}-\text{H}) = 2.05$ Å, mit starken Bindungen von 1.95 Å bis zu schwachen Bindungen von 2.40 Å. Gelb S, grau Ca, blau O, rot H.

Experimental Section

Die untersuchten Kristalle entstammen einem technischen Prozess zur hydrothermalen Herstellung von gut kristallinem Halhydrat. In großen Autoklaven wird zu porösen Formkörpern gepresstes Dihydrat auf Temperaturen von 120–180 °C erhitzt. Dabei entstehen sehr gut ausgebildete, bis zu einigen Millimetern große Kristalle. Aus diesem technischen Produkt wurden besonders gut ausgebildete Kristalle der ungefähren Größe $0.05 \times 0.05 \times 0.1$ mm unter einem Lichtmikroskop ausgewählt und an einem STOE IPDS I vermessen.^[22]

Eingegangen am 6. Februar 2009

Online veröffentlicht am 6. April 2009

Stichwörter: Bassanit · Calciumsulfat · Gips · Strukturaufklärung · Verzwillingung

- [1] J. W. Anthony, *Handbook of Mineralogy*, Vol. V, Mineral Data Publishing, Tucson, **2003**.
- [2] H. Tiemann, I. Sötje, G. Jarms, C. Paulmann, M. Eppele, B. Hasse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1266–1268.
- [3] F. Wirsching in *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Bd. 12, Wiley-VCH, Weinheim, **1976**.
- [4] Die Weltvorräte von natürlichem Gips werden auf einige Billionen (10^{12} t) Tonnen geschätzt. Jährlich werden mehr als 100 Millionen Tonnen (Mtpa) Gips und Anhydrit gefördert. Dazu kommen 150 Mtpa aus der Phosphorsäureherstellung, 45 Mtpa aus Rauchgasentschwefelungsanlagen und bis zu 25 Mtpa aus anderen industriellen Verfahren. Dagegen liegt die jährliche Produktion von Zement mit etwa 2500 Mtpa zwar weit höher, Zement besteht aber aus einer Mischung verschiedener Mineralien, unter denen auch gebrannter Gips mit 1–5 Gew.-% ist. Zahlen entnommen aus *The Economics of Gypsum & Anhydrite*, Roskill Information Services, 9. Aufl., **2004**.
- [5] P. Gallitelli, *Period. Mineral.* **1933**, 4, 1–42.
- [6] W. A. Caspari, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1936**, 155, 41–49.
- [7] O. W. Flörke, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **1952**, 84, 189–240.
- [8] P. Gay, *Mineral. Mag.* **1965**, 35, 354–362.
- [9] N. N. Bushuev, V. M. Borisov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, 27, 604–609.
- [10] N. N. Bushuev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, 27, 610–615.

- [11] M. Frik, H.-J. Kuzel, *Fortschr. Mineral.* **1982**, *60*, 80–81.
- [12] W. Abriel, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 956–958.
- [13] G. A. Lager, T. Armbruster, F. J. Rotella, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, *Am. Mineral.* **1984**, *69*, 910–918.
- [14] H.-J. Kuzel, M. Hanauer, *Zem.-Kalk-Gips* **1987**, *12*, 628–632.
- [15] W. Abriel, R. Nesper, *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 99–113.
- [16] C. Bezou, A. Nonat, J.-C. Mutin, A. Nørlund Christensen, M. S. Lehmann, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 165–176.
- [17] P. Ballirano, A. Maras, S. Meloni, R. Caminiti, *Eur. J. Mineral.* **2001**, *13*, 985–993.
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELX97*, Program for the solution and refinement of crystal structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [19] H. Bärnighausen, *Commun. Math. Chem.* **1980**, *9*, 139–175.
- [20] H. Wondratschek, U. Müller in *International Tables for Crystallography, A1*, Kluwer, Dordrecht, **2004**.
- [21] <http://www.cryst.ehu.es/> M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 15–27.
- [22] Die Messung erfolgte an einem Stoe IPDS I mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Zur Analyse, Integration und Darstellung des reziproken Raums wurde das Programmpaket X-Area 1.35 von Stoe verwendet. Die Integration erfolgte in der hexagonalen Überzelle, anschließend wurden alle Reflexe entsprechend in die sechs Individuen umindiziert und gegebenenfalls mehrfach aufgeführt. Wegen der komplexen Verzwilligung und des geringen Absorptionskoeffizienten für $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ von 2.23 mm^{-1} konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden. Die Verfeinerung mit einer Reflexdatei im hklf5-Format erfolgte mit SHELX97.^[18] Die Wasserstofflagen wurden aus Lit. [16] entnommen und nicht verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-380286 angefordert werden.
- [23] DFT-Rechnungen^[26] mit einem gradientenkorrigierten Austausch-Korrelationsfunktional nach Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)^[27] wurden mit dem periodischen Car-Parrinello-Programm^[28] CPMD 3.9.1^[29] durchgeführt. Für Calcium kamen Norm-konservative Pseudopotentiale nach Troullier-Martins^[30] mit „semi core states“ zur Verwendung. Dabei werden die 3s- und 3p-Zustände des Calciums als Valenzzustände behandelt. Ebene-Welle-Basisätze mit Energie-Abschneidekriterien von 70–120 Ry (siehe Tabellen 2, 3 und 4) wurden für die Entwicklung der Valenzzustände verwendet. Für die Entwicklung der Wellenfunktion wurde ein Monkhorst-Package^[31] mit einer K-Punkt Aufteilung von $2 \times 2 \times 2$ verwendet. Die Strukturen und Zellparameter konnten mittels „steepest descent“-Minimierung ohne Zwangsbedingungen geometrioptimiert werden. Die Optimierungen wurden bis zur Stationarität des Drucks in der Zelle $< 1\text{ MPa}$ durchgeführt.
- [24] A. Kirfel, G. Will, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2881–2890.
- [25] W. F. Cole, C. J. Lancucki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 921–929.
- [26] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138; R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 689–746.
- [27] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [28] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471–2474.
- [29] Verwendet wurde der Code CPMD, Version 3.9.1, entwickelt von J. Hutter, P. Ballone, M. Bernasconi, P. Focher, E. Fois, S. Goedecker, D. Marx, M. Parrinello, M. Tuckerman, MPI für Festkörperforschung und IBM Zurich Research Laboratory.
- [30] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006.
- [31] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192; H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 1748–1749.