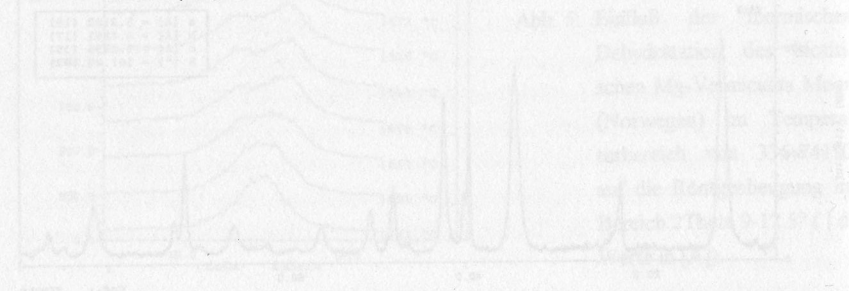


Literatur

- Brindley, G.W., 1980: Order-Disorder in Clay Mineral Structures, in Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. Mineralogical Society, London.
- de la Calle, C., Suquet, H., Pons, Ch.H., 1988: Stacking order in a 14.30 Å Mg-Vermiculit. Clays Clay Minerals, **36**, 481-490.
- Moore, D.M., Hower, J., 1986: Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite. Clays Clay Minerals, **34**, 379-384.
- Shirozu, H., Bailey, S.W., 1966: Crystal structure of a two-layer Mg-Vermiculite. Amer. Mineral., **51**, 1124-1143.



Die elektrische Leitfähigkeit von Schichtsilikaten bei ihrer thermischen Dehydratation

S. Gall und H. Graf v. Reichenbach

Institut für Bodenkunde und Sonderforschungsbereich 173 der Universität Hannover,
Herrenhäuser Str.2, D-30419 Hannover

1. Einleitung

Die Oxidation in Schichtsilikaten oktaedrisch gebundener zweiwertiger Eisenionen ist mit einem Transport von Ladungsträgern in der Kristallstruktur verbunden. Die Abfuhr von Elektronen muß zur Wahrung der Elektoneutralität von einem Abtransport positiver Ladung begleitet sein. Die strukturellen Voraussetzungen für diese Transportvorgänge lassen sich durch impedanzspektroskopische Messungen charakterisieren.

Bei trioktaedrischen Glimmern und aus ihnen entstandenen Vermiculiten tragen zu der auf diese Weise bestimmten elektrischen Leitfähigkeit die Beweglichkeiten verschiedener Ladungsträger bei:

- Elektronische Leitfähigkeitsanteile werden in ihrer Höhe durch das Elektronendonator/-akzeptor-Verhältnis von Ionen auf oktaedrisch koordinierten Plätzen in der Silikatschicht oder auch in der Zwischenschicht bestimmt.
- Kationische Anteile ergeben sich aus dem Transport von Zwischenschichtkationen.
- Protonische Leitfähigkeit kann eine Beziehung zum Grad der Deprotonierung struktureller Hydroxylgruppen oder zum Dissoziationsgrad des Zwischenschichtwassers aufweisen.

Bei Schichtsilikaten ist Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten. FRIPIAT et al. (1965), CRINE et al. (1976) und ZHU et al. (1989) führten Messungen mit senkrecht zur Schichtebene ausgerichteten elektrischen Feld ($\vec{E} \parallel (001)$) durch. Die oben genannten, mit der Oxidation in Verbindung stehenden Transportvorgänge verlaufen jedoch überwiegend parallel zur Schichtebene ($\vec{E} \perp (001)$). Mit dieser Orientierung des elektrischen Feldes sind bislang nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden (JONES et al., 1991), die zudem nur den Temperaturbereich bis etwa 200°C umfassen.

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen sollen eine bessere Grundlage für das Verständnis der bei der Oxidation von Schichtsilikaten ablaufenden Transportvorgänge schaffen, indem

-elektrische Leitfähigkeiten der Minerale auch parallel zur Schichtebene bestimmt werden, und

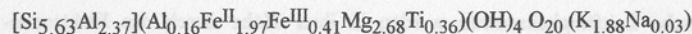
-durch Ausweitung des Temperaturbereiches, in dem sowohl Gleich- als auch Wechselstromleitfähigkeitsmessungen vorgenommen werden, weitere Informationen über den Mechanismus gewonnen werden.

2. Materialien

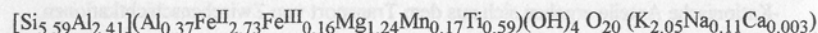
Für die Untersuchungen wurden Proben der Biotite Moen (Norwegen) und Miask (Rußland), der Vermiculite Benahavis und Sta.Olalla (Spanien) sowie ein synthetischer Fluor-Phlogopit (CNRS, Orleans) verwendet.

Die chemische Analyse der Proben wurde mit der Mikrosonde (Cameca, Camebax MB) durchgeführt. Die Bestimmung des Gehaltes an zweiwertigem Eisen wurde nach $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluß titrimetrisch vorgenommen (HERRMANN, 1975). Die Analyse ergab die folgenden Strukturformeln:

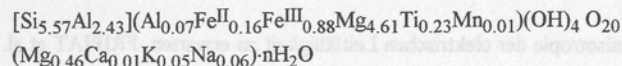
Biotit Moen



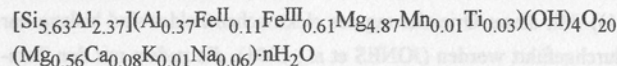
Biotit Miask



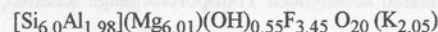
Mg-Vermiculit Benahavis



Mg-Vermiculit Sta.Olalla



Fluor-Phlogopit, synthetisch



Die mikroskopische Untersuchung läßt bereits bei natürlichen Glimmern die Neigung zur Zergliederung der Struktur in einzelne Schichtpakete mit einer begrenzten Anzahl von Elementarschichten erkennen. Dieser Sachverhalt ist bei Vermiculiten infolge der mit der Zwischenschichtaufweitung verbundenen mechanischen Beanspruchung noch stärker ausgeprägt. Auch die hier untersuchten Proben sind insofern strukturell inhomogen und daher als polykristallin anzusprechen.

3. Methoden

3.1 Probenvorbereitung

Aus Kristallen mit einer Schichtdicke von etwa 100 μm wurden für Messungen senkrecht zur Schichtebene ($\vec{E} // (001)$) runde Plättchen von cm-Größe ausgestanzt und unter Verwendung von Schablonen auf der Ober- und Unterseite mit Gold oder Chrom bedampft. Der Durchmesser der bedampften Fläche betrug 6 mm.

Zur Verwendung für die Messung in der Orientierung des elektrischen Feldes in der Schichtebene ($\vec{E} // (001)$) wurden aus den Biotit- und Vermiculitkristallen Proben mit einer Kantenlänge bis zu 3 cm und einer Dicke von maximal 0,5 cm mit einer Diamantfadensäge (Well) aus optisch ungestört erscheinenden Bereichen ausgesägt.

Für die Messung der Wechselstromleitfähigkeit wurden die Proben entlang der mit Schablonen begrenzten Seitenflächen mit Leitsilber kontaktiert und mit Silberableitungen versehen. Zur Messung der Gleichstromleitfähigkeit wurden Proben des Biotit Moen mit Platin als blockierendem Elektrodenmaterial bestrichen und mit Platinableitungen verbunden.

Der als eisenfreie Referenzprobe verwendete synthetische Fluor-Phlogopit wurde in Stücke von 5-2-0,5 mm gesägt und entsprechend der für die Messung vorgesehenen Orientierung des elektrischen Feldes mit Leitplatin kontaktiert.

3.2 Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Wechselstromleitfähigkeit wurde eine Impedanzmeßbrücke (HP 4192A) benutzt, die Messungen im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz zuläßt. Die Temperatureinstellung erfolgte mit einem Röhrenofen, der von einem Eurotherm-Regler (Typ 820 bzw. 818P) gesteuert wurde. Der nutzbare Meßbereich reichte von 20°C bis 700°C. In dem Röhrenofen war ein Quarzglasrohr eingesetzt, in welchem die zu messenden Proben nur durch die elektrischen Ableitungen fixiert waren. Der Probenraum konnte durch Oliven mit

Schliffhülsen gasdicht verschlossen werden. Die Messungen wurden unter Schutzgas (N_2) durchgeführt.

Zur Entfernung des Lösungsmittels aus den Elektrodenmaterialien und zur Herstellung definierter Hydratationszustände der Proben wurden diese 10 Stunden bei $110^\circ C$ im Schutzgasstrom vorgetrocknet.

Gleichstromleitfähigkeiten wurden an mit Platinelektroden kontaktierten, aus natürlichen Biotitkristallen hergestellten Präparaten entlang der Schichtebene mit einem Potentiostaten (Jaissle, Typ 10.000TB) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Der Meßbereich reichte von Raumtemperatur bis $400^\circ C$. Als Schutzgas wurde N_2 (5.0) verwendet.

4. Ergebnisse und Diskussion

Bei eisenhaltigen Schichtsilikaten ist wegen der gegebenen Anordnung von Elektronendonatoren (FeII) und -akzeptoren (FeIII) in der Struktur eine bevorzugte Elektronenleitung in der Schichtebene zu erwarten. Aus Vorversuchen war andererseits bekannt, daß der Hydratationszustand der Minerale ihre Leitfähigkeit wesentlich beeinflusst. Um die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen auf die Art der Besetzung der Oktaederpositionen in den Silikatschichten zurückführen und eine Vergleichbarkeit der an wasserfreien Glimmern und an hydratisierten Vermiculiten erhaltenen Meßwerte herzustellen, wurde die Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit bei $300^\circ C$ gemessen.

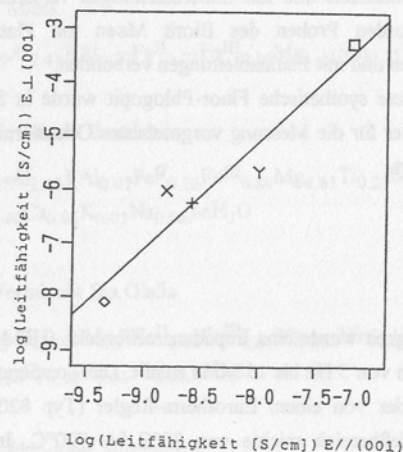


Abb. 1: Vergleich der bei $E_{\perp}(001)$ und $E_{\parallel}(001)$ gemessenen Leitfähigkeit (1 KHz, $300^\circ C$) von Biotit Miask (□), Biotit Moen (Y), Fluor-Phlogopit syn. (◇), Mg-Verm.-Benahavis (+), Mg-Verm.-Sta.Olalla (X).

In der Abbildung 1 ist die Wechselstromleitfähigkeit bei 1KHz für die fünf untersuchten Proben in Abhängigkeit von der Richtung des elektrischen Feldes dargestellt. Es tritt ein deutlicher Anisotropieeffekt auf, der durch die lineare Regression

$$\log \sigma(E_{\perp}(001)) = 2,01 \cdot \log \sigma(E_{\parallel}(001)) + 11,08$$

mit $r=0,96$ beschrieben wird. Mit zunehmender Leitfähigkeit nimmt die Anisotropie zugunsten der Leitung in der Schichtebene zu.

Die Meßwerte bestätigen auch die Annahme, daß die Höhe der Leitfähigkeit von der Art der Besetzung der Oktaederpositionen abhängt.

Abbildung 2 zeigt, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Anteil von Fe-Ionen an der Oktaederbesetzung besteht, für den sich die Beziehung

$$\log \sigma(E_{\perp}(001)) = 5,28 \cdot (Fe/(Fe+Mg)) - 7,47$$

mit $r=0,93$ ergibt.

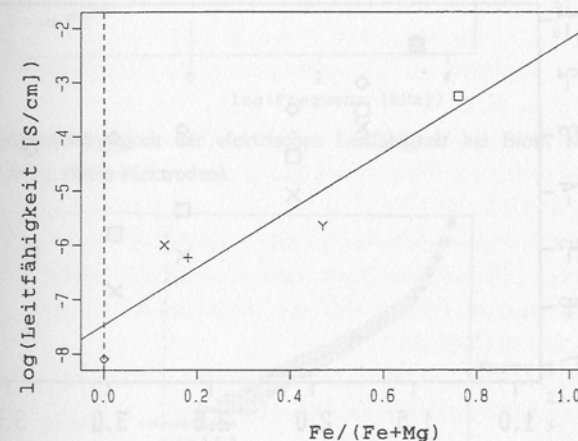


Abb. 2: Elektrische Leitfähigkeiten in Abhängigkeit vom (Fe/Fe+Mg)-Verhältnis der Oktaeder bei verschiedenen Schichtsilikaten ($T=573 K$, $v=1kHz$, $E_{\perp}(001)$). (□) : Biotit Miask, (Y) : Biotit Moen, (◇) : Fluor-Phlogopit (synthetisch), (+) : Mg-Vermiculit-Benahavis, (X) : Mg-Vermiculit-Sta.Olalla.

Der Elektronentransport über oktaedrisch gebundene Eisenionen sollte auch von deren Wertigkeit abhängen und durch ein ausgeglichenes Verhältnis von Elektronendonatoren zu -akzeptoren begünstigt werden. Wegen der engen Beziehung, die zwischen der Leitfähigkeit und den Gesamteisengehalten besteht, konnte der Einfluß des Oxidationsgrades jedoch nur an Proben gleichen Gesamteisengehaltes ermittelt werden. Die Voraussetzung hierfür sind bei Verwendung von Mineralen natürlicher Herkunft allenfalls durch die Untersuchung einer sehr großen Anzahl von Proben zu schaffen. Die vorliegenden, durch Untersuchungen von fünf Proben gewonnenen Ergebnisse lassen daher keine Aussage über den Einfluß des FeII/FeIII-Verhältnisses zu.

Der Befund, daß die Leitfähigkeit der untersuchten Schichtsilikate in hohem Maße durch Elektronentransport über Eisenionen bedingt ist, wird auch durch Ergebnisse gestützt, die bei der Untersuchung der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit erhalten wurden.

In der Arrhenius-Darstellung (Abbildung 3) zeigt sich bei Biotit Moen eine Übereinstimmung von Gleich- und Wechselstromleitfähigkeit bei etwa 400°C. Mit abnehmenden Temperaturen nimmt die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit zu, während die Gleichstromleitfähigkeit nahezu linear abfällt. Dieses Verhalten deutet auf elektronische Leitung hin.

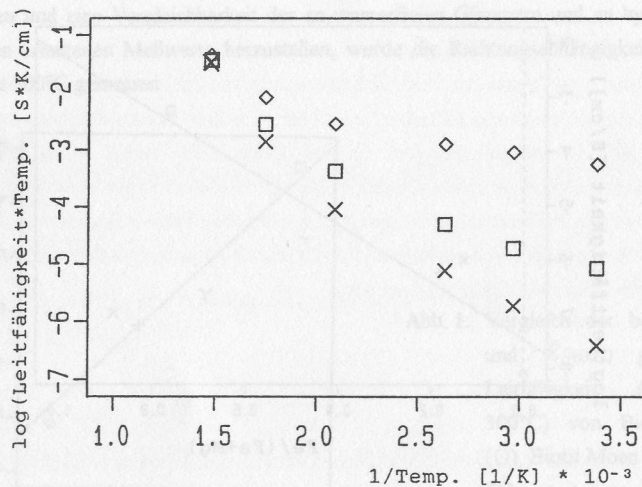


Abb. 3: Arrhenius-Darstellung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit von Biotit Moen ($\bar{E}_{\perp(001)}$) aus DC-Messungen (X) und AC-Messungen bei 1 KHz (□) und 100 KHz (◇).

Ein weiterer Hinweis auf elektronische Leitfähigkeit und die hierbei den oktaedrisch gebundenen Eisenionen zufallende Rolle ergibt sich aus dem Vergleich der Frequenz- und der Temperaturabhängigkeit zwischen dem eisenreichen Biotit Moen und dem eisenfreien Fluor-Phlogopit. Während der Biotit mit einer bei 400°C weitgehend frequenzunabhängigen Leitfähigkeit Ohm'sches Verhalten zeigt (Abbildung 4), verhält sich der eisenfreie Phlogopit im untersuchten Temperaturbereich wie ein Kondensator und weist keine signifikante Erhöhung seiner Leitfähigkeit mit steigender Temperatur auf (Abbildung 5). Allerdings bleibt bei der hier vorgenommenen Deutung dieses Befundes der Umstand unberücksichtigt, daß die beiden Minerale sich außer in ihrem Eisengehalt auch in ihren Gehalten an strukturellen Hydroxylgruppen und damit an Protonen als potentiellen Ladungsträgern unterscheiden.

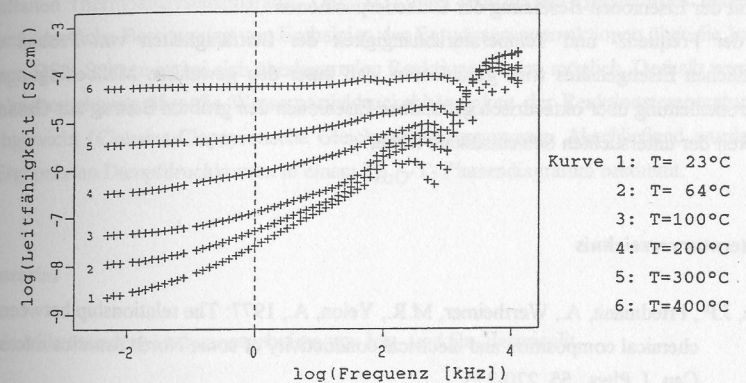


Abb. 4: Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei Biotit Moen (Einkristall, $\bar{E}_{\perp(001)}$), Platin-Elektroden).

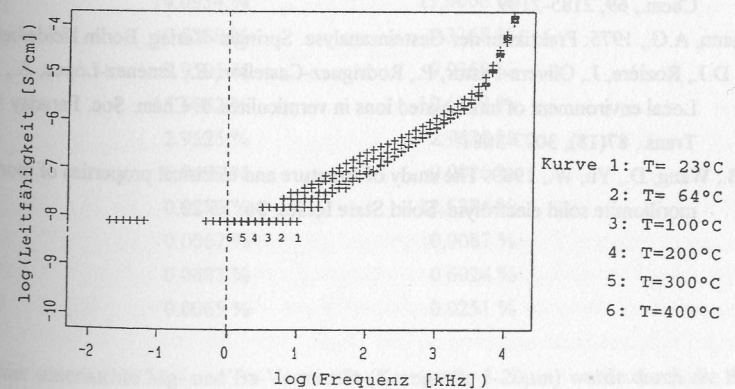


Abb. 5: Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei Fluor-Phlogopit, (Einkristall, $\bar{E}_{\perp(001)}$), Platin-Elektroden).

5. Zusammenfassung

An cm-großen plättchenförmigen Präparaten aus zwei natürlichen Biotiten, zwei natürlichen Vermiculiten und einem synthetischen Fluor-Phlogopit wurden Gleich- und Wechselstromleitfähigkeiten bei unterschiedlicher Orientierung des elektrischen Feldes vorgenommen. Hierbei wurde eine ausgeprägte Anisotropie mit höherer Leitfähigkeit in Richtung der Schichtebene festgestellt.

Die mit Wechselstrom bei 1KHz und 300°C gemessene Leitfähigkeit der Minerale korreliert eng mit der Eisenionen-Besetzung der Oktaederpositionen.

Aus der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten von Proben unterschiedlichen Eisengehaltes wird geschlossen, daß unter den gewählten Meßbedingungen die Elektronenleitung über oktaedrisch gebundene Eisenionen den größten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit der untersuchten Schichtsilikate leistet.

6. Literaturverzeichnis

- Crine, J.P., Friedmann, A., Wertheimer, M.R., Yelon, A., 1977: The relationship between chemical composition and electrical conductivity of some North America micas. *Can. J. Phys.*, **55**, 270-275.
- Fripiat, J.J., Jelli, A., Poncelet, G., André, J., 1965: Thermodynamic properties of adsorbed water molecules and electrical conduction in montmorillonites and silicas. *J. Phys. Chem.*, **69**, 2185-2199.
- Herrmann, A.G., 1975: *Praktikum der Gesteinsanalyse*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Jones, D.J., Rozière, J., Olivera-Pastor, P., Rodriguez-Castellon, E., Jiménez-López, A., 1991: Local environment of intercalated ions in vermiculites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87(18)**, 3077-3081.
- Zhu, B., Wang, D., Yu, W., 1989: The study of structure and electrical properties of montmorillonite solid electrolyte. *Solid State Ionics*, **36**, 15-22.

Die Dehydratation von Vermiculiten im Vakuum

R. Schütte und H. Graf von Reichenbach

Institut für Bodenkunde und Sonderforschungsbereich 173, Universität Hannover,
Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover

Die Dehydratation von Mg- und Ba-Vermiculit biotitischen Ursprungs wurde mit einer STA (Simultanen Thermoanalysenapparatur, DSC/TG) unter reduziertem Gesamtdruck untersucht. Die herkömmliche Bestimmung von Enthalpien der Entwässerungsreaktionen über die Integration von DSC-Spitzen ist bei sich überlagernden Reaktionen kaum möglich. Deshalb wurde die Enthalpieberechnung über die Wasserpartialdruckabhängigkeit der Reaktionstemperaturen im Gleichgewicht (Clausius-Clapeyronsche Gleichung) vorgenommen. Abschließend wurden aus den Ergebnissen Dampfdruckkurven in einem P_{H_2O} -T- Phasendiagramm bestimmt.

1. Material

Tab. 1: Mikrosonden-Analysenergebnisse von Mg- und Ba-Vermiculit.

Gew. %	Mg-Vermiculit	Ba-Vermiculit
SiO ₂	36.8842 %	34.5108 %
Al ₂ O ₃	14.0934 %	13.4006 %
Fe ₂ O ₃	9.5289 %	9.3168 %
FeO	9.9505 %	9.9350 %
MgO	15.6882 %	10.6853 %
TiO ₂	2.9525 %	2.9626 %
MnO	0.0499 %	0.0016 %
BaO	0.0286 %	12.5284 %
CaO	0.0067 %	0.0087 %
K ₂ O	0.0487 %	0.6024 %
Na ₂ O	0.0065 %	0.0251 %

Der hier untersuchte Mg- und Ba-Vermiculit (Korngröße 5-20µm) wurde durch die Behandlung mit den entsprechenden wässrigen Chloridlösungen durch Austausch der Zwischenschichtkationen aus einem Biotit (Herkunft: Moen, Norwegen) dargestellt. Die chemische Ana-