



universität  
wien

# BACHELORARBEIT

Titel der Bachelorarbeit

„Synthese und Charakterisierung von Mg-Co-Sulfatmischkristallen anhand des binären Systems Epsomit-Bieberit“

Verfasserin ODER Verfasser

Martin HUJER

angestrebter akademischer Grad  
Bachelor of Science (BSc)

Wien, 2014

Studienkennzahl lt. Studienblatt: A 033615

Fachrichtung: Materialwissenschaftliche Mineralogie

Betreuerin / Betreuer: Ao. Prof. Dr. Manfred WILDNER

## **Danksagung**

Die folgende Bachelorarbeit ist im Rahmen der Lehrveranstaltung „Materialwissenschaftliche Mineralogie“ im Frühjahr 2014 unter der Betreuung von Ao. Prof. Dr. Manfred Wildner entstanden. Ihm sei hiermit mein herzlicher Dank ausgesprochen. Besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, ohne deren Unterstützung dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

# **Inhaltsverzeichnis**

<b>1. Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Strukturen und Stabilitäten von Mg-und Co-Sulfat-Hydraten</b>	<b>6</b>
2.1.1 Mg-Sulfathydrate (Epsomit u.a.)	6
2.1.2 Co-Sulfathydrate (Bieberit u.a.)	9
<b>2.2 Elementarzellen-Entwicklung in einer Mischkristallreihe</b>	<b>12</b>
2.2.1 Definition: Elementarzelle	12
2.2.2 Definition: Mischkristall und Kationensubstitution	13
2.2.3 Kationensubstitution im System „Epsomit-Bieberit“	14
2.2.4 Elementarzellen-Entwicklung in einer Mischkristallreihe	14
2.2.5 Literaturwerte der Gitterparameter von Epsomit u.a.	15
<b>2.3 Röntgendiffraktometrie</b>	<b>16</b>
2.3.1 Das Bragg` sche Gesetz	16
<b>3. Versuchsdurchführung</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Synthese</b>	<b>19</b>
<b>3.2 Strukturtyp-Bestimmung mittels Röntgendiffraktometrie</b>	<b>21</b>
3.2.1 Die erste Serie	22
3.2.2 Die zweite Serie	24
3.2.3 Ergebnisse (gesamt)	25
<b>4. Interpretation der Messergebnisse</b>	<b>27</b>
<b>4.1 Epsomit-Hexahydrit und Bieberit-Moorhauseit</b>	<b>27</b>
<b>4.2 Der strukturelle Umschlagspunkt Epsomit (Hexahydrit)- Bieberit</b>	<b>27</b>
<b>4.3 Die Volumsentwicklung der Elementarzellen</b>	<b>28</b>

<b>5. Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>29</b>
<b>5.1 Zusammenfassung</b>	<b>29</b>
<b>5.2 Fazit</b>	<b>29</b>
<b>6. Literaturverzeichnis</b>	<b>30</b>
<b>7. Abbildungsverzeichnis</b>	<b>32</b>
<b>8. Tabellenverzeichnis</b>	<b>34</b>

## 1. Einleitung

Zur Untersuchung der Strukturtyp-Beziehungen von hochhydratisierten Mg-Co-Sulfat-Mischkristallen wurde im Labor aus den nicht isomorphen Endgliedern *Epsomit* ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) und *Bieberit* ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) durch Kristallisation aus einer wässrigen Lösung bei Raumtemperatur eine Mischkristallreihe hergestellt. Als Dotiersubstanz wurde Bieberit in Anteilen  $x_{\text{Co}}=0.1\text{-}0.9$  Epsomit beigemengt. Aus den einzelnen kristallinen Proben wurden anschließend Einkristalle herausgelöst und Bravais-Typ und Gitterparameter der Elementarzelle röntgendiffraktometrisch (Mo  $\lambda$  ( $\text{K}\alpha$ )= $0.71073$  Å) bestimmt. Dies brachte teilweise unerwartete Ergebnisse. So wurden bei hohen Kobaltsulfat-Konzentrationen in den Proben ( $x_{\text{Co}}=0.8, 0.9, 1$ ) die Elementarzellen von *Moorhouseit* ( $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (*monoklin C*,  $a=10.032$  Å,  $b=7.233$  Å,  $c=24.261$  Å,  $\beta=98.37^\circ$ ,  $V=1742$  Å $^3$ ) (Zalkin et al. 1962) anstelle der des Bieberits (*monoklin P*,  $a=14.036$  Å,  $b=6.495$ ,  $c=10.925$ ,  $\beta=105.23^\circ$ ,  $V=960.73$  Å $^3$ ) (Redhammer et al. 2007) gemessen. Auch die zu Moorhouseit isomorphe Elementarzelle von Magnesium-Hexahydrat bzw. *Hexahydrit* (*monoklin C*,  $a=10.110$  Å,  $b=7.212$  Å,  $c=24.410$  Å,  $\beta=98.30^\circ$ ,  $V=1761.2$  Å $^3$ ) (Zalkin et al. 1964) schien einmal ( $x_{\text{Co}}=0.4$ ) anstatt jener von Epsomit (*orthorhombisch P*,  $a=11.887$  Å,  $b=12.013$  Å,  $c=6.861$ ,  $V=979.8$  Å $^3$ ) (Calleri et al. 1984) auf. Die Stabilität kristalliner hochhydratisierter Sulfatverbindungen ist stark von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit ihrer Umgebung abhängig. Unter trockenen Bedingungen, das heißt bei geringer Luftfeuchtigkeit, wandeln sich die Heptahydrate Epsomit und Bieberit leicht unter Abgabe eines H<sub>2</sub>O-Moleküls zum Hexahydrat um. Es ist anzunehmen, dass geringe Schwankungen der Luftfeuchtigkeit während der Synthese und Kristallisation die Bildung des jeweiligen Hexahydrats verursacht haben. Weiters war es Ziel dieser Arbeit zu ermitteln, ab welcher Kobaltsulfat-Konzentration in der Mischphase die Elementarzelle des Bieberits zum ersten Mal aufscheint bzw. wieviel mol% Co<sup>2+</sup>-Ionen Epsomit aufnehmen kann ohne seine Stabilität zu verlieren. Der Umschlagspunkt, also jene Konzentration  $x_{\text{Co}}$  an der ein Wechsel der Epsomit-Elementarzelle zur Bieberit-Elementarzelle stattfindet, wurde zwischen  $x_{\text{Co}}=0.40$  und  $x_{\text{Co}}=0.45$  festgestellt.

## 2. Theoretischer Hintergrund

Um ein besseres Verständnis für die Versuche zu erlangen wird hier zunächst theoretisches Hintergrundwissen über den strukturellen Aufbau von Magnesium- und Kobalt-Sulfathydraten und der verwendeten Messmethoden (Röntgendiffraktometrie) vermittelt. Anschließend wird dann im Detail auf die Versuchsdurchführung und die Interpretation der Ergebnisse eingegangen.

Salzartige, durch Verwitterungsprozesse entstandene (sekundäre) Sulfatverbindungen sind aufgrund wissenschaftlicher oder wirtschaftlicher Interessen schon seit Jahrzehnten Gegenstand moderner Forschung. Als Kationen binden sie meistens Metalle (zb. Mg etc.) bzw. Übergangsmetalle (zb. Fe, Co, Ni, Zn etc.), also Elemente, die aus erdwissenschaftlicher Sicht aus natürlichen Kreislaufsystemen nicht wegzudenken sind. Sei es jetzt aufgrund der Erforschung des ehemaligen hydrologischen Systems auf dem Mars über dort vorgefundene Magnesiumsulfatverbindungen (Vaniman et al. 2004), medizinischer Überlegungen (Magnesium gegen Verkrampfungserscheinungen, Migräne) oder in der Lagerstättenkunde (chemische Industrie) - die Anwendungsgebiete sind mannigfaltig. Strukturelle Untersuchungen bezüglich des Schaffens eines allgemeinen Verständnisses dieser leicht löslichen Verbindungen sind daher ein nicht unwesentlicher Teil mineralogisch-wissenschaftlicher Publikationen.

### 2.1 Strukturen und Stabilitäten von Mg-und Co-Sulfat-Hydraten

#### 2.1.1 Mg-Sulfathydrate (Epsomit u.a.)

Epsomit ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ist nur ein Vertreter einer Reihe von hydratisierten Magnesiumsulfaten mit der allgemeinen Formel  $MgSO_4 \cdot nH_2O$ . Als andere Beispiele seien hier *Kieserit* (n=1), *Sanderit* (n=2), *Starkeyit* (n=4), *Hexahydrit* (n=6) oder *Meridianiit* (n=11) genannt (Tab.1) (Fortes et al. 2012), von denen großteils nur Kieserit, Hexahydrit und Epsomit stabil in der Natur vorkommen. Epsomit kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  und kommt in vulkanischen Gebieten, Salzseen und vor allem in Höhlen und Bergwerken vor, in denen sich magnesiumreiche Gesteine befinden (Lye 1986). Die strukturelle Anordnung seiner Baueinheiten erklärt die während den Versuchen festgestellte

Sensibilität gegenüber Luftfeuchtigkeit und Temperatur. Isolierte  $\text{SO}_4^{2-}$ -Tetraeder und  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - Oktaeder sind in einer dreidimensionalen Struktur nur über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Ein weiteres  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül ist hingegen nicht direkt am  $\text{Mg}^{2+}$  koordiniert, sondern „schwebt“ als einzelnes Molekül über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Tetraedern und Oktaedern (siehe auch Abb.2.1.2). Unter trockenen Bedingungen neigt Epsomit dazu dieses  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül abzugeben und sich in den stabileren, monoklinen Hexahydrit umzuwandeln. Das Gleichgewicht „Epsomit-Hexahydrit“ wird durch die Reaktion



ausgedrückt (Ferraris et al. 1973). Der Vorgang der Dehydrierung ist reversibel und findet bei Raumtemperatur ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) (298K) bei 50-55% Luftfeuchtigkeit statt (Abb.2.1.1) (Chou und Seal 2003). Unter atmosphärischen Bedingungen wird Epsomit daher auch als metastabiles Mineral bezeichnet. Die Umwandlung von Hexahy-

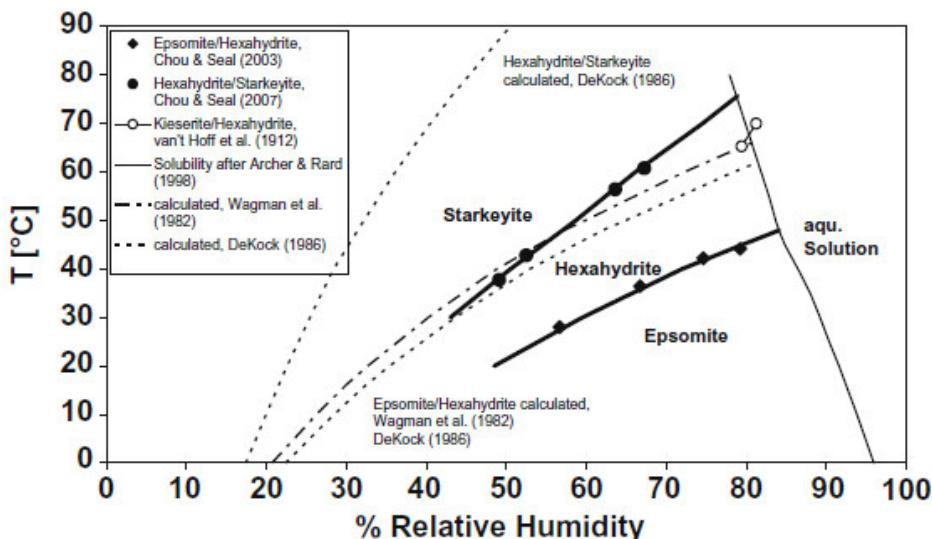


Abb.2.1.1 Stabilitätsdiagramm von Mg-Sulfathydraten in Abhängigkeit von Luftfeuchtigkeit (Relative Humidity=RH) und Temperatur ( $T^\circ\text{C}$ ) (aus Grevel und Majzlan 2009).

drit zu Starkeyit findet bei höheren Temperaturen von  $45^\circ\text{C}$  (318K) und einem Luftfeuchtigkeitsbereich von 50-55% statt (Chou und Seal 2007). Bei gegebenen Bedingungen lässt sich der Epsomit unter Abgabe von Wasser bis zum Kieserit reduzieren.

Epsomit gehört zur sog. *Epsomit-Gruppe* mit der allgemeinen Formel  $M^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$  (Tab. 1). Die Minerale der Epsomit-Gruppe sind alles Heptahydrate und orthorhomatisch. Andere Vertreter sind *Moresonit* ( $M=Ni$ ) und *Goslarit* ( $M=Zn$ ) (Jambor et al. 2000). Die Minerale der Epsomit-Gruppe sind isomorph und können lückenlose Mischreihen untereinander bilden.

Die Strukturen (die genau Position der Atome im Kristallgitter, ihre gemittelten Bindungslängen und Winkelverhältnisse untereinander) von Epsomit und Hexahydrit wurden u.a. von *Ferraris et al.* (1973) und *Zalkin et al.* (1964) röntgenographisch bestimmt. Die geometrischen Verhältnisse der Ionen und ihrer Polyeder sollen hier ausführlich am Beispiel Epsomit erläutert werden (Abb.2.1.2).

Gemäß seiner Formel besteht Epsomit aus folgendem Ionenverhältnis: ein Magnesiumion ( $Mg_1$ ), einem Schwefelion ( $S_1$ ), elf Sauerstoffionen ( $O_{1-11}$ ), vierzehn Wasserstoffionen ( $H_{1-14}$ ). Der Sulfat-Tetraeder ( $SO_4^{2-}$ ) von Epsomit besteht aus einem Schwefelatom im Zentrum und vier Sauerstoffatomen die über Bindungen kovalenten Charakters miteinander verbunden sind (Winkel  $O-S-O=109.5^\circ$ ). Für die vier S-O Bindungen wurde ein Mittelwert von 1.471 Å errechnet. Die Abstände der Sauerstoffatome innerhalb des Tetraeders (das entspricht den Kantenlängen) haben eine durchschnittlichen Länge von 2.401 Å. Der Magnesium-Oktaeder  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  wird durch Ionenbindungen zwischen einem Magnesiumatom im Zentrum und sechs Wassermolekülen an seinen Ecken gebildet, die über sechs Mg-O Bindungen (zwei lange, vier kurze) mit einer mittleren Länge von 2.072 Å miteinander verbunden sind (Winkel  $W-Mg-W=176.7^\circ$ ). Für die Kantenlängen gilt eine Durchschnittslänge von 2.930 Å. Wasserstoffbrückenbindungen verschiedener Länge dieser sechs  $H_2O$ -Moleküle verknüpfen Oktaeder und Tetraeder zu einem dreidimensionalen Geflecht. Das siebente  $H_2O$ -Molekül befindet sich zwischen Oktaedern und Tetraedern und wird über Wasserstoffbrückenbindungen mit je einem O-Atom eines Sulfat-Tetraeders, einem O-Atom eines Magnesium-Oktaeders und einem H-Atom eines Magnesium-Oktaeders mit seiner Umgebung verbunden. Diese Bindungen mit einer Durchschnittslänge von 2.863 Å sind im Vergleich zu anderen Bindungen in der Struktur eher schwach. Während dem Vorgang der Dehydrierung werden diese Bindungen als erste gelöst.

Im Gegensatz zu Epsomit wird Hexahydrit aus zwei geometrisch-kristallographisch unterschiedlichen Oktaeder-Typen aufgebaut (Abb.2.1.2). Die Magnesiumionen

Mg(1) und Mg(2) im Zentrum besetzen mit sechs Wassermolekülen an den Ecken die Punktsymmetrien  $\bar{1}$  (Inversionszentrum) und  $m$  (Spiegelebene). Für die Bindungsdistanzen Mg-O wurden folgende Durchschnittslängen errechnet: Mg(1)-O= 2.060 Å, Mg(2)-O=2.065 Å. Für den Tetraeder gilt S-O=1.470 Å und für die zwölf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Oktaedern und Tetraedern gilt eine Länge von 2.820 Å.

### 2.2.2 Co-Sulfathydrate (Bieberit u.a.)

Auch Bieberit ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ist nur ein Vertreter einer Reihe von Kobaltsulfat-Hydratverbindungen mit der allgemeinen Formel  $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Andere Vertreter dieser Reihe sind *Kobaltkieserit* ( $n=1$ ), *Aplowit* ( $n=4$ ) und *Moorhouseit* ( $n=6$ ) (Tab 1.) (Fortes et al. 2012). In der Natur kommen diese Verbindungen hingegen äußerst selten vor. Bieberit kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Genauso wie Epsomit wird Bieberit aus isolierten  $\text{SO}_4^{2-}$ -Tetraedern und  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Oktaedern aufgebaut, die in einem dreidimensionalen System über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. Ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül ist mit  $\text{Co}^{2+}$  nicht direkt koordiniert (siehe auch Abb.2.1.3). Unter Bedingungen geringer Luftfeuchtigkeit wird diese strukturelle „Schwäche“ durch Abgabe des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls, also durch Umwandlung zum monoklinen Hexahydrat (Moorhouseit), ausgeglichen.

Das Gleichgewicht „Bieberit-Moorhouseit“ wird durch die Reaktion



beschrieben und liegt bei 25 °C (298K) bei 70-74% Luftfeuchtigkeit (Abb.2.1.4) (Chou und Seal 2005).

Bieberit gehört zur *Melanterit-Gruppe*, die die allgemeine Formel  $M^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hat. Als andere Vertreter seien hier *Melanterit* ( $M=\text{Fe}$ ), *Buttit* ( $M=\text{Cu}$ ) und *Mallardit* ( $M=\text{Mn}$ ) genannt (Tab.1). Genauso wie Bieberit sind die Minerale der Melanterit-Gruppe monoklin und können lückenlose Mischreihen untereinander bilden. Mischreihen zwischen Bieberit und Heptahydraten der Epsomit-Gruppe wie z.b. Bieberit-Epsomit (Aslanian et al. 1972), Bieberit-Goslarit (Balarew et al. 1973) und Bieberit-Morenosit (Siebke et al. 1983) erzeugen hingegen bei Raumtemperatur

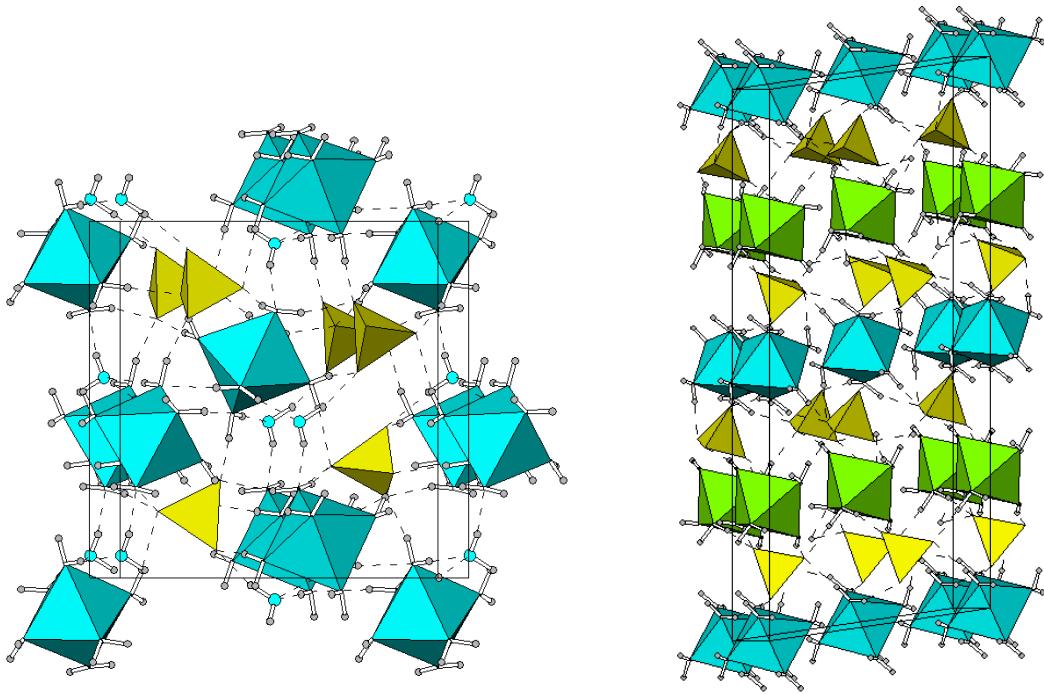


Abb.2.1.2 Strukturvergleich Epsomit (links)-Hexahydrit (rechts), Epsomit-Elementarzelle entlang~c, Mg<sub>1</sub>-Oktaeder=blau, S<sub>1</sub>-Tetraeder=gelb; Hexahydrit-Elementarzelle entlang~b, Mg<sub>1</sub>-Oktaeder=blau, Mg<sub>2</sub>-Oktaeder=grün, S<sub>1</sub>-Tetraeder=gelb (Programm: „Atoms V6.4“)

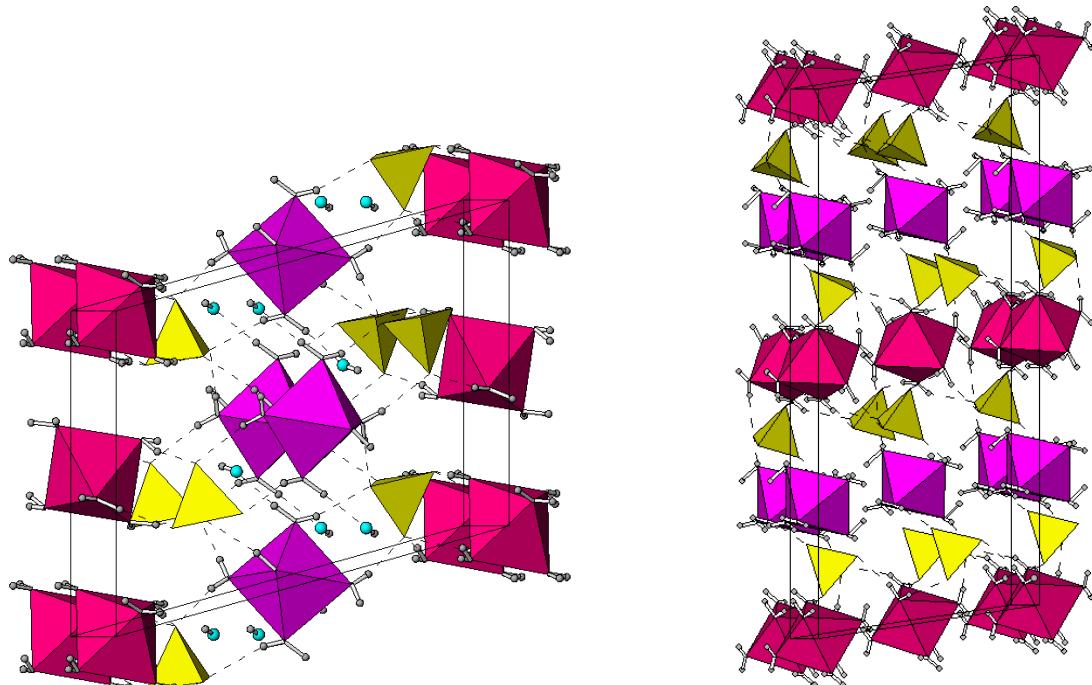


Abb.2.1.3 Strukturvergleich Bieberit (links)-Moorhouseit (rechts), Bieberit-Elementarzelle entlang~b, Mg<sub>1</sub>-Oktaeder=rot, Mg<sub>2</sub>-Oktaeder=violett, S<sub>1</sub>-Tetraeder=gelb; Moorhouseit-Elementarzelle entlang~b, Mg<sub>1</sub>-Oktaeder=rot, Mg<sub>2</sub>-Oktaeder=violett, S<sub>1</sub>-Tetraeder=gelb (Programm: „Atoms V6.4“)

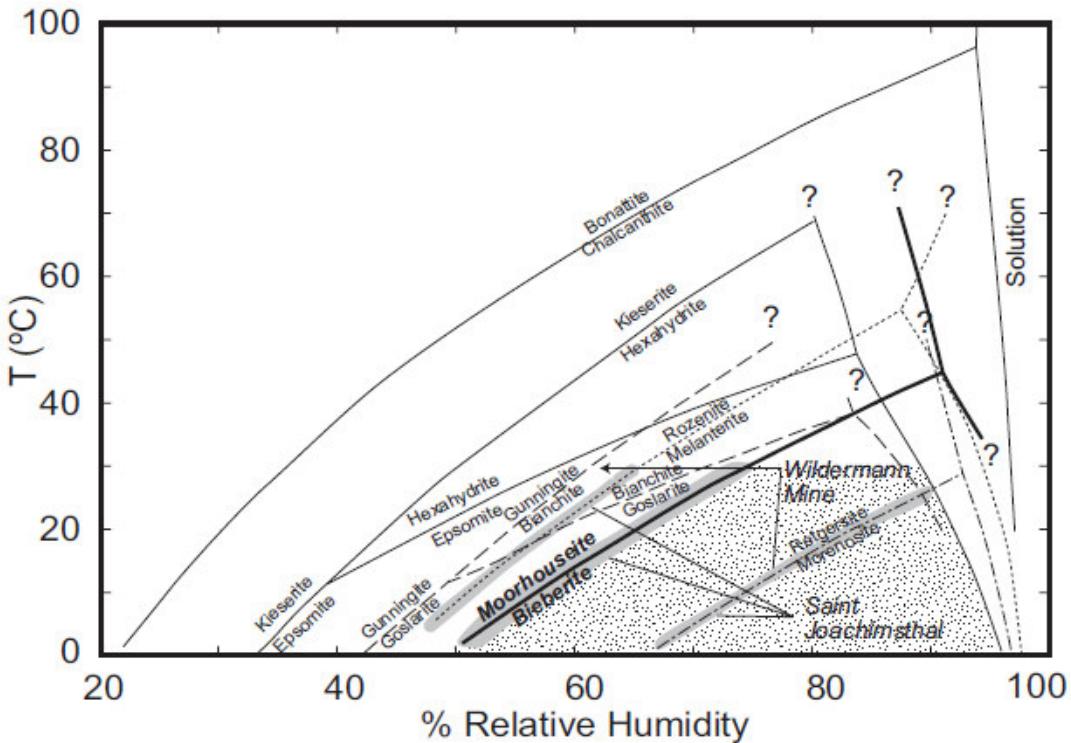


Abb.2.1.4 Biebertit-Moorhouseit Stabilitätsdiagramm in Kombination anderer hydratisierter Metall-sulfate (aus Chou und Seal 2005).

Mischungslücken. Neben seiner Kistallklasse unterscheidet sich Biebertit vor allem durch zwei unterschiedliche Oktaeder-Typen von Epsomit (Abb.2.1.3). Sechs Wasser-Moleküle koordinieren in oktaedrischer Geometrie durch Inversionssymmetrie  $\bar{1}$  zwei Kobaltionen. Das siebente Wassermolekül zwischen den Polyedern erscheint in der Strukturabbildung (Abb.2.1.3) als OH-Gruppe; de facto konnte die genaue Position des zweiten Wasserstoffatoms im Kristallgitter noch nicht bestimmt werden. Hexahydrit und Moorhouseit sind isomorph. Die mittleren Bindungslängen von Moorhouseit mit S-O ( $\text{SO}_4^{2-}$ )=1.460 Å, Co-O ( $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ )=2.110 Å (Zalkin et al. 1962) unterscheiden sich nur sehr geringfügig von jenen von Hexahydrit. Damit sind Moorhouseit und Hexahydrit Vertreter der aus insgesamt sechs Mineralen bestehenden *Hexahydrit-Gruppe* mit der allgemeinen Formel  $M^{2+}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Andere Vertreter sind *Chvaleticeit* (M=Mn), *Ferrohexahydrit* (M=Fe), *Retgersit* (M=Ni), *Bianchit* (M=Zn) (Tab.1). Ausser Hexahydrit (M=Mg) kommen diese Salzverbindungen in der Natur nur sehr selten vor.

$n(H_2O)$	$FeSO_4 \cdot nH_2O$	$MgSO_4 \cdot nH_2O$	$MnSO_4 \cdot nH_2O$	$ZnSO_4 \cdot nH_2O$	$NiSO_4 \cdot nH_2O$	$CoSO_4 \cdot nH_2O$
1	Szomolnokit	Kieserit	Szmikit	Gunningit	Dwornikit	Kobaltkieserit
2		Sanderit				
3						
4	Rozenit	Starkeyit	Ilesit	Boyleit		Aplowit
5	Siderotil	Pentahydrit	Jokokuit			
6	Ferrohexah.	Hexahydrit	Chvaleticeit	Bianchit	Retgersit	Moorhouseit
7	Melanterit	<b>Epsomit</b>	Mallardit	Goslarit	Morenosit	<b>Bieberit</b>

Tab.1 Metall<sup>2+</sup>- hältige Sulfatverbindungen abhängig ihrer Hydratationsstufe

## 2.2 Elementarzellen-Entwicklung in einer Mischkristallreihe

### 2.2.1 Definition: Elementarzelle

Als praktischer Teil dieser Arbeit wurden mittels Röntgendiffraktometrie die Elementarzellen von Endgliedern und Mischphasen bestimmt. Die Elementarzelle innerhalb eines dreidimensionalen kristallographischen Punktgitters repräsentiert die kleinste Einheit möglichst hoher Symmetrie bei gleichzeitig kleinstem Volumen. Sie besitzt alle Eigenschaften des Kristalls und ist daher für jedes kristalline System charakteristisch. Kristallgitter bestehen aus einer unendlich lückenlosen Aneinanderreihung von Elementarzellen, die die Form eines dreidimensionalen Parallelogramms, eines sog. *Parallelepipeds* besitzen (Abb.2.2.1). Dieses Parallelepiped hat drei Achsen

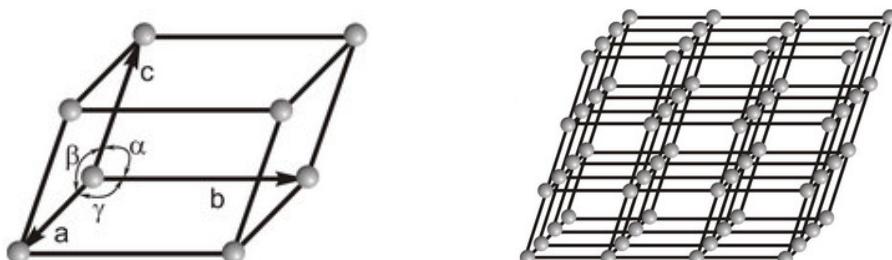


Abb.2.2.1 Gitterparameter einer Elementarzelle in einem Kristallgitter (aus [imb.uni-augsburg.de](http://imb.uni-augsburg.de))

(a,b,c) und drei Winkel ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), welche die Ausdehnung der Elementarzelle und die Winkel zwischen den Seiten definieren. Achsen und Winkel werden auch als Gitter-

parameter bezeichnet. Über die Messung der Gitterparameter können Mineralstrukturen eindeutig identifiziert werden (Markl 2008, Matthes u. Okrusch 2014).

### 2.2.2 Definition: Mischkristall und Kationensubstitution

Unter einem Mischkristall versteht man einen homogenen Kristall, dessen Chemismus sich aus mindestens zwei (hypothetischen) Endgliedkomponenten zusammensetzt. Voraussetzung dafür ist der Vorgang der Kationensubstitution, also der gegenseitige Austausch von Kationen im Kristallgitter (auch als Diadochie bezeichnet) zwischen diesen Endgliedern. Damit dies geschehen kann müssen Bedingungen, wie z.b. eine ähnliche Größe der Kationen (max. 15% Abweichung) und eine annähernd identische Ladung (Goldschmidt et al. 1926) erfüllt sein. Auch darf sich die Elektronegativität der potentiell austauschbaren Kationen nicht zu sehr unterscheiden, da der Bindungscharakter innerhalb des Kristallgitters erhalten bleiben muss.

Sollten die genannten Bedingungen erfüllt sein, ist *einfache Substitution* der Kationen zwischen den Endgliedkomponenten möglich. Sollte es trotz eines markanten Ladungsunterschiedes der Kationen zur Substitution kommen, muss dieser durch eine andere Substitution ausgeglichen werden. Man spricht hierbei von einer *gekoppelten Substitution*.

In der Mineralogie wird in Labormethoden zwecks genauerer Untersuchung von Mischkristallen oftmals eine *Mischkristallreihe* synthetisiert. Darunter versteht man allgemein eine vollständige Mischbarkeit unabhängig des Konzentrationsbereiches. Als besonderes Beispiel sei hier der Olivin  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  genannt, der vollständige Mischbarkeit zwischen den isomorphen Endgliedern Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) und Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) beschreibt. Nicht isomorphe Endglieder bilden oftmals eine *Mischungslücke*. Darunter versteht man jenen Bereich einer Konzentration  $x$ , in dem keine Mischbarkeit besteht bzw. sich kein homogener Kristall bilden kann. Ab welcher Konzentration  $x$  in einer Mischkristallreihe zwischen zwei nicht isomorphen Endgliedern der jeweilige Strukturtyp vorherrschend ist hat thermodynamische Ursachen, deren Erläuterungen den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden.

Strukturelle Beziehungen innerhalb einer Mischkristallreihe werden oftmals in sog. Konzentrationsbändern dargestellt (Abb.2.2.2).

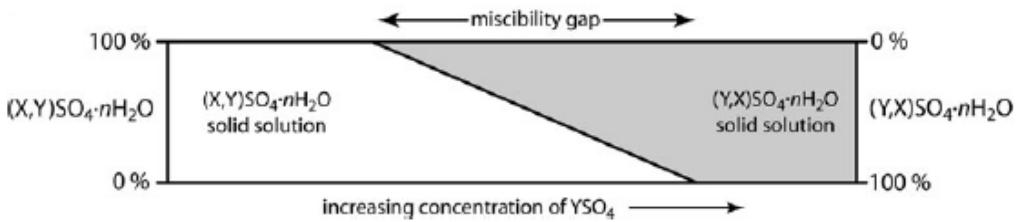


Abb.2.2.2 Schema eines Konzentrationsbandes (aus Fortes et al. 2012)

### 2.2.3 Kationensubstitution im System „Epsomit-Bieberit“

Es war nicht Zweck dieser Arbeit Kationenaustauschprozesse zwischen den Endgliedern zu quantifizieren. Trotzdem soll hier kurz darauf eingegangen werden.

Der Kationenaustausch zwischen den Oktaederlücken im binären System *Epsomit-Bieberit* findet durch einfache Substitution statt. Nach *Shannon* (1976) haben die sechsfach-koordinierten  $Mg^{2+}$  - und  $Co^{2+}$ - Kationen effektive Ionenradii von 0,720 bzw. 0,745 Å. Mit der identen Ladung und der ähnlichen Größe sind somit wichtige Bedingungen für Substitution erfüllt.

Wie bereits erwähnt sind Epsomit und Bieberit nicht isostrukturell. Daher stellt sich die Frage ob es bei Bieberit zu einer Bevorzugung bzw. zu einer sog. *Platzselektivität* bei der Besetzung der geometrisch unterschiedlichen Oktaederlücken ( $M_1$ -,  $M_2$  – Gitterplätze) kommt. Da  $Co^{2+}$  ein  $3d$ - Übergangsmetall ist kommt es z.b. bei Olivin aus energetischen Gründen zu einer Bevorzugung des  $M_1$ -Gitterplatzes (Morsdorf 2011). In der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“ wird jedoch aufgrund der Ähnlichkeit der Geometrien der Oktaeder angenommen, dass es zu einer gleichmäßigen Besetzung der Oktaederlücken kommt.

### 2.2.4 Elementarzellen-Entwicklung in einer Mischkristallreihe

Die geometrischen Eigenschaften einer Elementarzelle ändern sich innerhalb einer Mischkristallreihe. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich Gitterparameter und

somit auch das Volumen der Elementarzelle einer Mischphase meistens linear mit der chemischen Zusammensetzung ändert. Ausschlaggebend scheint hier das der Reinsubstanz beigefügte Kation zu sein. Große Kationen wie  $Mn^{2+}$  führen z.B. bei Meridianiit zu einer Volumsvergrößerung, wohingegen kleinere Kationen wie  $Ni^{2+}$  das Volumen der Elementarzelle verringern (Abb.2.2.3).

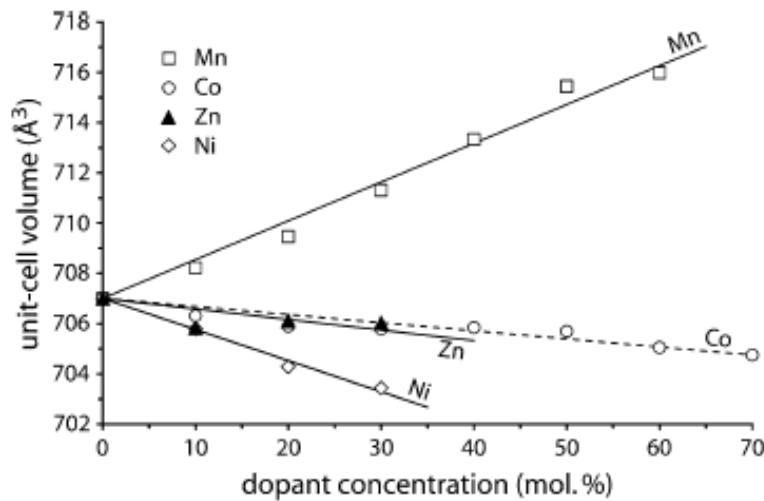


Abb.2.2.3 Einfluss der Kationensubstitution auf das Elementarzellen-Volumen von Meridianiit (aus Fortes et al. 2012)

## 2.2.5 Literaturwerte der Gitterparameter von Epsomit u.a.

Die Literaturwerte der Gitterparameter der für diese Arbeit relevanten Co-Mg-Sulfatverbindungen sind hier (Tab.2) zusammengefasst. Da im orthorhombischen Kristallsystem alle Winkel zwischen den Gitterkonstanten gleich  $90^\circ$  sind, ist der  $\beta$ -Winkel von Epsomit hier nicht extra angeführt. Aufgrund ihrer Isomorphie sind die Werte der Gitterparameter von Hexahydrit und Moorhouseit relativ ähnlich.

	Bravais-Typ	a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )	V ( $\text{\AA}^3$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )
<b>Epsomit</b>	orthorh. P	11,887	12,013	6,861	979,8	
<b>Hexahydrit</b>	monoklin C	10,110	7,212	24,410	1761,2	98,30
<b>Bieberit</b>	monoklin P	14,036	6,495	10,925	960,7	105,23
<b>Moorhouseit</b>	monoklin C	10,032	7,233	24,261	1742,0	98,37

Tab.2 Gitterparameter von Co-Mg-Sulfaten (Zalkin et al. 1962, 1964, Calleri et al. 1984, Redhammer et al. 2007)

## 2.3 Röntgendiffraktometrie

Unter Röntgendiffraktometrie (auch Röntgenbeugung genannt) versteht man die Beugung von Röntgenstrahlen an periodisch- dreidimensionalen Gitterstrukturen. In der Mineralogie findet diese Messmethode vor allem in der Untersuchung und Identifizierung von Kristallgittern Anwendung.

### 2.3.1 Das Bragg'sche Gesetz

Atome, Ionen oder Molekülgruppen ordnen sich in einer Kristallstruktur zu Netzebenen ( $h, k, l$ ), die einen definierten Abstand zueinander haben, an. Mehrere periodisch angeordnete Netzebenen werden auch als *Netzebenenschar* bezeichnet. Der Einfluss der Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda$ , des Netzebenenabstandes  $d_{hkl}$  und des Beugungswinkels (Glanzwinkels)  $\Theta$  auf Interferenzerscheinungen wird in der Bragg'schen Gleichung veranschaulicht:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta \quad (3)$$

wobei  $n$  (ganze Zahl) die Ordnung der Interferenz beschreibt. Diese geometrische

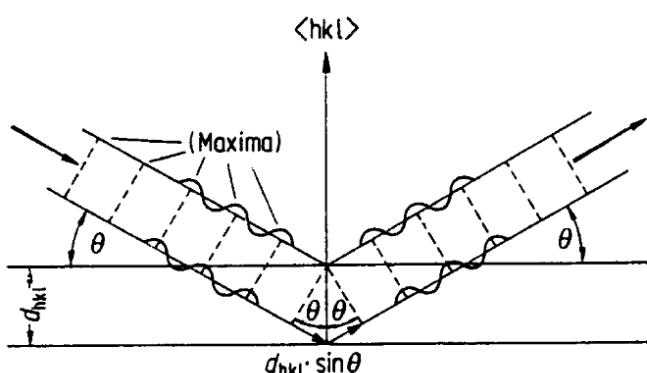


Abb.2.3.1 Geometrische Beziehungen der Bragg'schen Bedingung für konstruktive Interferenz

Beziehung ist Voraussetzung für *konstruktive Interferenz*, die allerdings nur dann aufscheint wenn der Gangunterschied zwischen zwei parallel einfallenden Strahlen ein Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist (Abb.2.3.1).

Da durch den Einsatz monochromatischer Röntgenstrahlen die Wellenlänge  $\lambda$  bekannt ist, kann über diese Gleichung der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  des Kristallgitters berechnet werden. Ist das Kristallsystem bekannt, kann nun durch die quadratische Form der Miller'schen Indizes auf die Gitterparameter  $a, b, c$  der Elementarzelle geschlossen werden. Für das orthorhombische Kristallsystem (Epsomit) gilt folgende Beziehung:

$$1/d^2_{hkl} = (h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2 \quad (4)$$

Für das monokline Kristallsystem (Bieberit etc.) gilt folgende Beziehung:

$$1/d^2_{hkl} = (h/asin\beta)^2 + (k/b)^2 + (l/csina\beta)^2 - (2hlc\cos\beta/acsin^2\beta) \quad (5)$$

Als  $\{hkl\}$  werden die Miller'schen Indizes bezeichnet, die die Lage einer Netzebenenschar im *reziproken Gitter* angeben. Beim reziproken Gitter handelt es sich um ein kristallographisch-mathematisches Konstrukt um Beugungerscheinungen am Kristallgitter beschreiben zu können. Jedem dreidimensionalem Punktgitter (direktes Gitter) mit den Achsen  $a, b, c$  kann über senkrecht zu jeder Netzebene  $hkl$  gelegenen reziproken Gitterpunkten  $hkl$  im Abstand  $1/d_{hkl}$  zum Ursprung  $O$  ein reziprokes Gitter mit den Achsen  $a^*, b^*, c^*$  zugeordnet werden (reziprok=Kehrwert) (Abb.2.3.2).

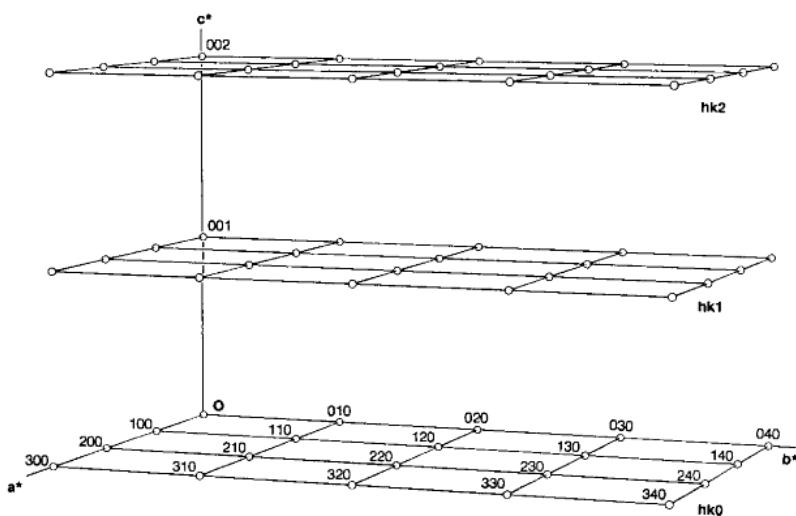


Abb.2.3.2 Reziprokes Gitter entlang  $a^*, b^*, c^*$  (aus Jones 2005)

Durch die Beziehung des Vektors der Achse  $c^*$  (auch als Vektor  $h$  bezeichnet) vom Ursprung des reziproken Raumes zum reziproken Gitterpunkt  $hkl(ha^*+kb^*+lc^*)$  können auftretende Reflexe gedeutet werden.  $h$  steht stellvertretend für einen Reflex  $hkl$ . Aus diesem Grund wird das reziproke Gitter auch oft als „die Summe aller Reflexe  $hkl$ “ bezeichnet (Jones 2005).

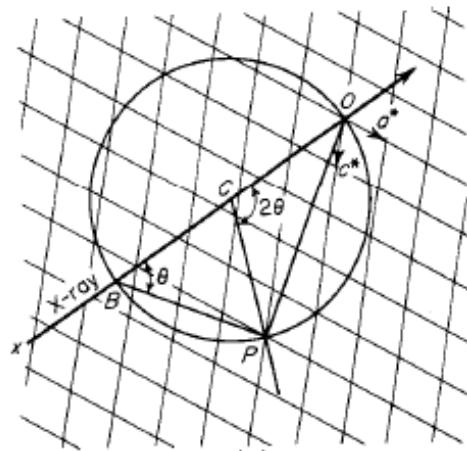


Abb.2.3.3 Ewald-Konstruktion (aus Jones 2005)

Graphisch lässt sich die Bragg`sche Beziehung durch die sog. *Ewald-Kugel* (auch Ewald-Konstruktion) darstellen (Abb.2.3.3). Der Kreis mit dem Radius  $1/\lambda$  und dem Mittelpunkt C geht durch den Ursprung des reziproken Gitters O. Der einfallende Röntgenstrahl (*X-ray*) geht ebenfalls durch C und den Ursprung O. Für den Winkel  $OPB$  ( $90^\circ$ ) gilt  $\sin\theta=OP/OB=OP/(2/\lambda)$ . P steht für den reziproken Gitterpunkt, also gilt für das reziproke Gitter  $OP=1/d_{hkl}$ . Insgesamt gilt  $\sin^*d^*\Theta=\lambda/2d_{hkl}$ . Die Bragg`sche Bedingung für den Erhalt von Beugungsreflexen ist also erfüllt wenn P (Gitterpunkt) auf dem Ewald-Kreis liegt. Die unter dem Ablenkungswinkel  $2\Theta$  gebeugten Röntgenstrahlen können nun durch einen Detektor registriert und durch komplizierte mathematische Berechnungen unter Hinzunahme spezieller Computersoftware in Form von Reflexionsmustern optisch dargestellt und analysiert werden.

### 3. Versuchsdurchführung

#### 3.1 Synthese

Ausgehend ihrer Molmassen wurden aus Epsomit ( $M=246.48 \text{ g/mol}$ ) und Bieberit ( $M=281.10 \text{ g/mol}$ ) bei Raumtemperatur ( $20\text{--}25^\circ\text{C}$ ) zwei separate Serien einer Mischkristallreihe hergestellt. Hier muss erwähnt werden, dass es sich genau genommen um synthetisch hergestellte, kommerziell nutzbare Salze handelt, deren Chemismus äquivalent zu Epsomit und Bieberit ist. Minerale sind per Definition (normalerweise anorganische) Produkte eines natürlichen Kristallisationsprozesses, ein Umstand der auf die verwendeten Chemikalien nicht zutrifft. Die weitere Verwendung der Mineralbezeichnungen muss also stellvertretend für jene verwendeten Chemikalien gesehen werden.

Die Mengenverhältnisse dieser Serien werden hier (Tab. 3) zusammengestellt. Zuerst wurde die benötigte Menge Epsomit eingewogen und anschließend wurde Bieberit in Anteilen  $x_{\text{Co}}=0,1\text{--}0,9$  beigemengt. Es wurden auch reine Endgliederlösungen ( $x_{\text{Mg}}=1$ ,  $x_{\text{Co}}=1$ ) eingewogen. Zur exakten Einwaage wurde eine schließbare Präzessionswaage verwendet. Als Gesamtmasse wurde ungefähr 1 g angestrebt.

(x) Mg	(x)Co	mg ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	mg ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	mg gesamt
1,0	0,0	1004,2	0,0	1004,2
0,9	0,1	1061,0	134,4	1195,4
0,8	0,2	738,8	210,2	949,0
0,7	0,3	680,3	330,7	1011,0
0,65	0,35	635,7	390,8	1026,5
0,6	0,4	563,9	428,4	992,3
0,6	0,4	602,9	459,0	1061,9
0,55	0,45	520,6	487,2	1007,8
0,5	0,5	486,4	554,0	1040,4
0,4	0,6	390,3	667,9	1058,2
0,35	0,65	326,6	689,1	1015,7
0,3	0,7	286,9	766,7	1053,6
0,3	0,7	270,6	724,2	994,8
0,25	0,75	231,1	793,3	1024,4
0,2	0,8	212,9	971,4	1184,3
0,1	0,9	101,3	1039,3	1140,6
0,0	1,0	0,0	1017,0	1017,0

Tab.3 Mengenverhältnisse der einzelnen Mischphasen und Endglieder

Anschließend wurden die zusammengemischten Salze unter Zuhilfenahme einer Pipette in 10 ml destilliertem Wasser vollständig gelöst. Da hochhydratisierte Salzverbindungen geringe Gitterenergien haben lösen sie sich sehr schnell in Wasser (endotherme Reaktion). Die wässrigen Lösungen wurden dann mit einem Uhrglas und einem gläsernen Dreieck bis auf einen Spalt abgedeckt. Nach einer Wartezeit von ca. sieben Tagen hatten sich durch Evaporation und Kristallisation unterschiedlich ausgebildete Kristalle mit einem Chemismus von  $(Mg,Co)SO_4 \cdot 7H_2O$  bzw.  $(Mg,Co)SO_4 \cdot 6H_2O$  (wie sich später bei der Strukturtyp-Bestimmung herausstellte) gebildet. Epsomit und Hexahydrit kristallisieren in Aggregaten mit dünnem, strahligem Habitus, demzufolge zeigen Proben mit hohem Mg-Anteil dieses Erscheinungsbild. Mit zunehmendem Co-Gehalt kommt es zusehends zur Bildung größerer und breiterer Kristalle, was zumindest optisch auf einen anderen Strukturtyp schließen lässt. Alle Proben zeigen einen glasigen, wässrigen Glanz und sind teilweise mit Krusten ohne Glanz überzogen. Co-hältige Proben sind wie das Endglied Bieberit rosa bis rötlich gefärbt (Abb.3.1.1).

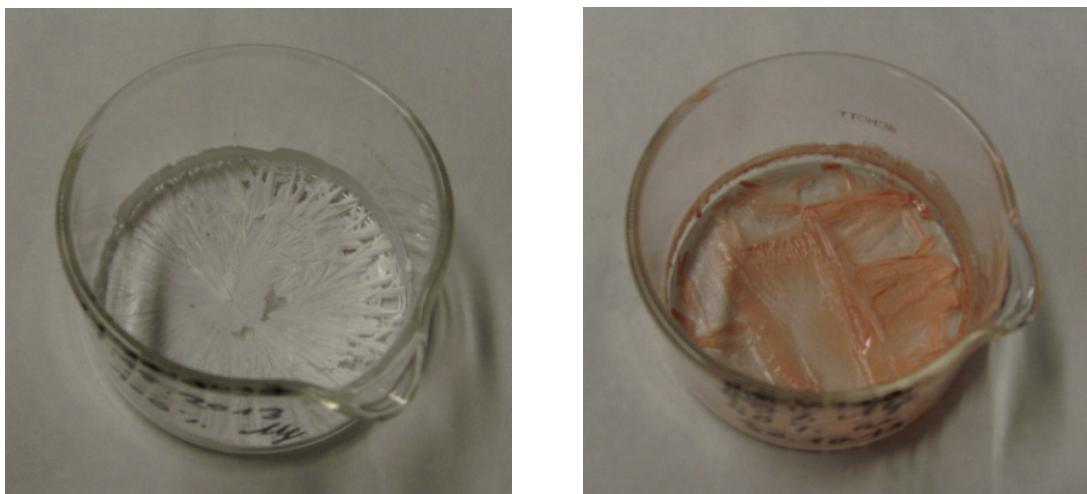


Abb.3.1.1 Optischer Vergleich einer stark Mg-hältigen (links) und stark Co-hältigen (rechts) Probe

tus, demzufolge zeigen Proben mit hohem Mg-Anteil dieses Erscheinungsbild. Mit zunehmendem Co-Gehalt kommt es zusehends zur Bildung größerer und breiterer Kristalle, was zumindest optisch auf einen anderen Strukturtyp schließen lässt. Alle Proben zeigen einen glasigen, wässrigen Glanz und sind teilweise mit Krusten ohne Glanz überzogen. Co-hältige Proben sind wie das Endglied Bieberit rosa bis rötlich gefärbt (Abb.3.1.1).

### 3.2 Strukturtyp-Bestimmung mittels Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung des Strukturtyps wurde ein *Nonius KappaCCD* Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter ( $\text{Mo } \lambda (\text{Ka})=0.71073 \text{ \AA}$ ) Röntgenstrahlung benutzt. Mit dem Omega-, Kappa- und Phi-Kreis wird der Einkristall ( $100\text{-}300\mu\text{m}$ ) im Röntgenstrahl positioniert. Auf dem Theta-Kreis befindet sich der zweidimensionale Detektor, der die durch Beugung am Kristall abgelenkten Röntgenstrahlen in Form von punktförmigen Reflexen detektiert (Abb.3.2.1). Um alle Netzebenen $_{\text{hkl}}$ , die die Bragg'sche Bedingung erfüllen in Reflexionsstellung zu bringen, muss der Kristall während der Messung unter dem Winkel  $\varphi$  gedreht werden. Als Drehwinkel wurde  $\Delta\varphi=2^\circ/\text{frame}$  gewählt, wobei jeweils mit *10-20 frames (5 sek./frame)* gemessen wurde. Als Detektorabstand wurde eine Entfernung von *30mm* zum Kristall gewählt.

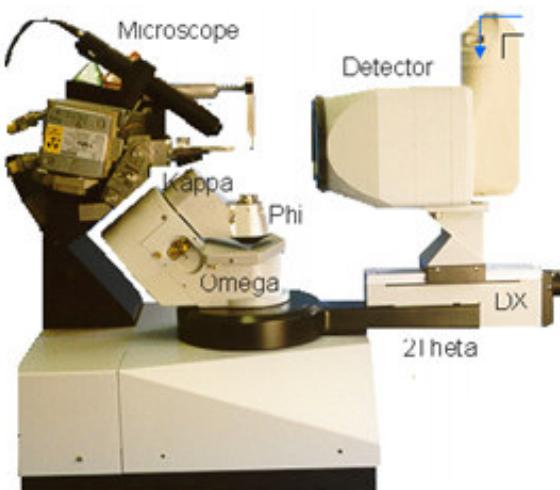


Abb.3.2.1 Aufbau eines Vierkreis-Röntgendiffraktometers (aus [www.nonius.nl](http://www.nonius.nl))

Zur praktischen Durchführung wurden zuerst aus den einzelnen Proben unter Zuhilfenahme eines Binokulars unter Auflicht Einkristalle herausgelöst, welche dann an der Spitze einer Glaskapillare befestigt wurden. Bei diesem Vorgang zeigte sich zum ersten Mal die Sensibilität der Einkristalle gegenüber ihrer Umgebung. Einige der Einkristalle begannen sich unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit aufzulösen bzw. zu verflüssigen. Um dieser Entwicklung vorzubeugen wurden die herausgelösten Kristalle, sobald diese an der Glaskapillare befestigt wurden, in Nagellack konserviert. Um eine lange Haltbarkeit zu garantieren wurden teilweise recht große Kristalle verwendet. Anschließend wurde die Glaskapillare mit dem Kristall zur

röntgenographischen Untersuchung auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers montiert und mittels Phi-Kreis im Primärstrahl des Strahlengangs zentriert. Hin und wieder kam es vor, dass sich der Kristall während einer Messung im noch nicht erhärteten Nagellack bewegt hat, was zu ungenauen Messdaten führte. In diesem Fall wurde kurz abgewartet und die Messung wiederholt.

An dieser Stelle muss noch einmal darauf hingewiesen werden, dass es sich hierbei lediglich um Strukturtyp-Bestimmungen innerhalb der Mischkristallreihe handelt. Die Strukturen der jeweiligen Phasen wurden nicht bestimmt. Bei einer Strukturtyp-Bestimmung werden die Gitterparameter der Elementarzelle bestimmt, wohingegen bei der Strukturbestimmung die Koordinaten der Ionen im Kristallgitter bestimmt werden. Dieser Umstand spiegelt sich auch in der Messgenauigkeit (geschätzte Messfehlerbandbreite:  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\pm 0,05^\circ$ ,  $\pm 4 \text{ \AA}^3$ ) der Gitterparameter wieder.

Im Laufe der Strukturtyp-Bestimmung wurde auch versucht, genauere Resultate, für deren Erhalt Messungen über Nacht durchgeführt wurden, zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass die sensiblen Einkristalle der stundenlangen Bestrahlung hochenergetischer Röntgenstrahlung nicht standhalten konnten und sich gänzlich auflösten, was sich durch ausgedehnte Pulverringe im Diffraktogramm bemerkbar machte. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde daher von solchen Messpraktiken Abstand genommen.

### 3.2.1 Die erste Serie

Insgesamt wurden zwei Serien der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“ hergestellt und untersucht. Die Messergebnisse der 1. Reihe sind hier (Tab. 4) zusammengefasst, wobei z.b. Co10 einer Konzentration von  $x_{\text{Co}}=0,1$  entspricht und die Konzentrations-schritte zwischen den Proben aufsteigend  $\Delta x_{\text{Co}}=0,1$  (10 mol %) betragen.

Probe	a (Å)	b(Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	Bravais-Typ	Strukturtyp	V/(Z*n(O))
<b>Co10</b>	11,875	12,007	6,857		977,69	orthorh. P	Epsomit	22,22
<b>Co20</b>	11,872	12,006	6,857		977,36	orthorh. P	Epsomit	22,21
<b>Co30</b>	11,879	12,014	6,869		980,30	orthorh. P	Epsomit	22,28
<b>Co40</b>	10,091	7,220	24,385	98,32	1748,02	monoklin C	Hexah./Moorh.	21,85
<b>Co50</b>	14,044	6,505	10,943	105,46	963,54	monoklin P	Bieberit	21,90
<b>Co60</b>	14,056	6,498	10,937	105,44	962,89	monoklin P	Bieberit	21,88

<b>Co70</b>	14,055	6,498	10,934	105,31	963,16	monoklin P	Bieberit	21,89
<b>Co80</b>	10,065	7,232	24,338	98,32	1752,92	monoklin C	Hexah./Moorh.	21,91
<b>Co90</b>	10,056	7,232	24,321	98,35	1749,99	monoklin C	Hexah./Moorh.	21,87

Tab. 4 Messergebnisse der 1. Serie der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“

Die in Tab. 4 verwendeten Mineralbezeichnungen sollen den Strukturtyp der jeweils vorliegenden Mischphase repräsentieren. Auffallend ist der Wechsel zwischen Hepta- und Hexahydraten in der Mischkristallreihe. Bei geringen Anteilen von  $\text{Co}^{2+}$  ist der *Epsomit-Strukturtyp* (aufgrund des hohen Mg-Anteils wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um Epsomit handelt) stabil, wobei jedoch bei  $x_{\text{Co}}=0.4$  der *Hexah./Moorh.-Typ* (Hexahydrit) kristallisiert. Der *Bieberit-Typ* (Bieberit) scheint bei einer Kobaltkonzentration von  $x_{\text{Co}}=0.5$  zum ersten Mal auf. Bei hohen Kobaltkonzentrationen ( $x_{\text{Co}}=0.8, 0.9$ ) ist wieder der Hexah./Moorh.-Typ (Moorhouseit) stabil (Abb.3.2.2).

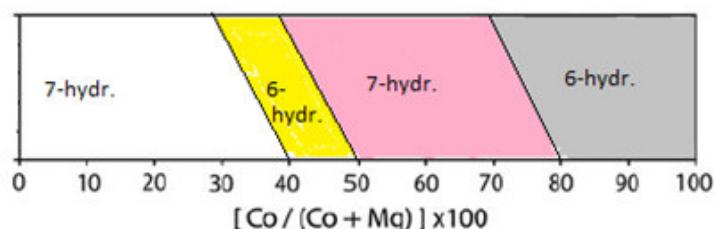


Abb.3.2.2 Strukturtyp-Beziehungen der 1. Serie innerhalb eines Konzentrationsbandes (weiss= Epsomit-Typ, gelb=Hexah./Moorh.-Typ (Hexahydrit), rosa=Bieberit-Typ, grau=Hexah./Moorh.-Typ (Moorhouseit))

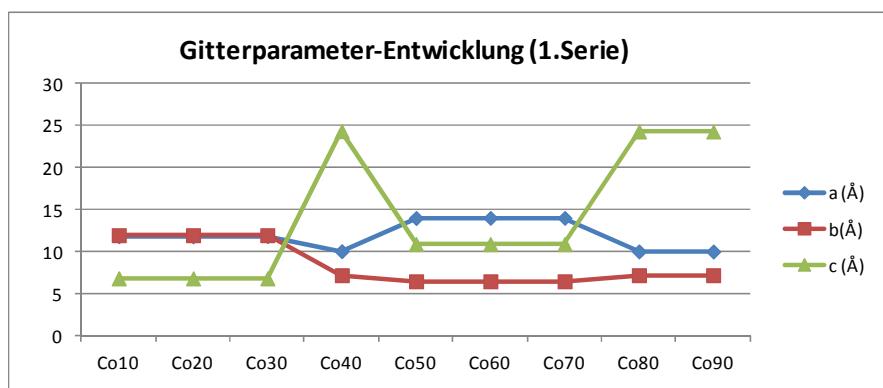


Abb. 3.2.3 Entwicklung der Gitterparameter der 1. Serie der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“

Der häufige Strukturtyp-Wechsel innerhalb der Mischkristallreihe hat großen Einfluss auf die Entwicklung der Gitterkonstanten und die Volumina der Elementarzellen der jeweiligen Mischphase (Abb.3.2.3). Starke positive Anomalien in der Dimension zeigt vor allem die  $c$ -Richtung bei  $x_{Co}=0.4$  und  $x_{Co}=0.8, 0.9$ , bedingt durch das Auftreten des jeweiligen Hexahydrats, welche deutlich längere  $c$ -Achsen besitzen. Die Volumina der Elementarzellen sind beim Hexah./Moorh.-Typ dementsprechend ebenfalls deutlich grösser. Anhand der Messergebnisse muss der gesuchte Wechsel des Strukturtyps (Umschlagspunkt) zwischen Hexahydrit und Bieberit zwischen  $x_{Co}=0.4$  und  $x_{Co}=0.5$  liegen.

### 3.2.2 Die zweite Serie

Um jenen Umschlagspunkt genauer zu lokalisieren und um die strukturelle Stabilitätsentwicklung bei höheren Kobaltkonzentrationen zu untersuchen wurde eine zweite Mischkristallreihe in den Bereichen  $x_{Co}=0.35-0.45$  und  $x_{Co}=0.65-0.75$  synthetisiert (Tab.5). Die Konzentrationsschritte zwischen den Proben betragen hierbei  $\Delta x_{Co}=0.05$  (5 mol%).

Probe	a (Å)	b(Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	Bravais-Typ	Strukturtyp	V/(Z*n(O))
<b>Co00</b>	11,868	11,982	6,855		974,80	orthorh. P	Epsomit	22,15
<b>Co35</b>	11,899	12,013	6,858		980,30	orthorh. P	Epsomit	22,28
<b>Co40</b>	11,884	12,008	6,858		978,66	orthorh. P	Epsomit	22,24
<b>Co45</b>	14,047	6,509	10,958	105,44	965,75	monoklin P	Bieberit	21,95
<b>Co65</b>	14,051	6,497	10,927	105,24	962,44	monoklin P	Bieberit	21,87
<b>Co70</b>	14,045	6,498	10,918	105,32	961,02	monoklin P	Bieberit	21,84
<b>Co75</b>	14,070	6,501	10,940	105,25	965,44	monoklin P	Bieberit	21,94
<b>Co100</b>	10,028	7,223	24,202	98,27	1734,78	monoklin C	Hexah./Moorh.	21,68

Tab. 5 Messergebnisse der 2. Serie der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“

Endgliederproben wurden auch hergestellt. Im Gegensatz zur 1. Serie bleibt der Epsomit-Typ bei  $x_{Co}=0.4$  stabil. Der Grund für das Aufscheinen des Hexahydrats in der 1. Serie mag in kurzzeitigen Schwankungen der Temperatur bzw. Luftfeuchtigkeit begründet sein. Der gesuchte Wechsel vom Epsomit- zum Bieberit-Strukturtyp liegt zwischen  $x_{Co}=0.4$  und  $x_{Co}=0.45$ . Bei  $x_{Co}=100$  kristallisiert wieder der Hexah./Moorh.-Typ (Moorhouseit).

### 3.2.3 Ergebnisse (gesamt)

Da diese zwei Serien bei annähernd gleichbleibenden Bedingungen synthetisiert wurden, ist es möglich sie zu einer repräsentativen Tabelle zusammenzufassen (Tab. 6). Da Co<sub>40</sub> und Co<sub>70</sub> in jeder Serie einmal vorkommen, finden sie sich jeweils zweimal in der Gesamttabelle wieder.

Probe	a (Å)	b(Å)	c (Å)	β (°)	V (Å <sup>3</sup> )	Bravais-Typ	Strukturtyp	V/(Z*n(O))
Epsom.(lit.)	11,887	12,013	6,861		979,8	orthorh. P	Epsomit	22,27
Hexah.(lit.)	10,110	7,212	24,410	98,30	1761,2	monoklin C	Hexahydrit	22,02
Co00	11,868	11,982	6,855		974,80	orthorh. P	Epsomit	22,15
Co10	11,875	12,007	6,857		977,69	orthorh. P	Epsomit	22,22
Co20	11,872	12,006	6,857		977,36	orthorh. P	Epsomit	22,21
Co30	11,879	12,014	6,869		980,30	orthorh. P	Epsomit	22,28
Co35	11,899	12,013	6,858		980,30	orthorh. P	Epsomit	22,28
Co40	11,884	12,008	6,858		978,66	orthorh. P	Epsomit	22,24
Co40	10,091	7,220	24,385	98,32	1748,02	monoklin C	Hexah./Moorh.	21,85
Co45	14,047	6,509	10,958	105,44	965,75	monoklin P	Bieberit	21,95
Co50	14,044	6,505	10,943	105,46	963,54	monoklin P	Bieberit	21,90
Co60	14,056	6,498	10,937	105,44	962,89	monoklin P	Bieberit	21,88
Co65	14,051	6,497	10,927	105,24	962,44	monoklin P	Bieberit	21,87
Co70	14,045	6,498	10,918	105,32	961,02	monoklin P	Bieberit	21,84
Co70	14,055	6,498	10,934	105,31	963,16	monoklin P	Bieberit	21,89
Co75	14,070	6,501	10,940	105,25	965,44	monoklin P	Bieberit	21,94
Co80	10,065	7,232	24,338	98,32	1752,92	monoklin C	Hexah./Moorh.	21,91
Co90	10,056	7,232	24,321	98,35	1749,99	monoklin C	Hexah./Moorh.	21,87
Co100	10,028	7,223	24,202	98,27	1734,78	monoklin C	Hexah./Moorh.	21,68
Bieb.(lit.)	14,036	6,495	10,925	105,23	960,7	monoklin P	Bieberit	21,83
Moorh.(lit.)	10,032	7,233	24,261	98,37	1742,0	monoklin C	Moorhouseit	21,78

Tab.6 Messergebnisse der 1. u. 2. Serie der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“ (inklusive Literaturwerte der Endglieder zum Vergleich)

Wie bereits erwähnt scheint der Hexah./Moorh.-Typ (Hexahydrit) bei  $x_{Co}=0.4$  nur einmal auf. Der Bieberit-Typ scheint bei hohen Co<sup>2+</sup>-Konzentrationen zu den jeweiligen Synthesebedingungen nicht stabil zu sein, was sich durch das Auftreten des Hexah./Moorh.-Typ (Moorhouseit) ab  $x_{Co}=0.8$  bemerkbar macht.

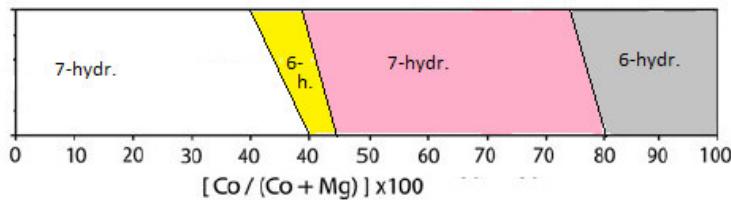


Abb.3.2.4 Strukturtyp-Beziehungen (gesamt) der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“ (weiss=Ep-somit-Typ, gelb=Hexah./Moorh.-Typ (Hexahydrit), rosa=Bieberit-Typ, grau= Hexah./Moorh.-Typ (Moorhouseit))

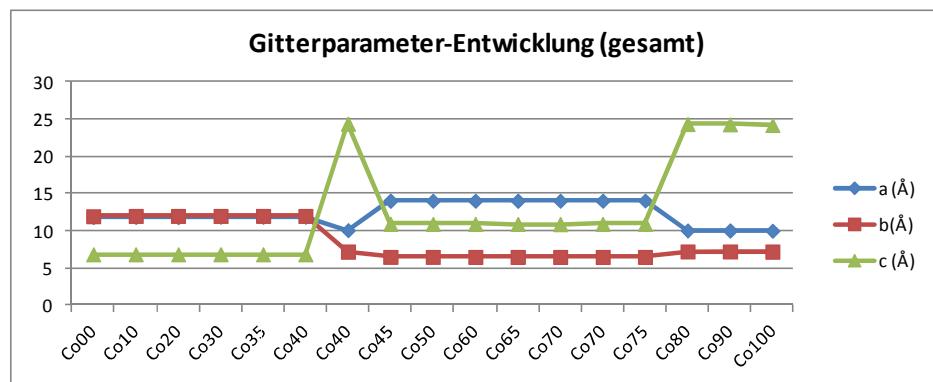


Abb.3.2.5 Entwicklung der Gitterparameter der 1. u. 2. Serie der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“

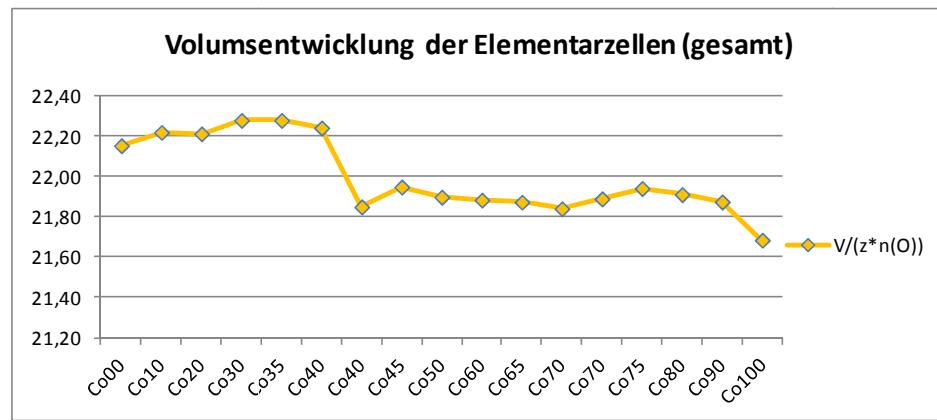


Abb.3.2.6 Volumsentwicklung der Elementarzellen der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“ (normiert durch Anzahl der Formeleinheiten (Z) pro Elementarzelle und Anzahl der O-Atome)

## **4. Interpretation der Messergebnisse**

### **4.1 Epsomit-Hexahydrit und Bieberit-Moorhouseit**

Die Stabilitätsverhältnisse von „Epsomit-Hexahydrit“ bzw. „Bieberit-Moorhouseit“ wurden im theoretischen Teil dieser Arbeit bereits erörtert. Abhängig davon lassen sich die häufigen Strukturwechsel innerhalb der Mischkristallreihe gut erklären.

Synthese und Kristallisation der einzelnen Mischphasen fanden Ende des Jahres bzw. im Frühjahr statt. Also zu jenen Zeiten wo aufgrund des Mangels an Wasserdampf in der Atmosphäre geringe Werte an Luftfeuchtigkeit herrschen. Die Räumlichkeiten waren mäßig beheizt, daher werden als Raumtemperatur Werte um die 20°C angenommen. Es muss angenommen werden, dass diese Bedingungen Einfluss auf die Stabilitätsbereiche der Mischphasen hatten. Da Hexahydrit innerhalb der von einander unabhängig synthetisierten Serien derselben Mischkristallreihe nur einmal anstelle des Epsomits kristallisiert ( $x_{Co}=0.4$  in der ersten Serie), wird angenommen, dass Epsomit zu den jeweiligen Bedingungen stabil ist.

Bieberit hingegen kristallisiert in höheren Luftfeuchtigkeitsbereichen (ab ca. 70%) als Epsomit (ab ca. 50%). Das Aufscheinen von Moorhouseit bei hohen  $Co^{2+}$ -Konzentrationen begründet durch die Instabilität von Bieberit ab  $x_{Co}=0.8$  erscheint daher aufgrund der eher trockenen Bedingungen im nach hinein als logisch.

Der häufige Strukturwechsel verursacht teilweise beträchtliche Schwankungen in der Entwicklung der Gitterparameter (Abb.3.2.5).

### **4.2 Der strukturelle Umschlagspunkt Epsomit (Hexahydrit)- Bieberit**

Es war vorrangiges Ziel dieser Arbeit herauszufinden, wieviel mol%  $Co^{2+}$  Epsomit aufnehmen kann, ohne seine Struktur zu verlieren.  $Co^{2+}$  lässt sich sehr leicht in andere Mineralstrukturen substituieren-wahrscheinlich ein Grund für die Seltenheit von rein Co-hältigen Sulfathydraten. Aus der Literatur weiß man, dass Minerale der Epsomit-Gruppe (dazu gehören Epsomit, Morenosit und Goslarit) zwischen 25 und 55 mol%  $Co^{2+}$  aufnehmen und weiterhin stabil sein können (Jambor et al. 2000).

Dies deckt sich ganz gut mit den bei dieser Arbeit ermittelten Werten. Der Strukturtyp von Bieberit taucht innerhalb der Mischkristallreihe zum ersten Mal bei  $x_{Co}=0.45$  auf. Epsomit kann bei diesen Bedingungen zwischen 40 und 45 mol%  $Co^{2+}$ - Ionen aufnehmen, wobei eine anzunehmende Mischungslücke zwischen diesen beiden nicht isomorphen Endgliedern ebenfalls in diesem Bereich liegt.

In der ersten Serie der Mischkristallreihe erscheint jedoch kurz vor dem strukturellen Umschlagspunkt bei  $x_{Co}=40$  der Hexahydrit anstelle von Epsomit. Ob dies mit einer „Strukturschwäche“ oder Instabilität aufgrund der hohen  $Co^{2+}$ -Konzentration zu tun hat, kann höchstens Basis einer Theorie sein.

### **4.3 Die Volumsentwicklung der Elementarzellen**

Die Volumina der Elementarzellen nehmen mit steigendem Co-Gehalt deutlich ab (Abb.3.2.6). Auffallend ist, dass  $Mg^{2+}$ -reiche Phasen größere Volumina haben, obwohl  $Mg^{2+}$  das kleinere Kation ( $r_{Mg}=0,720 \text{ \AA}$ ) ist. Das widerspricht der Annahme, dass die Volumina aufgrund des größeren  $Co^{2+}$  Kations ( $r_{Co}=0,745 \text{ \AA}$ ) zunehmen. Da sich der Strukturtyp häufig ändert, ist eine kontinuierliche Entwicklung nicht vorhanden.

## **5. Zusammenfassung und Fazit**

### **5.1 Zusammenfassung**

Diese Arbeit hatte das Ziel, die Strukturtyp-Beziehungen zwischen Mischphasen der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“ zu untersuchen. Die Untersuchung fand durch Röntgenbeugungsmethoden statt. Epsomit und Bieberit sind Heptahydrate, die sich unter trockenen Bedingungen schnell zum Hexahydrat umwandeln. Aufgrund der eher trockenen Bedingungen zum Zeitpunkt der Synthese und Kristallisation wurden ebenso die Strukturtypen der Hexahydrate Hexahydrit und Moorhouseit bestimmt, welche isomorph sind. Da Hexahydrit innerhalb der zwei synthetisierten Serien jedoch nur einmal anstelle von Epsomit aufscheint wird angenommen, dass Epsomit stabil ist. Bieberit erweist sich bei hohen  $\text{Co}^{2+}$ -Konzentrationen als nicht stabil bzw. kommt es hierbei zur Kristallisation von Moorhouseit. Dieser Umstand spiegelt sich in der Entwicklung der Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen wieder, die nicht kontinuierlich verlaufen. Da Epsomit und Bieberit nicht isomorph sind war anzunehmen, dass es zu einem „Umschalten“ der jeweiligen Strukturtypen innerhalb der Mischkristallreihe kommt. Jener Umschlagspunkt wurde zwischen  $x_{\text{Co}}=0.4$  und  $x_{\text{Co}}=0.45$  festgestellt, was ebenso bedeutet, dass Epsomit zwischen 40 und 45 mol%  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen aufnehmen kann.

### **5.2 Fazit**

Insgesamt ließen sich die Strukturtyp-Beziehungen anschaulich darstellen, wobei das häufige Auftreten der jeweiligen Hexahydrate anfangs überraschte, sich nachher jedoch als nachvollziehbar herausstellte. Der bestimmte Umschlagspunkt stimmt zufriedenstellend mit den Literaturwerten überein. Eine Strukturbestimmung der Mischphasen schlug aufgrund der Sensibilität der Einkristalle (welche sich während der Messung auflösten) gegenüber hochenergetischer Röntgenstrahlung fehl.

## 6. Literaturverzeichnis

ASLANIAN S, BALAREW C, OIKOVA T (1972) Isomorphic relations between  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  and  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ . *Kristall und Technik* 7, 525-531

BALAREW C, KARAIANOVA V, ASLANIAN S (1973) Isomorphic relations among the heptahydrate sulfates of single divalent metals (Mg, Zn, Ni, Fe, Co). *Kristall und Technik* 8, 115-125

CALLERI M, GAVETTI A, IVALDI G, RUBBO M (1984) Synthetic epsomite,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ : absolute configuration and surface features of the complementary {111} forms. *Acta Cryst. B40*, 218-222

CHOU I-M, SEAL II RR (2003) Evaporites, water and life, Part I. Determination of epsomite-hexahydrite equilibria by the humidity-buffer technique at 0.1MPa with implications for phase equilibria in the system  $MgSO_4 \cdot H_2O$ . *Astrobiology* 3, 619-630

CHOU I-M, SEAL II RR (2005) Acquisition and evaluation of thermodynamic data for bieberite-moorhouseite equilibria at 0.1 MPa. *American Mineralogist* 90, 912-917

CHOU I-M, SEAL II RR (2007) Magnesium and calcium sulfate stabilities and the water budget of mars. *J. Geophys. Res.-Planets* 112, article No. E11004

FERRARIS G, JONES DW, YERKESS J (1973) Refinement of the crystal structure of magnesium sulphate heptahydrate (epsomite) by neutron diffraction. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 816-821

FORTES AD, BROWNING F, WOOD IG (2012) Cation substitution in synthetic meridianiite ( $MgSO_4 \cdot 11H_2O$ ) I: X-ray powder diffraction analysis of quenched polycrystalline aggregates. *Phys. Chem. Minerals* 39, 419-441

FORTES AD, BROWNING F, WOOD IG (2012) Cation substitution in synthetic meridianiite ( $MgSO_4 \cdot 11H_2O$ ) II: variation in unit-cell parameters determined from X-ray powder diffraction data. *Phys. Chem. Minerals* 39, 443-454

GREVEL K-D, MAJZLAN J (2011) Internally consistent thermodynamic data for metal divalent sulphate hydrates. *Chemical Geology* 286, 301-306

GREVEL K-D, MAJZLAN J (2009) Internally consistent thermodynamic data for magnesium sulfate hydrates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6805-6815

GOLDSCHMIDT VM, BARTH T, LUNDE G, ZACHARIASEN W (1926). Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente V Die Gesetze der Kristallochemie. *Skrifter utg. av det Norske Videnskaps-Akademii i Oslo I. Mat.-Naturv. Klasse* No. 7, 1-117.

JAMBOR JL, NORDSTROM DK, ALPERS CN (2000) Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation, *Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry, and environmental significance*, 40, 305–350

JONES PG (2005) Röntgenstrukturanalyse (AC-F), TU Braunschweig, Deutschland, Version:2005-6, 21-23

LYE K (1986) Mineralien und Gesteine. Delphin Verlag, 79

MARKL G (2008) Minerale und Gesteine. 2. Auflage, Spektrum Verlag, 123-125

MORSDORF L (2011)  $(\text{Co, Mg})_2\text{SiO}_4$  – Einkristallzüchtung und Charakterisierung. Institut für Kristallographie der RWTH Aachen, 3-4

OKRUSCH M, MATTHES S (2014) Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 9. Auflage, Springer Verlag, 9-15

REDHAMMER GJ, KOLL L, BERNROIDER M, TIPPELT G, AMTHAUER G, ROTH G (2007)  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  substitution in bieberite solid-solution series,  $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.00 \leq x \leq 0.46$ : Synthesis, single-crystal structure analysis, and optical spectroscopy. *American Mineralogist* 92, 532-545

SHANNON RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*32, 751-767

SIEBKE W, SPIERING H, MEISSNER E (1983) Cooperative pseudo-Jahn-Teller effect of the  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -complexes in the sulfate heptahydrates. *Physics Review B.* 27, 2730-2739

VANIMAN DT, BISH DL, CHIPERA SJ, FIALIPS CI, CAREY JW, FELDMAN WC (2004) Magnesium sulphate salts and the history of water on Mars. *Nature* 431, 663-665

ZALKIN A, RUBEN H, TEMPLETON DH (1962) The crystal structure of cobalt sulfate hexahydrate. *Acta Cryst. 15*, 1219-1224

ZALKIN A, RUBEN H, TEMPLETON DH (1964) The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate. *Acta Cryst. 17*, 235-240

## 7. Abbildungsverzeichnis

Abb.2.1.1 Stabilitätsdiagramm von Mg-Sulfathydraten in Abhängigkeit von Luftfeuchtigkeit (Relative Humidity=RH) und Temperatur (T°C) (aus Grevel und Majzlan 2009), **S.7**

Abb.2.1.2 Strukturvergleich Epsomit (links)-Hexahydrit (rechts), **S.10**

Abb.2.1.3 Strukturvergleich Bieberit (links)-Moorhouseit (rechts), **S.10**

Abb.2.1.4 Bieberit-Moorhouseit Stabilitätsdiagramm in Kombination anderer hydratisierter Metallsulfate (aus Chou und Seal 2005), **S.11**

Abb.2.2.1 Gitterparameter einer Elementarzelle in einem Kristallgitter (aus *imb-uni-augsburg.de*), **S.12**

Abb.2.2.2 Schema eines Konzentrationsbandes (aus Fortes et al. 2012), **S.14**

Abb.2.2.3 Einfluss der Kationensubstitution auf das Elementarzellen-Volumen von Meridianiit (aus Fortes et al. 2012), **S.15**

Abb.2.3.1 Geometrische Beziehungen der Bragg'schen Bedingung für konstruktive Interferenz, **S.16**

Abb.2.3.2 Reziprokes Gitter entlang a\*,b\*,c\* (aus Jones 2005), **S.17**

Abb.2.3.3 Ewald-Konstruktion (aus Jones 2005), **S.18**

Abb.3.1.1 Optischer Vergleich einer stark Mg-hältigen (links) und stark Co-hältigen (rechts) Probe, **S.20**

Abb.3.2.1 Aufbau eines Vierkreis-Röntgendiffraktometers, **S.21**

Abb.3.2.2 Strukturtyp-Beziehungen der 1. Serie innerhalb eines Konzentrationsbandes, **S.23**

Abb. 3.2.3 Entwicklung der Gitterkonstanten der 1. Serie der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“, **S.23**

Abb.3.2.4 Strukturtyp-Beziehungen (gesamt) der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“, **S.26**

Abb.3.2.5 Entwicklung der Gitterparameter der 1. u. 2. Serie der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“, **S.26**

Abb.3.2.6 Volumsentwicklung der Elementarzellen der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“, **S.26**

## **8. Tabellenverzeichnis**

Tab. 1 Metall<sup>2+</sup>- hältige Sulfatverbindungen abhängig ihrer Hydratationsstufe, **S.12**

Tab. 2 Gitterparameter von Co-Mg-Sulfaten (Zalkin et al. 1962, 1964, Calleri et al. 1984, Redhammer et al. 2007), **S.15**

Tab. 3 Mengenverhältnisse der einzelnen Mischphasen und Endglieder, **S.19**

Tab. 4 Messergebnisse der 1. Serie der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“, **S.22-23**

Tab. 5 Messergebnisse der 2. Serie der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“, **S.24**

Tab. 6 Messergebnisse der 1. u. 2. Serie der Mischkristallreihe „Epsomit-Bieberit“, **S.25**

"Hiermit gebe ich die Versicherung ab, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Publikationen entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form weder im Innoch im Ausland (einer Beurteilerin/ einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt."

Wien, Juni 2014

(HUJER Martin)