

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

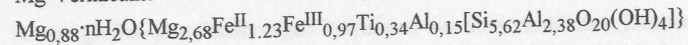
Tab. 1: Mikrosonden-Analysenergebnisse von Mg- und Ba-Vermiculit.

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 %

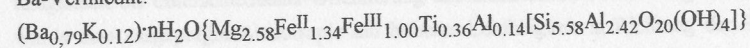
Der hier untersuchte Mg- und Ba-Vermiculit (Korngröße 5-20µm) wurde durch die Behandlung mit den entsprechenden wässrigen Chloridlösungen durch Austausch der Zwischenschichtkationen aus einem Biotit (Herkunft: Moen, Norwegen) dargestellt. Die chemische Ana-

lyse der beiden Vermiculite wurde mit einer Mikrosonde durchgeführt (Tab. 1). Daraus wurden auf der Basis von 44 Anionenladungen folgende Summenformeln berechnet.

Mg-Vermiculit:



Ba-Vermiculit:



2. Apparatur und Versuchsdurchführung

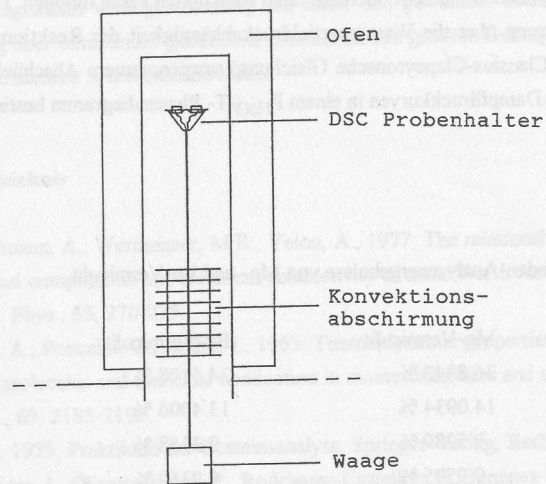


Abb. 1: Schematische Darstellung der STA.

Die Vermiculite wurden in der in Abb. 1 schematisch dargestellten STA 429 von Netzsch (Selb), einer simultanen Thermoanalysenapparatur untersucht, die eine gleichzeitige Messung von Daten der Wärmefluss-DSC und Thermogravimetrie ermöglicht. Dazu wurden 20 mg des zu untersuchenden Materials in einen zylinderförmigen Aluminiumtiegel mit 7 mm Durchmesser und 2,5 mm Höhe eingewogen. Der Tiegel wurde mit einem Aluminiumdeckel mit einem Loch (1 mm Durchmesser) verschlossen, um einen Austrag des Feststoffes während der Messung zu verhindern. Als Referenzmaterial wurde das drei Tage auf 1050°C erhitzte Probenmaterial verwendet. Probe und Referenz wurden in der STA von Raumtemperatur mit

einer Heizrate von 1°C/min auf 320°C bei konstant gehaltenem Gesamtdruck erhitzt. Die Messung wurde unter verschiedenen Gesamtdrücken wiederholt.

3. Meßergebnisse

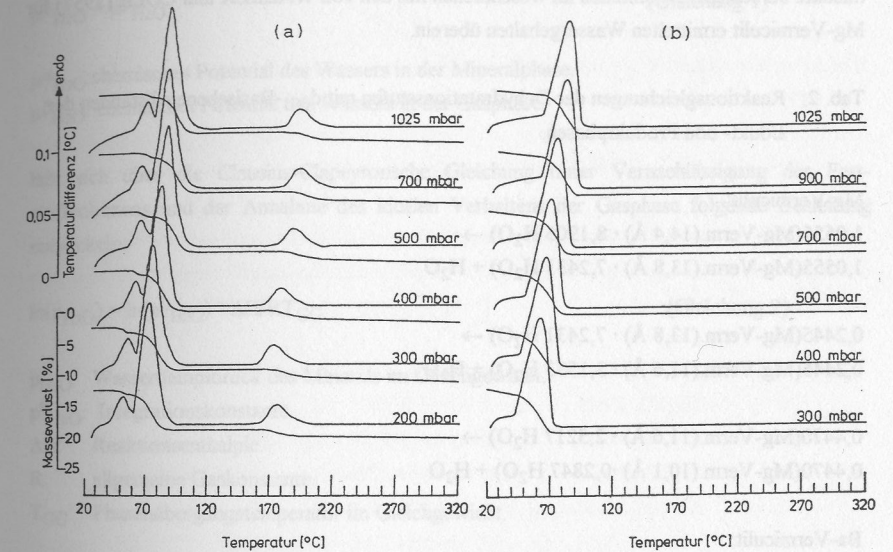


Abb. 2: DSC/TG-Messungen von Mg- (a) und Ba-Vermiculit (b).

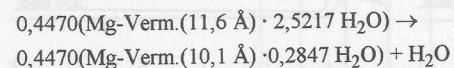
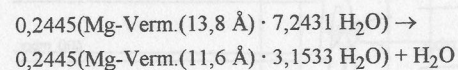
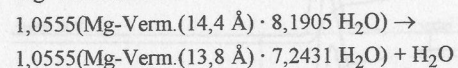
Wie Abbildung 2 zeigt, entwässert der Mg-Vermiculit im untersuchten Temperaturintervall in drei diskreten Stufen. Der Ba-Vermiculit zeigt nur eine Dehydrationsstufe. Zur Charakterisierung der Temperaturlage einer DSC-Spitze eignet sich sowohl die Temperatur des Extremwertes als auch die Temperatur, bei der das DSC-Signal beim Aufheizen die Basislinie verläßt (Einsatztemperatur). Da die Einsatztemperatur eine geringere Abhängigkeit von der Kinetik der Entwässerungsreaktion als die Extremumtemperatur zeigt und sich näher an den Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes befindet, wurde für die weitere Auswertung die Einsatztemperatur gewählt. Sowohl die Extremum- als auch die Einsatztemperaturen der Entwässerungsreaktionen sind bei Erniedrigung des Gesamtdruckes zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben.

4. Auswertung

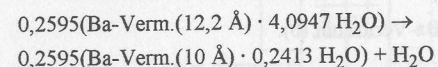
Die Auswertung der TG-Signale ergibt Gesamtwassergehalte in den Zwischenschichten von 16,55 % bei Mg-Vermiculit und 6,95 % bei Ba-Vermiculit. Auf dieser Grundlage lassen sich die in Tabelle 2 angegebenen Reaktionsgleichungen für die Entwässerungsstufen beider Vermiculite berechnen. Sie stimmen im wesentlichen mit den von WALKER und COLE (1957) für Mg-Vermiculit ermittelten Wassergehalten überein.

Tab. 2: Reaktionsgleichungen der Dehydratationsstufen mit d_{001} -Basisebenenabständen der Edukt- und Produktphasen.

Mg-Vermiculit:



Ba-Vermiculit:



4.1 Enthalpiebestimmung der verschiedenen Entwässerungsstufen von Mg- und Ba-Vermiculit

Die Enthalpien für die in Tab. 2 aufgeführten Dehydratationsreaktionen lassen sich durch

- eine Integration der DSC-Spitzen oder durch
- die Auswertung der Wasserpartialdruckabhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen im Gleichgewicht ermitteln.

Die erste Möglichkeit der Enthalpiebestimmung erweist sich bei sich überlagernden Reaktionen als wenig geeignet, weil die Flächen unter den DSC-Spitzen den einzelnen Reaktionen nicht genau genug zugeordnet werden können.

Im Gegensatz dazu bietet die zweite Möglichkeit der Enthalpieberechnung den Vorteil überlagerte Reaktionen auswerten zu können, da die Einsatztemperaturen unabhängig von der

Basislinie einfach bestimmt werden können (VAN GROOS u. GUGGENHEIM., 1986; MILLER et al., 1991).

Aus der allgemeinen Gleichgewichtsbeziehung

$$\mu^{\alpha}_{\text{H}_2\text{O}} = \mu^{\beta}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$\mu^{\alpha}_{\text{H}_2\text{O}}$: chemisches Potential des Wassers in der Mineralphase.

$\mu^{\beta}_{\text{H}_2\text{O}}$: chemisches Potential des Wassers in der Gasphase.

läßt sich über die Clausius-Clapeyronsche Gleichung unter Vernachlässigung des Feststoffvolumens und der Annahme des idealen Verhaltens der Gasphase folgende Beziehung entwickeln:

$$\ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) = \ln(p^0_{\text{H}_2\text{O}}) - \Delta H/RT_{\text{GG}} \quad (\text{Gleichung 2})$$

$p_{\text{H}_2\text{O}}$: Wasserdampfdruck des Minerals im Gleichgewicht.

$p^0_{\text{H}_2\text{O}}$: Integrationskonstante.

ΔH : Reaktionsenthalpie.

R : allgemeine Gaskonstante.

T_{GG} : Phasenübergangstemperatur im Gleichgewicht.

Die Einsatztemperaturen sind von der Heizrate abhängig. Diese Abhängigkeit läßt sich durch das Auftreten eines Wasserpartialdruckgradienten über der Probe erklären, der bei der Phasenübergangstemperatur durch die Wasserentwicklung auftritt. Dadurch steigt der Wasserpartialdruck über der Probe über den Wasserdampfdruck des Vermiculits und verschiebt die Einsatztemperatur zu höheren Temperaturen. Je größer die Heizrate gewählt wird, desto steiler wird der Wasserpartialdruckgradient und umso höher wird die Einsatztemperatur. Sie zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Heizrate (Abb. 3).

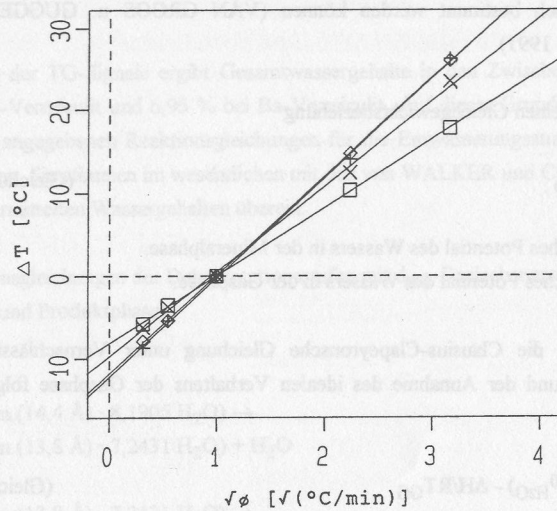


Abb. 3: Abhängigkeit der Einsatztemperaturen von der Heizrate.

- × ΔT_0 (Mg-Verm. 14,4/13,8 Å) = -9,7°C
- ◇ ΔT_0 (Mg-Verm. 13,8/11,6 Å) = -11,9°C
- + ΔT_0 (Mg-Verm. 11,6/10,1 Å) = -12,3°C
- ΔT_0 (Ba-Verm. 12,2/10,0 Å) = -8,2°C

Um die Gleichgewichtstemperaturen der Phasenübergänge T_{GG} zu ermitteln, wurde auf die Einsatztemperatur bei der Heizrate 0°C/min extrapoliert:

$$T_{GG} = T_E(\varphi=1^\circ\text{C/min}) + \Delta T_0 \quad (\text{Gleichung 3})$$

$$\Delta T_0 = T_E(\varphi=0^\circ\text{C/min}) - T_E(\varphi=1^\circ\text{C/min}) \quad (\text{Gleichung 4})$$

$$\Delta T(\varphi) = T_E(\varphi) - T_E(\varphi=1^\circ\text{C/min}) \quad (\text{Gleichung 5})$$

T_E : Einsatztemperatur.

φ : Heizrate.

Da im Gleichgewicht Wasserpartialdruck und Wasserdampfdruck gleich sind, läßt sich der Wasserdampfdruck der Mineralphase über folgende Gleichung berechnen:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{ges}} \cdot \text{RH} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{DD}} \cdot p_{\text{atm}}^{-1} \quad (\text{Gleichung 6})$$

- p_{ges} : Gesamtdruck im Probenraum.
- RH: relative Feuchte.
- $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{DD}}$: Dampfdruck von Wasser.
- p_{atm} : Atmosphärendruck.

Die Beziehung vernachlässigt die bei der Entwässerung entstehende Wassergasmenge und ist deshalb nur bei großem Gasvolumen im Probenraum, kleiner Probenmenge und großen Gesamtdrücken gültig. Bei einem Gesamtvolumen von ca. 13 l, einer Probenmasse von 20 mg und einem Gesamtdruck von minimal 200 mbar bleibt der Fehler vernachlässigbar klein.

Trägt man den Logarithmus des Wasserdampfdruckes gegen den Kehrwert der Phasenübergangstemperaturen im Gleichgewicht auf, lassen sich gemäß Gleichung 2 die Reaktionsenthalpien über eine lineare Regression berechnen (Abb. 4).

Tab. 3: Reaktionsenthalpien und Integrationskonstanten.

- × Mg-Verm. (14,4/13,8 Å): $\Delta H = 58,8 \text{ kJ/mol}$ $\ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) = 29,3$
- ◇ Mg-Verm. (13,8/11,6 Å): $\Delta H = 67,3 \text{ kJ/mol}$ $\ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) = 31,3$
- + Mg-Verm. (11,6/10,1 Å): $\Delta H = 91,6 \text{ kJ/mol}$ $\ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) = 32,4$
- Ba-Verm. (12,2/10,0 Å): $\Delta H = 50,3 \text{ kJ/mol}$ $\ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) = 26,1$

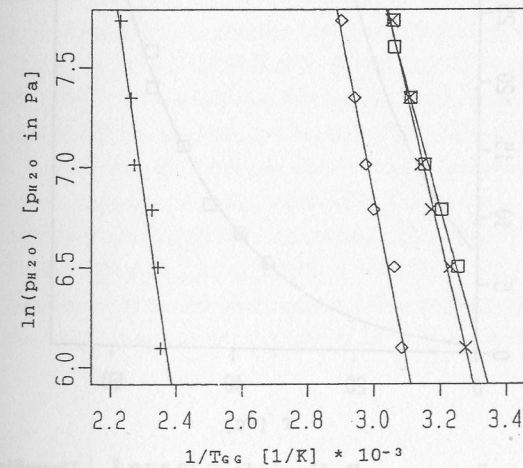


Abb. 4: Dampfdruckabhängigkeit der Phasenübergangstemperatur.

4.2 Bestimmung von p_{H_2O} -T-Phasendiagrammen

Mit Hilfe der in Tab. 3 aufgelisteten Größen und Gleichung 2 lassen sich die p_{H_2O} -T-Phasendiagramme des Mg- und Ba-Vermiculits aufstellen (Abb. 5).

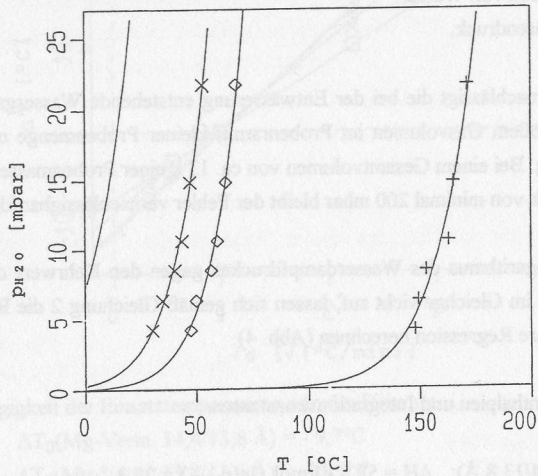


Abb. 5a: p_{H_2O} -T-Phasendiagramm von Mg-Vermiculit. \times 14.4/13.8 Å; \diamond 13.8/116 Å; + 11.6/10.1 Å; | Dampfdruckkurve von Wasser.

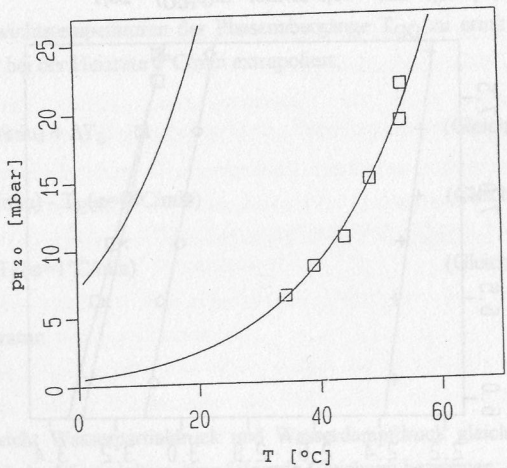


Abb. 5b: p_{H_2O} -T Phasendiagramm von Ba-Vermiculit. \square 12,2/10 Å, | Dampfdruckkurve von Wasser.

Literatur

Groos, A.F. van, Guggenheim, S., 1986: Dehydration of K-exchanged montmorillonite at elevated temperatures and pressures, *Clays Clay Miner.*, **34**, 281-286.
 Miller, A.K., Guggenheim, S., Groos, A.F., 1991: Bond energy of adsorbed and interlayer water: Kerolite dehydration at elevated pressures, *Clays Clay Miner.*, **39**, 127-130.
 Walker, G.F., Cole, W.F., 1957: The differential thermal investigation of clays, *Mineralogical Society (Clay minerals group)*, London, 191-206.