

**Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie  
und  
Leistungsdifferenzkalorimetrie  
zur thermodynamischen Charakterisierung  
von Mineralen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der Fakultät für Geowissenschaften der Ruhr-Universität Bochum  
angenommene  
Dissertation

von  
Wolf-Achim Kahl  
aus Niebüll

Betreuung: Prof. Dr. W. V. Maresch  
Tag der mündlichen Prüfung: 04. Juli 2000

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit bildet den Abschluß meiner Doktorandenzeit, in Anbetracht der Arbeitsmarktsituation womöglich aber auch das Ende meiner Beschäftigung in der Mineralogie. Sie hat mir jedoch ermöglicht - meinem Bild der Mineralogie entsprechend, in dem Feldforschung *und* Labor eine Einheit bilden - einer Diplomarbeit im Gelände nun die experimentelle Forschung folgen zu lassen. Meine Arbeit wäre ohne Betreuung, Diskussionen und Verwaltung natürlich nicht möglich gewesen. Mein herzlicher Dank gilt daher

- Walter V. Maresch für die Möglichkeit, mit einer solch interessanten Methode wie der Lösungskalorimetrie den zweiten Teil meines Bildes der Mineralogie verwirklichen zu können
- Michael Carpenter für seine kollegiale Hilfsbereitschaft und sehr gewissenhafte Dokumentation bei der Übergabe seines Kalorimeters in meine Hände
- Thomas Fockenberg, der immer für mich ansprechbar war, für seine Freundschaft
- Klaus Grevel für wertvolle Tipps und Fachgespräche unter raren Kollegen
- Kirsten Keppler und Kai Düffels für die Durchführung von RFA- und Wasseranalysen
- Alex Navrotsky für einen Tag voll substanzieller Gespräche in Freiberg
- Eckart Emde und Kurt Bücher für ihre freundliche Unterstützung über das Geschäftliche hinaus
- Jürgen Rotzing für seine exzellente und freundliche Arbeit an meinen Glasbauteilen
- Thomas Reinecke für seine Unterstützung nicht nur in Röntgenbelangen
- Udo Trombach für seine Hilfe bei DSC-Messungen und manch anderes
- Herrn Andersen und der Dame und Herren der Werkstatt für ihre Arbeit
- den Herren Baller und Heinke für ihre tatkräftige Unterstützung in Fragen der Hydrothermalapparaturen bzw. der Elektronik von Ofensteuerungen
- Frau Mieles für die Einbettung meiner Pulvern und Kristallitproben
- der Präparation für größeres
- Herrn Bernhardt für gute Nachbarschaft
- Achim Schlieper für Hilfe bei hartnäckigen Softwareproblemen
- Hans-Peter Schertl für seine Stielaugen auf Mineralienbörsen (und Flohmärkten)
- der Kaffeerrunde für ihren Kaffee
- einer speziellen Riege von Dok- und Postdoctoranden sowie allen Mitgliedern des Instituts für ihre Unterstützung
- meiner Freundin Dorothea an dieser Stelle für die Verwirklichung der neuen Rechtschreibung (aber: „sodass“ hätten doch lieber getrennte Worte bleiben sollen...)

Meinen besonderen Dank möchte ich Michael Burchard aussprechen, den ich nicht nur in Sachen Computer, Voltmeter, Hydrothermallabor, Röntgen, Makroprogrammierung usw. befragen konnte, sondern der auch meine negativen Wellen stets gutmütig absorbiert hat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	<b>I</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>II</b>
1. Einleitung .....	1
1.1 Aufgabenstellung dieser Arbeit .....	2
2. Thermodynamische Grundlagen der Kalorimetrie .....	3
2.1 Klassifizierung von Kalorimetern .....	5
3. Bleiborat-Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie .....	8
3.1 Kalorimeter nach Calvet .....	8
3.2 Aufbau von Gerät und Labor .....	9
3.2.1 Hochtemperatur-Lösungskalorimeter .....	9
3.2.2 Glaseinsätze und Korundstopfen .....	13
3.2.3 Probenkammer und Platintiegel .....	13
3.2.4 Einsatz von Spülgas .....	14
3.2.5 Laborklima .....	14
3.2.6 Voltmeter und Messcomputer .....	15
3.3 Kalibrierung .....	16
3.4 Versuchsvorbereitung .....	16
3.4.1 Vorbereitung von Platintiegeln, Glaseinsätzen und Gerät .....	16
3.4.2 Probenvorbereitung .....	18
3.5 Versuchsdurchführung und Messmethoden .....	19
3.5.1 Versuchsdurchführung .....	19
3.5.2 Messmethoden .....	20
3.6 Auswertung und Berechnung von Enthalpiegrößen .....	22
3.6.1 Ergebnis einer Messung (integrale Lösungswärme) .....	22
3.6.2 Enthalpieunterschiede [ $H_{\text{TCal}} - H_{\text{RT}}$ ] .....	23
3.6.3 Enthalpien von Umwandlungs- und Zerfallsreaktionen .....	23
3.6.4 Berechnung von Bildungswärmen mithilfe von Reaktionszyklen .....	23
4. Lösungskalorimetrie: Einfluss kritischer Größen .....	26
4.1 Verschiedene Korundstandards als Kalibriersubstanzen .....	26

4.2 Unterschiede zwischen rechter und linker Seite.....	26
4.3 Elektronik.....	28
4.4 Einsatz von Spülgasen in der Lösungskalorimetrie.....	30
4.5 Charakterisierung der Proben.....	33
4.6 Korngröße der Proben.....	34
<b>5. Leistungsdifferenzkalorimetrie.....</b>	<b>35</b>
5.1 Leistungskompensiertes, dynamisches Scanning-Kalorimeter, Modell Pyris	
1 DSC der Firma Perkin-Elmer.....	35
5.2 Kalibrierung.....	36
5.3 Probenvorbereitung.....	37
5.4 Bestimmung von Wärmekapazitäten.....	38
5.4.1 Berechnung von Wärmekapazitäten.....	38
5.4.2 Wahl des Standards für $C_p$ -Messungen.....	40
5.4.3 Messung von Wärmekapazitäten.....	41
5.4.4 Fehlerbetrachtung.....	41
<b>6. Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen.....</b>	<b>43</b>
6.1 Charakterisierung der Proben.....	43
6.1.1 Analytische Methoden.....	43
6.1.2 Probenbeschreibung.....	44
6.2 Ergebnisse der Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie.....	48
6.2.1 Integrale Lösungswärmen.....	48
6.2.2 Korrektur von integralen Lösungswärmen.....	52
6.3 Ergebnisse der Leistungsdifferenzkalorimetrie (DSC).....	55
6.3.1 Molwärmern $C_p$ (50-500 °C).....	55
6.3.2 Korrekturen der gemessenen Molwärmern.....	56
<b>7. Thermodynamische Eigenschaften ausgewählter Silikate.....</b>	<b>59</b>
7.1 Tremolit $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ .....	60
7.1.1 Bildungswärme $\Delta H_{f,\text{Tr}}$ .....	60
7.1.2 Wärmekapazität $C_{p,\text{Tr}}$ .....	62
7.2 Glaukophan $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ .....	64
7.2.1 Bildungswärme $\Delta H_{f,\text{Gln}}$ .....	64
7.2.2 Wärmekapazität $C_{p,\text{Gln}}$ .....	67

7.3 Pargasit $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ .....	70
7.3.1 Bildungswärme $\Delta H_{f,\text{Prg}}$ .....	70
7.3.2 Wärmekapazität $C_{p,\text{Prg}}$ .....	75
7.4 Talk $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .....	76
7.4.1 Bildungswärme $\Delta H_{f,\text{Tc}}$ .....	76
7.4.2 Wärmekapazität $C_{p,\text{Tc}}$ .....	78
7.5 Richterit $\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ .....	80
7.5.1 Bildungswärme $\Delta H_{f,\text{Rich}}$ .....	80
7.6 Untersuchung des Mischungsverhaltens von Amphibolen der Mischreihe $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ .....	83
7.7 Untersuchung des Mischungsverhaltens natürlicher Natriumamphibole.....	87
7.8 Untersuchung der Mischungswärme der Olivinmischreihe Forsterit-Tephroit.....	90
8. Diskussion und Zusammenfassung.....	94
9. Kurzfassung.....	102
Literaturverzeichnis.....	104
<b>Anhang</b> .....	
Anhang A. Abkürzungsverzeichnis.....	1
A.1 Minerale und Phasen.....	1
A.2 Thermodynamische Symbole.....	2
A.3 Verschiedenes.....	3
Anhang B. Bezugsadressen (beide Kalorimeter).....	4
Anhang C. Analysen und Summenformeln.....	5
Anhang D. Einzelmessungen der integralen Lösungswärme.....	7
Anhang E. Messungen der molaren Wärmekapazität.....	8

# 1. Einleitung

Das Verständnis gesteinsbildender Prozesse ist den modernen Geowissenschaften ein zentrales Anliegen. Um zu den heutigen komplexen geotektonischen Modellen zu gelangen, mussten – und müssen – verschiedene wissenschaftliche Disziplinen einander ergänzen. Die aus Geländebeobachtung und mikroskopischer Untersuchungen ermittelten relativen Stabilitätsbeziehungen von Mineralen in Gesteinen konnten durch Kombination mit den Ergebnissen verschiedener experimenteller Arbeitstechniken mit Hilfe der Thermodynamik in einen absoluten Rahmen gestellt werden. Um die Gleichgewichtsbeziehungen und das Reaktionsverhalten von Mineralen vorhersagbar zu machen, wird die Kenntnis thermodynamischer Größen wie Volumen ( $V$ ), Enthalpie ( $H$ ), Entropie ( $S$ ) und Wärmekapazität ( $C_p$ ) benötigt.

Die Mehrzahl der heute vorliegenden Bestimmungen von Enthalpie und Entropie entstammt aus Gleichgewichts- und Klammerversuchen mit natürlichen oder synthetischen Mineralen bei erhöhten Druck - und Temperaturbedingungen ( $P$ ,  $T$ ). Um die für Standardbedingungen ( $25\text{ °C}$ ,  $1\text{ bar}$ ) angegebenen Daten von Enthalpie, Entropie bzw. freier Enthalpie auf ( $P,T$ ) extrapolieren zu können, müssen die Wärmekapazitäten der Reaktionspartner bekannt sein. Diese sind jedoch häufig, gerade im Fall der Amphibole, zumeist nur abgeschätzt. Die Messung von  $C_p$  für weitere Phasen und die kritische Überprüfung schon existierender Daten durch Leistungsdifferenzkalorimetrie ist daher dringend notwendig.

Die Bestimmung der Enthalpie einer Phase aus der ( $P,T$ )-Lage einer Reaktionskurve, d. h. aus  $\Delta H_r$  bzw.  $\Delta G_r$ ,  $\Delta S_r$  und den Enthalpien der anderen Reaktionsteilnehmer ist eine Möglichkeit. Eine alternative Möglichkeit besteht darin, diese Größe durch direkte Messung der Reaktionsenthalpie ( $\Delta H_r$ ) und den Enthalpien der anderen Reaktionsteilnehmer zu isolieren. Dies leistet die Lösungskalorimetrie, da durch sie – im Unterschied zu den Klammerversuchen –  $\Delta H_r$  direkt zugänglich ist.

Gegenwärtig werden die bisher vorliegenden Daten zu  $H$ ,  $S$  und  $C_p$  von Mineralen auf zwei recht unterschiedliche Arten aufbereitet und der Nutzung durch andere Wissenschaftler zugänglich gemacht. Zum einen wurden diese Größen in Tabellenwerken wie Robie et al. (1979) oder Robie & Hemingway (1995) zusammengestellt. Hier sind direkte kalorimetrische Messungen in einem recht hohen Maße integriert. Demgegenüber wurden von einigen Autoren (Berman 1988, Holland & Powell 1998 u. a.) sogenannte „intern konsistente

Datensätze“ erarbeitet, die über spezielle mathematische Verfahren die optimalen Lösungen für H, S und G für alle in ihnen berücksichtigten Experimente liefern. Es zeigte sich bei der Auswahl der Rohdaten, dass einige Ergebnisse aus Flusssäure- und Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie nicht in den mathematischen Verfeinerungsprozess einbezogen werden konnten. Dies betraf vor allem die Kalorimetrie wasserhaltiger Phasen aus älteren Publikationen. Während die lösungskalorimetrischen Daten zu Carbonaten, Alumosilikaten, Olivin, Pyroxenoiden oder Granat gut mit den Resultaten aus den Klammerversuchen übereinstimmten, gab es gerade bei den so wichtigen Mineralen Tremolit und Talk erhebliche Diskrepanzen zwischen den vorliegenden Bestimmungen der Enthalpie.

Erst Mitte der neunziger Jahre wurden im Labor von A. Navrotsky (Princeton, später Davis, USA) die apparativen und theoretischen Grundlagen geschaffen, auf deren Basis auch die Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie wasserhaltiger Phasen zu konsistenten Ergebnissen führt. Das im Rahmen dieser Arbeit in Bochum aufgebaute Labor ist das zweite überhaupt, das derart ausgedehnte Forschungsarbeit an wasserhaltigen Phasen durchführt. Es ist darüber hinaus jedoch das erste, welches die Enthalpien wasserhaltiger Minerale durch Betrachtung ganz verschiedener Reaktionen, an denen die bisher problematische Komponente H<sub>2</sub>O auf unterschiedlichste Weise beteiligt ist, konsistent bestimmt hat.

## **1.1 Aufgabenstellung dieser Arbeit**

Zentrales Anliegen dieser Arbeit ist die Charakterisierung der wichtigen Phasen Tremolit und Talk durch Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie (bzgl. H) und Leistungsdifferenzkalorimetrie (bzgl. C<sub>p</sub>). Dies konnte auf die Amphibole Glaukophan und Pargasit ausgedehnt werden. Die Untersuchung und eventuelle Bestätigung vorhandener Abschätzungen von Enthalpien durch Lösungskalorimetrie ist, trotz der relativ hohen Fehler dieser Methode, aus folgendem Grund von unschätzbare Bedeutung: während in Klammer- und Gleichgewichtsexperimenten die Eigenschaften der beteiligten Stoffe letztlich über die Vorgänge an ihrer Oberfläche (Diffusion an Korngrenzen, Austauschgleichgewichte mit Fluiden) charakterisiert werden, machen die Experimente der Kalorimetrie stets Aussagen über das *ganze* Volumen der Probe.

Ein weiterer Punkt ist die Untersuchung von Mischkristallreihen. Während die Tabellenwerke und intern konsistenten Datensätze mittlerweile die Thermodynamik der Endglieder relativ zuverlässig beschreiben, sind im Fall der Mischungsreihen noch weitere Daten nötig. Durch Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie können direkt Exzessenthalpien

gemessen werden. Dies wurde an Mischkristallen der Reihe Forsterit-Tephroit unternommen. Darüber hinaus wurde mit Hilfe der Leistungsdifferenzkalorimetrie untersucht, ob Mitglieder der Reihe Cummingtonit-Grunerit sowie Vertreter der Natriumamphibole Exzesswärmekapazitäten besitzen.

Um die oben beschriebenen Untersuchungen durchzuführen, mussten zunächst zwei Labors zur Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie bzw. Leistungsdifferenzkalorimetrie aufgebaut werden und für beide Kalorimeter die Betriebsbedingungen und Messtechniken optimiert werden. Da das Verfahren der dynamischen Leistungsdifferenzkalorimetrie heutzutage durch die Verbreitung kommerzieller DSC-Geräte eine weite Anwendung gefunden hat, wird diese Methode vergleichsweise knapp unter Angabe von weiterführender Literatur beschrieben und lediglich das Ergebnis verschiedener Optimierungsprozeduren vorgestellt. Demgegenüber sind Kalorimeter vom Calvet-Typ zur Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie selten, da sie fast alle dem Selbstbau entstammen (erst seit diesem Jahr bietet die Firma Setaram ein kommerzielles Calvet-Kalorimeter an). Da bei dieser Methode der Einfluss des Experimentators enorm ist, werden relativ viele Einzelheiten der Arbeitsprozeduren angegeben. Im Hinblick auf dieses Gerät stellt die nachfolgende Zusammenfassung des Know-how eine unverzichtbare praktische Betriebsanleitung dar, die in dieser Form nicht aus einem Literaturstudium gewonnen werden kann.

## **2. Thermodynamische Grundlagen der Kalorimetrie**

Um das Reaktionsverhalten von Mineralen oder den Zustand eines Systems bei veränderten Bedingungen (P, T,  $f_{O_2}$  etc. ) vorherzusagen, müssen die thermodynamischen Daten der beteiligten Phasen bekannt sein. Sollen z. B. Bildungsbedingungen natürlicher Gesteine durch thermodynamische Berechnungen bestimmt werden, muss gewährleistet sein, dass der zu untersuchende Zustand des Systems einen Gleichgewichtszustand darstellt. In diesem Fall gilt für Reaktionsgleichgewichte bei Druck und Temperatur (s. Lehrbücher der Thermodynamik, z. B. Chatterjee 1990, Cemič 1988; zu den Abkürzungen s. Anhang A):

$$\Delta G_r = -RT \ln K (P, T) \quad (2.1)$$

Schreibt man die linke Seite der Gleichung aus und verwendet aus Gründen der Übersichtlichkeit bereits das Reaktionsvolumen  $\Delta V_r (P, T)$ , ergibt sich für reine Englieder die

freie Enthalpie der Reaktion  $\Delta G_r$  zu

$$\Delta G_r(P, T) = \Delta H_r^\circ + \int_{298.15}^T \Delta C_p \, dT - T \left( \Delta S_r^\circ + \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \right) + \Delta V_r(P, T) \quad (2.2)$$

Berücksichtigt man weiter, dass für die Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen  $\Delta H_r^\circ$ , für die Änderung der Wärmekapazität eines Systems bei einer Reaktion  $\Delta C_p$ , sowie für die Entropie einer Reaktion  $\Delta S_r^\circ$  (bei Standardbedingungen) gilt

$$\Delta H_r^\circ = \sum v_i \Delta H_{f,i}^\circ, \quad \Delta C_p = \sum v_i C_{p,i} \quad \text{und} \quad \Delta S_r^\circ = \sum v_i S_i^\circ \quad \text{mit} \quad S_i^\circ = \int_0^{298.15} \frac{C_{p,i}}{T} \, dT \quad (2.3)$$

wird schnell ersichtlich, dass für die Lösung der Gleichungen die Kenntnis der Reaktionswärmen  $\Delta H_r^\circ$  bzw. der Bildungswärmen  $\Delta H_{f,i}^\circ$  und Wärmekapazitäten  $C_{p,i}$  von fundamentaler Bedeutung ist.

Die in Glg. (2.2) enthaltene Reaktionsenthalpie  $\Delta H_r^\circ$  setzt sich nicht aus den molaren Enthalpien  $H$  der Reaktionsteilnehmer, sondern aus den Bildungswärmen  $\Delta H_f^\circ$  der Reaktionsteilnehmer zusammen. Dies hat seine Ursache darin, dass uns die Enthalpie  $H$  eines Stoffes im Unterschied zur molaren Entropie oder dem Molvolumen nicht direkt zugänglich ist. Wir können nur deren Änderungen messen. Aus diesem Grund wurde der Begriff der Bildungswärme oder Bildungsenthalpie eingeführt. Sie ist definiert als die Reaktionsenthalpie, die bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen bzw. den Oxiden (bei Standardbedingungen 25 °C, 1 bar) auftritt. In dieser Arbeit ist *immer* die Bildungswärme  $\Delta H_f$  aus den Elementen gemeint (Symbol im folgenden nur  $\Delta H_f$  statt  $\Delta H_f^\circ$ ). Die Bildungswärmen der an der Reaktion beteiligten Elemente in ihren bei Standardbedingungen stabilen Modifikationen werden definitionsgemäß gleich Null gesetzt.

Mit Hilfe der Lösungskalorimetrie wird ebenfalls eine Reaktionswärme untersucht. Es ist der bei der Reaktion *Probe + Lösungsmittel = gelöste Probe in Lösungsmittel* freiwerdende Enthalpieunterschied zwischen dem Zustand des Systems vor und nach dem Lösungsvorgang. Aus diesen sogenannten Lösungswärmen lassen sich relativ einfach die Bildungswärmen  $\Delta H_f$  isolieren (s. Abschnitt 3.6.4).

Die molare Wärmekapazität (oder kurz: Molwärme) eines Stoffes kann prinzipiell bei konstantem Druck (als  $C_p$ ) oder bei konstantem Volumen (als  $C_v$ ) gemessen werden. Beide Größen sind über den isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , den isothermen Kompressibilitätskoeffizienten  $\beta$ , das Molvolumen  $V$  und die absolute Temperatur  $T$  verbunden:

$$C_p = C_v + \frac{TV\alpha^2}{\beta} \quad (2.4)$$

Die apparativen Anforderungen, um bei Druck- oder Temperaturerhöhung das Volumen eines Festkörpers konstant zu halten, wären enorm. Daher werden Wärmekapazitäten fester Stoffe - wie bei der Leistungsdifferenzkalorimetrie - fast ausschließlich bei konstantem Druck gemessen.

## **2.1 Klassifizierung von Kalorimetern**

Kalorimetrie bedeutet Messung von Wärme, Wärmeenergie. Entgegen früherer Lehrmeinungen wird Energie weder erzeugt noch vernichtet, sondern in verschiedenen Formen (elektrisch, kinetisch etc.) umgesetzt. Auch Wärmeenergie tritt nur bei Umsetzungsprozessen auf und ist stets an einen Wärmestrom gebunden. Der Begriff „Wärme“ bezeichnet die Energiemenge, die innerhalb einer gewissen Zeit als Wärmestrom ausgetauscht wird. Ein Kalorimeter misst diese Energiemenge. Gültige Einheiten der Energie sind Joule (J), Wattsekunde (Ws) und Newtonmeter (Nm). Die Umrechnung erfolgt durch:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Ws} = 1 \text{ Nm}$$

Die alte Einheit Kalorie rechnet sich je nach Definition in Joule um. Die Internationale Tafelkalorie  $\text{cal}_{\text{IT}}$  ist definiert als  $1 \text{ cal}_{\text{IT}} = 4.1868 \text{ J}$ . In den meisten älteren Publikationen wird jedoch die "Wasser-Kalorie bei  $15^\circ\text{C}$ " verwendet (entspricht  $0.999776 \text{ cal}_{\text{IT}}$ ). Sie muss in Joule umgerechnet werden nach:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

Der Wunsch, Wärmeströme zu messen, kann aus vielen Fragestellungen entstehen.

Entsprechend groß ist die Anzahl der Kalorimetermodelle, die im Laufe der Zeit entwickelt wurden (Eis-Kalorimeter, Verformungskalorimeter, Titrationskalorimeter etc.). Allen Geräten gemeinsam ist folgender prinzipieller Aufbau: Das oder die Messsysteme besitzen eine „Umgebung“, welche die Betriebsbedingungen festlegt. Die Umgebung wiederum schirmt das Messsystem gegen die Außenwelt (Labor) ab. Sie ist jedoch von dort auch Störungen ausgesetzt, die sie dann an das Messsystem weitergibt (vgl. Abb. 2.1).

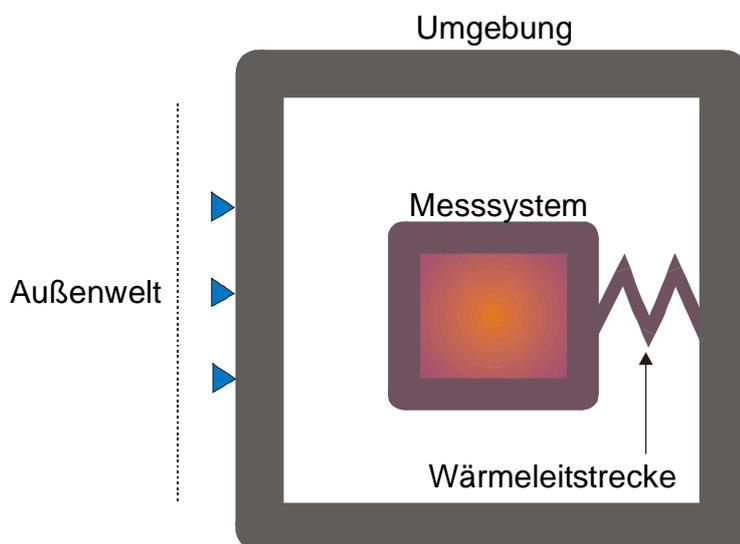


Abb.2.1: Schematischer Aufbau eines Kalorimeters (nach Hemminger & Höhne 1979).

Nachfolgend soll kurz dargestellt werden, welchen Platz die beiden Bochumer Geräte, ein Calvet-Kalorimeter zur Hochtemperatur-Bleiboratlösungskalorimetrie (Selbstbau) und ein Leistungsdifferenzkalorimeter (Modell Pyris 1 DSC der Firma Perkin-Elmer), in der Kalorimeterfamilie einnehmen. Zur Einteilung wird der Klassifizierungsvorschlag von Hemminger & Höhne (1979) verwendet (s. Tab. 2.1). Demnach ist das Calvet-Kalorimeter zur Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie ein Zwillingsskalorimeter, das im isoperibolen Betrieb gefahren wird und durch Messung einer örtlichen Temperaturdifferenz die Vorgänge in der Probe quantifiziert. Das Leistungsdifferenzkalorimeter der Firma Perkin Elmer ist von gleicher Bauart, arbeitet nach dem Prinzip der Kompensation des Wärmestroms über thermoelektrische Effekte und wird im isoperibolen Scanning-Betrieb (auch im Deutschen wird der englische Ausdruck verwendet) gefahren. Das Verfahren der "Dynamischen Leistungsdifferenz-Kalorimetrie" (vgl. Kap. 5) ist ein Patent der Firma Perkin Elmer. Andere, ebenfalls als "differential scanning calorimeter" bezeichnete Geräte steuern Probe und Referenz mit der gleichen Heizleistung an, wobei die Temperatur der Probenseite niedriger bleibt. Die resultierende Temperaturdifferenz muss erst nachträglich in eine Energiedifferenz umgerechnet werden.

Tabelle 2.1. Klassifizierungsvorschlag für Kalorimeter nach Hemminger & Höhne (1979)

<b>Messprinzip</b>			
<u>Kompensation des Wärmestroms</u> 1. Durch eine Phasenumwandlung: Die in der Probe enthaltene oder umgesetzte Wärme führt zu einer Phasenumwandlung in einer geeigneten Substanz (Kalorimetersubstanz). Beispiele: Eis-Kalorimeter (Phasenumwandlung fest-flüssig), Verformungskalorimeter (Umwandlung flüssig-gasförmig in Flüssigstickstoff) 2. Durch thermoelektrische Effekte: Kompensation eines endothermen Messeffektes durch elektrische Heizung, exotherme Effekte ließen sich prinzipiell mithilfe des Peltier-Effekts kompensieren. Bsp.: (Quasi-) Isothermes Titrationskalorimeter, verschiedene <b>Scanning-Kalorimeter</b> , Elektronenstrahl-Kalorimeter		<u>Messung einer Temperaturdifferenz</u> 1. Messung einer zeitlichen Temperaturdifferenz: Messung der Temperaturerhöhung in der Probe nach einem thermischen Ereignis, z. B. a) nach einem Lösungs- oder Verbrennungsvorgang oder b) der Zufuhr einer bekannten elektrischen Energie in die Probe. Bsp.: a) Kalorimeter mit flüssiger Kalorimetersubstanz: klassische Mischungskalorimeter, Verbrennungskalorimeter, Isoperibole Titrationskalorimeter, Reaktionskalorimeter (Wasser, organische Flüssigkeiten, Metallschmelzen); b) Kalorimeter mit fester Kalorimetersubstanz ("anaeroide Kalorimeter"): Klassische Einwurf-Kalorimeter 2. Messung einer örtlichen Temperaturdifferenz: Gleichzeitige Messung der Temperatur an zwei Orten, von denen der eine jeweils von dem Wärmeumsatz in der Probe unbeeinflusst bleibt, während der zweite die durch den Effekt beeinflusste Proben temperatur aufnimmt. Beispiele: Strömungskalorimeter, Wärmeleitungskalorimeter, <b>Calvet-Kalorimeter (Bochumer Konfiguration)</b>	
<b>Betriebsart</b>			
<u>isotherm</u> Die Temperatur des Messsystems $T_M$ ist mit gewissen Einschränkungen konstant und gleich der Umgebungstemperatur $T_U$	<u>isoperibol</u> Umgebungstemperatur ist konstant, $T_M$ möglicherweise unterschiedlich. Nach Abschaltung der Wärmeproduktion wird $T_M = T_U$ . Beispiel: <b>Calvet-Kalorimeter</b> mit einem Thermostaten als Kalorimetermantel	<u>adiabatisch</u> Im Idealfall gibt es keinen Wärmeaustausch zwischen Umgebung und Messsystem. Dies wird meist dadurch erreicht, dass die Umgebungstemperatur ständig der Temperatur des Messsystems nachgeführt wird	<u>Scanning-Betrieb</u> Beim Scanning-Betrieb wird eine zeitlineare Temperaturveränderung der Umgebung oder des Messsystems vorgegeben. Es kann hierbei unterschieden werden zwischen: 1. Umgebungs-Scanning Die Umgebung wird aufgeheizt, das Messsystem folgt mit zeitlicher Verzögerung 2. isoperiboles Scanning Umgebungstemperatur ist konstant, während das Messsystem, bestehend aus zwei Einzelmesssystemen, zeitlinear aufgeheizt wird. Messgröße ist die Differenz in der Heizleistung. Beispiel: <b>Leistungsdifferenzkalorimeter</b> 3. adiabatisches Scanning Das Messsystem wird mit eigener Heizung derart beheizt, dass $T_U(t) = T_M(t)$ . Dies ist regeltechnisch sehr aufwendig
<b>Bauart - Zahl der (identischen) Messsysteme eines Kalorimeters</b>			
<u>Einfach-Kalorimeter</u>	<u>Zwillingskalorimeter</u> (und Geräte mit mehr als zwei identischen Messsystemen) Zwei möglichst identische Messsysteme befinden sich in symmetrischer Anordnung in gemeinsamer Umgebung. Die Messwertfehler beider Systeme können durch Differenzbildung minimiert werden. Beispiel: <b>Calvet-Kalorimeter, Leistungsdifferenzkalorimeter</b>		

### **3. Bleiborat-Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie**

Kalorimeter vom Calvet-Typ zur Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie sind selten, da sie fast alle dem Selbstbau entstammen und Unikate darstellen. Das Bochumer Labor ist gegenwärtig das einzige Labor, das neben der Arbeitsgruppe Navrotsky (Davis, USA) Resultate der Bleiborat-Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie publiziert. Da der Einfluss des Experimentators bei dieser Methode enorm ist, werden in diesem Abschnitt relativ viele Einzelheiten der Arbeitsprozeduren angegeben. Das nachfolgende deskriptive Kapitel stellt eine unverzichtbare praktische Anleitung für den optimierten Laborbetrieb dar, die in dieser Form nicht aus einem Literaturstudium gewonnen werden kann.

#### **3.1 Kalorimeter nach Calvet**

1948 hat Calvet ein Kalorimeter vorgestellt, das auf der Konstruktion von Tian (1923) basiert, welches er jedoch in Messprinzip und Bauart abwandelte. War das ursprünglich von Tian gebaute Kalorimeter im Prinzip ein Wärmeleitungskalorimeter mit einer Messzelle, das in Kompensation betrieben wurde, so besteht das Kalorimeter von Calvet (1948) aus zwei gleichen Messsystemen, die in einen isothermen Block (Thermostat) integriert sind und deren Thermosäulen in Differenz betrieben werden (Zwillingsbauweise). Da die Thermoelemente selbst als Wärmeleitstrecke zwischen System und Umgebung (d.h. Messkammer und Block; s. Abb. 3.1a) dienen, gibt die in jeder Thermosäule erzeugte Spannung die dem Wärmestrom zugrundeliegende Temperaturdifferenz an. Durch die Zwillingsanordnung werden Temperaturschwankungen des Blocks kompensiert und eine Drift der Grundlinie gedämpft. Aufgrund der großen Zeitkonstante von 15-40 min werden diese Kalorimeter im isoperibolen Betrieb gefahren, d.h. die Umgebung der Probenkammern kann für die Dauer des Experimentes als unverändert angesehen werden. Das Messprinzip beruht auf der Messung einer örtlichen Temperaturdifferenz (s. Abschnitt 2.1). Das Calvet Kalorimeter wird auch als Tian-Calvet Kalorimeter bezeichnet. Calvet Kalorimeter können durch Befüllung der Tiegel mit verschiedenen Lösungsmitteln zur Lösungskalorimetrie eingesetzt werden (s. Abschnitt 3.5 zu Versuchsdurchführung und Messmethoden).

Das Kernstück der Anordnung besteht aus einem Metallblock, in den zwei Platintiegel mittels zweier Glaseinsätze versenkt werden. Die Temperaturentwicklung in beiden Tiegeln

wird ständig von Temperaturfühlern aufgezeichnet. Der gesamte Metallblock wird durch ihn umgebende Heizelemente auf konstanter Temperatur (ca. 700°C) gehalten, Wärmeverluste nach außen werden durch geeignetes Isolationsmaterial minimiert.

Während eines Versuchs wird nur in einen Tiegel eine Probe eingebracht, die leere Seite fungiert als Referenz. Das Experiment verändert die Temperatur nur auf der Probenseite, die resultierende Differenz in Abhängigkeit der Zeit ist das eigentliche Messsignal. Durch Integration der Messkurve und Kalibrieren mit einer Standardsubstanz wird die umgesetzte Wärmemenge bestimmt.

## **3.2 Aufbau von Gerät und Labor**

### **3.2.1 Hochtemperatur-Lösungskalorimeter**

Das in Bochum verwendete Kalorimeter wurde von M. Carpenter in Cambridge nach Plänen von Navrotsky (1977) gebaut. Im Rahmen der Installation des zerlegten Gerätes im Bochumer Labor wurden jedoch einige Details im Hinblick auf Elektronik, Gasfluss und andere Betriebsbedingungen modifiziert. Daher wird im folgenden der innere Aufbau des Kalorimeters kurz dargestellt.

Die Thermosäulen (s. Abb. 3.1a und 3.2), welche die thermischen Aktivitäten in den Probenkammern aufzeichnen, bestehen aus je 64 Thermoelementen des Typs R (Pt/PtRh), die in speziell gefertigten Gehäusen aus Korundkeramik eingearbeitet sind. Die komplexen Baueinheiten befinden sich vollständig innerhalb des zentralen Metallblocks. Um die Thermosäulen vor Beschädigungen beim Einschieben der Glaseinsätze und vor thermischen Lecks zu bewahren, sind sie durch Korundführungsrohre und Metallschutzhülsen (INCONEL 600) von den Glaseinsätzen getrennt.

Die 64 R-Thermoelemente jeder Thermosäule sind in Reihe geschaltet. Sie umgeben jeweils zu acht ringförmig die Probenkammer, in acht Stockwerken übereinander. Beide Säulen sind in Opposition geschaltet. Die Verbindung aus dem Kalorimeterinneren heraus zum Voltmeter erfolgt über Mantelthermoelemente.

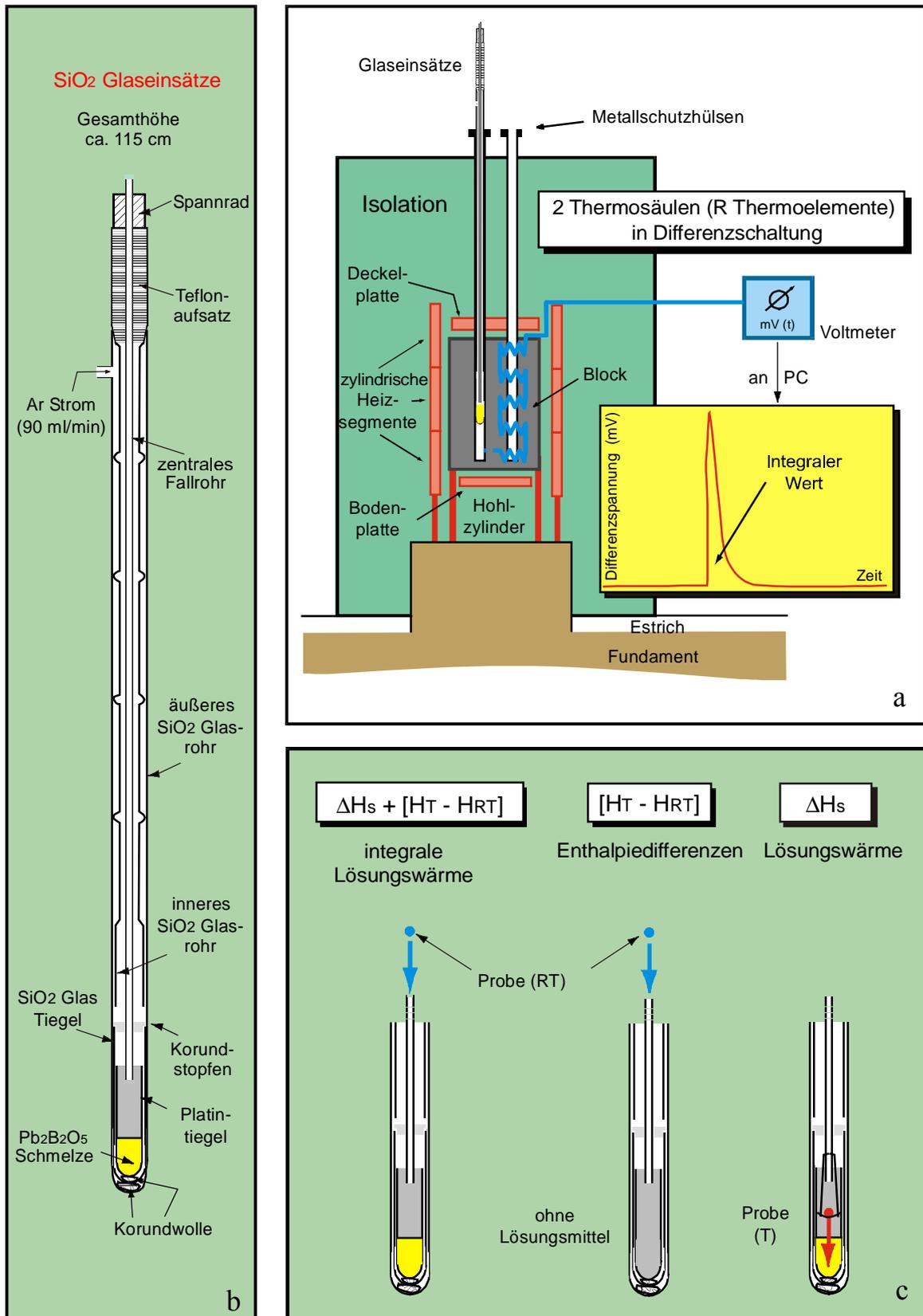


Abb. 3.1a-c: Calvet Kalorimeter zur Hochtemperatur Bleiborat Lösungskalorimetrie.  
 a: schematischer Aufbau des Calvet Kalorimeters (maßstäblich); b: gebrauchsfertige Glaseinsätze (maßstäblich);  
 c: Messmethoden und Bedeutung des Messwertes.  $[H_T - H_{RT}]$ : Enthalpieänderung der Probe bei Erwärmung von Raumtemperatur auf Kalorimetertemperatur;  $\Delta H_s$ : Lösungswärme, d.h. die Reaktionsenthalpie des Lösungsvorgangs der Probe in der Schmelze. Die Summe aus  $\Delta H_s$  und  $[H_T - H_{RT}]$  ist die integrale Lösungswärme  $\Delta H_{ds}$ .

Der zylindrische Metallblock ( $\varnothing$ : 26.04 cm, Legierung entspricht "Hastalloy X"), der durch seine thermische Trägheit eine in erster Näherung isotherme Umgebung der Messkammern gewährleistet (Thermostatfunktion), ist dreiteilig gearbeitet. Er besteht aus einem Mittelteil ( $h = 26.04$  cm), einer Boden- und einer Deckplatte (jeweils  $h = 6.4$  cm), die miteinander verschraubt sind.

Die Bodenplatte besitzt zwei kreisförmige Vertiefungen für die Sockel der Thermosäulen, der Mittelteil weist zwei Bohrungen für die Thermosäulen sowie Vertiefungen zur Führung der Mantelthermoelemente auf, die Deckelplatte zwei Bohrungen, die auf der Oberseite zur stabileren Auflage der Korundführungsrohre ausgefräst sind.

Die Thermosäulen sind folgendermaßen in den Block eingefügt: ihr Sockel fußt in den Vertiefungen der Bodenplatte, die einzelnen Thermoelemente sitzen in den Keramikelementen im Mittelteil, durch die Deckelplatte stoßen lediglich die Korundführungen der Metallschutzhülsen.

Der zentrale Metallblock ist von fünf keramischen Widerstandsheizelementen der Firma Kanthal Limited umgeben: drei zylindrischen (30 W), einer Bodenplatte (15 W) und einer Deckelplatte (15 W, mit Lochbohrungen). Die Heizleistung der Ofenelemente ist über eine Eurotherm-Steuerung einzeln regelbar. Die Anlage schwingt mit einer Periode von ca. 12 h mit einer Temperaturkonstanz von  $\pm 0.45$  °C (s. Abb. 3.2a und b). Zwischen rechter und linker Seite des Kalorimeters besteht eine Temperaturdifferenz von ca. 0.15 °C, da am Ort der Zuführung der Stromkabel zu den Ofenelementen eine Asymmetrie in der Isolation gegeben ist. Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass die Verwendung eines einzigen, größeren zylindrischen Heizelementes ausreichend erscheint. Ferner werden die Vorteile einer separaten Ansteuerung einzelner Ofenelemente nicht ausgeschöpft, wenn zur Temperaturüberwachung durch die Ofensteuerung nur ein einziges Thermoelement zur Verfügung steht, das jedoch keine Informationen über die Temperaturen von Boden- bzw. Deckelheizplatte liefern kann.

Um Metallblock und Ofenelemente zentral auf halber Höhe im Kalorimetervolumen zu positionieren, lagern beide auf zwei separaten, konzentrisch angeordneten, zylindrischen Keramikelementen ohne Heizfunktion. Letztere stehen ihrerseits zur Isolation gegen Trittschall nicht auf dem Laborfußboden, sondern auf einem nach Entfernen des Estrichs vom Fundament hochgemauerten Betonsockel (s. Abb. 3.1a).

Zur thermischen Abschirmung dient Korundwolle, die in Form gepresster Platten oder lose zwischen die Ofenelemente bzw. Sockel und Schalung gestopft wurde. Die Schalung besteht aus zylindrisch gebogenem, 2 mm dickem Aluminiumblech ( $\varnothing$  96 cm,  $h$  131 cm). Damit Schwingungen des Gehäuses nicht auf die Glaseinsätze übertragen werden, wurden die beiden

halbkreisförmigen Dachelemente der Schalung nicht mit der schweren Metallplatte verschraubt, welche den oberen Abschluss der Metallschutzhülsen bildet.

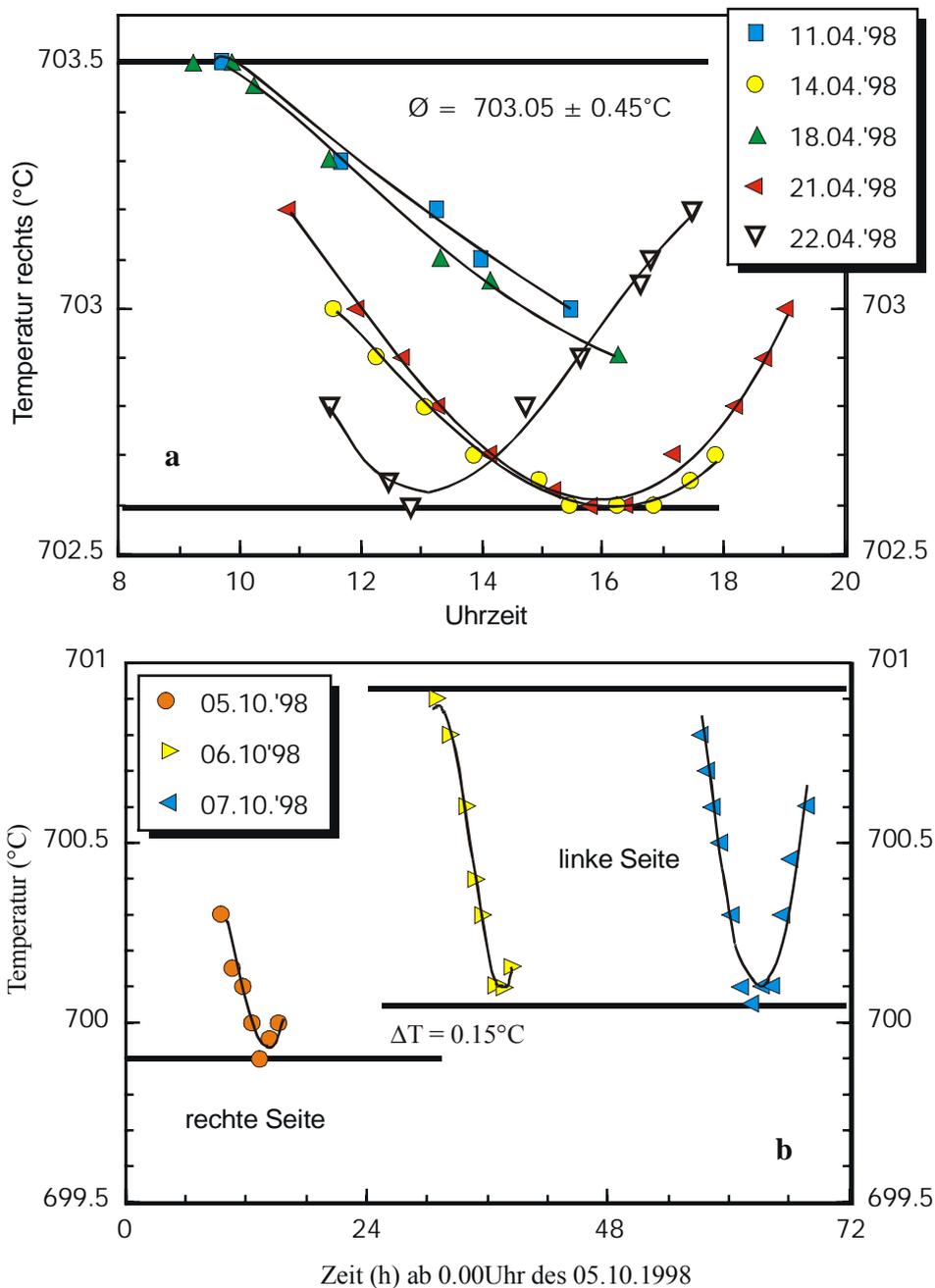


Abb. 3.2a-b: Oszillation der Kalorimetertemperatur aufgrund der Regeltätigkeit der Ofensteuerung. Temperaturentwicklung a: in der Zeit vom 11.-22.04.1998 (nur rechte Seite des Kalorimeters); b: in der Zeit vom 05.-07.10.1998. Erkennbar ist, dass die ca. 12 stündige Periode und die Amplitude von ca.  $\pm 0.45^\circ\text{C}$  gleichgeblieben sind, obwohl zwischen den Messungen einige Einstellungen der Ofensteuerung geändert wurden.

### 3.2.2 Glaseinsätze und Korundstopfen

Die Glaseinsätze sind Tiegelhalterungen und Messkammer zugleich. Mit ihrer Hilfe können die Platintiegel in der richtigen Höhe innerhalb des Metallblocks positioniert werden. Durch das zentrale Fallrohr können pelletierte Proben eingeworfen werden (vgl. Abschnitt 3.5).

Gebrauchsfertige Glaseinsätze sind sehr kompliziert aufgebaut (s. Abb. 3.1b): in ein äußeres Rohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas ("Quarzglas") wird ein Quarzglasiegel, welcher wiederum die Platintiegel enthält, eingesetzt. Um Stoßschäden zu vermeiden, wird zwischen alle Teile ein Stück Korundwolle plaziert. Auf die Quarzriegel werden oben Korundstopfen aufgesetzt, die die Gaszirkulation in der Probenkammer nach oben hin begrenzen. Die Korundstopfen bestehen aus gepresstem Korundpulver. Sie sind mit einer Bohrung für das zentrale Fallrohr versehen und randlich so gearbeitet, dass sie deckelartig die Quarzglasiegel verschließen.

Der weitere Zusammenbau erfolgt durch Einschieben der oberen Baueinheit aus innerem Quarzrohr mit Teflonaufsatz, in welchem auch das zentrale Fallrohr durch ein Spannrade befestigt ist, in das äußere Quarzrohr. Das innere Quarzrohr, welches hauptsächlich der Gaszuleitung zur Probenkammer dient, ist durch Teflonklebeband an den Aufsatz angeklebt. Das äußere Quarzrohr kann nun in die Metallschutzhülsen eingeschoben werden. Zur Positionierung auf der gewünschten Höhe innerhalb des Metallblock dienen Metallschellen, die mit Teflonband an den äußeren Quarzrohren angebracht sind. Das korrekte Umsetzen der Metallschellen von korrodierten auf neue Glaseinsätze ist somit von zentraler Bedeutung für den Messbetrieb. Mit Rändelschrauben lässt sich abschließend die Stellung der Glaseinsätze fixieren.

### 3.2.3 Probenkammer und Platintiegel

Unter Probenkammer soll hier das durch Quarzglasiegel (h = 14 cm) und Korundstopfen begrenzte Volumen verstanden werden, da - obwohl die Platintiegel nur eine Höhe von 8 cm und die Füllhöhe des Bleiborats nur ca. 2.5 cm beträgt - für die Wärmebilanz während des Versuchs besonders bei wasserhaltigen Phasen der ganze Gasraum berücksichtigt werden muss.

Die Platintiegel bestehen aus Pt<sub>95</sub>Au<sub>05</sub>. Da sich die Tiegel durch das wiederholte Schmelzen bzw. Erstarren des Bleiborats unten verengen, müssen sie zuweilen mithilfe von Matrizen und Lochblenden wieder nachgeformt werden.

### **3.2.4 Einsatz von Spülgas**

Die Gaszufuhr in das Gerät erfolgt durch Schlauchanschlüsse an den äußeren Quarzglasrohren (s. Abb. 3.1b). Nach Zirkulation innerhalb der Probenkammer wird das Gasvolumen durch nachströmendes Gas durch das zentrale Fallrohr aus dem Gerät gespült (vgl. Abschnitt 4.4). Die Standardspülrate von 90 ml/min wird durch Gasflussregler der Firma Baily-Fischer & Porter GmbH (Göttingen) für jede Seite separat eingestellt (Einstellbereich 0-150 ml/min bei 1.5 bar Vordruck). Die Beschickung erfolgt durch Gasflaschen, was die Verwendung unterschiedlicher Spülgase erleichtert. Standardspülgas ist Ar 4.0.

### **3.2.5 Laborklima**

Um eine gleichbleibende Labortemperatur zu gewährleisten und damit eine möglichst geringe Störung des Voltmeters zu erreichen, wird das Labor durch eine Billman-Anlage klimatisiert, welche die Schwankungen der Labortemperatur den Tag über auf  $\pm 1$  °C stabilisiert. Die absolute Temperatur ist von der Jahreszeit abhängig: im Sommer schwankt sie um 18 °C, im Winter um 17 °C (vgl. Abb. 3.3). Versuche zur Optimierung haben ergeben, dass der Betrieb der Heizeinheit zu starker Instabilität des Voltmetersignals führen kann, weshalb die Anlage nur im Kühlmodus betrieben wird und zwar so, dass ständig mit maximaler Kühlleistung gefahren wird (Vermeidung von An- und Ausschaltpulsen).

Aluminiumfolie vor den Fenstern zur Abschirmung des Tageslichts und damit des tageszeitabhängigen Wärmeeintrags leistet einen nicht unwesentlichen Beitrag zur thermischen Stabilisierung des Laborraumes (vgl. Abschnitt 4.1). Dennoch steigt die Labortemperatur den Tag über um etwa 1 °C.

Um Zugluft zu vermeiden, wurde das Gebläse der hausinternen Lüftung verschlossen und die Tür durch eine Bürste sowie durch Gummilamellen abgedichtet.

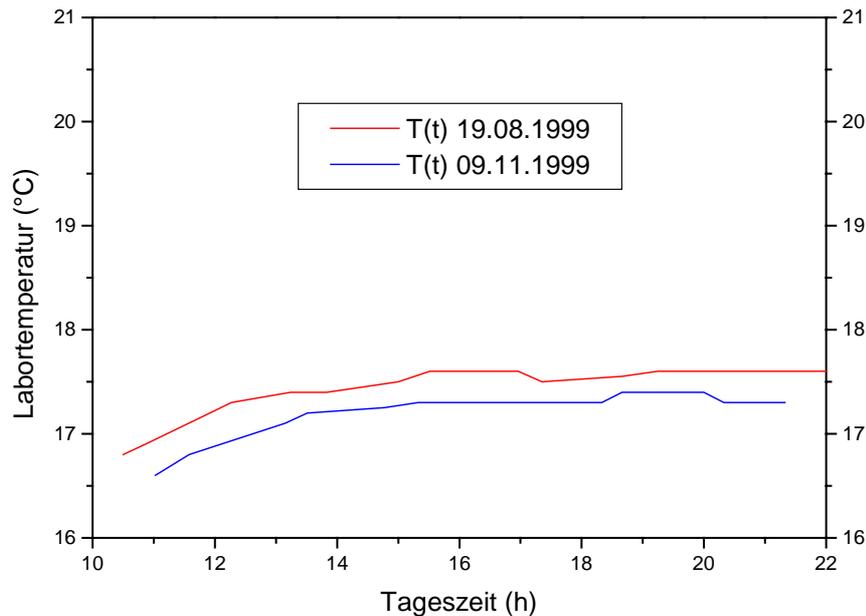


Abb. 3.3: Tageszeitlicher Verlauf der Labortemperatur. Gegeben ist jeweils eine Kurve für die Verhältnisse in Sommer (rot) und Winter (blau).

### 3.2.6 Voltmeter und Messcomputer

Voltmeter und Messcomputer sind unbedingt an denselben Verteiler anzuschließen. Dies reduziert noch einmal deutlich die Schwankungen der Basislinie durch Verhindern von Spannungsschleifen und Rauschen (s. Abschnitt 4.3 mit Abb. 4.4 und 4.5).

Das Messsignal (die Differenz-Thermospannung in Abhängigkeit der Zeit) wird von einem Keithley Voltmeter, Modell 181 aufgezeichnet. Die Voreinstellungen sind: Messbereich 20 mV, hohe Auflösung ("HI RES" an), "Zero" aus, "Filter" an, "Damping" aus. Nach dem Einschalten benötigt das Voltmeter nach Herstellerangaben ca. 4 h Zeit, um sich zu stabilisieren.

Die Verbindung zu den Mantelthermoelementen der Thermosäulen erfolgt über abgeschirmte Kabel und Thermoelementstecker (Pt/PtRh). Die Steckverbindung schwebt frei, um Erschütterungen abzufangen und ist gegen Zugluft durch Korundwolle und eine Umwicklung aus Aluminiumfolie geschützt.

Die Abfrage des Voltmeters erfolgt über eine IEEE 488 Schnittstelle. Die Aufzeichnung der Messungen erfolgt mit dem von M. Burchard entwickelten Programm "KaloMeß" (pers. Mitteilung, 1997).

### **3.3 Kalibrierung**

Die Kalibrierung des Lösungskalorimeters besteht in der Ermittlung desjenigen Umrechnungsfaktors, der bestmöglich die Korrelation zwischen dem integralen Wert der Messkurve (s. Abschnitt 3.6.1) und dem bekannten Enthalpieunterschied zwischen Raum- und Kalorimetertemperatur [ $H_{T_{\text{Cal}}} - H_{RT}$ ] pro Einwaage der Kalibriersubstanz beschreibt (s. u.).

Für diese Arbeit ist als Kalibriersubstanz Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet worden (s. auch Abschnitte 4.1 und 4.2). Zum einen wurden klare, synthetische und beidseitig polierte Saphir-Einkristalle (bezogen von der Firma Kelpin, Bochum; Probenmassen um 30 mg) eingesetzt, zum anderen 1.5 mm Presslinge aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (Merck, reinst; 4 Tage bei 1500 °C getempert; Probenmassen 5-9 mg). Der zu erwartende Enthalpieunterschied wurde nach dem von Ditmars et al. (1982) vorgeschlagenen Polynom berechnet.

Zunächst wird der bekannte Enthalpieunterschied [ $H_{T_{\text{Cal}}} - H_{\text{Raum}}$ ] pro Einwaage der Kalibriersubstanz berechnet. Dann wird der Quotient aus Enthalpieunterschied und integralem Wert jedes einzelnen Kalibrierversuchs gebildet. Der Kalibrierfaktor (kurz URF für Umrechnungsfaktor) für das Lösungskalorimeter ist der Durchschnittswert der einzelnen Kalibrierversuche. Er hat die Dimension kJ/(Vs).

Für den natürlichen Tremolit TrN aus Nuristan (Afghanistan) wurde der Enthalpieunterschied ( $H_{703.45\text{ °C}} - H_{17.58\text{ °C}}$ ) gemessen. Er beträgt  $605.6 \pm 2.7$  (14) kJ/mol. Eine Vergleichsrechnung unter Verwendung des an die DSC-Messung derselben Probe gefitteten Polynoms (s. Abschnitt 6.3.1) ergibt in denselben Temperaturgrenzen einen Wert von 606.9 kJ/mol, d.h. eine Abweichung von 0.02 %. Das Polynom für Tremolit von Holland & Powell (1998) liefert 604.4 kJ/mol. Dieser Wert ist um 0.02 % bzw. um 0.04 % kleiner als die Messung der realen Probe TrN durch das Calvet-Kalorimeter bzw. das Leistungsdifferenzkalorimeter.

### **3.4 Versuchsvorbereitung**

#### **3.4.1 Vorbereitung von Platintiegeln, Glaseinsätzen und Gerät**

Im Normalfall sind sowohl Klimaanlage und Ofensteuerung als auch das Voltmeter ständig

eingeschaltet(!), um stabile Versuchsbedingungen zu gewährleisten. Nach einer Abschaltung sollte die Klimaanlage mindestens 12 h und das Voltmeter mindestens 5 h vor Versuchsbeginn eingeschaltet werden. Ein Wiederaufheizen der Öfen auf 700 °C (Sollwert der Steuerung: 704 °C) sollte über mehrere Tage in 100-150 °C Schritten geschehen. Im Falle einer Notstromprobe sollte man auf jeden Fall das Voltmeter abschalten, Klimaanlage und Ofensteuerung laufen durch.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich Bleiborat ( $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ) als Lösungsmittel verwendet. Diese Verbindung ist bei Raumtemperatur ein durchsichtiges gelbes Glas, ihr Schmelzpunkt liegt bei ca. 450 °C. Daher erfolgt sowohl die Beschickung der Platintiegel mit Bleiborat vor dem Einbau als auch die spätere Reinigung durch Ausschmelzen in einem speziellen Rundofen bei ca. 600 °C. Zum Abkühlen und Befüllen können die heißen Tiegel in ein Gestell aus Graphit und Quarzglas abgesetzt werden.

Da eine Benetzung der Tiegelinnenwände zu weit oben vermieden werden soll, werden die jeweils 30 g Bleiborat-Glassplitter in zwei Durchgängen erschmolzen (beim zweiten Durchgang werden die Brocken einfach in die schon vorhandene Bleiboratschmelze geworfen).

Das im Rundofen erschmolzene Bleiborat wird zum Abschrecken in einen Graphittiegel gegossen. Da es diesen nicht benetzt, können die erkalteten Glassplitter einfach entfernt werden und als Sondermüll gesammelt werden. Die weitere Reinigung des Platins erfolgt in einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und Wasser im Verhältnis 1:1 bei 150 °C über mehrere Tage, ggf. unter Wechseln des Bades. Der Einsatz von Flußsäure liefert ein eher schlechteres Ergebnis.

Der Einschub gebrauchsfertiger Glaseinsätze (s. Abschnitt 3.2.2 und Abb. 3.1b) in das Kalorimeter erfolgt in vier Etappen. In einem ersten Schritt werden sie mithilfe von Klemmen etwa um ein Drittel ihrer Länge eingeschoben. Nach 10-15 min können sie um ein weiteres Drittel versenkt werden. Nach weiteren 10-15 min Einschoben bis auf etwa 5 cm, man wird eventuell feststellen, dass die Glaseinsätze "festklemmen". In diesem Fall keine Gewalt anwenden, einfach nach weiteren fünf Minuten ganz einschieben, die Glaseinsätze haben sich dann zurechtgedehnt. Nach einer weiteren Viertelstunde können auch die Stellschrauben fixiert werden. Thermisches Gleichgewicht wird nach ca. drei Stunden erreicht. Der Ausbau kann in zwei Schritten erfolgen, zunächst nur um ca. ein Drittel herausziehen und 10-15 min warten, danach ganz herausziehen.

Verschiedene Teile der Glaseinsätze sollten von Zeit zu Zeit ausgewechselt werden, da sie von den ätzenden Bleiboratlüften angegriffen werden. Die Quarzglasziegel sind Verbrauchsmaterial, sie sollten nach zwei Einbauten bzw. bei massivem Auftreten von

weißen Anflügen ausgebaut werden, bevor die äußeren Rohre durch die brüchigen Tiegelwände angeätzt werden können. Äußere und innere Quarzrohre sind kein Verbrauchsmaterial, bei richtiger Handhabung können sie mehrere Jahre tauglich bleiben. Die zentralen Fallrohre sollten bei starker Korrosion abgesägt werden, sie sind ebenfalls Verbrauchsmaterial. Maße und Bezugsadressen der Glasbauteile sind in Anhang B gegeben.

Als Standardgasflussrate wird in Anlehnung an die Arbeitsgruppe von A. Navrotsky eine Spülgasmenge von 90 ml/min angesehen (vgl. Navrotsky 1997). Der Gasfluss wird noch während oder sofort nach dem Einbau der Glaseinsätze angelegt, um eine schnellstmögliche Einstellung des thermischen Gleichgewichts in der Probenkammer zu erreichen.

### **3.4.2 Probenvorbereitung**

Prinzipiell können natürliche wie auch synthetische Proben verwendet werden (vgl. Abschnitte 4.5 und 4.6). Im Bochumer Labor werden keine Probenbehälter verwendet, die Probe wird, zu Pulvertabletten verpresst, eingeworfen. Es muss daher gewährleistet sein, dass das Probenmaterial beim Mörsern bzw. Verpressen keine strukturellen Defekte erfährt, welche die Messung verfälschen könnten.

In gewissen Grenzen lassen sich auch Abweichungen einer realen Probe von der idealen Stöchiometrie berücksichtigen. Dies ist jedoch nicht trivial, denn korrigiert werden muss die integrale Lösungswärme selbst, d. h. die Reaktionswärme des Lösungsvorgangs einer Komponente in der Schmelze (s. Abschnitt 6.2.2).

Zur Formgebung der Proben (Presslinge) stehen zwei unterschiedliche Pressvorrichtungen zur Verfügung. Mit der 3 mm Pressvorrichtung lassen sich relativ große Probenmengen (10-25 mg) zu stabilen Presslingen formen. Probenmassen von 5-6 mg stellen die Untergrenze dar - geringere Mengen geraten zu leicht zerbrechlichen, weil zu flachen Scheiben. Säulen von mehr als 35-40 mg können zwar unzerbrochen erhalten werden, drohen jedoch die Lösungsfähigkeit der Bleiboratschmelze lokal zu überfordern. In der 3 mm Pressvorrichtung werden Presslinge mit definiertem Andruck unter Verwendung eines Drehmomentschlüssels geformt. Um den hohen Drücken standzuhalten, sind der Matrizenkern und beide Stempel aus Hartmetall (WC) gefertigt. Zum Verpressen wird die Matrize mittels einer Zentriermaske zentral in der Pressvorrichtung platziert. Die fertigen Presslinge müssen mittels eines Schraubstocks aus der Matrize in einen Auffang herausgedrückt werden.

Kleinere Probenmengen (<3–15 mg) lassen sich hervorragend mit der 1.5 mm Matrize verpressen. Da der nötige Druck schon durch bloßes Andrücken z.B. eines massiven, ebenen Gegenstands auf die Stempel aufzubringen ist, sind diese Matrize und beide Stempel aus normalem Edelstahl gefertigt. Die Presslinge werden mit einem etwas längerem Stempel einfach herausgedrückt.

Ab Januar 1999 wurden alle Experimente ausschließlich mit 1.5 mm Presslingen durchgeführt.

## **3.5 Versuchsdurchführung und Messmethoden**

### **3.5.1 Versuchsdurchführung**

Die Durchführung eines Experiments ist für Kalibrierversuche und Routinemessungen dieselbe. Der ersten Messung des Tages geht selbstredend das Einschalten von Messcomputer und Monitor voraus. Beides müsste strenggenommen jedoch zur Versuchsvorbereitung gerechnet werden, da der Einschaltimpuls zu kurzfristigen Spannungsschwankungen führt und auch der Wärmepeak des Monitors für ca. 60 min die Stabilität des Voltmetersignals beeinträchtigt (vgl. Abb. 3.3).

Das Verpressen und Wiegen der Proben geschieht direkt vor dem Versuch und nicht auf Vorrat. Der Pressling wird unverzüglich ins Kalorimeterlabor verbracht und das Messprogramm gestartet, um die ungestörte Basislinie aufzunehmen.

Nach 15-30 min erfolgt der Einwurf der Probe in das zentrale Fallrohr, typische Versuchsdauern (exkl. Anfangsbasislinie) liegen um 90 min. Um unnötige Störungen des Raumklimas zu vermeiden, sollte nach Beendigung der Aufzeichnung des laufenden Versuchs gleich der nachfolgende gestartet und die zugehörige Probe mitgebracht werden.

Eine typische Messkurve zeigt Abb. 3.4. Nach dem Starten der Messung wird zunächst für 15-20 min die Anfangsbasislinie des ungestörten Geräts aufgezeichnet, dann erfolgt der Einwurf der Probe durch das zentrale Fallrohr (bei  $t_w$ ). Nach Verlöschen des thermischen Effektes kehrt das Gerät zum thermischen Gleichgewichtszustand zurück.

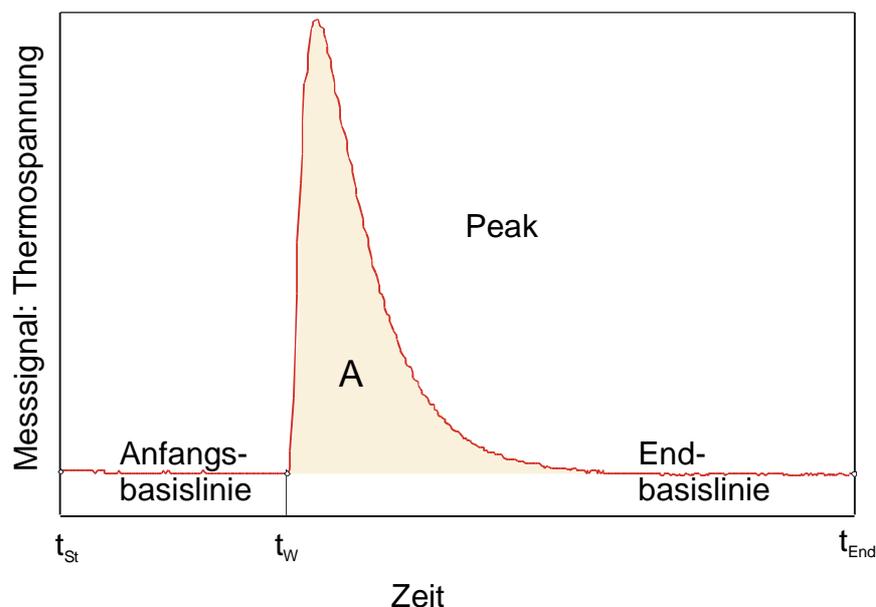


Abb. 3.4: Typische Messkurve einer Messung der integralen Lösungswärme einer Tremolitprobe. Die umgesetzte Wärmemenge dieser Messung wird durch Integration der Messkurve (Peakfläche A) und Kalibrieren mit einer Standardsubstanz bestimmt.  $t_{St}$ : Startzeitpunkt der Messung;  $t_{End}$ : Ende der Messung;  $t_W$ : Zeitpunkt des Einwurfs der Probe.

### 3.5.2 Messmethoden

#### Messung von Enthalpiedifferenzen durch Einwurfskalorimetrie

Bei diesen, im Englischen als "transposed temperature drop" bezeichneten Experimenten wird die raumtemperierte Probe durch das zentrale Fallrohr in die leeren Platintiegel eingeworfen (s. Abb. 3.1.b und c). Wenn keine Phasenumwandlungen oder Entwässerungs- bzw. Zerfallsreaktionen auftreten, entspricht der gemessene Wärmestrom zur Probe tatsächlich dem Enthalpieunterschied zwischen Raum- und Kalorimetertemperatur [ $H_{T_{Cal}} - H_{RT}$ ], da die Probe während des Fallens praktisch keine Wärme aufnimmt (Navrotsky et al. 1994).

#### Direkte Messung von Lösungswärmen

Bei der Messung von Lösungswärmen, d.h. der Reaktionsenthalpie der Reaktion



werden zunächst Probe und Lösungsmittel in thermisches Gleichgewicht gebracht. Dies geschieht mithilfe eines Probenhalters, welcher, an dem zentralen Fallrohr befestigt, die Probe ca. 1 cm über dem Lösungsmittel positioniert (Abb. 3.1c). Ist das System equilibriert, wird

der Probenhalter in die Schmelze gesenkt und die Probe unter "Rühren" ausgespült. Um die Reaktionsenthalpie des Lösungsvorgangs  $\Delta H_s$  aus dem gemessenen Effekt zu isolieren, muss sehr genau der Eintrag des Rührvorgangs bestimmt und herausgerechnet werden. Volatile, die während des Lösungsvorgangs entstehen, müssen hinsichtlich ihres Endzustands klar charakterisiert sein. Dies ist aber durch Verwendung von Spülgasen hinreichend möglich: Navrotsky et al. (1994) haben nachgewiesen, dass durch Gasspülung Volatile (zumindest  $H_2O$  und  $CO_2$ ) der Schmelze entzogen und in den Gasraum überführt werden.

### **Messung von integralen Lösungswärmen durch Einwurfskalorimetrie**

Diese Methode vermeidet Probleme der ersten beiden und bietet Vorteile: sie ermöglicht die Verarbeitung von Proben, die sich bei einer langen thermischen Equilibrierung zersetzen oder umwandeln würden, des Weiteren gibt es keinen Rühreffekt, der herausgerechnet werden müsste.

Die Probe fällt mit Raumtemperatur in das heiße Lösungsmittel (s. Abb. 3.1c). Da die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, ist nicht von Belang, ob sich eine Probe zuerst erwärmt, sich zunächst in eine andere Paragenese zersetzt oder gleich auflöst. Der Enthalpieunterschied ist bekanntlich wegunabhängig, und Anfangs- und Endzustand der Probe sind wohldefiniert (auch hier müssen mögliche Volatile durch Gasspülung der Schmelze entzogen und in den Gasraum überführt werden, sodass sie einen gut charakterisierbaren Endzustand erreichen). Der gemessene Effekt, die "integrale Lösungswärme"  $\Delta H_{dsol}$ , setzt sich zusammen aus Enthalpieunterschied und Lösungswärme:

$$\Delta H_{ds} = ( [H_{T_{Cal}} - H_{RT}] + \Delta H_s ).$$

mit:  $\Delta H_{ds}$ : integrale Lösungswärme;  $\Delta H_s$ : Lösungswärme;  $[H_{T_{Cal}} - H_{RT}]$ : Enthalpieunterschied zwischen Raum- und Kalorimetertemperatur

Zur Berechnung von Bildungswärmen aus integralen Lösungswärmen vgl. Abschnitt 3.6.1.

## 3.6 Auswertung und Berechnung von Enthalpiegrößen

### 3.6.1 Ergebnis einer Messung (integrale Lösungswärme)

Das Ziel einer jeden Messung besteht in der vollständigen Erfassung des Wärmeflusses zwischen Probe und Umgebung. Mathematisch entspricht dies dem Integral der Messkurve. Der so erhaltene "integrale Wert" des gemessenen Wärmeeffekts geht dann in weitere Berechnungen ein.

Die Bestimmung des integralen Wertes einer Messung umfasst vier Schritte:

- Datenerfassung
- Komprimierung der Datenmenge und Konversion in das txt-Format
- Umwandlung der Datenstruktur in ein Diffraktometer-Format
- Baselinebehandlung und Peakintegration

Zunächst werden die Messwerte (Differenzspannung der Thermosäulen in mV als Funktion der Systemzeit des Messcomputers) mit dem von M. Burchard (pers. Mitteilung, 1997) geschriebenen Programm „KaloMeß“ aufgenommen. In einem zweiten Schritt wird die Datenmenge durch Bildung eines gleitenden Mittelwertes über zehn Messwerte komprimiert und die Datei in das txt-Format überführt. Die Integration der Messkurve wird in "Macdiff", einem Freeware-Programm zur graphischen Auswertung von Röntgenbeugungsdiagrammen für den Power McIntosh, durchgeführt. Ein Excel-Arbeitsblatt sorgt für die nötige Umstrukturierung und Aufbereitung der Daten für "Macdiff".

Die Größe des gemessenen Wärmeeffektes in Kilojoule pro Mol errechnet sich aus

$$\Delta H_{\text{gw}} = \frac{\text{IntWert} \cdot \text{URF} \cdot M_{\text{Probe}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (3.1)$$

mit:  $\Delta H_{\text{gw}}$ : gemessener Wärmeeffekt; IntWert: Integral der Messkurve; URF: Kalibrierfaktor (vgl. Abschnitt 3.3);  $M_{\text{Probe}}$  und  $m_{\text{Probe}}$ : Molmasse bzw. Einwaage der Probe.

Der berechnete Wert erfasst alle während der Messung ablaufenden Prozesse, z. B. die direkte oder integrale Lösungswärme der Probe, deren Enthalpieunterschied [ $H_{\text{Tcal}} - H_{\text{RT}}$ ] und eventuell andere Effekte (Phasenumwandlungen, Zerfallsreaktionen usw.). Die Angabe einer einzelnen integralen Lösungswärme hat nur informativen Charakter. Zur Berechnung von Mischungs- und Bildungswärmen (s.u.) müssen mehrere integrale Lösungswärmen verglichen

und ggf. zusammen mit anderen Größen in Berechnungskreisläufe eingesetzt werden.

### **3.6.2 Enthalpieunterschiede [ $H_{T_{Cal}} - H_{RT}$ ]**

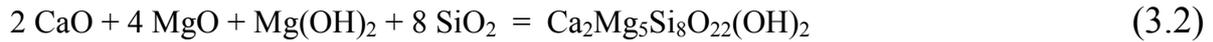
Zur Messung von Enthalpieunterschieden werden die Proben in leere Platintiegel ohne Lösungsmittel eingeworfen (s. Abschnitt 3.5.2). Wenn in dem Temperaturbereich zwischen Raum- und Kalorimetertemperatur keine irreversiblen Phasenumwandlungen, Zerfalls- oder Entwässerungsreaktionen in der Probe auftreten, entspricht das Messergebnis (Berechnung nach Glg. 3.1) dem Unterschied [ $H_{T_{Cal}} - H_{RT}$ ]. Energiebeiträge aus zügig ablaufenden reversiblen Phasenumwandlungen können mit dieser Methode nicht aufgelöst werden.

### **3.6.3 Enthalpien von Umwandlungs- und Zerfallsreaktionen**

Enthalpieänderungen im Zuge von Phasenumwandlungen, Entwässerungs- oder Zerfallsreaktionen können ebenfalls durch Einwurf in leere Platintiegel bestimmt werden. Voraussetzung ist, dass die zu untersuchenden Vorgänge irreversibel und vollständig innerhalb weniger Minuten Verweilzeit im Kalorimeter ablaufen. Die gesuchten Enthalpien lassen sich aus dem Unterschied zwischen dem ersten Einwurf einer Probe (summiert über Reaktionsenthalpieeffekte und Wärmeinhalt) und anschließendem zweiten Einwurf (Wärmeinhalt der umgewandelten Substanz) isolieren. Die Differenz beider Werte stellt die Umwandlungsenthalpie bei Raumtemperatur dar. Bei Zerfallsreaktionen mit freiwerdenden Volatilen müssen zusätzlich deren Wärmekapazitäten beim Aufstellen von Reaktionszyklen berücksichtigt werden (s. z.B. Kiseleva et al. 1996, zur Entwässerung von Zeolithen). Auch Oxidationswärmen lassen sich auf diese Weise bestimmen (Zhou & Navrotsky 1992: Redox-Reaktionen in Supraleitern).

### **3.6.4 Berechnung von Bildungswärmen mithilfe von Reaktionszyklen**

Die Aufstellung von Reaktionszyklen soll hier beispielhaft anhand der Bildungswärme von Tremolit demonstriert werden. Man beginnt mit der Formulierung einer tremolitbildenden Modellreaktion (für Abkürzungen s. Anhang A), z.B.:



mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_r$

$$\Delta H_r = \sum v_i \Delta H_{f,i} \quad (3.3)$$

Die Bildungswärme von Tremolit errechnet sich aus der Summe der Bildungswärmen der Reaktanden und der Reaktionsenthalpie:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} &= \Delta H_r + 2\Delta H_{f,\text{CaO}} + 4\Delta H_{f,\text{MgO}}^{\text{Per}} \\ &+ \Delta H_{f,\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} + 8\Delta H_{f,\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Die Bestimmung der gesuchten Reaktionsenthalpie wird durch den Umstand ermöglicht, dass die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist. Die Enthalpiedifferenz zwischen Reaktanden und Produkt ist prozessunabhängig. Sie kann daher auch aus der Kombination der integralen Lösungswärmen ermittelt werden. Da Lösungswärmen quasi negative Bildungswärmen darstellen, drehen sich die Vorzeichen um:

$$\begin{aligned} \Delta H_r(298.15) = \sum v_i \Delta H_{f,i} &= - \left( \sum v_i \Delta H_{s,i}(\text{TCal}) + \frac{\text{TCal}}{298} \Delta C_p dt \right) \\ &= - \sum v_i \Delta H_{ds,i} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Nach Einsetzen von Glg. (3.5) in Glg. (3.4) ergibt sich die Bildungswärme von Tremolit aus folgenden Bildungs- und integralen Lösungswärmen:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} &= 2\Delta H_{f,\text{CaO}} + 4\Delta H_{f,\text{MgO}}^{\text{Per}} + \Delta H_{f,\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} + 8\Delta H_{f,\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} \\ &+ 2\Delta H_{ds,\text{CaO}} + 4\Delta H_{ds,\text{MgO}}^{\text{Per}} + \Delta H_{ds,\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} \\ &+ 8\Delta H_{ds,\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} - \Delta H_{ds,\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Aufgrund von Schwierigkeiten im Lösungsverhalten von CaO und MgO besitzt Glg. (3.6) nur theoretischen Wert. In der Praxis werden Calcit und Magnesit eingesetzt. Die integralen Lösungswärmen der Oxide werden aus separaten Unterzyklen bestimmt. Für Calciumoxid lautet dieser:

<u>Teilreaktion</u>	<u>Enthalpiebeiträge</u>
$\text{CaO}(x,298) + \text{CO}_2(\text{g},298) = \text{CaCO}_3(x,298)$	$\Delta H_{f,\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} - \Delta H_{f,\text{CaO}} - \Delta H_{f,\text{CO}_2}^{\text{gas}} \quad (3.7)$
$\text{CaCO}_3(x,298) = \text{CaO}(\text{s},\text{TCal}) + \text{CO}_2(\text{g},\text{TCal})$	$\Delta H_{\text{ds},\text{Cc}} \quad (3.8)$
$\text{CO}_2(\text{g},\text{TCal}) = \text{CO}_2(\text{g},298)$	$-\left[ H_{\text{CO}_2}^{\text{TCal}} - H_{\text{CO}_2}^{298} \right] \quad (3.9)$
$\text{CaO}(x,298) = \text{CaO}(\text{s},\text{TCal})$	$\Delta H_{\text{ds},\text{CaO}} \quad (3.10)$

Der endgültige Reaktionszyklus gemäß Glg. (3.4) lautet nach Einsetzen der Carbonat-Unterzyklen und Kürzen von  $\Delta H_{f,\text{CaO}}$ :

$$\begin{aligned}
\Delta H_{f,\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} &= 2\Delta H_{f,\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} + 4\Delta H_{f,\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + \Delta H_{f,\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} \\
&+ 8\Delta H_{f,\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} + 2\Delta H_{\text{ds},\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} + 4\Delta H_{\text{ds},\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} \\
&+ \Delta H_{\text{ds},\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} + 8\Delta H_{\text{ds},\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} - 6\Delta H_{f,\text{CO}_2}^{\text{gas}} \quad (3.11) \\
&- 6\left[ H_{\text{CO}_2}^{\text{TCal}} - H_{\text{CO}_2}^{298.15} \right] - \Delta H_{\text{ds},\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}}
\end{aligned}$$

Um die Konsistenz der Messdaten zu überprüfen, empfiehlt sich das Aufstellen von mehreren Modellreaktionen (vgl. hierzu z. B. Abschnitt 7.1.1 zur Bildungswärme von Tremolit).

Ein Blick auf Glg. (3.5) zeigt die Grenzen der Methode. Die mit Lösungskalorimetrie gemessenen Größen werden in der Reaktionswärme kombiniert. Reaktionswärmen liegen typischerweise in der Größenordnung von 10-100 kJ/mol. Um die Bildungswärme der Produktphase zu isolieren, muss in der Berechnung auf schon vorliegende Bestimmungen der Bildungswärmen der Eduktphasen zurückgegriffen werden. Diese liegen jedoch in der Größenordnung von 1000-10000 kJ/mol. Somit bestimmt die Güte der schon vorliegenden Daten zur Bildungsenthalpie der Edukte in hohem Maße die Qualität der zu bestimmenden Bildungswärme der Probe.

## **4. Lösungskalorimetrie: Einfluss kritischer Größen**

### **4.1 Verschiedene Korundstandards als Kalibriersubstanzen**

Zur Kalibrierung des Calvet-Kalorimeters wurden zwei verschiedene Korundstandards parallel eingesetzt: Saphir-Einkristalle mit Massen um 30 mg, die praktisch frei von adsorbierten Wasser sind, erzielten unter dynamischen Bedingungen praktisch identische Kalibrierfaktoren (URF, s. Abschnitt 3.3) wie 1.5 mm Presslinge mit Massen um 7 mg aus Korundpulver, welches nach dem Tempern bei 1500 °C ständig im Exsikkator gelagert wurde (s. Abb. 4.1 und 4.2). Anders liegt die Situation bei den Kalibriermessungen mit 3 mm Presslingen ohne Gasfluss aus der Anfangszeit des Messbetriebes. Niedrige Probenmassen erzielten etwas höhere Kalibrierfaktoren. Dieser Effekt mag in der Adsorption von Wasser begründet sein, da anfangs die Trocknung der Kalibriersubstanzen noch nicht so streng überwacht wurde.

Alle Messungen dieser Arbeit stammen aus der Zeit nach Oktober 1998 und wurden an 1.5 mm Presslingen unter dynamischen Bedingungen mit einer Gasflussrate von 80-100 ml Ar/min durchgeführt. Eine Abhängigkeit der Kalibrierfaktoren von jahreszeitlich bedingten Änderungen der Laborbedingungen (etwa durchschnittliche Raumtemperatur oder Luftfeuchtigkeit, Heizperiode im Winter) ist nicht feststellbar (s. Abb. 4.2, 4.3 und 3.3).

### **4.2 Unterschiede zwischen rechter und linker Seite**

Es bestehen Unterschiede zwischen rechter und linker Kalorimeterseite. Durch die Lokalisation der Zuführungen der Stromkabel der Ofensteuerung in der Nähe des rechten Fallrohres entsteht eine kleine Temperaturdifferenz (0.15 °C, vgl. Abb. 3.2) zwischen beiden Seiten, da hier die Isolation notgedrungen nicht so kompakt ausgelegt werden konnte. Dies zeigt sich in meist etwas niedrigeren mittleren URF für die linke Seite. Hieraus ergibt sich jedoch kein systematischer Unterschied in der Höhe der mittleren Kalibrierfaktoren (s. Abb. 4.3). Die unstete Entwicklung der linken Seite könnte aus der Verwendung eines älteren Gasdruckminderers zur Spülung der linken Kalorimeterseite resultieren.

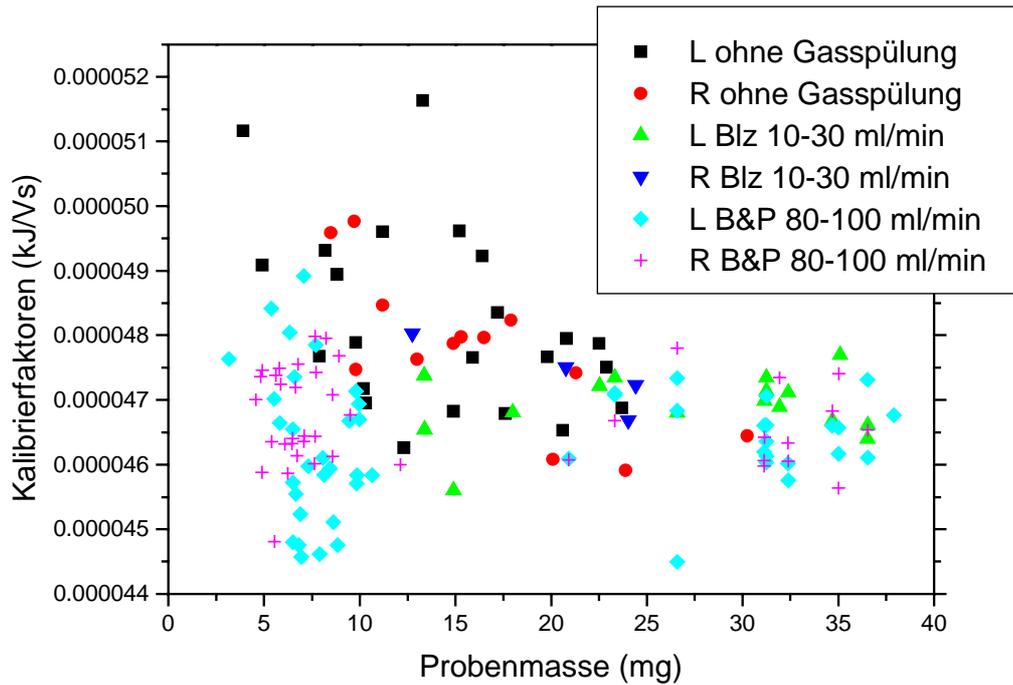


Abb. 4.1: Größe der Kalibrierfaktoren (URF) in Abhängigkeit der Probenmasse der Kalibrierversuche.

Für Versuche unter dynamischen Bedingungen besteht keine Korrelation von Art bzw. Masse der Proben und der Größe der Kalibrierfaktoren im Gegensatz zu solchen ohne Gasspülung. Alle Messungen dieser Arbeit stammen aus der Zeit nach Oktober 1998 und wurden an 1.5 mm Presslingen mit einer Gasflussrate von 80-100 ml Ar/min durchgeführt. Abkürzungen: L bzw. R: linke bzw. rechte Kalorimeterseite, B&P: Regelung der Gasspülrate mit Durchflussmessern der Firma Bailey-Fischer&Porter; Blz: provisorische Konstruktion mit Blasenähler.

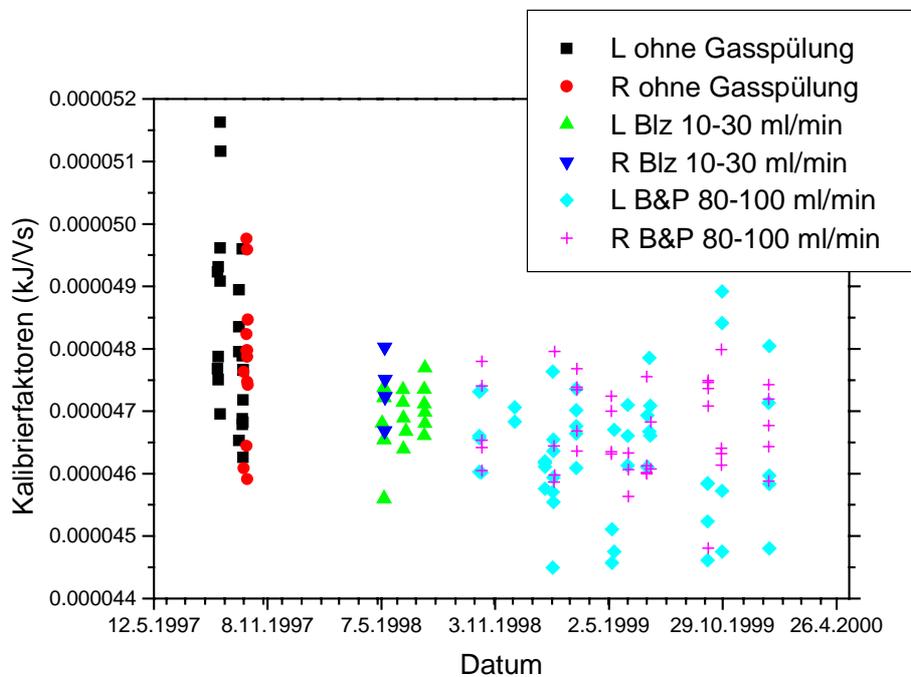


Abb. 4.2: Jahreszeitliche Entwicklung der Kalibrierfaktoren (URF).

Eine Abhängigkeit der Kalibrierfaktoren von der Jahreszeit tritt nicht auf. Alle Messungen dieser Arbeit stammen aus der Zeit nach Oktober 1998 und wurden an 1.5 mm Presslingen mit einer Gasflussrate von 80-100 ml/min durchgeführt. Abkürzungen s. Abb. 4.1.

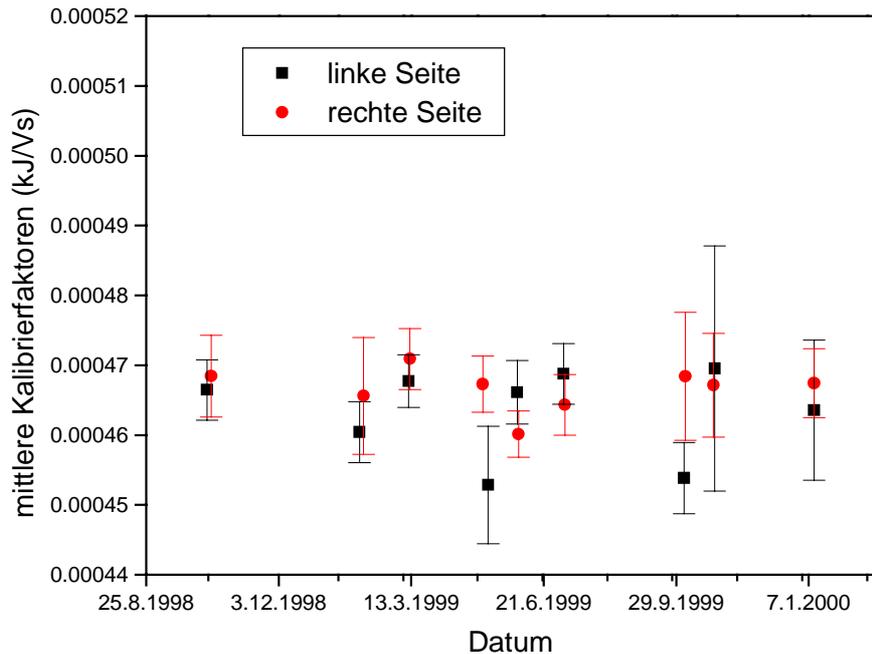


Abb. 4.3: Entwicklung der mittleren Kalibrierfaktoren im Messzeitraum Oktober 1998 bis Februar 2000. Alle Messungen wurden mit einer Gasflussrate 80-100 ml/min (Spülgas Ar 4.0) vorgenommen. Die Größe der Fehlerbalken entspricht dem doppelten Fehler des Mittelwertes ( $2\sigma/\sqrt{n}$ ).

### 4.3 Elektronik

Während der gesamten Betriebsdauer ist die Elektronik, d. h. die Realisierung der Kabelverbindung zwischen Thermosäulen und Voltmeter, mehrfach umgebaut worden, um eine Stabilisierung des Messsignals zu erreichen (Verringerung des "Rauschens"). Die Modifizierungsmaßnahmen betrafen vor allem zweierlei: Schutz der Kabelführung vor Elektromog und auch vor klimatischen Einflüssen sowie Minimierung von Störeinflüssen der Netzspannung.

Abbildung 4.4 zeigt die Verringerung des Rauschens als Ergebnis der Optimierung verschiedener Bauteile: Verwendung normaler Pt/PtRh-Thermoelementstecker anstelle von Goldkontakten, Umwicklung der gesamten Kabelführung mit Aluminiumfolie und Isolationsmaterial und Konstruktion einer erschütterungsfrei gelagerten Steckverbindung.

Um Spannungsschleifen und Rauschen zu verhindern, müssen Voltmeter sowie Messcomputer und Monitor unbedingt an denselben Verteiler angeschlossen werden. Das Ergebnis übertrifft an Homogenität qualitativ sogar den Effekt, den der Einsatz einer unabhängigen Spannungsversorgung (USV) erzielt hat (Abb. 4.5).

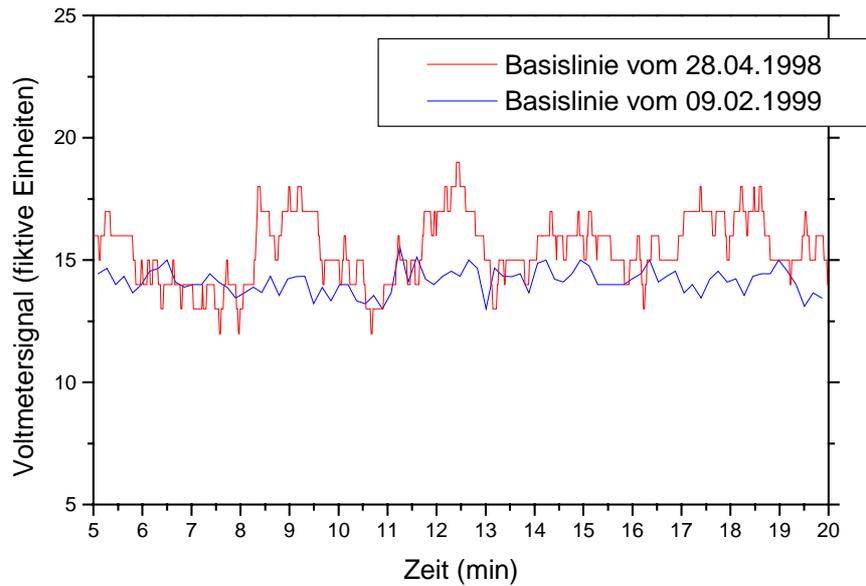


Abb. 4.4: Auswirkung des Umbaus der Elektronik vom 11.12.1998-21.01.1999. Die Verwendung von Pt/PtRh-Thermoelementsteckern anstelle von Goldkontakten und die Umwicklung der gesamten Kabelführung mit Aluminiumfolie ergaben ein deutlich verringertes Rauschen. Die Skalierung ist für beide Versuche die gleiche.

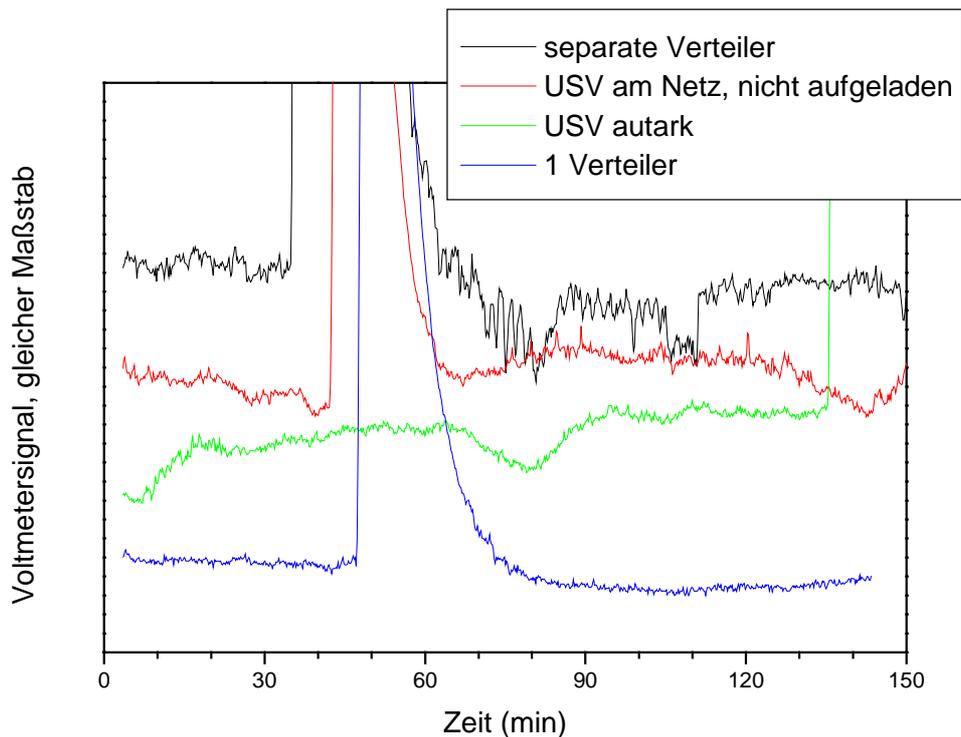


Abb. 4.5: Minimierung der Spannungsschwankungen (des "Rauschens") des Messsignals. Die Abbildungen zeigen die Notwendigkeit, Voltmeter und Messcomputer inkl. Monitor an denselben Verteiler anzuschließen. Auf diese Weise lässt sich das „Rauschen“ derart verringern, dass der Effekt qualitativ sogar das Resultat übertrifft, das der Einsatzes einer unabhängigen Spannungsversorgung (USV) erbringt. Die Abbildung macht darüberhinaus deutlich, dass der Einsatz der Raumklimatisierung unabdingbar ist: während der oberen drei Messungen wurde der Raum nicht klimatisiert. Die Skalierung ist für alle Versuche die gleiche, bei Versuch „USV autark“ wurde erst nach 135 min eine Probe eingeworfen.

Der verschiedentliche Umbau der Elektronik hat jedoch keinen Einfluss auf die Größe der Kalibrierfaktoren (s. Abb. 4.2 und 4.3).

#### **4.4 Einsatz von Spülgasen in der Lösungskalorimetrie**

Erst seit Mitte der neunziger Jahre werden Experimente mit dem Hochtemperatur-Lösungskalorimeter routinemäßig unter Gasspülung der Probenkammer gefahren. Die apparativen Grundlagen dazu wurden im Labor von A. Navrotsky (Davis, USA) geschaffen. Die systematische Arbeit von Navrotsky et al. (1994) hat durch vergleichende Untersuchung der Gewichtszunahme der Bleiboratschmelze nach dem Einwurf wasserhaltiger Phasen gezeigt, dass unter Gasfluss die Volatile  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  vollständig ausgetrieben werden. Demgegenüber verbleibt bei Messungen ohne Gasstrom eine variable und nicht definierbare Menge von  $\text{H}_2\text{O}$  in der Schmelze: ein für das einzelne Experiment nicht abzuschätzender Teil der Volatile entweicht in den Gasraum über dem Lösungsmittel. Da jedoch für alle Komponenten am Ende einer Messung ein definierter Zustand erreicht sein muss, damit sie in der Berechnung von Reaktionszyklen (s. Abschnitt 3.6.4) verwendet werden können, ist eine solch vage Situation unbefriedigend.

Die Notwendigkeit des Einsatzes von Spülgas bei Experimenten mit wasser- oder kohlendioxidhaltigen Phasen kann am Beispiel von Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  demonstriert werden. Kiseleva & Ogorodova (1984) haben unter statischen Bedingungen für Brucit eine integrale Lösungswärme von  $111.5 \pm 1.6$  (14)<sup>1</sup> kJ/mol gemessen, wogegen Navrotsky et al. (1994) unter dynamischen Bedingungen (Ar-Gasstrom von 90 ml/min) eine integrale Lösungswärme von  $144.1 \pm 3.6$  (5) kJ/mol verzeichnet haben. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde dieselbe Situation beobachtet: unter statischen Bedingungen wurde für Brucit eine integrale Lösungswärme von  $114.4 \pm 2.3$  (10) kJ/mol gemessen, unter Ar-Gasfluss dagegen ein Wert von  $143.4 \pm 0.9$  (12) kJ/mol. Der große Unterschied von 29 kJ/mol erklärt sich aus der Verdampfungsenthalpie ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ) von  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Schmelze. Durch Einsatz von Spülgas wird die Einstellung eines Sättigungsdampfdrucks über der Schmelze verhindert und alles  $\text{H}_2\text{O}$  verdampft, wobei  $\Delta H_{\text{vap}}$  vollständig entsprechend der Stöchiometrie in das Messergebnis eingeht. Demgegenüber entweicht unter statischen Bedingungen  $\text{H}_2\text{O}$  nur bis zum Erreichen des Sättigungsdampfdrucks in den Gasraum, und nur dieser unbekannte und hochvariable Bruchteil geht in das Messergebnis ein. Von beiden Extrema, Gasspülung und statische

---

<sup>1</sup> Die Fehlerangabe bezieht sich auf den doppelten Fehler des Mittelwertes  $2\sigma/\sqrt{n}$  (vgl. Zachmann 1990), in Klammern steht die Zahl der durchgeführten Versuche.

Bedingungen, stellt nur die Gasspülung einen wirklich definierten Endzustand her, auf dessen Grundlage die Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie wasserhaltiger Phasen zu konsistenten Ergebnissen führt.

Nach Anschalten der Gasspülung, wenn sich quasistationäre thermische Bedingungen eingestellt haben, ist eine Abhängigkeit des Umrechnungsfaktors von geringer bzw. hoher Spülrate nicht feststellbar (vgl. Abb. 4.1 und 4.2). Jedoch scheint bei höherer Gasflussrate die Streuung der einzelnen Kalibrierversuche etwas stärker zu werden.

### **Dynamische Bedingungen durch Korundstopfen**

Zur Verwirklichung dynamischer Bedingungen in der Probenkammer (s. Abschnitte 3.2.2 und 3.2.3) ist der Einsatz von Korundstopfen unabdingbar. Sie verschließen deckelartig die Quarzglasiegel, wodurch die Gaszirkulation in der Probenkammer nach oben hin begrenzt wird (s. Abb. 3.1). Das derart verringerte Gasvolumen der Probenkammer kann zügig innerhalb des Messzeitraums umgewälzt und erneuert werden, sodass Volatile wirksam entfernt werden.

Der konsistente Wert der integralen Lösungswärme von Brucit von  $143.4 \pm 0.9$  (12) kJ/mol bei dynamischen Bedingungen ließ sich erst durch Einsatz der Korundstopfen erzielen (s. Abb. 4.6). Eine Erhöhung der Gasflussrate auf 80-100 ml/min *ohne* Korundstopfen erbrachte tatsächlich die ganze Breite intermediärer Werte. Dies zeigt, dass dynamische Bedingungen nur z. T. verwirklicht waren, d. h. wenn der Gasraum über der Schmelze bei manchen Versuchen nicht genügend umgewälzt wurde, sodass sich bei Versuchen mit hoher Probenmasse teilweise ein Sättigungsdampfdruck einstellen konnte.

Tabelle 4.1 zeigt, dass bei statischen bzw. dynamischen Bedingungen die integralen Lösungswärmen wasserarmer Phasen weitgehend identisch sind (Unterschiede um 1-7 kJ/mol), während bei der stark wasserhaltigen Phase Brucit der oben erwähnte Unterschied von  $\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}}$  (ca. 29 kJ/mol) auftritt. Ein sehr wichtiger Punkt ist hier das Verhalten von Tremolit: für beide Betriebsbedingungen ist das Ergebnis praktisch identisch. Es bedeutet, dass sich für den im Verhältnis zu Brucit geringen Wasseranteil (2.2 Gew% H<sub>2</sub>O vs. 30.77 Gew% H<sub>2</sub>O) auch bei statischen Bedingungen kein Sättigungsdampfdruck einstellen konnte und das gesamte H<sub>2</sub>O die Schmelze verlassen hat. Für Phasen mit relativ geringen Wassergehalten hat diese Beobachtung wichtige Konsequenzen, die Navrotsky et al. (1994) in dieser Form nicht aufgezeigt haben, da sie zwar stark wasserhaltige Phasen wie Ca(OH)<sub>2</sub> und Mg(OH)<sub>2</sub> (Brucit) untersucht haben, aber nicht, wie diese Arbeit, solche mit geringen H<sub>2</sub>O-Gehalten wie Tremolit.

Tab. 4.1: Vergleich statischer und dynamischer Bedingungen.

Phase	statisch 979 K*	dynamisch (Ar 90 ml/min, mKst.) 973 K*
Korund	108.5 + 1.0 (18)	107.4 + 2.2 (7)
Quarz	37.8 + 0.6 (7)	38.3 + 0.8 (9)
Calcit	196.0 + 1.5 (10)	191.1 + 1.1 (7)
Brucit	114.4 + 2.3 (10)**	143.4 + 0.9 (12)
Tremolit	987.2 + 10.3 (19)	980.4 + 5.4 (18)

\*Zwischen beiden Messreihen wurden einige Einstellungen der Ofensteuerung verändert, sodass um 6 K unterschiedliche Kalorimetertemperaturen zu berücksichtigen sind. \*\*Zur Berechnung dieses Wertes wurden nur Werte der Messreihe „20 (Blz oKst.)“ mit Probenmassen über ca. 9.8 mg verwendet (vgl. Abb. 4.6).

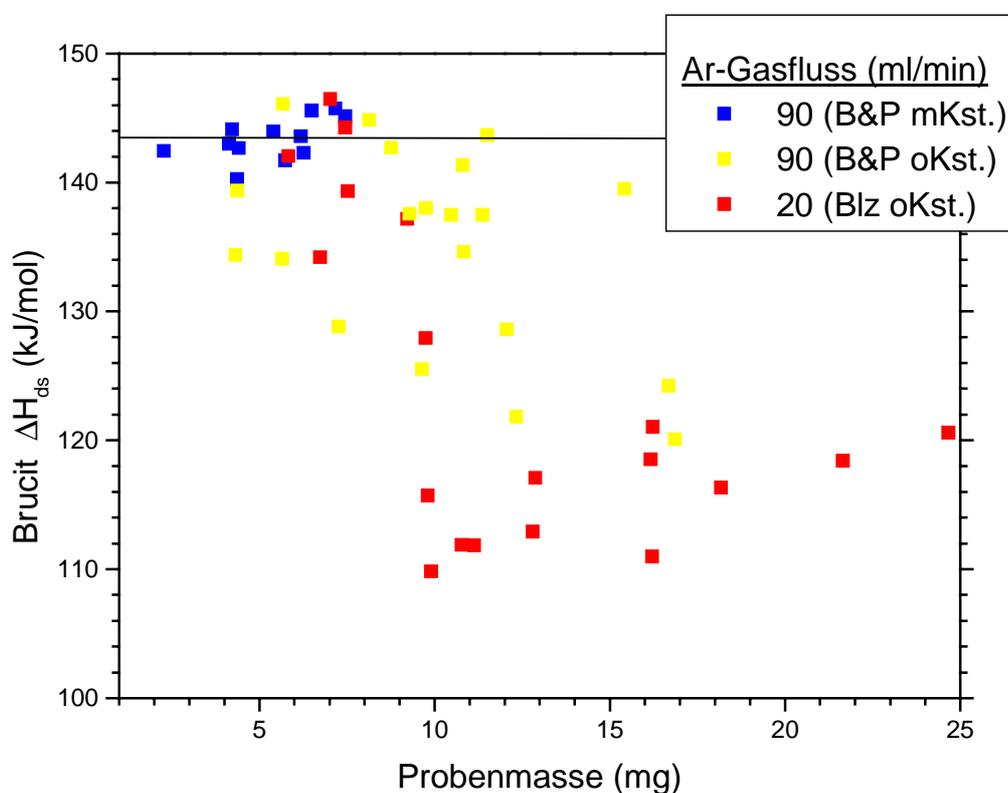


Abb. 4.6: Realisierung dynamischer Bedingungen durch Korundstopfen.

Die Abbildung zeigt, dass eine hohe Gaspülrate allein noch keine Verwirklichung dynamischer Bedingungen bewirken muss. Erst durch Einsatz der Korundstopfen wird die Gaszirkulation in der Probenkammer nach oben hin begrenzt, sodass das derart verringerte Gasvolumen der Probenkammer zügig innerhalb des Messzeitraums umgewälzt und erneuert werden kann. Weiterhin ist an den hohen  $\Delta H_{ds}$ -Werten für geringe Probenmassen bei niedrigen Gasflussraten erkennbar, dass im Fall kleiner Probenmengen alles  $H_2O$  die Schmelze auch ohne wirksamen Gasstrom ( $\leq 20$  ml/min) verlassen kann. Abkürzungen: mKst. bzw. oKst.: Experimente mit bzw. ohne Korundstopfen; B&P: Regelung der Gaspülrate mit Durchflussmessern der Firma Bailey-Fischer&Porter; Blz: provisorische Konstruktion mit Blaszähler. Die Gerade zeigt die Lage des in den Berechnungen dieser Arbeit verwendeten Werts der integralen Lösungswärme für Brucit von 143.4 kJ/mol.

Kiseleva & Ogorodova (1984) haben in ihrer Arbeit die Bildungswärmen von Tremolit (2.2 Gew% H<sub>2</sub>O) und Talk (4.75 Gew% H<sub>2</sub>O) mithilfe von Berechnungszyklen ermittelt, in denen die Komponente H<sub>2</sub>O durch Berücksichtigung von Brucit (30.77 Gew% H<sub>2</sub>O) eingegangen ist. Sie haben deshalb für Tremolit und Talk Bildungswärmen  $\Delta H_f$  berechnet, die ca. 30 kJ/mol von den Bestimmungen aus Klammerversuchen und den Ergebnissen dieser Arbeit abweichen (s. Kapitel 8). Die Verschiebung um den Betrag von ca. 30 kJ/mol - d. h. um  $\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}}$  - zu negativeren Werten zeigt, dass nur im Fall der Brucitmessung der oben erwähnte vage Endzustand für die Komponente H<sub>2</sub>O vorlag. Wäre dies für alle drei Minerale der Fall, hätte sich der Betrag von  $\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}}$  herausgekürzt und die Autoren hätten das korrekte Ergebnis berechnen können. Wir können also, und das ist von Navrotsky et al. (1994) nicht bemerkt worden, die Ergebnisse von Kiseleva & Ogorodova (1984) durchaus mit den heutigen Resultaten unter dynamischen Bedingungen vergleichen (s. Abschnitt 6.2.1). Navrotsky et al. (1994) hätten ebenso diesen Schluss ziehen können: Ihre Abb. 2.a zeigt deutlich, dass auch bei statischen Bedingungen z. T. an die 100 % des Wassergehalts von Brucit (sogar bei Probenmassen um 16 mg) die Schmelze verlassen haben. Sie haben aber die Arbeit von Kiseleva & Ogorodova (1984) nicht im Hinblick auf die dort enthaltenen Daten zu Tremolit und Talk diskutiert.

#### **4.5 Charakterisierung der Proben**

Prinzipiell können natürliche wie auch synthetische Proben verwendet werden. Die Genauigkeit des Kalorimeters erfordert jedoch eine gute Charakterisierung der zu messenden Substanz. Natürliche Proben können vielfach Flüssigkeitseinschlüsse, Entmischungen usw. enthalten. All dies wird mitgemessen und stellt oft einen großen Eintrag dar, über dessen Herkunft man sich bewusst sein sollte. Synthetische Proben besitzen meist geringe Korngrößen (s.u.), desweiteren sind zumeist Fremdphasen oder amorphe Phasen an Korngrenzen vorhanden. Für letztere Korrekturen abzuschätzen ist sehr schwierig, denn korrigiert werden muss die integrale Lösungswärme selbst (vgl. Abschnitt 6.3.3). Als beste Proben erweisen sich natürliche von Edelsteinqualität, da sie einschlussfrei, homogen und gut charakterisierbar sind. Als Beispiel, wie stark die integrale Lösungswärme von dem Charakter der Probe abhängt, sei Magnesit (MgCO<sub>3</sub>) angeführt. Natürlicher, weißer aber trüber Magnesit (Probe #21353 aus der petrographischen Sammlung, Bochum;  $\Delta H_{\text{ds}}$ :  $171.6 \pm 2.4$  kJ/mol) liefert einen um 15 kJ/mol niedrigeren Wert als ein Spaltstück von Doppelspatqualität

( $\Delta H_{ds}$ :  $186 \pm 1.7$  kJ/mol, zur Verfügung gestellt von Herrn Beran, Wien). Magnesiumcarbonat aus dem Chemielabor besitzt dagegen eine integrale Lösungswärme von  $209.8 \pm 1.7$  kJ/mol.

#### **4.6 Korngröße der Proben**

Um den Einfluss der Korngröße auf die integrale Lösungswärme zu untersuchen, wurden verschiedene Fraktionen eines Tremolits aus Nuristan, Afghanistan (TrN, s. Abschnitt 6.1.2) gemessen. Durch Einsatz einer Spex-Mühle wurde die durchschnittliche Korngröße auf ca. 1  $\mu\text{m}$  gesenkt. Die Messung dieser Fraktion lieferte eine integrale Lösungswärme von  $979.9 \pm 7.3$  (8) kJ/mol, wogegen bei normaler Präparation im Achatmörser (durchschnittliche Länge der Körner um 10  $\mu\text{m}$ ) ein Wert von  $980.8 \pm 7.9$  (10) kJ/mol gemessen wird. Dieses Ergebnis zeigt, dass bei normaler Präparation im Handmörser größere Kristallite praktisch nicht in so kleine Fraktionen überführt werden können, dass Oberflächeneffekte den Lösungsvorgang beeinflussen.

Eine andere Situation kann sich für synthetische Proben darstellen. Um hier Vergleiche zwischen grob- und feinkörnigen Fraktionen anzustellen, müsste allerdings die oft sehr geringe durchschnittliche Korngröße einer synthetischen Probe erhöht werden. Diese Fragestellung wurde in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt, ist jedoch für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen von McHale et al. (1997) untersucht worden. Es zeigte sich, dass der Anteil der Oberflächenenergie erst im nanokristallinen Bereich einen messbaren Beitrag leistet.

## **5. Leistungsdifferenzkalorimetrie**

Die thermische Analyse mit dynamischen „Scanning“-Kalorimetern (auch im Deutschen mit dem englischen Begriff bezeichnet) gehört mittlerweile zu den Standardmessverfahren. Deshalb wird hier das Gerät nur kurz vorgestellt und die Strategie zur Durchführung der Messungen von Wärmekapazitäten beschrieben.

### **5.1 Leistungskompensiertes dynamisches Scanning-Kalorimeter,**

#### **Modell Pyris 1 DSC der Firma Perkin-Elmer**

Das Leistungskompensierte Pyris 1 DSC der Firma Perkin-Elmer (s. Abb. 5.1) arbeitet im isoperibolen Scanningbetrieb (s. Abschnitt 2.1); die Kompensation des Messereignisses erfolgt durch thermoelektrische Effekte. Zwei Mikroöfen in Zwillingsbauweise aus einer Platin-Iridium Legierung, jeder mit eigener Platin-Widerstandsheizung und Pt-Widerstandsthermometer, sind in einem Aluminiumblock von konstanter Temperatur gelagert. Der eine Ofen wird mit einem Tiegel beschickt, der die Probe enthält, die Referenzseite dagegen nur mit einem leerenTiegel. Thermisch entkoppelt, werden beide Öfen während des Aufheizens mit separater Heizspannung angesteuert, um sie zeitlinear gemäß einer vordefinierten Heizrate zu erwärmen bzw. abzukühlen. Die beladene Probenkammer benötigt eine geringfügig höhere Heizleistung (P) zum Erreichen der Solltemperatur als die leere Referenzkammer. Die Differenz in den anzulegenden Regelleistungen ist das Messsignal und wird aufgezeichnet (Verfahren der "Dynamischen Leistungsdifferenz-Kalorimetrie"). Für eine quantitative Auswertung muss eine Kalibrierung des Geräts mit ausgewiesenen Substanzen vorgenommen werden.

Das Bochumer DSC kann sowohl im Hochtemperaturbereich (50 bis 700 °C) als auch im Tieftemperaturbereich (ca. -160 bis 100 °C) gefahren werden. Die Messungen im Hochtemperaturbereich werden bei einer Blocktemperatur von 10 °C (Einsatz einer Wasserkühlung) durchgeführt, Spülgas ist Stickstoff. Für Messungen im Tieftemperaturbereich erfolgt die Kühlung des Blocks durch Flüssigstickstoff (Einsatz der „Cryo-Fill“-Kühleinheit, Spülgas dieser Versuchsanordnung ist Helium 5.0).

Die Messungen unterhalb von 600 °C (Schmelzpunkt Al 660 °C) wurden mit den Standard-Aluminiumtiegeln von Perkin-Elmer gefahren. Dies sind Tiegel mit lose aufliegenden Deckeln, die für Pulver- und Kristallpräparate ausreichen. Aluminium verhält

sich zwar theoretisch inert gegenüber den meisten Substanzen, in der Praxis kann jedoch Legierungsbildung auftreten. Dieses lässt sich verhindern, wenn die Al-Tiegel vor ihrem Einsatz durch eine Oxidschicht passiviert werden (Ofen, 600 °C, 1 Tag). Für Messungen oberhalb 600 °C stehen Goldtiegel zur Verfügung.

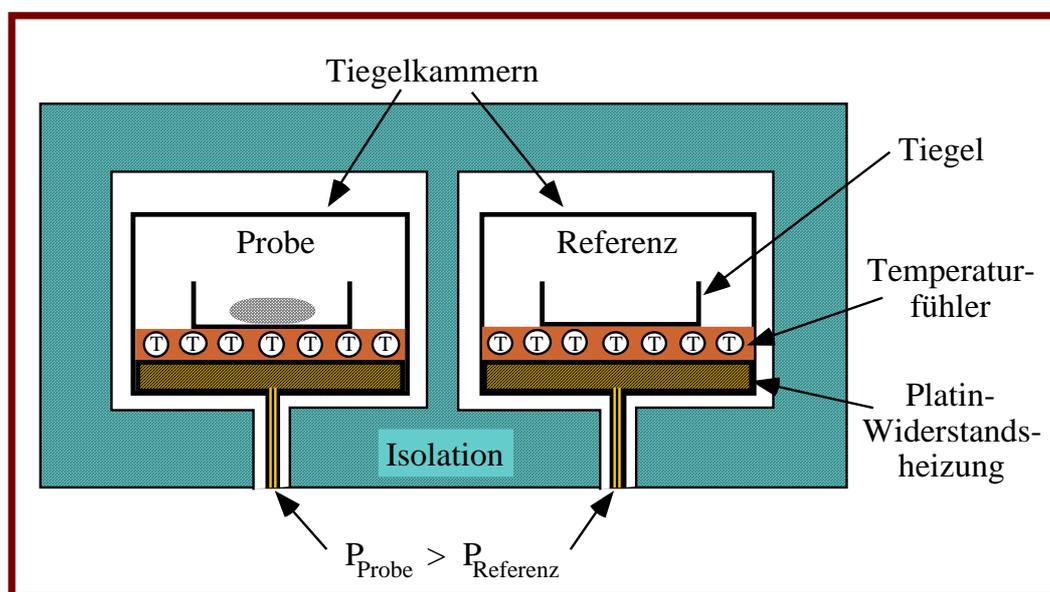


Abb. 5.1: Schematischer Aufbau eines dynamischen Leistungsdifferenzkalorimeters (DSC).

## 5.2 Kalibrierung

Der Arbeitskreis "Kalibrierung dynamischer Kalorimeter" der Gesellschaft für Thermische Analyse e.V. (GEFTA) hat verschiedene Empfehlungen zur Temperatur- Wärme- und Wärmestromkalibrierung erarbeitet (s. Höhne et al. 1990, Cammenga et al. 1992, Sarge et al. 1994). In Anlehnung daran wurde die Temperaturkalibrierung für den Hochtemperaturbereich mit den Schmelzpunkten von Indium ( $T_{\text{Smp}} = 156.60 \text{ °C}$ ), Blei ( $T_{\text{Smp}} = 327.46 \text{ °C}$ ) und der Phasentransformation von Lithiumsulfat ( $T_{\text{U}} = 577.85 \text{ °C}$ ) durchgeführt. Indium und Blei werden in oxidierten Aluminiumtiegeln, Lithiumsulfat in Goldtiegeln gemessen.

Zur Wärmekalibrierung wurde die wohlbekannt Schmelzwärme von Indium (28.62 J/g) eingesetzt.

Die Wärmestromkalibrierung im Rahmen der Messung von Wärmekapazitäten wird in Abschnitt 5.4 besprochen.

## **5.3 Probenvorbereitung**

Es können sowohl Pulver als auch Einkristalle untersucht werden. Wichtig ist in jedem Fall eine gute Wärmeleitung zwischen Präparat und Tiegelboden. Das Präparat sollte nicht zu dick sein, damit keine zu großen Temperaturgradienten in der Probe entstehen. Große Einkristalle sollten zumindest eine ebene, am besten polierte Auflagefläche besitzen. Bei Pulver kann adsorbiertes Wasser Probleme bereiten. Die besten Eigenschaften weisen jedoch Präparate aus kleinen, separaten Kristallkörnern auf (s. u.). Für diese Arbeit wurden Probenmengen zwischen ca. 10 und 30 mg in oxidierte Aluminiumtiegel eingewogen.

Alle zu messenden und gemessenen Proben, insbesondere Pulver, sollten im Exsikkator in ihren Tiegeln aufbewahrt werden.

Für alle DSC-Messungen dieser Arbeit wurden Aluminiumpfännchen mit lose aufgelegten, nur leicht angespressten Deckeln verwendet. In anderen Labors wird jedoch auch die Möglichkeit genutzt, unter Einsatz einer Pressvorrichtung Deckel und Pfännchen zu verbördeln. Um diese Technik zumindest prinzipiell zu begutachten, wurden einige Tests mit einer leihweise beschafften Pfännchenpresse unternommen.

Durch den Pressvorgang entstanden an der Unterseite der Pfännchen leichte Aufwölbungen, die offenbar den thermischen Kontakt zwischen Ofen und Pfännchen verminderten und zu inakzeptablen Resultaten führten. Daher wurde für diese Arbeit der Einsatz einer Pfännchenpresse im weiteren nicht erwogen.

Eine wichtige Frage ist, ob der thermische Kontakt zwischen Probe und Pfännchen abhängig von Korngröße ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl eine Vielzahl synthetischer Pulverproben (mit Korngrößen um 40 bis  $<1\ \mu\text{m}$ ) als auch natürliche Kristalle (Korngrößen um  $200\ \mu\text{m}$ ) sowie zum Teil große, polierte Einkristalle ( $3\times 3\times 1\ \text{mm}$ ) untersucht. Eine Betrachtung der  $C_p$ -Auswertungen für alle diese Messungen ergab, dass die Frage, ob eine Probe während des Aufheizens den thermischen Kontakt verliert oder behält, offenbar nicht prinzipiell von der Korngröße beeinflusst wird. Dieses Phänomen ist wohl eher als ein Problem der einzelnen Messung zu betrachten und kann unterschiedliche Gründe haben. Abbildung 5.2 zeigt die  $C_p$ -Kurven eines Grunerit-Mischkristalls (Probe 10-K, Korngrößen um  $80 \times 200\ \mu\text{m}$ ) und eines Talks (Probe Tc BCS mit Korngrößen um 15 bis  $< 1\ \mu\text{m}$ ). Die Anfangs- und Endwerte aufeinanderfolgender Temperaturbereiche sind jeweils nur wenig gegeneinander versetzt, was für eine erfolgreiche Ankopplung beider Proben an die angelegte Heizrate spricht. Das Verhalten der Talkkurve zwischen 50 und  $150\ ^\circ\text{C}$  ist auf den Verlust von adsorbiertem Wasser zurückzuführen. Bei ca.  $400\ ^\circ\text{C}$  zeigt sich der Verlust des strukturellen Wassers. Dennoch bleibt festzustellen, dass das grobkörnige Präparat deutlich

stabilere Ergebnisse liefert.

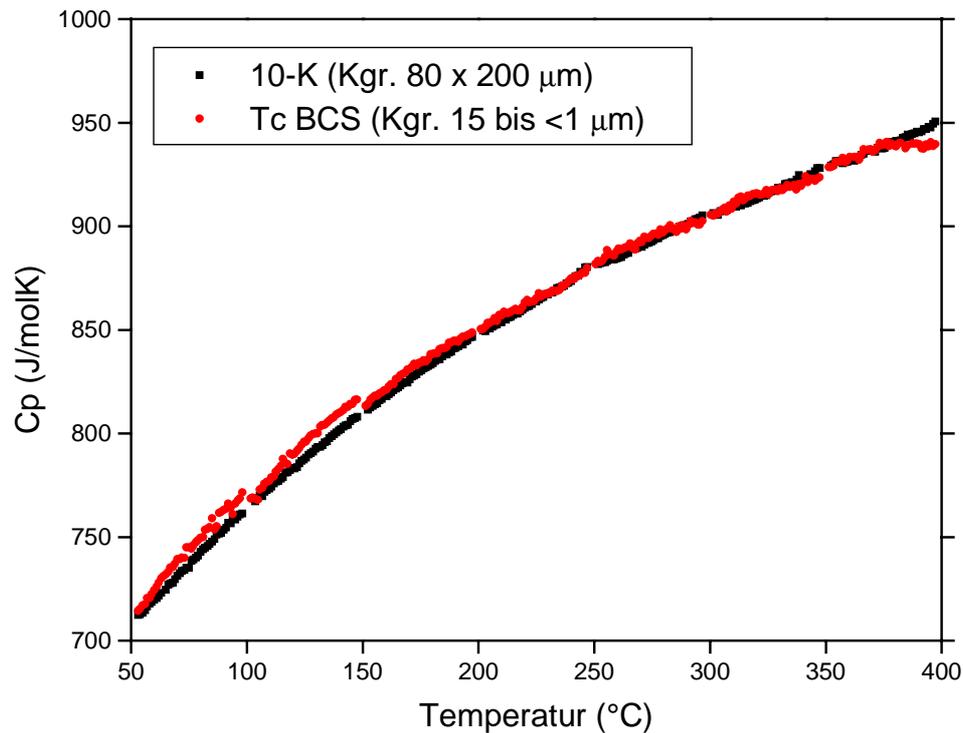


Abb. 5.2: Aufheizverhalten von zwei Proben unterschiedlicher Korngröße. Die grobkörnige Probe 10-K zeigt ein deutlich stabileres Verhalten. Abkürzung: Kgr.: Korngröße.

## 5.4 Bestimmung von Wärmekapazitäten ( $C_p$ )

### 5.4.1 Berechnung von Wärmekapazitäten

Die Messungen von Wärmekapazitäten wurden nach der Verhältnismethode von O'Neill (1966) durchgeführt. Im Rahmen dieses Vorgangs werden drei Einzelmessungen gefahren, bei denen die Probenkammer mit der Probe, dann mit einem Standard von bekannter Wärmekapazität und schließlich mit einem leeren Pfännchen beschickt wird.. Bei allen drei Messungen wird in die Referenzkammer stets ein weiterer leerer Tiegel eingebracht (dieser muss für alle drei Messungen derselbe sein).

Jede der drei Messungen besteht aus einem isothermen Anfangsabschnitt (Halten der Starttemperatur für einige Minuten, vgl. Abb. 5.3), dem anschließenden Temperatur-Scan (Heiz- oder Abkühlphase mit definierter Heiz-/Kühlrate) und abschließend einem weiteren

isothermen Abschnitt (Halten der Endtemperatur für einige Minuten).

Das Prinzip dieser "Drei-Kurven-Methode" beruht auf der Kalibrierung des unbekanntes Nettowärmestroms (NWS) zur Probe mit dem bekannten NWS zum Standard. Probe und Standard sind jedoch in ihren Tiegel gemessen worden, daher muss zur Berechnung ihrer NWS jeweils die Leermessung von der Proben- bzw. Standardmessung subtrahiert werden<sup>1</sup>. Hierfür werden zunächst die isothermen Anfangsabschnitte aller Messungen rechnerisch zur Deckung gebracht (s. Abb. 5.3, Punkt 1), darüberhinaus müssen die isothermen Anfangs- und Endabschnitte der Messungen, falls sie jeweils gegeneinander verschoben sind, einander angeglichen werden (s. Abb. 5.3, Punkt 2). Nunmehr ergibt sich aus der Kombination des Verhältnisses der NWS von Probe und Standard, des reziproken Verhältnisses ihrer Einwaagen<sup>1</sup> sowie der spezifischen Wärme der Kalibriersubstanz (Std) die spezifische Wärme der Probe zu

$$C_p^\circ(\text{Probe}) = \frac{(dQ/dt)_{\text{Probe}} - (dQ/dt)_{\text{leer}}}{(dQ/dt)_{\text{Std}} - (dQ/dt)_{\text{leer}}} \cdot C_p^\circ(\text{Std}) \cdot \frac{m_{\text{Probe}}}{m_{\text{Std}}} \quad (5.1)$$

mit:  $C_p^\circ$ : spezifische Wärme;  $(dQ/dt)$ : Differenzheizleistung;  $m$ : Einwaage von Probe bzw. Standard.

und die Molwärme der Probe aus

$$C_p(\text{Probe}) = C_p^\circ(\text{Probe}) \cdot M_{\text{Probe}} \quad (5.2)$$

mit:  $C_p$ : Molwärme;  $C_p^\circ$ : spezifische Wärme;  $M$ : Molmasse der Probe.

Die  $C_p$ -Messungen dieser Arbeit wurden im Temperaturbereich 50-500 °C mit einer Heizrate von 10 °/min gefahren. Die Auswertung der spezifischen Wärme wurde mit der Software von Perkin-Elmer durchgeführt, die Berechnung der Molwärme erfolgte in Excel.

Die Berechnung der Wärmekapazität durch Kalibrierung des Nettowärmestroms zur Probe mit dem bekannten NWS zum Standard nach Gleichung (5.1) ist nur dann korrekt, wenn die Messung der leeren Tiegel tatsächlich die Eigenschaften der Tiegel wiedergibt, in denen Probe- bzw. Standard gemessen wurden. Nur in diesem Fall kann die Subtraktion der Leermessung von den Messkurven von Probe bzw. Standard die benötigten Nettowärmeströme erbringen. Da in der Realität die verschiedenen Tiegel jedoch unterschiedliche Massen besitzen, muss der Effekt dieser Differenz in Korrekturrechnungen berücksichtigt werden. Diese Berechnungen wurden mit der Firmensoftware durchgeführt.

---

<sup>1</sup> Ggf. unter Berücksichtigung unterschiedlicher Tiegelmassen.

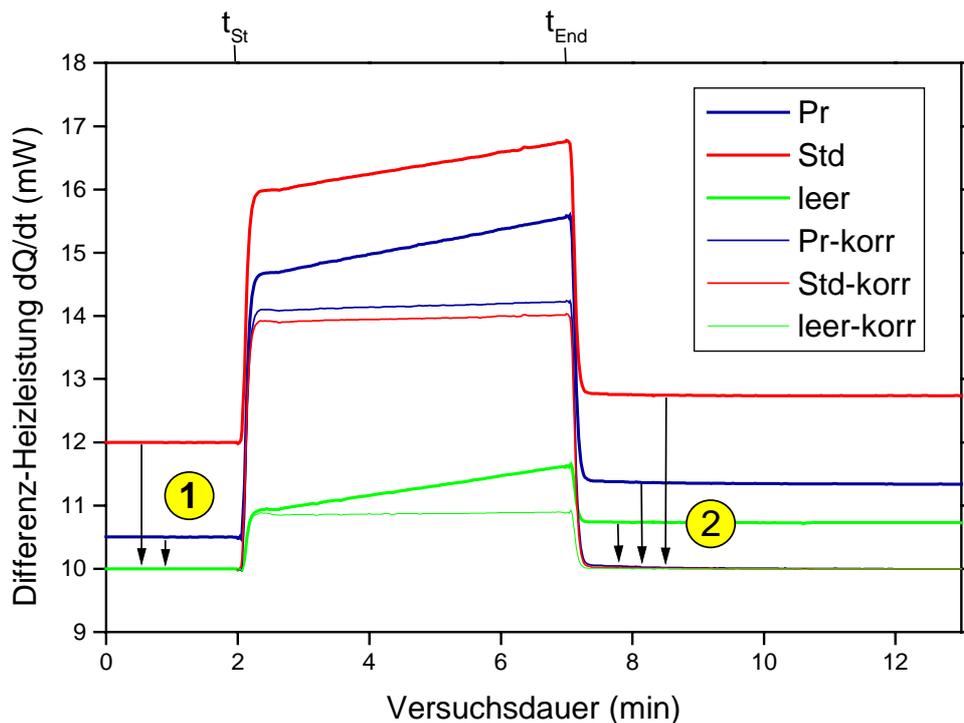


Abb. 5.3: Veranschaulichung der Datenbehandlung im Rahmen der Berechnung von Wärmekapazitäten. Abkürzungen: Pr, Std, leer: unbehandelte Messkurven von Probe, Standard und Leermessung; korr: korrigierte Messkurven, in denen die Werte von Anfangs- und Endisothermen rechnerisch angeglichen wurden;  $t_{St}$ : Startzeitpunkt des Temperaturprogramms;  $t_{End}$ : Endzeitpunkt des Temperaturprogramms.

## 5.4.2 Wahl des Standards für $C_p$ -Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene, auf die Beschaffenheit der Probe abgestimmte Standards eingesetzt: Korundpulver (Material SRM 720 des National Bureau of Standards der USA), große Saphir-Einkristalle (3x3x1 mm, Firma Kelpin, Bochum) sowie Saphir-Kristallite, die durch Mörsern der Einkristalle erhalten wurden und den Proben dieser Arbeit am ähnlichsten waren. In der Pyrissoftware ist nicht vermerkt, nach welchem Polynom die Wärmekapazität von Korund angegeben ist. Ein Vergleich mit dem Polynom von Ditmars et al. (1982) durch manuelle Auswertung ergab nur eine konstante Abweichung von 0.0005 % (wahrscheinlich Rundungsfehler), sodass das pyriseigene Polynom akzeptiert wurde und fortan die Auswertung der spezifischen Wärmen innerhalb der Perkin-Elmer Software vorgenommen wurde.

### 5.4.3 Messung von Wärmekapazitäten

Aus messtechnischen Gründen können die  $C_p$ -Daten nicht über einen größeren Temperaturbereich in einer einzigen Messung gewonnen werden, da das thermische Gleichgewicht während eines Scans über einen großen Temperaturbereich verloren gehen kann (Entstehung eines Temperaturgradienten in der Probe etc.). Daher werden kleinere Schrittweiten von ca. 50 bis 150 °C gewählt. Die Messungen dieser Arbeit wurden mit der „Step-Scan“-Methode durchgeführt. Diese Methode wird häufig zur Untersuchung der Wärmekapazitäten von Gläsern und Flüssigkeiten unter Verwendung geringer Heizraten (1-2 °C/min) und kleiner Temperaturbereiche (5-10 °C) eingesetzt (Lange et al. 1991). Die Methode ist von Bosenick et al. (1996) zur Messung kristalliner Proben angepasst worden. Der zu scannende Temperaturbereich wird in 50-K-Schritte zerlegt, die Abarbeitung der Temperaturschritte geschieht wie folgt: zunächst wird z. B. mit leeren Tiegel das Temperaturprogramm des ersten Temperaturintervalls gefahren (Anfangsbasislinie 3 min, Heizscan mit 10 °C/min, Endbasislinie 6 min; vgl. Abb. 5.3). Nach Beendigung des Programms wird das Gerät auf der Endtemperatur gehalten und von dieser ausgehend wird mit leeren Tiegel der nächsthöhere Temperaturbereich gescannt. Erst nach Durchlaufen aller Temperaturintervalle wird auf die Ladetemperatur abgekühlt, um den Standard einzubauen und wiederum den gesamten Temperaturbereich in aneinander anschließenden Step-Scans abzufahren. Dasselbe wird abschließend mit der Probe wiederholt.

Die Wärmekapazitätsmessungen dieser Arbeit sind mit einer abgewandelten Step-Scan Methode gefahren worden. Die „Player“-Funktion der Pyrissoftware erlaubt das Schreiben längerer Messprogramme. Nunmehr durchlaufen zunächst die leeren Tiegel viermal hintereinander den gesamten Temperaturzyklus, bevor der Standard und schließlich die Probe für dieselbe Prozedur eingebaut werden. Das Verfahren ist gewählt worden, nachdem sich gezeigt hat, dass Verspannungen der Tiegel beim Einpressen des Materials zu einer Beeinträchtigung der ersten Messung geführt haben.

### 5.4.4 Fehlerbetrachtung

Die Fehler der Molwärmebestimmung wurden zunächst durch Messung eines synthetischen Periklas-Einkristalls ( $M = 40.3 \text{ g}$ ) bestimmt. Es ergab sich im gesamten

Temperaturbereich von 50-500 °C eine Abweichung von weniger als 0.5 % zu dem Polynom von Periklas von Victor & Douglas (1963). Da jedoch im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich Amphibole (Molmassen um 800 g) untersucht wurden, erschien ein Vergleich mit Bestimmungen von Mineralen mit höherer Molmasse aussagekräftiger. Abbildung 5.4 zeigt den Vergleich der Molwärmern von Proben dieser Arbeit (Tremolit TrN und Talk TcT) mit den Messdaten von Tremolit und Talk von Krupka et al. (1985) und den Abschätzungen von Holland & Powell (1998) für diese Phasen, die aufgrund der Messungen von Krupka et al. (1985) und Robie & Stout (1963) vorgenommen wurden. Sieht man von dem anomalen thermischen Verhalten der Talkprobe von Krupka et al. (1985) bei Temperaturen über ca. 350 °C ab, besteht eine Abweichung im gesamten Temperaturbereich 50-500 °C von weniger als ca. 1 %. Im folgenden wird daher als Mindestfehler der Daten dieser Arbeit eine Spanne von  $\pm 1$  % angenommen.

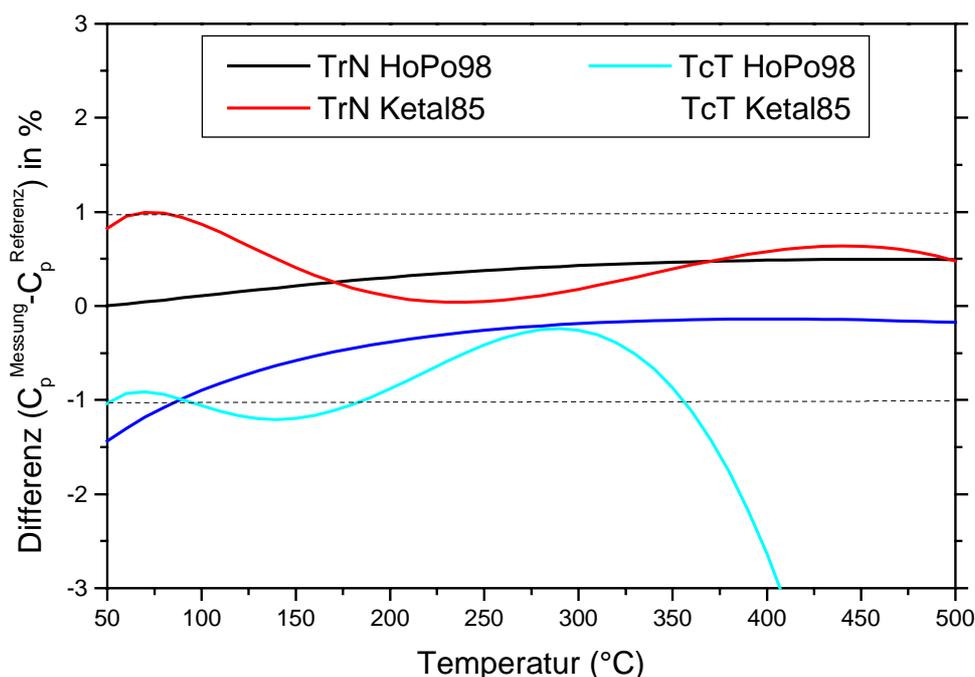


Abb. 5.4: Vergleich von Bestimmungen der Molwärme von Tremolit und Talk aus dieser Arbeit mit den Messungen von Krupka et al. (1985) und den Abschätzungen von Holland & Powell (1998). Abkürzungen: TrN und TcT: Proben dieser Arbeit, Ketal85: Krupka et al. (1985), HoPo98: Holland & Powell (1998). „TrN HoPo98“ bedeutet Abweichung der Probe TrN gegenüber den Angaben von Holland & Powell (1998).

## **6. Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen**

### **6.1 Charakterisierung der Proben**

#### **6.1.1 Analytische Methoden**

Zur Charakterisierung von Reinheit und Korngrößenspektrum wurden Streupräparate der Proben mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops untersucht. Von dem natürlichen Tremolit aus Nuristan (Afghanistan) konnten zusätzlich Mikrosondenschliffe angefertigt werden.

Die Angaben über die Zusammensetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Proben entstammen verschiedenen Quellen und sind in Abschnitt 6.1.2 zusammengefasst.

Im Rahmen der in Bochum durchgeführten Elektronenstrahlmikroanalysen (EMS) wurde eine Mikrosonde des Typs Cameca SX-50 verwendet, die mit 15 kV Beschleunigungsspannung und 15 nA Strahlstrom gefahren wurde. Als Standards fungierten Pyrop (für die Elemente Si, Al und Mg), Jadeit (Na), Spessartin (Mn), Rutil (Ti), Andradit (Fe, Ca) und ein kaliumhaltiges Glas (K). Die Formelberechnung der in Bochum durchgeführten Analysen wurde auf Anionen- bzw. Kationenbasis vorgenommen. Bei Pyroxenen, Olivinen, Carbonaten, Brucit und Talk wurden per definitionem keine Leerstellen in der Struktur akzeptiert, sodass auf die ideale Kationenzahl normiert wurde. Für Tremolit wurde auf 15 Kationen exklusive Na/K normiert. Bei Glaukophan A-71 wurde auf Basis von 24 Sauerstoffen gerechnet.

Die Wasseranalysen wurden am Institut in Bochum mit Hilfe eines Analysengerätes zur Feuchtebestimmung von der Firma Mitsubishi (Modell CA06) durchgeführt. Als relativer Fehler werden 2% angegeben.

Der Nuristan-Tremolit wurde von Herrn Czank (Kiel) mit dem Transmissions-elektronenmikroskop (TEM) auf Baufehler (vgl. Maresch et al. 1994) untersucht. Darüberhinaus wurden Untersuchungen durch Elektronenspin-Resonanz (ESR) von Herrn Rager (Marburg) zur Bestimmung des Fe<sup>3+</sup>-Gehaltes durchgeführt.

Die Talkprobe TcT wurde von Herrn Wirth (GFZ Potsdam) durch Transmissionselektronenmikroskopie auf die Anwesenheit von Brucitlamellen (vgl. Wunder 1993) untersucht. Es wurden jedoch keine Anteile von Brucit in der Struktur gefunden.

## 6.1.2 Probenbeschreibung

Die Analysen und Summenformeln aller Proben sind, wenn nicht anders vermerkt, in Anhang C gegeben.

**Probe TrN: natürlicher Tremolit aus Nuristan (Afghanistan).** Die mehrere cm großen Einkristalle besitzen über weite Bereiche Edelsteinqualität, Verwachsungen von Magnesit und Calcit konnten durch Behandlung der gemörserten Fraktion mit 5 % HNO<sub>3</sub> beseitigt werden. Bei dieser Prozedur konnte der in Form kleiner Schuppen aufschwimmende Talk ebenfalls entfernt werden. Die Formelberechnung aus der Mikrosondenanalyse des Nuristan-Tremolits zeigt seine endgliednahe Zusammensetzung: um 97% des Mischkristalls bestehen aus Tremolitkomponente. Abhängig von der angewendeten Berechnungsvorschrift erhält man a) 96.9 Mol% Tr-Komponente nach Yang & Evans (1996) aus dem Verhältnis  $\text{Ca}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}+^{[6]}\text{Ti}+\text{Cr}+^{[6]}\text{Al})$ ; b) aus der Berechnung der Endglieder durch Lösung eines linearen Gleichungssystems (M. Burchard, pers. Mitteilung 1999) einen Mischkristall mit 97.24 Mol% Tremolit und den weiteren Komponenten 1.57 Mol% Cummingtonit-Grunerit, 0.63 Mol% Glaukophan, 0.33 Mol% Tschermakskomponente, 0.2 Mol% Ti-Amphibol und 0.02 Mol% Pargasit; oder c) 97.8 Mol% Tr als Maximalwert gemäß der Definition  $^{[M4]}\text{Ca}/2$ . Die Gitterkonstanten wurden bestimmt zu: a: 9.824(2) Å, b: 18.058(7) Å, c: 5.278(3) Å,  $\beta$ : 104.70(3)°,  $V_{\text{EZ}}$ : 905.7(5) Å<sup>3</sup> (T. Reinecke, pers. Mitteilung 1999). Zur Lösungskalorimetrie wurden Presslinge aus Pulvern mit durchschnittlicher Länge der Tremolitleisten um 1 µm und um 10 bis 30 µm verwendet. Letztere Fraktion wurde auch bei DSC-Messungen verwendet.

**Probe A-71: Synthetischer Glaukophan.** Die Probe wurde von Herrn Fockenberg (Bochum) bei 600 °C, 20 kbar (192 h) synthetisiert und zeichnet sich durch einen erhöhten Wassergehalt aus, der durch direkte Wasserbestimmung (H<sub>2</sub>O = 2.73 Gew% statt ideal 2.30 Gew%) nachweisbar ist. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt zu: a: 9.544(7) Å, b: 17.649(8) Å, c: 5.307(5) Å,  $\beta$ : 103.33(1)°,  $V_{\text{EZ}}$ : 869.9(7) Å<sup>3</sup> (T. Fockenberg, pers. Mitteilung 2000). Zur Lösungskalorimetrie und DSC wurden Mörsersfraktionen der Versuchsprodukte mit Korngrößen um 10-20 µm verwendet. Die Fraktionen selbst bestehen aus sehr hartem, feinkörnigen Material. Die Kristallitgröße liegt weit unter 1 µm. Die Analyse ergibt eine Summenformel (24 Sauerstoffe) von  $\text{Na}_{2.07}\text{Mg}_{2.95}\text{Al}_{1.95}\text{Si}_{7.94}\text{O}_{21.60}(\text{OH})_{2.40}$ .

**Probe WK99: synthetischer Pargasit.** Die Probe wurde von Herrn Welch (London) zur Verfügung gestellt. Sie ist von Welch & Knight (1999) durch Neutronenbeugung untersucht worden. Die Autoren geben folgende Summenformel: Si (6.020), Al (2.950), Mg (4.010), Ca (2.010) und Na (1.030), die Summe ist (16.020) Kationen. Die Probe besteht zu ca. 10 % aus Kristalliten von 3 x 1 µm, die Mehrheit bleibt jedoch weit unter 1 µm.

**Probe HB93: natürlicher Pargasit.** Die Probe, eine bräunliche pargasitische Hornblende (Fundgebiet: Sri Lanka), stammt von Henn & Bank (1993) und wurde in der Arbeit von Speer (1996) untersucht. Die Kristalle sind außerordentlich einschlussfrei. Zur Lösungskalorimetrie und DSC wurde eine Fraktion mit durchschnittlicher Länge der Kristalliteleisten um 10 µm verwendet.

**Probe TcT: natürlicher Talk ( $X_{Mg} = 0.976$ ).** Die Probe stammt aus der Bochumer Sammlung (Fundort: Greiner, Zillertal, Österreich). Die durchsichtigen Kristallplättchen sind schwach grünlich. Zur kalorimetrischen Untersuchung im DSC wurden die Kristallplättchen 5 min in einer Spexmühle auf Durchmesser zwischen ca. 0.1 bis 1.5 mm zerkleinert. Zur Lösungskalorimetrie wurden die Plättchen im Handmörser auf eine Größe von 10-100 µm reduziert.

**Probe Or1: synthetischer Richterit.** Die Probe wurde von Herrn Robert (Orléans) zur Verfügung gestellt. Die Probe enthält 2.73 Gew% H<sub>2</sub>O (ideal 2.20 Gew%). Im Rahmen dieser Arbeit wird dennoch von der idealen Zusammensetzung Na<sub>2</sub>CaMg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub> ausgegangen (J.-L. Robert pers. Mitteilung 1999).

**Synthetischer Brucit.** Die Probe stammt von Herrn Grevel (Bochum) und wurde in einem Teflondruckbehälter bei 155 °C (20 Tage) hergestellt. Das Material konnte röntgenographisch und thermogravimetrisch als einphasiger Brucit Mg(OH)<sub>2</sub> charakterisiert werden (K. Grevel, pers. Mitteilung 1998).

**Synthetischer Diopsid.** Die Probe wurde bei 650 °C, 2 kbar hydrothermal synthetisiert. Die Analysensummen der eingebetteten Pulver liegen um 99 % und ergeben Ca<sub>1.01</sub>Mg<sub>1.00</sub>Si<sub>1.99</sub>O<sub>6</sub>. Die Korngrößen liegen zwischen < 0.5 und 3 µm.

**Synthetischer Enstatit.** Die Probe wurde hydrothermal bei 780 °C, 2 kbar synthetisiert. Die Analysensummen der eingebetteten Pulver liegen um 98 % und ergeben Mg<sub>1.98</sub>Si<sub>2.01</sub>O<sub>6</sub>.

Die Korngrößen sind < 0.5 bis 3  $\mu\text{m}$ .

**Synthetischer Jadeit ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ).** Die Probe stammt von Herrn Fockenbergs (Bochum) und wurde bei 500  $^\circ\text{C}$ , 20 kbar (69 h) in einer Stempelzylinderpresse synthetisiert. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt zu: a: 9.429(3)  $\text{Å}$ , b: 8.569(2)  $\text{Å}$ , c: 5.224(2)  $\text{Å}$ ,  $\beta$ : 107.60(3) $^\circ$ ,  $V_{\text{EZ}}$ : 402.4(3)  $\text{Å}^3$  (T. Fockenbergs, pers. Mitteilung 1999).

**Natürlicher Calcit (Doppelspat).** Die Probe stammt aus der Bochumer Sammlung (Fundgebiet: Ural). Sie entspricht  $\text{Ca}_{0.997}\text{Fe}_{0.001}\text{Mn}_{0.001}\text{CO}_3$  und wird für die Messungen als reiner Calcit angesehen.

**Natürlicher Magnesit von Doppelspatqualität.** Die Probe wurde von Herrn Beran (Wien) zur Verfügung gestellt. Der Magnesit enthält (A. Beran, pers. Mitteilung 1999) etwa 0.6 Gew% FeO, 0.1 Gew% MnO und 0.1 Gew% CaO, was  $\text{Mg}_{0.990}\text{Ca}_{0.001}\text{Mn}_{0.001}\text{Fe}_{0.007}\text{CO}_3$  entspricht. Für die Messungen wird die Probe als reiner Magnesit angesehen.

**Synthetischer Korund.** Zur Lösungskalorimetrie wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (Merck, reinst; 4 Tage bei 1500 $^\circ\text{C}$  getempert) verwendet.

**Natürlicher Quarz.** Zur Lösungskalorimetrie wurde eine natürliche Probe aus Brasilien eingesetzt. Die Probe ist  $\text{Si}_{0.999}\text{O}_2$  mit Mg pFE < 0.001 und Ca pFE < 0.001 und wird in dieser Arbeit als reiner Quarz angesehen. Vorhandene Flüssigkeitseinschlüsse wurden bei 500  $^\circ\text{C}$  dekrepitiert.

**Probe 118125: natürlicher Cummingtonit.** Die Probe wurde von Herrn Evans (Seattle) zur Verfügung gestellt. Die Analyse dieses Cummingtonits (Cum62) in Anhang C stammt von Hirschmann et al. (1994; dort als USNM 118125 in Tab. 1 und als 11a in Tab. 2). Viele der schwach bräunlichen Kristalle besitzen Erzeinschlüsse. Die Größe der Kristallite für DSC-Untersuchungen lag um 100-250  $\mu\text{m}$ .

**Probe 10-K: natürlicher Grunerit.** Die Probe wurde ebenfalls von Herrn Evans (Seattle) zur Verfügung gestellt. Die Analyse dieses Grunerits (Gru60) in Anhang C stammt von Klein (1964; dort als Probe 10a in Tab. 2) gegeben. Die Größe der bräunlichen Kristallite für DSC-Untersuchungen lag zwischen 80 und 200  $\mu\text{m}$ .

**Natürliche Natriumamphibole. Proben LM4, 1321, 706, 516, 118, 119, 1298, 59 und 667.** Die Proben wurden in der Arbeit von Speer (1996) untersucht (zu Lokalitäten s. dort Tab. 3). Die verwendeten Analysen (D. Speer, pers. Mitteilung 1999) weichen etwas von Speer (1996) ab. Glaukophan LM4: Korngröße der Kristalliteisten im DSC um 80 µm. Die Amphibole sind fast einschlussfrei. Glaukophan 1321: 150 x 100 µm, Erzeinschlüsse  $\geq 5$  %, Schichtsilikat auf intrakristallinen Rissen. Glaukophan 706: um 400 x 200 µm, zweiter Amphibol z. T. verwachsen, insgesamt 2-4 % Fremdphasen und Erzlamellen. Ferroglaukophan 516: 200 x 100 µm,  $< 1$  % Erzeinschlüsse. Ferroglaukophan 118: um 250 x ca. 150 µm, ca. 3 % Hämatiteinschlüsse. Ferroglaukophan 119: 350 x 200 µm, 5-10 % Hämatiteinschlüsse. Magnesioriebeckit 1298: 100 x 50 µm,  $< 1$  % fremder Amphibol, Erz und Carbonat. Riebeckit 59: um 400 x 200 µm. Riebeckit 667: 300 x 100 mm, zweiter Amphibol zu 5-8 % in der Probe enthalten.

**Probe FoB: natürlicher Forsterit.** Die Probe wurde von Herrn. Beran (Wien) zur Verfügung gestellt. Die Probe stammt aus Pamir, Indien und ist fast reiner Forsterit von Edelsteinqualität (s. Libowitzky & Beran 1995). Die Zusammensetzung entspricht  $Mg_{1.993}Fe_{0.007}SiO_4$ .

**Synthetische Olivine der Mischreihe Forsterit-Tephroit.** Die Proben entstammen der Arbeit von Palm (1985). Zur Lösungskalorimetrie wurden folgende Proben verwendet (Korngrößen um 1-15 µm, jeweils Chargen mit blauer Beschriftung): IG3-1 und HT9-1 (Forsterit), IG9-4 und IG14-4 (Tephroit30), IG9-6 und IG21-6 (Tephroit50), IG9-8 (Tephroit70) sowie IG9-11, IG4-4 und HT4-4 (Tephroit). Zu Wärmekapazitätsmessungen wurden eingesetzt: Forsterit IG3-1, Tephroit30 IG9-4, Tephroit50 IG3-10, Tephroit70 IG9-8 und Tephroit IG9-11.

**Referenzdaten AthKetal85: natürlicher Anthophyllit.** Die von Krupka et al. (1985) gemessenen Wärmekapazitäten wurden zu Vergleichszwecken herangezogen. Die Originaldaten der Autoren wurden nach den in dieser Arbeit vertretenen Kriterien korrigiert (s. Tab. 6.4) und zur Diskussion gestellt (s. Abschnitt 7.6).

## 6.2 Ergebnisse der Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie

### 6.2.1 Integrale Lösungswärmen

Die Durchschnittswerte der gemessenen integralen Lösungswärmen aller Proben sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt (alle Einzelmessungen enthält Anhang D). Einen Vergleich von Ergebnissen dieser Arbeit mit Werten aus der Literatur für ähnliche Kalorimetertemperaturen und Gaspülraten zeigt Abbildung 6.1.

Tabelle 6.1. Ergebnisse der Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie

Probe	$\Delta H_{ds}$	Zahl der Experimente
Tremolit TrN, nat.	$980.4 \pm 5.4$	18
Tremolit TrN, nat. (korrigiert)	978.4	
Glaukophan A-71, syn.	$964.1 \pm 30.4$	6
Glaukophan A-71, syn. (korrigiert)	984.7	
Pargasit WK99, syn.	$1018.7 \pm 10.5$	13
Pargasit WK99, syn. (korrigiert)	1026.3	
Pargasit HB93, nat.	$1023.0 \pm 20.3$	5
Pargasit HB93, nat. (korrigiert)	1021.0	
Talk TcT, nat.	$497.9 \pm 6.7$	3
Talk TcT, nat. (korrigiert)	495.2	
Richterit Or1, syn.	$1020.2 \pm 20.7$	3
Brucit, syn.	$143.4 \pm 0.9$	12
Diopsid, syn.	$238.2 \pm 1.7$	12
Enstatit, syn.	$219.8 \pm 2.2$	8
Jadeit, syn.	$236.3 \pm 2.4$	8
Calcit (Doppelspat), nat.	$191.1 \pm 1.1$	7
Magnesit (Doppelspat), nat.	$186.9 \pm 1.7$	8
Korund, syn.	$107.4 \pm 1.2$	23
Quarz, nat.	$38.8 \pm 0.8$	9
Forsterit FoB., nat.	$166.2 \pm 2.4$	3
Fo Palm, syn.	$164.1 \pm 7.0$	3
Te30 Palm, syn.	$161.0 \pm 4.5$	2
Te50 Palm, syn.	$158.7 \pm 3.3$	4
Te70 Palm, syn.	163.0	1
Tephroit Palm, syn.	$161.9 \pm 4.0$	3

Die Fehlerangabe bezieht sich auf den doppelten Fehler des Mittelwertes ( $2\sigma/\sqrt{n}$ ; vgl. Zachmann 1990). Die durch Abweichung von der Endgliedzusammensetzung notwendigen Korrekturen an den integralen Lösungswärmen der Proben TrN, A-71, WK99, HB93 und TcT werden in Abschnitt 6.2.2 erläutert.

Gute Übereinstimmung absolut und innerhalb der Fehlergrenzen besteht für Magnesit: der Bochumer Wert von  $186.9 \pm 1.7$  (8)<sup>1</sup> kJ/mol korrespondiert hervorragend mit den publizierten

<sup>1</sup> Die Fehlerangabe bezieht sich auf den doppelten Fehler des Mittelwertes (vgl. Zachmann 1990), in Klammern steht die Zahl der durchgeführten Versuche.

$186.9 \pm 2.6$  (3) kJ/mol von Navrotsky et al. (1994) und den  $185.6 \pm 0.8$  (19) von Chai & Navrotsky (1993). Da Periklas (MgO) Schwierigkeiten im Lösungsverhalten zeigt - die Probe schwimmt auf (!) und wird nicht gelöst - muss  $\Delta H_{ds,MgO}$  mit Hilfe des Carbonat-Unterzyklus (s. Abschnitt 3.6.4) aus  $\Delta H_{ds,MgCO_3}$  berechnet werden. Mit den Werten der Bildungsenthalpien für Magnesit und  $CO_2$  sowie dem Enthalpieunterschied  $[H_T - H_{RT}]^{CO_2}$  ergibt sich unter Benutzung der in Klammern angeführten Datensätze  $\Delta H_{ds,MgO}$  zu 38.6 kJ/mol (Holland & Powell 1998), 36.4 kJ/mol (Berman 1988), 37.4 (Holland & Powell 1990) bzw. 37.9 kJ/mol (Gottschalk 1997).

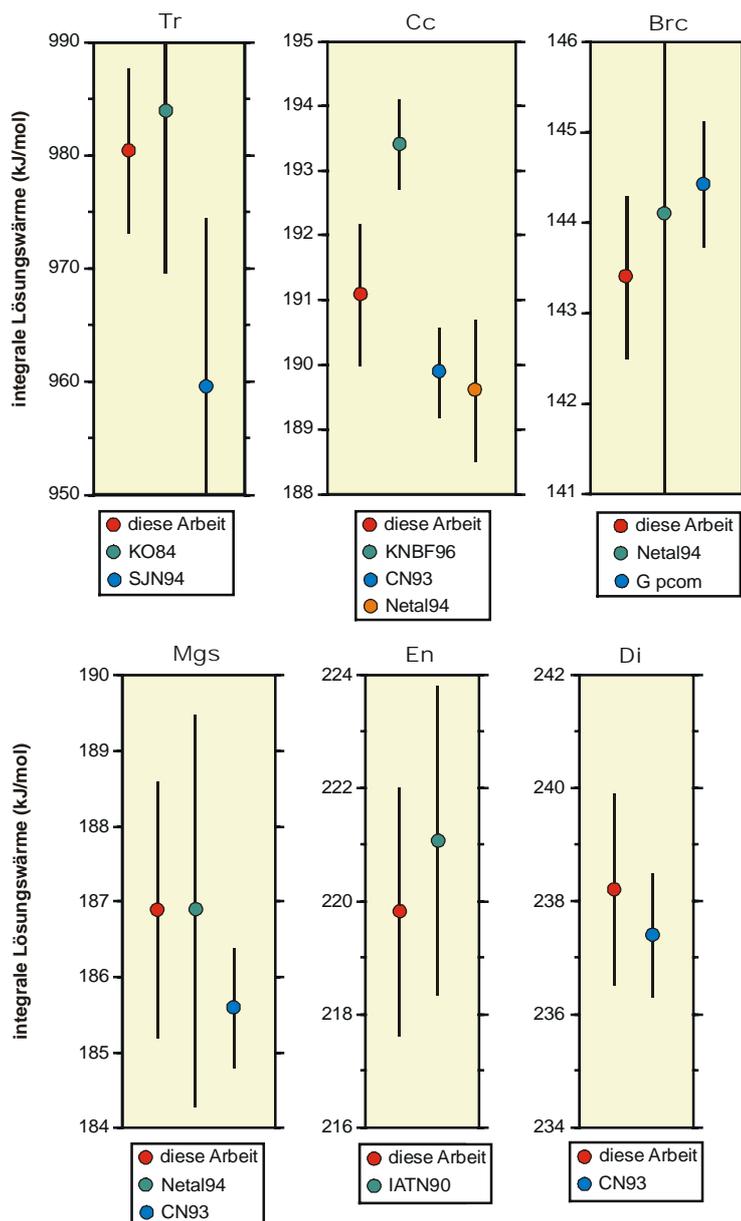


Abb. 6.1: Vergleich der integralen Lösungswärmen dieser Arbeit mit Ergebnissen aus der Literatur. Die Abkürzungen verweisen auf folgende Publikationen: KO84: Kiseleva & Ogorodova (1984); SJN94: Smelik et al. (1994); KNBF96: Kiseleva et al. (1996); CN93: Chai & Navrotsky (1993); Netal94: Navrotsky et al. (1994); G pcom: 1999er Daten aus Davis von K. Grevel; IATN90: Ito et al. (1990); BN98: Bose & Navrotsky (1998); WHNK80: Wood et al. (1980); HK68: Hlabse & Kleppa (1968); Getal94: Gerardin et al. (1994); Hetal97: McHale et al. (1997).

Ebensolche Übereinstimmungen ergeben sich für Calcit:  $191.1 \pm 1.1$  (7) kJ/mol im Vergleich zu  $189.9 \pm 0.7$  (15) kJ/mol von Chai & Navrotsky (1993) und  $189.6 \pm 1.1$  (9) kJ/mol von Navrotsky et al (1994). Mit  $193.4 \pm 0.7$  (10) kJ/mol ist der Wert von Kiseleva et al. (1996) etwas höher ausgefallen. Es wurden jedoch keine Gründe für die Abweichungen zu den früheren Arbeiten der Navrotsky-Gruppe angegeben. Für CaO wurde analog zu der für MgO durchgeführten Prozedur  $\Delta H_{ds, CaO}$  aus  $\Delta H_{ds, CaCO_3}$  berechnet zu  $-19.9$  kJ/mol (Holland & Powell 1998),  $-19.0$  kJ/mol (Berman 1988),  $-20.8$  kJ/mol (Holland & Powell 1990) bzw.  $-15.3$  kJ/mol (Gottschalk 1997).

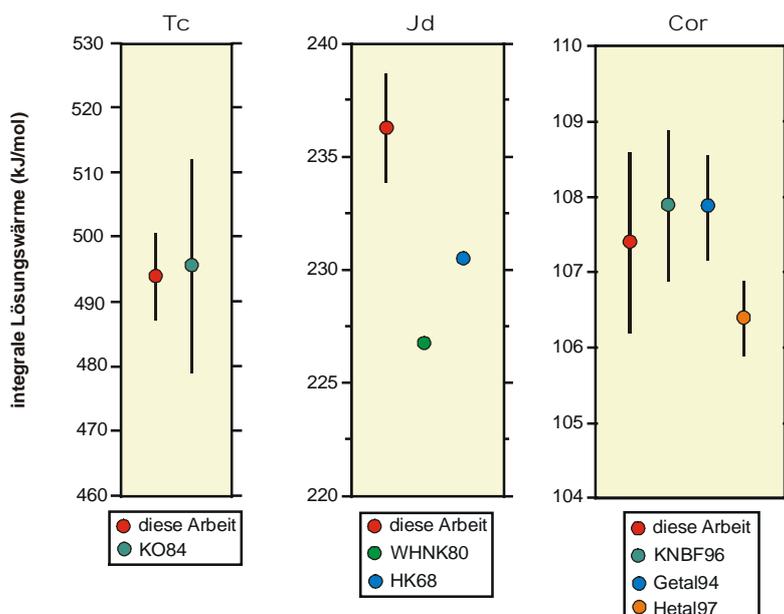


Abb. 6.1 (Fortsetzung).

Vergleich der integralen Lösungswärmen dieser Arbeit mit Ergebnissen aus der Literatur.

Die Abkürzungen verweisen auf folgende Publikationen: KO84: Kiseleva & Ogorodova (1984); SJN94: Smelik et al. (1994); KNBF96: Kiseleva et al. (1996); CN93: Chai & Navrotsky (1993); Netal94: Navrotsky et al. (1994); G pcom: 1999er Daten aus Davis von K. Grevel; IATN90: Ito et al. (1990); WHNK80: Wood et al. (1980); HK68: Hlabse & Kleppa (1968); Getal94: Gerardin et al. (1994); Hetal97: McHale et al. (1997).

Der Wert von  $219.8 \pm 2.2$  (8) kJ/mol für Enstatit (als  $Mg_2Si_2O_6$ ) ist mit den Daten von Ito et al. (1990) von  $221.0 \pm 5.5$  (5) vergleichbar, ebenso der Bochumer Wert von  $238.2 \pm 1.7$  (12) kJ/mol für Diopsid gegenüber  $237.4 \pm 1.1$  (11) kJ/mol von Chai & Navrotsky (1993).

Ein gutes Ergebnis finden wir für Brucit: der Wert von  $143.4 \pm 0.9$  (12) kJ/mol korreliert excellent mit den  $144.6 \pm 0.7$  (15) kJ/mol von Grevel (pers. Mitteilung 1998), der an derselben Probe im Labor von A. Navrotsky in Davis (USA) gewonnen wurde. Dies zeigt an, dass der Gasfluss durch die Probenkammern einwandfrei funktioniert, dass alles Wasser aus der Schmelze ausgetrieben wird und somit die Werte nicht hinsichtlich der Wechselwirkungsenthalpie zwischen  $H_2O$  und der Bleiboratschmelze korrigiert werden müssen. Der einzige weitere publizierte Wert einer integralen Lösungswärme von Brucit (unter dynamische Bedingungen) stammt von Navrotsky et al. (1994). Die Größe des Fehlers

erklärt sich aus der Verwendung von Quarzglasampullen als Probenbehälter bei den Einwurf-Experimenten, in deren Verlauf auf der Referenzseite ebenfalls eine leere Ampulle gleicher Masse eingeworfen wurde.

Die gemessene integrale Lösungswärme für Korund von  $107.4 \pm 1.2$  (22) kJ/mol wird eingerahmt von  $107.9 \pm 0.7$  (?) kJ/mol von Gerardin et al. (1994),  $107.9 \pm 1.0$  (8) kJ/mol von Kiseleva et al. (1996) und von  $106.4 \pm 0.5$  (8) kJ/mol von McHale et al. (1997).

Das Resultat für einen natürlichen Quarz von  $38.8 \pm 0.8$  (9) kJ/mol liegt etwas niedriger als die  $39.1 \pm 0.3$  (9) kJ/mol von Kiseleva et al. (1996) und den Wert von Chai & Navrotsky (1993) von  $40.0 \pm 0.2$  (6) kJ/mol unter statischen Bedingungen.

Zum Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten integralen Lösungswärme eines synthetischen Jadeits von  $236.3 \pm 2.4$  (8) kJ/mol finden sich in der Literatur nur zwei Messungen der direkten Lösungswärme (s. Abschnitt 3.5.2). Zu Vergleichszwecken wurden daher unter Benutzung des von Holland & Powell (1998) angegebenen  $C_p$ -Polynoms für Jadeit zwei integrale Lösungswärmen berechnet. Diese ergeben sich zu 230.5 kJ/mol für Hlabse & Kleppa (1968) und zu 226.7 kJ/mol für Wood et al. (1980). Beide Arbeitsgruppen führten ihre Messungen an derselben natürlichen Jadeitprobe aus New Idria, Kalifornien, U.S.A. durch.

Die integrale Lösungswärme von  $980.4 \pm 5.4$  (18) kJ/mol (korrigierter Wert: 978.4 kJ/mol, s. Abschnitt 6.2.2) für den natürlichen Tremolit aus Nuristan lässt sich zwei Werten gegenüberstellen: zum einen den  $984.0 \pm 12$  (8) kJ/mol von Kiseleva & Ogorodova (1984), gemessen unter statischen Bedingungen an einer natürlichen Probe aus Karelien. Zum anderen einem Wert von Smelik et al. (1994) von  $959.6 \pm 11.2$  (8) kJ/mol, ebenfalls für eine natürliche Probe unter Gasfluss gewonnen (für dieselbe natürliche Probe erhielten Pawley et al. (1993) einen vergleichbaren Wert von 958.0 kJ/mol - jedoch ohne Angabe des Fehlers oder der Zahl der Experimente). Die Differenz zwischen der Probe von Smelik et al. (1994) und den Werten von Kiseleva & Ogorodova (1984), sowie dieser Arbeit ist an dieser Stelle nicht verständlich.

Die natürliche Talkprobe TcT erzielt eine integrale Lösungswärme von  $497.9 \pm 6.7$  (3) kJ/mol (korrigierter Wert: 495.2 kJ/mol, s. Abschnitt 6.2.2). Diesem Wert ist jener für einen natürlichen Talk aus dem Ural von Kiseleva & Ogorodova (1984) von  $495.5 \pm 16.4$  (5) kJ/mol vergleichbar. Bose & Navrotsky (1998) erhalten bei 771 °C für einen synthetischen Talk eine integrale Lösungswärme von  $554.0 \pm 0.5$  (12) kJ/mol. Würde dieser Wert allein um den Enthalpieunterschied von Talk (nach Holland & Powell 1998) auf die Bochumer Kalorimetertemperatur umgerechnet, ergäbe sich ein  $\Delta H_{ds,Tc}$  von 518.7 kJ/mol. Diese einfache Umrechnung verbietet sich jedoch, da die direkte Lösungswärme von Talk bei 771 °C eine

ganz andere sein kann als bei 699.2 °C, was eine Einschätzung der Resultate schwierig macht. Zumindest für die natürliche Bochumer Probe konnte durch TEM-Untersuchungen Einschaltungen von Brucitlagen in die Talkstruktur ausgeschlossen werden.

Der synthetische Pargasit von Welch & Knight (1999, Probe WK99) liefert eine integrale Lösungswärme von 1018.7 kJ/mol (korrigierter Wert: 1026.3 kJ/mol, s. Abschnitt 6.2.2) mit einer sehr geringen Streuung von  $\pm 10.5$  (13) kJ/mol.

Für die natürliche Pargasitprobe HB93 wurde eine der Probe WK99 vergleichbare integrale Lösungswärme von  $1023.0 \pm 20.3$  (5) kJ/mol gemessen (korrigierter Wert: 1021.0 kJ/mol, s. Abschnitt 6.2.2).

Die Wert für die Richteritprobe Or1 von  $1020 \pm 20.7$  (3) kJ/mol ist etwas niedriger als das Ergebnis von Pawley et al. (1993) von  $1036 \pm 7.0$  (6) kJ/mol

Für den natürlichen Forsterit von Edelsteinqualität (Probe FoB) wurde eine integrale Lösungswärme von  $166.2 + 2.4$  (3) kJ/mol gemessen. Der Wert ist etwas niedriger als die 170.3 kJ/mol von Wood & Kleppa (1981), die sich aus der von den Autoren gemessenen direkten Lösungswärme von  $65.4 + 1.3$  (7) kJ/mol und der Enthalpiedifferenz für Forsterit nach Robie et al. (1982) errechnen lassen.

Der synthetische Glaukophan A-71 liefert 964.1 kJ/mol (korrigierter Wert: 984.7 kJ/mol, s. Abschnitt 6.2.2) mit einem recht großen Fehler von 30.4 (6) kJ/mol. Bei einigen Experimenten an dieser Probe sind am Kurvenverlauf Anzeichen für einen zögerlichen Lösungsvorgang festzustellen, jedoch kehren auch diese Kurven gut zur Basislinie zurück.

Zur Messung der Lösungswärmen der Mischreihe Forsterit-Tephroit an den synthetischen Proben von Palm (1985) mussten für die Zusammensetzungen Te00, Te30, Te50 und Te100 aufgrund der geringen Probenmengen jeweils die Chargen mehrerer Versuche verwendet werden. Diese wurden dann als separate Presslinge präpariert und eingeworfen. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche enthält Anhang D. Die in Tabelle 6.1 angegebenen Durchschnittswerte wurden jeweils aus allen Chargen einer Zusammensetzung berechnet.

## **6.2.2 Korrektur von integralen Lösungswärmen**

In dieser Arbeit sollen Bildungswärmen für die reinen Endglieder Tremolit, Glaukophan, Pargasit und Talk berechnet werden (s. Kap. 7). Um der Abweichung der realen Proben TrN, Gln A-71, HB93 und TcT von der idealen Stöchiometrie Rechnung zu tragen, mussten die im vorigen Abschnitt vorgestellten gemessenen integralen Lösungswärmen korrigiert werden.

Die Notwendigkeit einer Korrektur für den synthetischen Glaukophan A-71 wird bei einem

Blick auf die Summenformel deutlich:  $\text{Na}_{2.07}\text{Mg}_{2.95}\text{Al}_{1.95}\text{Si}_{7.94}\text{O}_{21.60}(\text{OH})_{2.40}$  anstatt  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . Dies bedeutet für die reale Probe einen Überschuss für Na von 3.50 % und für (OH) von 20 % gegenüber der Idealstruktur und einen Unterschuss für Si von 0.75 %, für Al von 2.50 % und für Mg von 1.67 %. Der begrenzende Faktor ist hier das Aluminium-Defizit. Es lässt nur einen Anteil von 97.88 Mol% idealer Gln-Komponente in der Probe zu. Um überhaupt einen Ansatz für die Korrekturrechnung zu haben, wurde die Probe A-71 darum als eine mechanische Mischung aus 97.88 Mol% idealem Glaukophan, 1.05 Mol% Quarz, 0.12 Mol% Periklas, 0.47 Mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 0.48 Mol%  $\text{H}_2\text{O}$  aufgefasst, obwohl dies streng genommen nicht ganz korrekt ist. Lägen die Komponenten in einer homogenen Struktur A-71 vor, müsste die Reaktionswärme der Reaktion  $0.9788 \text{ Gln} + 0.0105 \text{ Qtz} + 0.0012 \text{ Pkl} + 0.0047 \text{ Na}_2\text{O} \text{ und } 0.0048 \text{ H}_2\text{O} = \text{A-71}$  mit einberechnet werden. Dieser Abschätzung fehlt jedoch im Rahmen dieser Arbeit die Grundlage, und aus diesem Grund wird A-71 im folgenden als mechanische Mischung obengenannter Komponenten modelliert.

Soll eine Korrekturrechnung für eine reale Probe vorgenommen werden, ist dies prinzipiell an zwei Stellen in einem Reaktionszyklus möglich. Zum einen kann der Zyklus mit den integralen Lösungswärmen der realen Probe gerechnet werden. In diesem Fall müssen dann die integralen Lösungs- und Bildungswärmen der Eduktphasen (vgl. Glgen. 3.4 und 3.5) in dem stöchiometrischen Verhältnis der Realprobe modelliert werden. Eine etwaige Reaktionsenthalpie in o. g. Sinne müsste ebenfalls berücksichtigt werden. Zum anderen kann aber auch der Wert der integralen Lösungswärme der Realprobe direkt korrigiert werden, insbesondere dann, wenn die Probe als mechanische Mischung aufgefasst wird (s. o.). In diesem Fall können die integralen Lösungs- und Bildungswärmen der Eduktphasen in den idealen stöchiometrischen Verhältnissen benutzt werden. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Korrekturen wurde die zweite Möglichkeit gewählt. Dazu muss für jede zu korrigierende Komponente die integrale Lösungswärme konstruiert werden.

Für  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{CaO}$  können die gemessenen bzw. aus den Carbonatunterzyklen ermittelten Werte benutzt werden.  $\text{H}_2\text{O}$  kann aufgrund der verwirklichten dynamischen Bedingungen rechnerisch als Enthalpiedifferenz berücksichtigt werden. Für  $\text{Na}_2\text{O}$  kann ebenfalls ein Zyklus aufgestellt werden aus den Daten dieser Arbeit mit  $\Delta H_{\text{ds,Qtz}}$ ,  $\Delta H_{\text{ds,Cor}}$  und  $H_{\text{ds,Jd}}$  und den Bildungswärmen von Quarz, Korund und Jadeit aus verschiedenen Thermodynamischen Datensätzen (TDS) sowie  $\Delta H_{\text{f,Na}_2\text{O}}$  aus Robie et al. (1979). Es ergibt sich für die integrale Lösungswärme von  $\text{Na}_2\text{O}$  je nach TDS -109.48 kJ/mol (Holland & Powell 1998), -104.28 kJ/mol (Berman 1988), -113.58 kJ/mol (Holland & Powell 1990) und -97.18 kJ/mol (Gottschalk 1997). Für die übrigen Oxide wurde auf die Angaben in Navrotsky (1994) zur direkten Lösungswärme von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  in

Bleiborat bei 979 K zurückgegriffen und jeweils der Enthalpieunterschied addiert. Es ergaben sich folgende integrale Lösungswärmen (Quelle von  $[H_{T_{CaI}} - H_{RT}]$  jeweils in Klammern):  $TiO_2$  66.8 kJ/mol (Holland & Powell 1998), FeO 51.18 kJ/mol (fiktives stöchiometrisches FeO nach Chase et al. 1985),  $Fe_2O_3$  167.8 kJ/mol (Holland & Powell 1998), MnO 56.41 kJ/mol (Pankratz 1982) und  $K_2O$  -214.7 kJ/mol (Chase et al. 1985).

Tabelle 6.2. Korrektur der Proben TrN, HB93 und TcT auf ideale Stöchiometrie

Kation	TrN	Tr (id)	HB93	Prg (id)	TcT	Tc (id)
Si	7.987	0.013	6.098	-0.098	3.992	0.008
Al	0.030	-0.030	2.778	0.222	0.002	-0.002
Ti	0.002	-0.002	0.035	-0.035	-	-
Cr	0.002	-0.002	-	-	-	-
Fe <sub>3</sub>	-	-	-	-	0.017	-0.017
Mg	4.951	0.049	3.968	0.032	2.912	0.088
Fe	0.057	-0.057	0.121	-0.121	0.072	-0.072
Mn	0.004	-0.004	-	-	0.001	-0.001
Ca	1.956	0.044	2.017	-0.017	0.001	-0.001
Na	0.014	-0.014	0.652	0.348	0.002	-0.002
K	0.002	-0.002	0.269	-0.269	0.001	-0.001
$\Sigma$ uk/k	15.003	14.999	15.938	16.000	7.000	7.000

$\Sigma$  uk/k: Kationensumme der unkorrigierten bzw. korrigierten Formel.

Gln A-71 wurde wie folgt korrigiert: ausgehend von der auf Basis von 24 Sauerstoffen berechneten Summenformel wurde der Anteil idealen Glaukophans sowie der weiteren Komponenten (s. o.) berechnet. Für diese mechanische Mischung wurde die zugehörige Kompositmolmasse berechnet, auf deren Grundlage zunächst die unkorrigierten integralen Lösungswärmen nach Glg. (3.1) berechnet wurden. Dann wurde dieser Wert um die o. g. Anteile der Fremdoxide korrigiert. Der so erhaltene Wert gilt nur für 0.9978 mol Gln, so dass sich nach Normierung auf 1 mol der korrigierte Wert von 984.7 kJ/mol für idealen Gln ergibt.

Für die Proben TrN, HB93 und TcT ist die Korrektur anders durchzuführen. Diese Proben liegen tatsächlich als homogener Mischkristall vor, der durch Fremdoxide von der idealen Stöchiometrie abweicht, und nicht als Phasengemenge. Hier wurde nach Glg. (3.1) zunächst die unkorrigierte integrale Lösungswärme mit der Molmasse der Analyse berechnet und sodann die um die jeweiligen Anteile der Fremdoxide auf die ideale Stöchiometrie hin korrigiert (s. Tab. 6.2). Der so erhaltene Wert ist bereits die korrigierte Lösungswärme der idealen Struktur. Wiederum gilt dies nur unter der allerdings berechtigten Annahme, dass für die endgliednahen Zusammensetzungen der Proben die Mischungseigenschaften der Fremdkomponenten im Henryschen Bereich, zumindest bei den vorliegenden sehr geringen Konzentrationen, als ideal angesehen werden können.

## 6.3 Ergebnisse der Leistungsdifferenzkalorimetrie (DSC)

### 6.3.1 Molwärmen $C_p$ (50-500 °C)

Aufgrund der Fülle der Datenmenge können an dieser Stelle nicht – wie in Abschnitt 6.2.1 die integralen Lösungswärmen - die Messdaten für alle Proben vorgestellt werden. Stattdessen wird, wie allgemein üblich, stets mit Polynom Anpassungen an die Originaldaten gearbeitet (s.u.). Tabelle 6.3 enthält die Ergebnisse der Anpassungen in Koeffizientenform. Die für jede Probe vorgenommenen Einzelmessungen der Molwärmen enthält Anhang E. Vergleiche der  $C_p$ -Messungen dieser Arbeit mit Literaturdaten werden im folgenden Kapitel angestellt.

Tabelle 6.3. Ergebnisse der Leistungsdifferenzkalorimetrie in Polynomform. Koeffizienten der Polynom Anpassung nach  $C_p$  (J/molK) =  $a + bT + cT^{-2} + dT^{-0.5}$ .

Probe	a	b	c	d
Tremolit TrN, nat.	1336.57071	-0.02378	-1.00007E7	-9696.31217
Tremolit TrN, nat. (korrigiert)	1335.77586	-0.02378	-1.00400E7	-9678.23152
Glaukophan A71, syn.	1152.92648	0.07336	-9.87375E6	-7601.73691
Glaukophan A71, syn. (korrigiert)	1711.6291	-0.173545	2.63361E5	-17656.0392
Glaukophan LM4, nat.	1905.86043	-0.26761	5.57256E6	-21441.4072
Glaukophan LM4, nat. (korrigiert)	1880.40468	-0.26441	4.54439E6	-20939.6264
Pargasit WK99, syn.	1511.3323	-0.04546	-1.99039E6	-13386.2
Pargasit WK99, syn. (korrigiert)	1511.14731	-0.045825	-2.00898E6	-13389.1321
Pargasit HB93, nat.	2066.549	-0.31258	1.01473E7	-23859.68
Pargasit HB93, nat. (korrigiert)	2049.458	-0.30629	9.39190E6	-23447.824
Talk TcT, nat.	1301.87624	-0.03016	-1.31033E7	-8798.46119
Talk TcT, nat (korrigiert)	1300.66304	-0.03007	-1.31510E7	-8778.5468
Grunerit 10-K, nat.	1822.73892	-0.18912	4.07364E6	-19657.35544
Grunerit 10-K, nat. (korrigiert)	1812.64017	-0.181294	3.966059E6	-19523.5656
Cumingtonit 118125, nat.	1614.46694	-0.10643	-2.011E6	-15429.8335
Cum 118125, nat. (korrigiert)	1624.34378	-0.106817	-1.79382E6	-15607.6916
Glaukophan 1321, nat.	1152.58493	0.07338	-1.25597E7	-6736.3038
Glaukophan 706, nat.	148.80727	0.54682	-3.69596E7	12701.8849
Ferroglaukophan 516, nat.	1889.44536	-0.20858	8.28352E6	-21633.3737
Ferroglaukophan 118, nat.	675.93093	0.28629	-2.39698E7	2522.89519
Ferroglaukophan 119, nat.	1117.15442	0.10913	-1.30596E7	-6142.82067
Magnesioriebeckit 1298, nat.	337.94365	0.46123	-3.09428E7	8779.56172
Riebeckit 59, nat.	1296.234	0.02833	-972008E6	-9278.867
Riebeckit 667, nat.	356.31007	0.43209	-3.10044E7	8845.81068

Die Korrektur von Molwärmen wird in Abschnitt 6.3.2 beschrieben.

Für jede Probe wurde ein Polynom der Art  $C_p$  (J/molK) =  $a + bT + cT^{-2} + dT^{-0.5}$  an eine durchschnittliche Messkurve, welche aus drei Einzelmessungen errechnet wurde, angepasst. Dieses Polynom ist mit dem von Holland & Powell (1998) verwendeten identisch, für das

eine Extrapolation zu höheren Temperaturen prinzipiell zulässig ist. Abbildung 6.2 zeigt die Durchführung der mehrfachen Regression beispielhaft für den Nuristan-Tremolit. Für einige der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde eine Korrektur der realen Zusammensetzung auf die ideale Stöchiometrie eines Endglieds bzw. einer binären Mischreihe unternommen. Eine Erläuterung des Verfahrens bietet der folgende Abschnitt.

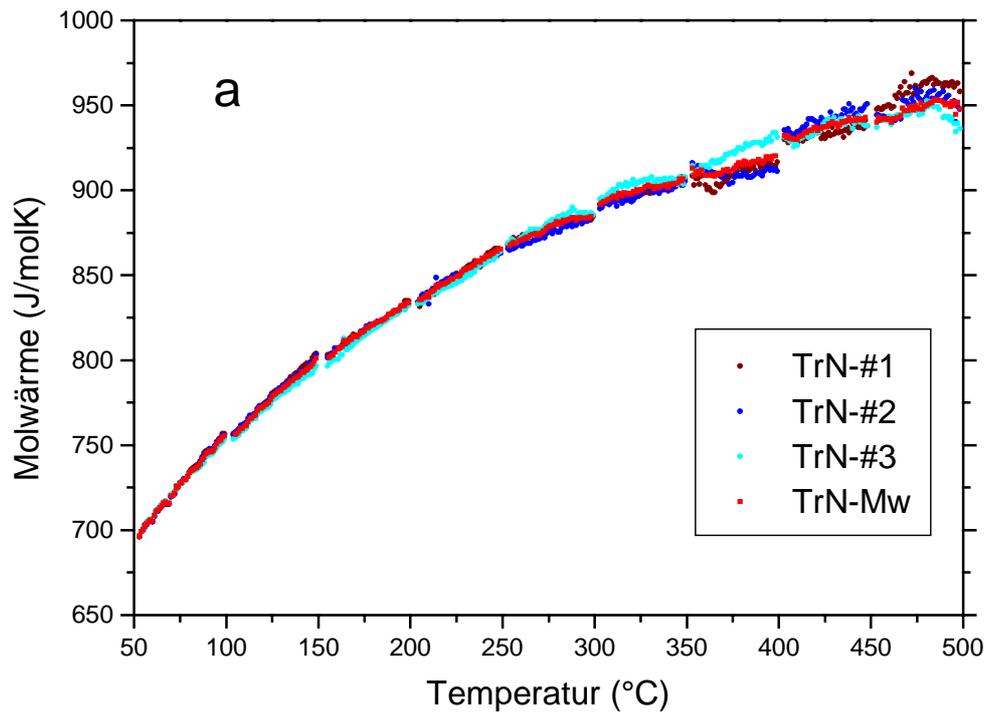
### 6.3.2 Korrekturen der gemessenen Molwärmern

Im Fall der Endglieder Tr, Gln, Prg, und Tc sowie bei Mischkristallen der binären Reihe Cumingtonit-Grunerit wurden die Abweichungen der realen Proben von der idealen Stöchiometrie der reinen Phasen bzw. des binären Systems rechnerisch berücksichtigt (bei den Natriumamphibolen wurde davon aufgrund des massiven Auftretens von Erzeinschlüssen Abstand genommen). Darüber hinaus werden die Korrekturen an der Anthophyllitprobe von Krupka et al. (1985) angegeben, welche in Abschnitt 7.6 diskutiert wird. Wie bei den integralen Lösungswärmen wurden Fremdkomponenten oxidweise korrigiert. Dabei wurden die Korrekturen rechnerisch an dem an die Durchschnittsmesswerte angepassten Polynom vorgenommen.

Der Gang der Korrekturrechnung ist für alle Proben (TrN, LM4, WK99, HB93, TcT, 10-K, 118125 und die Anthophyllitprobe von Krupka et al. 1985) mit Ausnahme von Gln A-71 der folgende: die unter Verwendung der Perkin-Elmer Software gemäß Glg. (5.1) berechnete Spezifische Wärme wurde mit der Molmasse der Analyse nach Glg. (5.2) in die molare Wärmekapazität der realen Probe umgerechnet. Anschließend wurden basierend auf der Summenformel der Analyse (vgl. Tab. 6.2 und 6.4) die Fremdoxide rechnerisch hinsichtlich der idealen Formel korrigiert. Die Grundlage hierfür ist die Neumann-Koppische Regel, derzufolge die Molwärme einer Verbindung aus den Atomwärmern ihrer Elemente dargestellt werden kann. Im Fall der Abschätzung von Molwärmern komplexer Silikate müssen jedoch die Molwärmern der Oxide summiert werden (vgl. Cemič 1988). Wie bei der Korrektur der integralen Lösungswärmern werden die Mischungseigenschaften der Fremdoxide in quasi unendlicher Verdünnung als ideal angesehen.

Für Glaukophan A-71 muss wiederum der in Abschnitt 6.2.2 definierte Ansatz gelten. Die Probe wird als mechanische Mischung aus 97.88 Mol% idealem Glaukophan, 1.05 Mol% Quarz, 0.12 Mol% Periklas, 0.47 Mol% Na<sub>2</sub>O und 0.48 Mol% H<sub>2</sub>O aufgefasst. Daher müssen zunächst die Fremdphasen berücksichtigt und danach die nun für 0.9788 mol idealen Glaukophan geltende Wärmekapazität noch auf 1 mol neu normiert werden.

## 1. Mittelwertbildung aus Einzelmessungen (Nuristan-Tremolit)



## 2. Polynomianpassung an Mittelwertkurve (Nuristan-Tremolit)

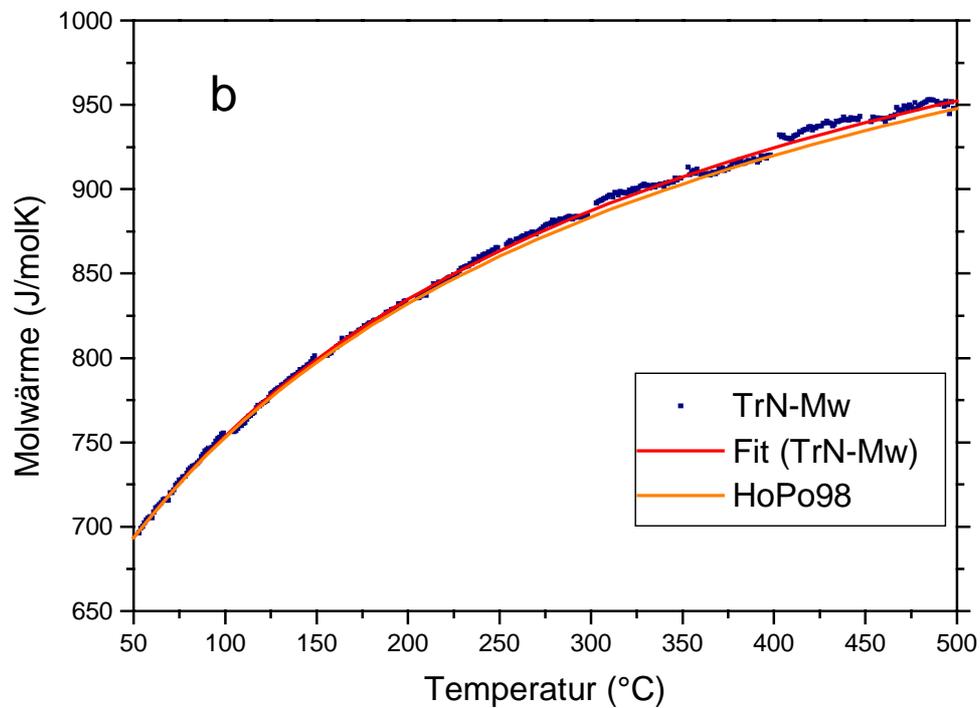


Abb. 6.2: Polynomianpassung der Wärmekapazitäten durch mehrfache Regression der Datenpunkte.  
a: Mittelwertbildung aus Einzelmessungen. Im vorliegenden Beispiel wurden alle Läufe berücksichtigt;  
b: mehrfache Regression an die Mittelwertkurve nach der Form  $C_p$  (J/molK) =  $a + bT + cT^{-2} + dT^{-0.5}$ . Zum Vergleich ist das von Holland & Powell (1998) angegebene Polynom von  $C_{p,Tr}$  dargestellt.

Tab. 6.4. Korrektur von Proben dieser Arbeit und des Anthophyllits von Krupka et al. (1985) auf ideale Stöchiometrie.

Kation	LM4	Gln (id)	WK99	Prg (id)	118125	Cum62	10-K	Gru60
Si	7.994	0.006	6.020	-0.020	7.997	0.003	7.939	0.061
Al	1.845	0.155	2.950	0.050	0.044	-0.044	0.013	-0.013
Ti	-	-	-	-	0.001	-0.001	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe3	-	-	-	-	-	-	0.059	-0.059
Mg	2.272	0.728	4.010	-0.010	4.222	0.149	2.796	0.087
Fe	0.921	-0.921	-	-	2.538	0.090	3.993	0.124
Mn	-	-	-	-	0.066	-0.066	0.073	-0.073
Ca	0.118	-0.118	2.010	-0.010	0.108	-0.108	0.129	-0.129
Na	1.861	0.139	1.030	-0.030	0.003	-0.003	0.035	-0.035
K	-	-	-	-	0.002	-0.002	0.015	-0.015
$\Sigma$ uk/k	15.013	15.002	15.938	16.000	14.982	15.000	15.051	15.000

$\Sigma$  uk/k: Kationensumme der unkorrigierten bzw. korrigierten Formel.

Tab. 6.4. (Fortsetzung)

Kation	AthKetal85	Ath (id)
Si	7.955	0.045
Al	0.150	-0.150
Ti	0.010	-0.010
Cr	0.012	-0.012
Fe3	0.057	-0.057
Mg	6.030	0.970
Fe	0.638	-0.638
Mn	0.014	-0.014
Ca	0.089	-0.089
Na	0.052	-0.052
K	0.012	-0.012
H	1.876	0.124
$\Sigma$ uk/k	16.895	17.000

Folgende Wärmekapazitätsdaten wurden zur Korrekturrechnung herangezogen: für SiO<sub>2</sub> Quarz, für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Korund, TiO<sub>2</sub> Rutil, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hämatit (alle nach Holland & Powell 1998); Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Eskolait nach Chase et al. (1985). Die weiteren Oxide wurden nach Angaben aus Holland & Powell (1998) modelliert: FeO aus  $0.5 Fs - Qtz$ , MgO aus  $0.5 En - Qtz$ , MnO aus  $0.5 Te - Qtz$ , CaO aus  $Wol - Qtz$ , NaO<sub>0.5</sub> aus  $Jd - 0.5 Cor - 2 Qtz$ , KO<sub>0.5</sub> aus  $Kf - 0.5 Cor - 3 Qtz$  und HO<sub>0.5</sub> aus  $Brc - Per - 0.5 H_2O$ . Die Polynome C<sub>p</sub>(T) der unkorrigierten und korrigierten Proben dieser Arbeit sind in Tab. 6.3 angegeben.

## **7. Thermodynamische Eigenschaften ausgewählter Silikate**

Der folgende Abschnitt befasst sich hauptsächlich mit den thermodynamischen Eigenschaften wasserhaltiger Silikate, speziell von Amphibolen und Talk. Direkte kalorimetrische Daten zu Bildungsenthalpie und Wärmekapazität von Amphibolen sind immer noch rar, obwohl diese Minerale große phasenpetrologische Relevanz besitzen. So existieren z. B. nur für Tremolit (Robie & Stout, 1963; Krupka et al. 1985), Glaukophan (Likhoydov et al. 1982, Holland 1988; Gillet et al. 1989) und Anthophyllit (Krupka et al. 1985; Hemingway 1991) Messungen der Molwärmern ( $C_p$ ). Die Wärmekapazitäten der übrigen Amphibol-Endglieder (z. B. Pargasit), die in den thermodynamischen Datensätzen (TDS) angegeben sind, wurden – mit einer Unsicherheit von ca. 2 % (Berman & Brown 1985) – lediglich aus den Oxiden bzw. aus einfacheren Verbindungen abgeschätzt. Darüber hinaus sind nicht alle vorliegenden  $C_p$ -Messungen gleichermaßen in den TDS berücksichtigt worden (s. Glaukophan, Abschnitt 7.2.2).

Ein zentrales Anliegen dieser Arbeit ist die Anwendung der Lösungskalorimetrie bei der Bestimmung von Bildungswärmen wasserhaltiger Phasen. Auch hier liegen nur wenige Bestimmungen von  $\Delta H_f$  vor, und diese Ergebnisse weichen z. T. derart gravierend von den Resultaten der Gleichgewichts- bzw. Klammerexperimente ab, dass sie nicht in den Verfeinerungsprozess der TDS integriert werden konnten (z. B. Berman 1988; Holland & Powell 1990). Die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse für die wichtigen Phasen Tremolit und Talk (Abschnitte 7.1 und 7.4) sind frei von dieser Diskrepanz und rehabilitieren die Lösungskalorimetrie als eine wirkungsvolle experimentelle Technik, die ihrerseits zur kritischen Bewertung von Gleichgewichtsversuchen berechtigt ist.

Die Abschnitte zum Mischungsverhalten der Reihe Cummingtonit-Grunerit und der Gruppe der Natriumamphibole zeigen, dass die chemische Komplexität natürlicher Proben die Untersuchungen von Aktivitäten in Mischungen behindert. Aus diesem Grund wird die Exzessenthalpie von Mischkristallen beispielhaft an synthetischen Proben der binären Reihe Forsterit-Tephroit untersucht.

## 7.1 Tremolit $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

### 7.1.1 Bildungswärme $\Delta H_{f,Tr}$

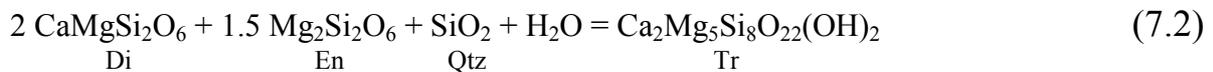
Für die Berechnung der Bildungswärme von Tremolit aus Reaktionszyklen (s. Abschnitt 3.6.4) wurden drei tremolitbildende Modellreaktionen aufgestellt. Die erste basiert auf der Darstellung aus den Oxiden und Magnesiumhydroxid:



Aufgrund von Schwierigkeiten im Lösungsverhalten von CaO und MgO wurden die Carbonate Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ) in den Zyklus integriert (s. Abschnitt 3.6.4), sodass für den Zyklus (7.1) die integralen Lösungswärmen der Phasen Calcit, Magnesit, Brucit, Quarz und Tremolit gemessen wurden (s. Tabelle 6.2). Der komplette Reaktionszyklus für Reaktion (7.1) lautet daher

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} &= 2\Delta H_{f,\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} + 4\Delta H_{f,\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + \Delta H_{f,\text{Mg(OH)}_2}^{\text{Brc}} + 8\Delta H_{f,\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} \\ &+ 2\Delta H_{\text{ds},\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} + 4\Delta H_{\text{ds},\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + \Delta H_{\text{ds},\text{Mg(OH)}_2}^{\text{Brc}} + 8\Delta H_{\text{ds},\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} - 6\Delta H_{f,\text{CO}_2}^{\text{gas}} \\ &- 6\left[ H_{\text{CO}_2}^{\text{TCal}} - H_{\text{CO}_2}^{298.15} \right] - \Delta H_{\text{ds},\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} \end{aligned}$$

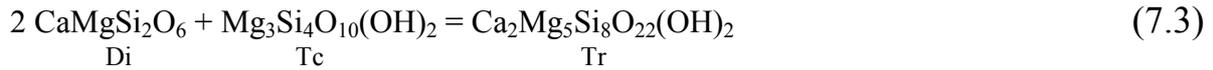
Eine weitere Reaktion modelliert die Entstehung von Tremolit aus Diopsid, Enstatit, Quarz und Wasser nach



Der zweite Zyklus erfordert zum einen die Messung der integralen Lösungswärmen von Diopsid, Enstatit, Quarz und Tremolit, zum anderen die Berücksichtigung des Enthalpieunterschieds von  $\text{H}_2\text{O}$  bei Raum- bzw. Kalorimetertemperatur. Für Reaktion (7.2) gilt folgender Reaktionszyklus:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f, \text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} &= 2\Delta H_{f, \text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{Di}} + 1.5\Delta H_{f, \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{En}} + \Delta H_{f, \text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} \\ &+ 2\Delta H_{\text{ds}, \text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{Di}} + 1.5\Delta H_{\text{ds}, \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{En}} + \Delta H_{\text{ds}, \text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} + \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} \\ &+ \left[ H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{TCal}} - H_{\text{H}_2\text{O}}^{298.15} \right] - \Delta H_{\text{ds}, \text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} \end{aligned}$$

Die dritte Modellreaktion umfasst die Phasen Diopsid, Talk und Tremolit nach



Die Bildungsenthalpie für Reaktion (7.3) wird berechnet aus

$$\begin{aligned} \Delta H_{f, \text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} &= 2\Delta H_{f, \text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{Di}} + \Delta H_{f, \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} \\ &+ 2\Delta H_{\text{ds}, \text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{Di}} + \Delta H_{\text{ds}, \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} \\ &- \Delta H_{\text{ds}, \text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} \end{aligned}$$

Ein Vergleich der gemessenen integralen Lösungswärmen der Phasen Tremolit, Calcit, Brucit, Magnesit, Enstatit und Diopsid mit Werten aus der Literatur (s. Abschnitt 6.2.1) zeigt gute Übereinstimmung absolut und in den Fehlergrenzen. Trotz der sehr endgliednahen Zusammensetzung des verwendeten Nuristan-Tremolits (97 Mol% Tremolitkomponente im Amphibolmischkristall, s. Abschnitt 6.1.2) wurden Korrekturrechnungen an der gemessenen integralen Lösungswärme durchgeführt (zu Korrekturrechnungen von Lösungswärmen vgl. Abschnitt 6.2.2).

Als Quelle der Bildungswärmen der Eduktphasen dienten die vier intern konsistenten thermodynamischen Datensätze (TDS) von Holland & Powell (1998), Berman (1988), Holland & Powell (1990) und Gottschalk (1997) sowie Robie et al. (1979) für die Bildungsenthalpie von Wasser. Für die Bildungswärme von Tremolit, berechnet unter Verwendung der drei Reaktionszyklen und der verschiedenen TDS ergibt sich die in Tab. 7.1 zusammengestellten Werte.

Tabelle 7.1. Berechnung von  $\Delta H_{f,Tr}$  aus verschiedenen Reaktionszyklen

Zy\TDS*	HoPo98*	Ber88*	HoPo90*	Go97*
<b>Tr Zy (7.1)</b>	$-12302.6 \pm 12.9$	$-12308.9 \pm 11.0$	$-12306.5 \pm 18.3$	$-12301.3 \pm 11.2$
<b>Tr Zy (7.2)</b>	$-12305.4 \pm 8.3$	$-12302.6 \pm 7.2$	$-12299.2 \pm 12.3$	$-12304.2 \pm 7.3$
<b>Tr Zy (7.3)</b>	$-12308.8 \pm 10.3$	$-12305.4 \pm 9.3$	$-12302.3 \pm 14.1$	$-12303.0 \pm 9.3$

Werte und Fehlerangaben in kJ/mol. Da Ber88 aufgrund des Verfahrens der mathematischen Programmierung keine Fehler für die verfeinerten Bildungsenthalpien angeben kann, entsprechen die Angaben zu diesem TDS allein dem Gesamtfehler aus der Lösungskalorimetrie. \*Abkürzungen s. Anhang A.3.

Alle berechneten Werte in Tab. 7.1 sind untereinander und mit den Bildungswärmen in den TDS im Rahmen der Fehler identisch. Während für  $\Delta H_{f,Tr}$  bei Holland & Powell (1998) der relativ hohe Wert von  $-12309.7 \pm 5.8$  kJ/mol angegeben wird, verfeinern Berman (1988)  $\Delta H_{f,Tr}$  zu  $-12305.6$  kJ/mol, Holland & Powell (1990) zu  $-12302.5 \pm 14.2$  kJ/mol und Gottschalk (1997) zu  $-12306.9 \pm 1.3$  kJ/mol.

### 7.1.2 Wärmekapazität $C_{p,Tr}$

Zur Bestimmung der molaren Wärmekapazität  $C_p$  von Tremolit wurde die natürliche Probe TrN (Nuristan-Tremolit) im Temperaturbereich 50-500 °C gemessen. Die Molwärme der Probe wurde aufgrund der Molmasse der Analyse berechnet. Die anschließenden Korrekturen, um der Abweichung der realen Probe von der Idealformel Rechnung zu tragen, wurden an dem Polynom der Fitkurve vorgenommen (s. Abschnitt 6.3.2). Der Unterschied der korrigierten zur gemessenen Molwärme beträgt bei 50 °C  $-0.21$  J/molK ( $-0.03$  %) bzw. bei 500 °C  $-0.32$  J/molK ( $-0.03$  %).

Abbildung 7.1 zeigt den Vergleich der Polynomanpassung für den korrigierten Nuristan-Tremolit mit weiteren experimentellen Daten zur Wärmekapazität. Krupka et al. (1985) haben ebenfalls mit DSC zwei Tremolitproben untersucht: einen Tremolit aus St. Gotthard (Schweiz) und eine Probe aus Falls Village, Connecticut (USA), die auch von Robie & Stout (1963) verwendet wurde. Es wird jedoch nicht ganz klar, ob das angegebene Polynom nun eine Kombination beider Messungen darstellt. Die Resultate dieser Arbeit liegen im Bereich um 50 °C bzw. 500 °C etwas höher (um 0.8 % bzw. um 0.5 %) als die von Krupka et al. (1985), sind aber um 250 °C praktisch deckungsgleich.

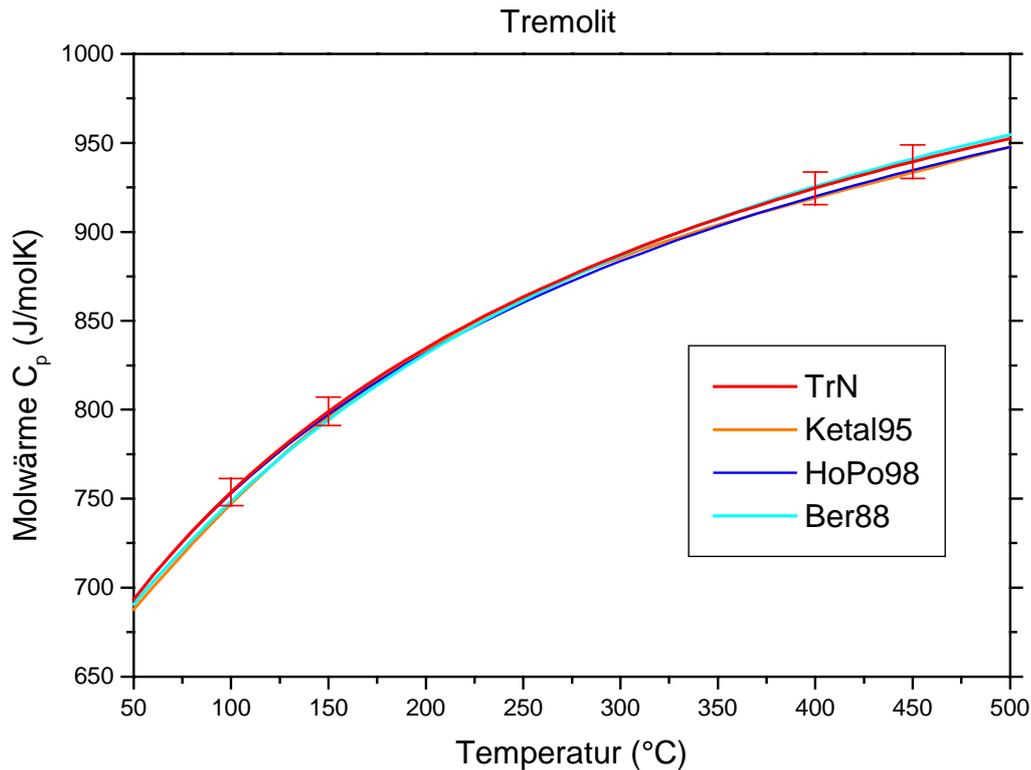


Abb. 7.1: Angaben zur Wärmekapazität von Tremolit.

Dargestellt sind die experimentellen Bestimmungen von Krupka et al. (1985) und dieser Arbeit sowie die von den Autoren der TDS Berman (1988) und Holland & Powell (1998) verwendeten Polynome. Größe der Fehlerbalken ist  $\pm 1\%$ . Abkürzungen: TrN: Daten dieser Arbeit; Ketal85: Krupka et al. (1985); Ber88: Berman (1988); HoPo98: Holland & Powell (1998).

Für einen Vergleich mit den Ergebnissen von Robie & Stout (1963) aus dem oberen Bereich ihrer Tieftemperaturmessungen (12 – 305 K mit einem adiabatischen Kalorimeter) müssten die Daten der Autoren um 25 °C nach oben extrapoliert werden. In diesem Fall mündet ihre Kurve in die Werte dieser Arbeit. Eine Extrapolation des Polynoms dieser Arbeit um 25 °C nach unten liefert jedoch einen steileren Abfall der Funktion als bei Krupka et al. (1985). Dennoch sind ausgerechnet für ca. 25 °C alle Bestimmungen von  $C_{p,Tr}$  (298.15 K) sehr ähnlich (vgl. Tab. 7.2).

Tabelle 7.2 enthält die Wärmekapazitätsbestimmungen der o. g. experimentellen Arbeiten und die von Berman (1988) bzw. Holland & Powell (1998) verwendeten Polynome. Berman (1988) kombinierte in seinem TDS die Daten aus Robie & Stout (1963) mit denen von Krupka et al. (1985). Obwohl Holland & Powell (1998) nur angeben, die Daten von Krupka et al. (1985) modifiziert in ihren Datensatz übernommen zu haben, scheinen die Autoren sich ebenfalls an der Arbeit von Robie & Stout (1963) orientiert zu haben. Ihr Polynom ist unterhalb von ca. 250 °C mit dem Resultat dieser Arbeit vergleichbar (es zielt also auf Robie

& Stout 1963), deckt sich aber über ca. 250 °C mit den Daten von Krupka et al. (1985).

Tabelle 7.2 Vergleich der Wärmekapazitätsbestimmungen von Tremolit bei 298.15 K

Quelle	$C_{p,Tr}$ (J/molK)	Methode	$[H_{350\text{ °C}} - H_{25\text{ °C}}]^*$	$[H_{700\text{ °C}} - H_{25\text{ °C}}]^*$
<b>TrN</b>	655.20	DSC	264.02	598.42
<b>Ketal85</b>	655.44	DSC	263.06	598.65**
<b>RS63</b>	655.63	adiabat. Kal.	***	***
<b>Ber88</b>	656.41	Ketal85+RS63	263.12	598.28
<b>HoPo98</b>	655.41	Ketal85+geschätzt	263.31	596.16

\*Der Enthalpieunterschied ist in kJ/mol angegeben. \*\*Berechnung eigentlich nicht zulässig, da die 700°C außerhalb des Gültigkeitsbereichs des von Krupka et al. (1985) angegeben Polynoms liegen. \*\*\*Die Extrapolation der Tieftemperaturmessungen (adiabatisches Kalorimeter) von Robie & Stout (1963) ist nicht ratsam (vgl. Abschnitt 7.2.2 bzgl. der Tieftemperaturdaten von Likhoydov et al. 1982 für Glaukophan). Abkürzungen: RS63: Robie & Stout (1963), weitere s. Abb. 7.1.

Um den Unterschied zwischen den verschiedenen Angaben zur Wärmekapazität von Tremolit anschaulich zu machen, enthält Tabelle 7.2 Berechnungen des Enthalpieunterschieds  $[H_T - H_{25\text{ °C}}]$ . Für  $T = 350\text{ °C}$  wird mit dem Polynom dieser Arbeit eine um ca. 1 kJ/mol größere Enthalpiedifferenz (264.04 kJ/mol) erhalten, als mit den Abschätzungen der anderen Autoren berechnet wird (um 263.1 kJ/mol). Im Gegensatz dazu liefert die Berechnung von  $[H_{700\text{ °C}} - H_{25\text{ °C}}]$  durchschnittlich ein Ergebnis um 598.4 kJ/mol, wovon sich nur die Bestimmung nach Holland & Powell (1998) von 596 kJ/mol um ca. -2 kJ/mol abhebt. Bei der Berechnung von Reaktionsgleichgewichten mit niedrigen Reaktionsenthalpien kann diese Differenz einen entscheidenden Einfluss gewinnen.

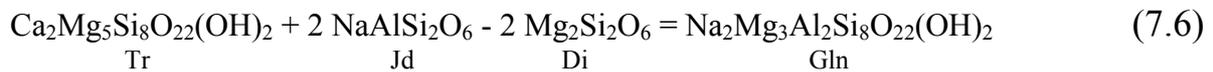
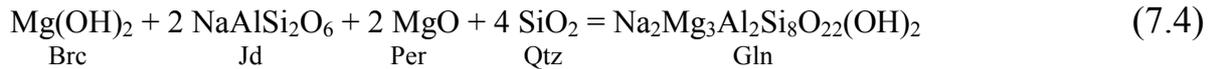
## 7.2 Glaukophan $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

### 7.2.1 Bildungswärme $\Delta H_{f,Gln}$

Zur Charakterisierung des Amphibol-Endglieds Glaukophan wurde eine synthetische Probe ausgewählt (A-71 Gln, chemische Zusammensetzung und Strukturformel s. Abschnitt 6.1.2). Da die Zusammensetzung der Probe von der idealen Formel abweicht, mussten Korrekturen an dem Wert der integralen Lösungswärme vorgenommen werden. Der aufgrund

der Molmasse der realen Probe A-71 berechnete Wert wurde hinsichtlich der  $\Delta H_{ds}$  von Quarz, Periklas,  $\text{Na}_2\text{O}$  sowie dem Enthalpieunterschied von Wasser korrigiert. Der so erhaltene Wert kann nun unter Vorbehalt (s. Abschnitt 6.2.2) als die integrale Lösungswärme der idealen Glaukophanstruktur in den folgenden Rechnungen verwendet werden.

Die Bildungswärme von Glaukophan wurde aus folgenden drei glaukophanbildenden Reaktionen abgeleitet. Die Komponente  $\text{H}_2\text{O}$  wird jeweils durch verschiedene wasserhaltige Eduktphasen modelliert:



Analog zu Tremolit muss für Glaukophan ein Reaktionszyklus aufgestellt werden, der statt  $\text{MgO}$  das Carbonat  $\text{MgCO}_3$  enthält, sodass zur Bestimmung der Bildungswärme von Glaukophan die integralen Lösungswärmen der Phasen Brucit, Jadeit, Magnesit, Quarz sowie Glaukophan gemessen werden müssen. Es ergibt sich der folgende Zyklus für Reaktion (7.4):

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Gln}} &= \Delta H_{f,\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} + 2\Delta H_{f,\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} + 2\Delta H_{f,\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + 4\Delta H_{f,\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} - 2\Delta H_{f,\text{CO}_2}^{\text{gas}} \\ &+ \Delta H_{\text{ds},\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} + 2\Delta H_{\text{ds},\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} + 2\Delta H_{\text{ds},\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + 4\Delta H_{\text{ds},\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} \\ &- 2\left[ H_{\text{CO}_2}^{\text{TCal}} - H_{\text{CO}_2}^{298.15} \right] - \Delta H_{\text{ds},\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Gln}} \end{aligned}$$

Zur Berechnung von  $\Delta H_{f,\text{Gln}}$  aus Reaktion (7.5) müssen die integralen Lösungswärmen von Jadeit, Talk und Glaukophan herangezogen werden:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Gln}} &= 2\Delta H_{f,\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} + \Delta H_{f,\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} \\ &+ 2\Delta H_{\text{ds},\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} + \Delta H_{\text{ds},\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} \\ &- \Delta H_{\text{ds},\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Gln}} \end{aligned}$$

Der Zyklus für Reaktion (7.6) umfasst die Messung der integralen Lösungswärmen von Tremolit, Jadeit, Diopsid und Glaukophan:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2}^{Gln} &= \Delta H_{f,Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2}^{Tr} + 2\Delta H_{f,NaAlSi_2O_6}^{Jd} - 2\Delta H_{f,CaMgSi_2O_6}^{Di} \\ &+ \Delta H_{ds,Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2}^{Tr} + 2\Delta H_{ds,NaAlSi_2O_6}^{Jd} - 2\Delta H_{ds,CaMgSi_2O_6}^{Di} \\ &- \Delta H_{ds,Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2}^{Gln} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Berechnung der Bildungswärme von Glaukophan nach den drei Zyklen (7.4), (7.5) und (7.6) unter Benutzung der vier TDS enthält Tabelle 7.3.

Tabelle 7.3. Berechnung von  $\Delta H_{f,Gln}$  aus verschiedenen Reaktionszyklen

Zy\TDS*	HoPo98*	Ber88*	HoPo90*	Go97*
<b>Gln Zy (7.4)</b>	$-11965.8 \pm 32.2$	$-11964.7 \pm 31.1$	$-11972.0 \pm 35.1$	$-11953.5 \pm 31.2$
<b>Gln Zy (7.5)</b>	$-11969.5 \pm 32.6$	$-11964.5 \pm 31.5$	$-11972.0 \pm 35.4$	$-11954.9 \pm 31.5$
<b>Gln Zy (7.6)</b>	$-11970.4 \pm 33.0$	$-11964.7 \pm 31.4$	$-11972.2 \pm 38.1$	$-11958.8 \pm 31.5$

Werte und Fehlerangaben in kJ/mol. Da Ber88 aufgrund des Verfahrens der mathematischen Programmierung keine Fehler für die verfeinerten Bildungsenthalpien angeben kann, entsprechen die Angaben zu diesem TDS allein dem Gesamtfehler aus der Lösungskalorimetrie. \*Abkürzungen s. Anhang A.3.

Wie Tabelle 7.3 zeigt, sind die Resultate aller drei Zyklen im Rahmen der Fehler (und in Abhängigkeit des verwendeten TDS) sehr konsistent. Noch einmal ist besonders hervorzuheben, dass in jedem der drei Zyklen H<sub>2</sub>O durch eine andere wasserhaltige Phase auf der Eduktseite berücksichtigt wird.

Es fällt auf, dass die Benutzung des TDS von Gottschalk (1997) zu deutlich anderen Resultaten führt, was sich aus den dort verfeinerten Bildungswärmen (besonders von Jadeit) ergibt. Die mit diesem Datensatz berechneten  $\Delta H_{f,Gln}$  stimmen aber mit dem dort für Glaukophan angegebenen Wert überein ( $-11954.6 \pm 1.8$  kJ/mol). Ebenso sind die mit den TDS von Holland & Powell bestimmten Größen mit den eigenen Werten dieser Autoren vergleichbar. Holland & Powell gaben die Bildungswärme von Glaukophan im Jahr 1990 zu  $-11963.9 \pm 16.3$  kJ/mol an, im Jahr 1998 als  $-11969.3 \pm 8.1$  kJ/mol. In dem Datensatz von Berman (1988) war Glaukophan noch nicht enthalten.

Gillet et al. (1989) berechnen relativ niedrige Werte: unter Benutzung der

Klammerversuche von Carman & Gilbert (1983) und des frühen Datensatzes von Holland & Powell (1985) ein  $\Delta H_{f,Gln}$  von -11954.1 kJ/mol bzw. mit Hilfe von Berman (1988) ein  $\Delta H_{f,Gln}$  von -11948.0 kJ/mol. Holland (1988) berechnet ebenfalls mit Carman & Gilbert (1983) ein  $\Delta H_{f,Gln}$  von  $-11964.3 \pm 4.9$  kJ/mol. Demgegenüber erhalten Likhoydov et al. (1982) ein  $\Delta H_{f,Gln}$  von  $-11959.0 \pm 18$  kJ/mol aus der Kombination ihrer Messungen von Enthalpiedifferenzen ( $\int C_p dT$ ) und den Daten von Carman (1974).

### 7.2.2 Wärmekapazität $C_{p,Gln}$

Um die Molwärme  $C_p$  von Glaukophan zu ermitteln, wurden die synthetische Probe A-71 und der natürliche Glaukophan LM4 im Temperaturbereich 50-500 °C gemessen. Zunächst wurden die molaren Wärmekapazitäten der Proben mit dem Molgewicht der Analyse berechnet. Die Abweichung des Chemismus der realen Proben bzgl. der Idealformel wurden durch Korrekturen an den Polynomen der Fitkurve berücksichtigt (s. Abschnitt 6.3.2). Der Unterschied der korrigierten zur gemessenen Molwärme beträgt für die Probe A-71 bei 50 °C 20.56 J/molK (3.04 %) bzw. bei 500°C 31.87 J/molK (3.38 %) und für die Probe LM4 bei 50 °C -6.36 J/molK (-0.94 %) bzw. bei 500°C -6.66 J/molK (-0.72 %).

Abbildung 7.2 enthält neben den auf die ideale Glaukophanzusammensetzung korrigierten Proben A-71 (synthetisch) und LM4 (natürlich) dieser Arbeit weitere experimentelle Bestimmungen der Wärmekapazität von Glaukophan. Likhoydov et al. (1982) haben mit einem adiabatischen Kalorimeter Tieftemperaturmessungen (12-319 K) an einem natürlichen Glaukophan aus dem Ural vorgenommen. Holland (1988) hat DSC-Messungen von 25-726 °C an einer natürlichen Probe aus Tauern, Österreich durchgeführt (das in dieser Studie vorgestellte Polynom wurde dann unverändert in den TDS von Holland & Powell 1998 übernommen). Gillet et al. (1989) haben durch Einwurfkalorimetrie Enthalpieunterschiede für einen natürlichen Glaukophan aus den Westalpen (Sesia-Lanzo Zone) im Temperaturbereich 182-455 °C gemessen.

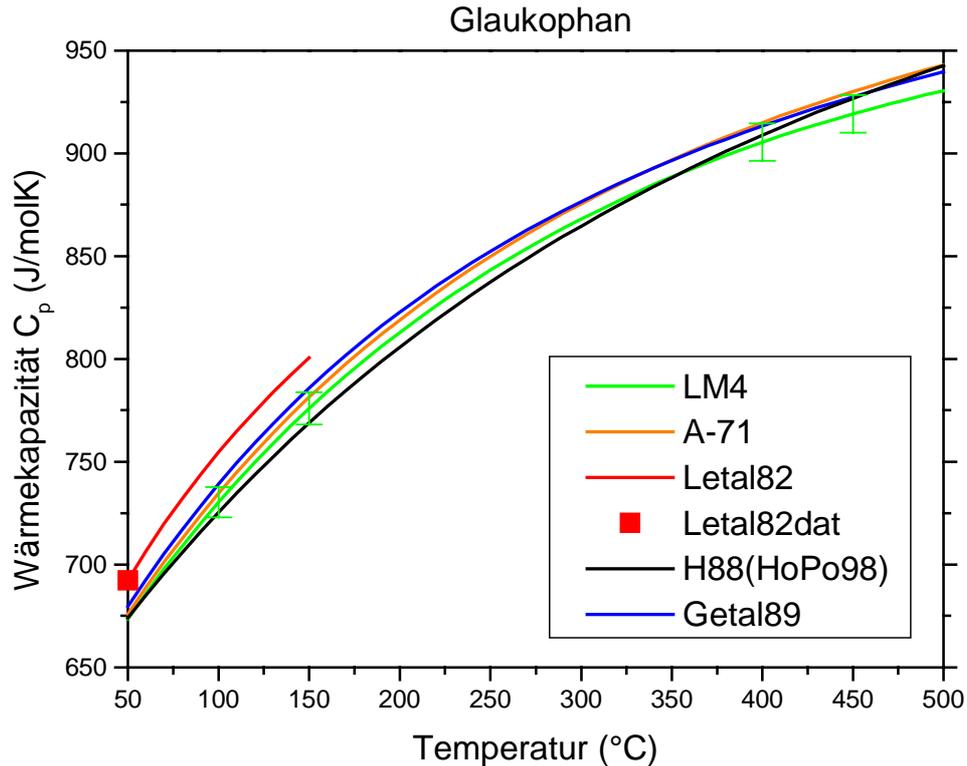


Abb. 7.2: Vergleich verschiedener Bestimmungen der Molwärme von Glaukophan.

Die Daten von Likhoydov et al. (1982) entstammen der Messung mit einem adiabatischen Kalorimeter im Temperaturbereich 12-319 K. Eine Extrapolation der Daten zu höheren Temperaturen, wie von Gillet et al. (1989) vorgenommen, ist jedoch nicht ratsam (s. Text). Die Abbildung enthält daher zusätzlich den letzten wirklichen Messpunkt dieser Autoren (Letal82dat). Das Polynom von Holland (1988) ist direkt in den TDS von Holland & Powell (1998) übernommen worden. Größe der Fehlerbalken ist  $\pm 1\%$ . Abkürzungen: LM4 und A-71: diese Arbeit; Letal82: Likhoydov et al. (1982); H88: Holland (1988); Getal89: Gillet et al. (1989); HoPo98: Holland & Powell (1998).

Im Fall von Glaukophan sind die vorliegenden Bestimmungen der Wärmekapazität sehr unterschiedlich. Das von Likhoydov et al. (1982) ermittelte  $C_{p,Gln}$  (298.15 K) ist um 0.91 % größer als der von Holland (1988) angegebene Wert, wogegen Gillet et al. (1989) für 298.15 K einen um 0.14 % kleineres  $C_{p,Gln}$  erhalten. Die auf Raumtemperatur extrapolierten Werte für  $C_{p,Gln}$  (298.15 K, vgl. Tab. 7.4) dieser Arbeit liegen um 0.76 % (LM4) bzw. um 0.71 % (A-71) unter denen von Holland (1988). Schon für 50 °C stellt sich eine andere Situation dar: Gillet et al. (1989) liefern einen um 0.82 % *größeren* Wert als Holland (1988), für LM4 ist die Bestimmung praktisch *identisch* mit dem Holland-Wert (-0.06 %), wogegen A-71 nun 0.27 % *über* diesem liegt. Generell ist festzustellen, dass sich die Kurvenformen von Gillet et al. (1989), LM4 und A-71 abgesehen von den Absolutwerten ähneln, während die Bestimmung von Holland (1988) einen viel steileren Anstieg aufweist. In dieser Arbeit, wie auch in Holland (1988), wird nicht versucht, das Polynom von Likhoydov et al. (1982) zu höheren Temperaturen zu extrapolieren, wie es jedoch Gillet et al. (1989) unternommen haben. Zwar

ist die Extrapolation mathematisch für die in der 1982er Arbeit gewählte Polynomform möglich, jedoch nicht sinnvoll im Hinblick auf die zugrundeliegenden Daten. Den statistisch-thermodynamischen Theorien zufolge streben die auf ein Grammatom (d. i. die Wärmekapazität einer Verbindung dividiert durch die Anzahl der Atome pro Formeleinheit) normierten Molwärmern ausgehend von 0 J/molK bei 0 K bei höheren Temperaturen demselben Grenzwert zu. Obwohl aus diesem Grund die allgemeine Form von  $C_p$ -Kurven immer gleich ist, bestehen gerade im mittleren Temperaturbereich (ca. -100 bis 600 °C) starke Unterschiede hinsichtlich der Steigung der Kurven. Es erscheint hier daher nicht angebracht, aus der Messung von Tieftemperaturdaten, die nur einen geringen Teil des Verhaltens einer Probe in diesem wichtigen mittleren Temperaturbereich dokumentieren, Vorhersagen für den Hochtemperaturbereich treffen zu wollen.

Tabelle 7.4 vergleicht die Unterschiede der experimentellen Bestimmungen von  $C_{p,Gln}$  anhand der Enthalpiedifferenzen miteinander. Für  $[H_{350\text{ °C}} - H_{25\text{ °C}}]$  liefert das aus Probe LM4 gewonnene Polynom eine um ca. 1.4 kJ/mol höhere Differenz als Holland (1988), die Bestimmung aus A-71 fällt um 3.2 kJ/mol höher aus. Gillet et al. (1989) übertreffen die Angaben von Holland (1988) um 4.2 kJ/mol. Für  $[H_{700\text{ °C}} - H_{25\text{ °C}}]$  bleibt das Ergebnis für LM4 um ca. 3.9 kJ/mol unter der Bestimmung von Holland (1988), während die Berechnung aus A-71 und nach Gillet et al. (1989) zwei fast identische, um 2.7 bzw. 2.8 kJ/mol höhere Werte ergibt.

Die für Glaukophan vorliegenden Bestimmungen sind nicht, wie im Fall von Tremolit oder Pargasit und Talk (s. u.), miteinander verträglich. Die Ähnlichkeit der Kurvenformen der beiden Proben dieser Arbeit mit Gillet et al. (1989) legen nahe, weitere möglichst endgliednahe Glaukophane hinsichtlich ihrer Wärmekapazität zu untersuchen und ggf. den von Holland (1988) postulierten Wert, welcher durch die Integration in den TDS von Holland & Powell (1998) verbreitete Anwendung findet, zu revidieren.

Tabelle 7.4 Vergleich der Wärmekapazitätsbestimmungen von Glaukophan bei 298.15 K

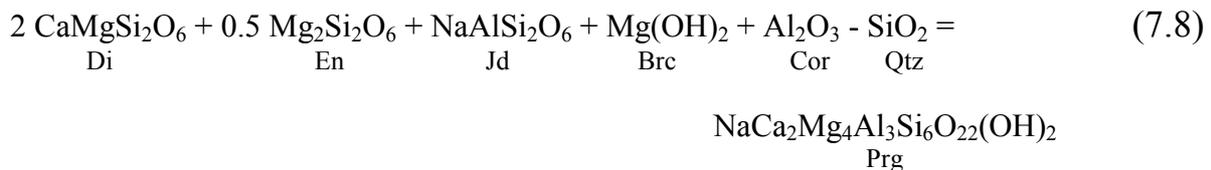
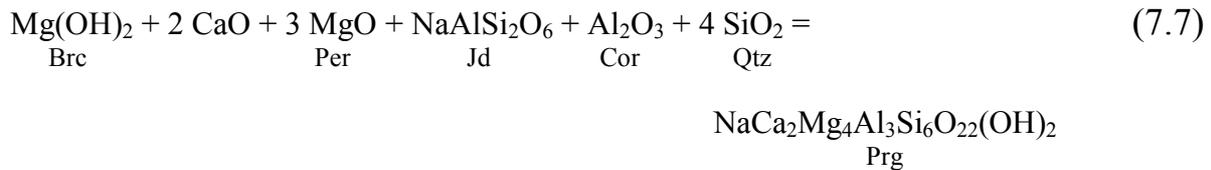
Quelle	$C_{p,Gln}$ (J/molK)	Methode	$[H_{350\text{ °C}} - H_{25\text{ °C}}]^*$	$[H_{700\text{ °C}} - H_{25\text{ °C}}]^*$
<b>LM4</b>	640.00	DSC	257.19	583.09
<b>A-71</b>	640.32	DSC	259.00	589.66
<b>Letal82</b>	650.72	adiabat. Kal.	**	**
<b>H88***</b>	644.88	DSC	255.81	586.97
<b>Getal89</b>	643.96	Einwurf-Kal.	260.00	589.76

\*Der Enthalpieunterschied ist in kJ/mol angegeben. \*\*Die Extrapolation der Tieftemperaturmessungen von Likhoydov et al. (1982) ist nicht ratsam, s. Text. \*\*\*Das von Holland (1988) angepasste Polynom ist unverändert in den TDS von Holland & Powell (1998) übernommen worden. Abkürzungen adiabat. Kal.: adiabatisches Kalorimeter; Einwurf-Kal: Einwurf-Kalorimetrie in Eiskalorimeter; weitere s. Abb. 7.2.

## 7.3 Pargasit $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

### 7.3.1 Bildungswärme $\Delta H_{f,\text{Prg}}$

Zur Bestimmung der Bildungswärme von Pargasit wurden fünf pargasitbildende Reaktionen definiert: zwei mit Beteiligung von Brucit, eine mit rein rechnerischer Berücksichtigung von  $\text{H}_2\text{O}$  und je eine Reaktion unter Einbeziehung von Talk bzw. Tremolit.



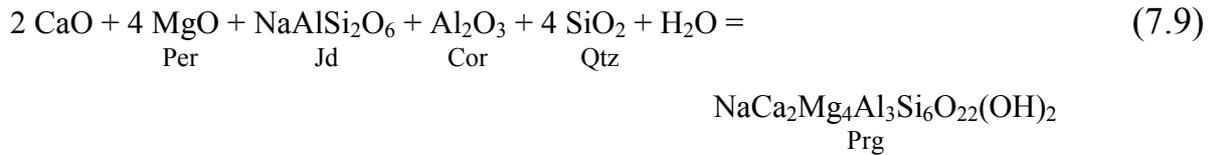
Der vollständige Reaktionszyklus umfasst für Reaktion (7.7) die Messung der integralen Lösungswärmen von Brucit, Calcit, Korund, Jadeit, Magnesit, Quarz und Pargasit

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Prg}} &= \Delta H_{f,\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} + \Delta H_{f,\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Cor}} + 2\Delta H_{f,\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} + 3\Delta H_{f,\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + 4\Delta H_{f,\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} \\ &\quad - 5\Delta H_{f,\text{CO}_2}^{\text{gas}} + \Delta H_{f,\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} + \Delta H_{\text{ds},\text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} + \Delta H_{\text{ds},\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} \\ &\quad + 2\Delta H_{\text{ds},\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} + 3\Delta H_{\text{ds},\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + 4\Delta H_{\text{ds},\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} + \Delta H_{\text{ds},\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Cor}} \\ &\quad - 5\left[\text{H}_{\text{CO}_2}^{\text{TCal}} - \text{H}_{\text{CO}_2}^{298.15}\right] - \Delta H_{\text{ds},\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Prg}} \end{aligned}$$

Reaktionszyklus (7.8) erfordert die Messung der Phasen Diopsid, Enstatit, Jadeit, Brucit, Korund, Quarz und Pargasit:

$$\begin{aligned}
\Delta H_{f,NaCa_2Mg_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2}^{Prg} &= 2\Delta H_{f,CaMgSi_2O_6}^{Di} + 0.5\Delta H_{f,Mg_2Si_2O_6}^{En} + \Delta H_{f,NaAlSi_2O_6}^{Jd} - \Delta H_{f,SiO_2}^{\alpha-Qtz} \\
&+ \Delta H_{f,Mg(OH)_2}^{Brc} + \Delta H_{f,Al_2O_3}^{Cor} + 2\Delta H_{ds,CaMgSi_2O_6}^{Di} + 0.5\Delta H_{ds,Mg_2Si_2O_6}^{En} \\
&- \Delta H_{ds,SiO_2}^{\alpha-Qtz} + \Delta H_{ds,Mg(OH)_2}^{Brc} + \Delta H_{ds,NaAlSi_2O_6}^{Jd} + \Delta H_{ds,Al_2O_3}^{Cor} \\
&- \Delta H_{ds,NaCa_2Mg_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2}^{Prg}
\end{aligned}$$

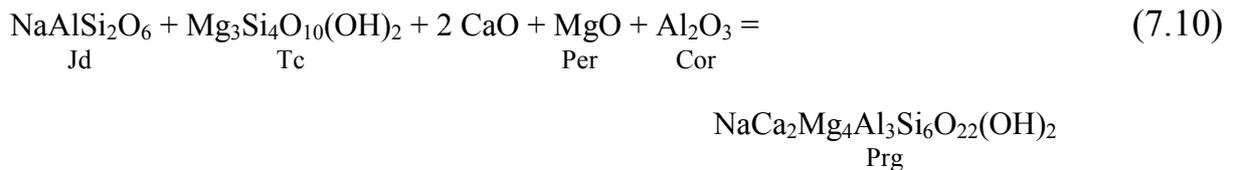
Die folgende Reaktion enthält Pargasit als die einzige wasserhaltige Phase:

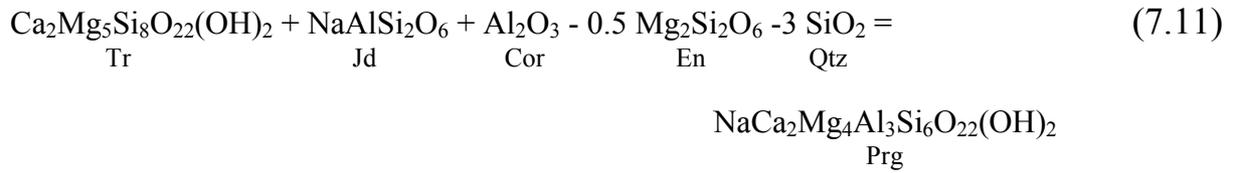


Reaktionszyklus (7.9) berechnet unter Umgehung von Brucit mit Hilfe der integralen Lösungswärmen der Phasen Calcit, Magnesit, Jadeit, Korund, Quarz und Pargasit:

$$\begin{aligned}
\Delta H_{f,NaCa_2Mg_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2}^{Prg} &= 2\Delta H_{f,CaCO_3}^{Cc} + 4\Delta H_{f,MgCO_3}^{Mgs} + 4\Delta H_{f,SiO_2}^{\alpha-Qtz} + \Delta H_{f,Al_2O_3}^{Cor} \\
&- 6\Delta H_{f,CO_2}^{gas} + \Delta H_{f,H_2O}^{fl} + \Delta H_{f,NaAlSi_2O_6}^{Jd} + 2\Delta H_{ds,CaCO_3}^{Cc} \\
&+ 4\Delta H_{ds,MgCO_3}^{Mgs} + \Delta H_{ds,NaAlSi_2O_6}^{Jd} + 4\Delta H_{ds,SiO_2}^{\alpha-Qtz} + \Delta H_{ds,Al_2O_3}^{Cor} \\
&- 6\left[H_{CO_2}^{TCal} - H_{CO_2}^{298.15}\right] + \left[H_{H_2O}^{TCal} - H_{H_2O}^{298.15}\right] \\
&- \Delta H_{ds,NaCa_2Mg_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2}^{Prg}
\end{aligned}$$

Die beiden folgenden Reaktionen modellieren die Bildung von Pargasit unter Beteiligung von Talk bzw. Tremolit:





Zyklus (7.10) wird mit Hilfe der integralen Lösungswärmen von Jadeit, Talk, Korund, der Carbonate Calcit und Magnesit sowie Pargasit aufgestellt:

$$\begin{aligned}
\Delta H_{f,\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Prg}} &= 2\Delta H_{f,\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} + \Delta H_{f,\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + \Delta H_{f,\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} + \Delta H_{f,\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Cor}} \\
&+ \Delta H_{f,\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} - 3\Delta H_{f,\text{CO}_2}^{\text{gas}} + 2\Delta H_{\text{ds},\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} + \Delta H_{\text{ds},\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} \\
&+ \Delta H_{\text{ds},\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} + \Delta H_{\text{ds},\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} + \Delta H_{\text{ds},\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Cor}} \\
&- 3\left[ H_{\text{CO}_2}^{\text{Tcal}} - H_{\text{CO}_2}^{298.15} \right] - \Delta H_{\text{ds},\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Prg}}
\end{aligned}$$

Die Lösungswärmen von Tremolit, Jadeit, Korund, Enstatit, Quarz und Pargasit werden für Zyklus (7.11) wie folgt eingesetzt:

$$\begin{aligned}
\Delta H_{f,\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Prg}} &= \Delta H_{f,\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} + \Delta H_{f,\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} - 0.5\Delta H_{f,\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{En}} \\
&+ \Delta H_{f,\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Cor}} - 3\Delta H_{f,\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} + \Delta H_{\text{ds},\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Tr}} + \Delta H_{\text{ds},\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Cor}} \\
&+ \Delta H_{\text{ds},\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} - 0.5\Delta H_{\text{ds},\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{En}} - 3\Delta H_{\text{ds},\text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} \\
&- \Delta H_{\text{ds},\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Prg}}
\end{aligned}$$

Die aus den fünf Reaktionszyklen unter Verwendung der vier TDS und Robie et al. (1979) berechneten Bildungswärmen für Pargasit sind für beide Proben, WK99 und HB93, in Tab. 7.5 zusammengestellt. Für beide Proben wurden Korrekturrechnungen an der gemessenen integralen Lösungswärme vorgenommen (vgl. Abschnitt 6.2.2).

Die Ergebnisse aus allen Zyklen stimmen untereinander im Rahmen der Fehler sehr gut überein. Wiederum sind die Resultate aus Gottschalk (1997) hauptsächlich wegen der Angaben zur Bildungsenthalpie von Jadeit etwas weniger negativ.

Tabelle 7.5. Berechnung von  $\Delta H_{f,prg}$  aus fünf Reaktionszyklen

Zy\TDS*	HoPo'98*	Ber'88*	HoPo'90*	Go'97*
<b>WK99 Zy (7.7)</b>	-12656.4 $\pm$ 14.0	-12659.2 $\pm$ 12.6	-12662.4 $\pm$ 17.3	-12649.6 $\pm$ 12.7
<b>WK99 Zy (7.8)</b>	-12658.5 $\pm$ 12.7	-12654.0 $\pm$ 11.5	-12656.6 $\pm$ 16.0	-12650.3 $\pm$ 11.5
<b>WK99 Zy (7.9)</b>	-12658.0 $\pm$ 14.7	-12661.8 $\pm$ 13.4	-12664.3 $\pm$ 18.3	-12651.3 $\pm$ 13.5
<b>WK99 Zy (7.10)</b>	-12660.1 $\pm$ 14.2	-12658.9 $\pm$ 13.0	-12662.4 $\pm$ 17.5	-12651.0 $\pm$ 13.1
<b>WK99 Zy (7.11)</b>	-12664.0 $\pm$ 14.5	-12657.7 $\pm$ 12.4	-12660.1 $\pm$ 20.9	-12655.0 $\pm$ 12.5
<b>HB93 Zy (7.7)</b>	-12653.1 $\pm$ 22.3	-12656.3 $\pm$ 21.5	-12658.7 $\pm$ 24.5	-12647.3 $\pm$ 21.5
<b>HB93 Zy (7.8)</b>	-12655.2 $\pm$ 21.5	-12651.1 $\pm$ 20.8	-12652.9 $\pm$ 23.6	-12648.0 $\pm$ 20.8
<b>HB93 Zy (7.9)</b>	-12654.7 $\pm$ 22.8	-12658.9 $\pm$ 21.9	-12660.6 $\pm$ 25.3	-12649.0 $\pm$ 22.0
<b>HB93 Zy (7.10)</b>	-12656.8 $\pm$ 22.5	-12656.0 $\pm$ 21.7	-12658.7 $\pm$ 24.6	-12648.7 $\pm$ 21.7
<b>HB93 Zy (7.11)</b>	-12660.7 $\pm$ 22.6	-12654.8 $\pm$ 21.3	-12656.4 $\pm$ 27.1	-12652.7 $\pm$ 21.4

Werte und Fehlerangaben in kJ/mol. Da Ber88 aufgrund des Verfahrens der mathematischen Programmierung keine Fehler für die verfeinerten Bildungsenthalpien angeben kann, entsprechen die Angaben zu diesem TDS allein dem Gesamtfehler aus der Lösungskalorimetrie. Abkürzungen: WK99 bzw. HB93: Berechnung des Reaktionszyklus mit  $\Delta H_{ds}$  der genannten Probe. \*Abkürzungen s. Anhang A.3.

Ein Vergleich mit den bisher bestimmten Werten von  $\Delta H_{f,prg}$  ist interessant. Die Angaben zur Bildungswärme von Pargasit in der Literatur haben im Laufe der Zeit zu immer negativeren Werten tendiert. Helgeson et al. (1978) haben aus Reaktionsklammern einen Wert von -12623.396 kJ/mol erhalten. Westrich & Holloway (1981) haben aus ihren Gleichgewichtsexperimenten ein  $\Delta H_{f,prg}$  von  $-12678.1 \pm 18.7$  kJ/mol isoliert. Zwischen diesen beiden Ergebnissen liegen die Werte dieser Arbeit aus Tabelle 7.5. Demgegenüber liefern die Verfeinerungen in den TDS drastisch negativere Werte: Holland & Powell (1998) erhalten  $-12719.6 \pm 5.3$  kJ/mol, Holland & Powell (1990)  $-12719.8 \pm 12.1$  kJ/mol und Gottschalk (1997) gibt  $-12717.5 \pm 1.8$  kJ/mol (in Berman 1988 ist Pargasit nicht enthalten). Sharma (1996) berechnet aus Reaktion (7.8) mit Daten aus Berman (1988)  $\Delta S_{prg}$  und ein sehr großes  $\Delta G_{prg}$ . Er verzichtet allerdings auf die Berechnung von  $\Delta H_{f,prg}$ . Aus seinen Daten und mit den Werten aus Berman (1988) lässt sich dies nachholen und liefert einen extrem hohen Wert von -12756.7 kJ/mol.

Die Diskrepanz zwischen den Resultaten der Lösungskalorimetrie aus dieser Arbeit und den Ergebnissen anderer Methoden ist für Pargasit im Gegensatz zu Tremolit, Glaukophan und Talk (s. u.) enorm und beträgt ca. 65 kJ/mol.

Festzustellen ist zunächst, dass die beobachtete Differenz (zufällig?) dem

Enthalpieunterschied des Wassers von  $[H_{T_{Cal}}-H_{RT}]$  von 65.8 kJ/mol entspricht. Um die in den jüngeren Arbeiten vertretenen und offenbar akzeptierten negativeren Werte zu erhalten, müssten die Reaktionszyklen (7.7) bis (7.11) derart aufgestellt werden, dass  $H_2O$  rechnerisch bei  $T_{Cal}$  über der Schmelze verbleibt, der Anteil  $[H_{T_{Cal}}-H_{RT}]$  also nicht korrekt mit eingerechnet wird. Dies ist im realen Experiment aufgrund der dynamischen Bedingungen nicht zu erwarten, wurde aber zur Berechnung der in Tabelle 7.5a erhaltenen Ergebnisse modelliert.

Tabelle 7.5a. Berechnung von  $\Delta H_{f,prg}$  für die Probe WK99 ohne  $[H_{T_{Cal}}-H_{RT}]^{H_2O}$

Zy\TDS*	HoPo'98*	Ber'88*	HoPo'90*	Go'97*
<b>WK99 Zy (7.7) ohne dHH<sub>2</sub>O</b>	-12722.2 ± 14.0	-12725.0 ± 12.6	-12728.2 ± 17.3	-12715.4 ± 12.7
<b>WK99 Zy (7.8) ohne dHH<sub>2</sub>O</b>	-12724.3 ± 12.7	-12719.8 ± 11.5	-12722.4 ± 16.0	-12716.1 ± 11.5
<b>WK99 Zy (7.9) ohne dHH<sub>2</sub>O</b>	-12723.8 ± 14.7	-12727.6 ± 13.4	-12730.1 ± 18.3	-12717.1 ± 13.5
<b>WK99 Zy (7.10) ohne dHH<sub>2</sub>O</b>	-12725.9 ± 14.2	-12724.7 ± 13.0	-12728.2 ± 17.5	-12716.8 ± 13.1
<b>WK99 Zy (7.11) ohne dHH<sub>2</sub>O</b>	-12729.8 ± 14.5	-12723.5 ± 12.4	-12725.9 ± 20.9	-12720.8 ± 12.5

Werte und Fehlerangaben in kJ/mol (s. auch Anmerkung zu Tabelle 7.5). "ohne dHH<sub>2</sub>O" bedeutet, dass bei der Aufstellung der Reaktionszyklen der Enthalpieunterschied von  $H_2O$  aus  $[H_{T_{Cal}}-H_{RT}]$  nicht - wie es korrekt wäre - in die Berechnung einbezogen wird. \*Abkürzungen s. Anhang A.3.

Worin kann dieser Unterschied begründet sein? Zum einen kann die für den synthetischen Pargasit WK99 gemessene integrale Lösungswärme zwar eine reale Eigenschaft der Probe darstellen, jedoch nicht repräsentativ für die Phase Pargasit sein. Aus diesem Grund wurde eine zweite Pargasitprobe, der natürliche Pargasit HB93, gemessen. Er besitzt eine absolut identische Lösungswärme: es besteht nur ein Unterschied von ca. 5 kJ/mol.

Die in dieser Arbeit vertretene Auffassung von  $\Delta H_{f,prg}$  erfährt noch eine deutliche Stärkung. Zur Berechnung der Bildungswärme für eine Richteritprobe (s. Abschnitt 7.5.1) wurden drei verschiedene Reaktionszyklen, einer unter Beteiligung von Pargasit, aufgestellt. Es konnte nur dann eine Konsistenz der Ergebnisse aus allen drei Zyklen erreicht werden, wenn die in Tabelle 7.5 angegebenen, korrekt berechneten  $\Delta H_{f,prg}$  eingesetzt wurden.

### 7.3.2 Wärmekapazität $C_{p,Prg}$

Zur Untersuchung der Wärmekapazität von Pargasit wurden die zwei Proben WK99 und HB93 im Temperaturbereich 50-500 °C gemessen. Wiederum wurden die Molwärmern beider Probe aufgrund der Molmassen der Analysen berechnet. Die anschließenden Korrekturen auf die ideale Stöchiometrie hin wurden an dem Polynom der Fitkurve vorgenommen (s. Abschnitt 6.3.2). Der Unterschied der korrigierten zur gemessenen Molwärme beträgt für die Probe WK99 bei 50 °C -0.64 J/molK (-0.09 %) bzw. bei 500°C -0.60 J/molK (-0.06 %) und für die Probe HB93 bei 50 °C 0.62 J/molK (0.08 %) bzw. bei 500°C 1.32 J/molK (0.13 %).

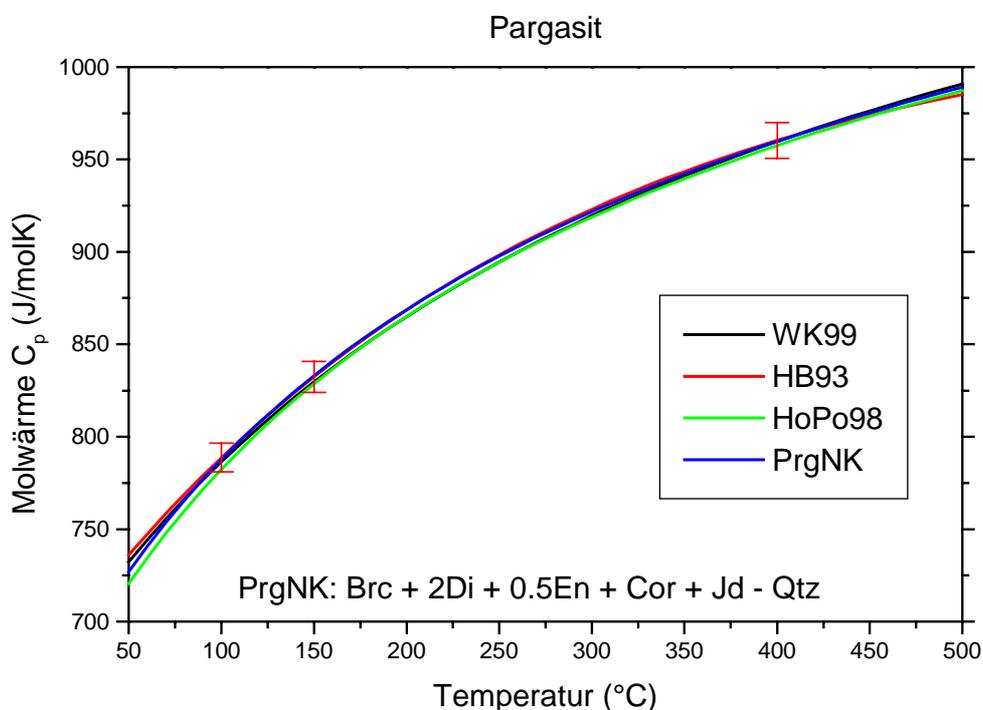


Abb. 7.3: Angaben zur Wärmekapazität von Pargasit.

Die korrigierten experimentellen Daten der Proben WK99 und HB93 dieser Arbeit werden mit der  $C_p$ -Abschätzung von Holland & Powell (1998) sowie mit einer Abschätzung aus den Oxiden (nach dem Prinzip von Neumann-Kopp) verglichen. Größe der Fehlerbalken ist  $\pm 1\%$ . Abkürzungen: WK99 und HB93: Proben dieser Arbeit; HoPo98: Holland & Powell (1998); PrgNK: Abschätzung von  $C_{p,Prg}$  nach Neumann-Kopp (diese Arbeit) mit den Daten aus HoPo98.

Da es für Pargasit noch keine experimentellen Bestimmungen der Molwärme oder des Enthalpieunterschieds gibt, werden die Ergebnisse dieser Arbeit zum einen mit der Abschätzung des  $C_{p,Prg}$  von Holland & Powell (1998) verglichen (s. Abb. 7.3), zum anderen mit einem Polynom, das durch Addition der Molwärmern gemäß Reaktion (7.8) nach dem

Neumann-Kopp'schen Prinzip erhalten wurde (die Daten der Eduktphasen wurden ebenfalls aus Holland & Powell 1998 entnommen).

Die Abweichungen der Molwärmen der beiden Pargasite WK99 und HB93 sowie des nach Neumann-Kopp berechneten Polynoms (PrgNK) zu der Abschätzung von Holland & Powell (1998, vgl. Abb. 7.3) sind im Temperaturbereich 100-200°C geringer als 1 % und zwischen 200-500 °C geringer als  $\pm 0.5$  %. Bei 50 °C fallen die Unterschiede zu Holland & Powell (1998) etwas größer aus: 0.91 % für PrgNK, 1.62 % für WK99 und 2.15 % für HB93 (vgl. Tab. 7.6). Tabelle 7.6 verdeutlicht die Verschiedenheit der  $C_{p,Prg}$  anhand der Enthalpieunterschiede. Für  $[H_{350\text{ }^\circ\text{C}} - H_{25\text{ }^\circ\text{C}}]$  ergeben sich Unterschiede von bis zu 2 kJ/mol zu dem häufig benutzten Polynom von Holland & Powell (1998). Bei  $[H_{700\text{ }^\circ\text{C}} - H_{25\text{ }^\circ\text{C}}]$  treten ebenfalls Differenzen von bis zu 2 kJ/mol auf, was bei dem hohen Absolutwert des Enthalpieunterschieds sehr niedrige 0.3 % bedeutet.

Tabelle 7.6 Vergleich der Angaben zur Wärmekapazität von Pargasit bei 298.15 K

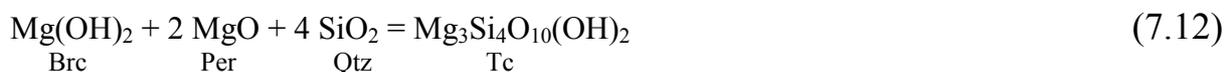
Quelle	$C_{p,Prg}$ (J/molK)	Methode	$[H_{350\text{ }^\circ\text{C}} - H_{25\text{ }^\circ\text{C}}]^*$	$[H_{700\text{ }^\circ\text{C}} - H_{25\text{ }^\circ\text{C}}]^*$
<b>WK99</b>	699.47	DSC	274.66	622.71
<b>HB93</b>	705.84	DSC	275.74	620.64
<b>HoPo98</b>	680.90	abgeschätzt	273.74	620.56
<b>PrgNK</b>	688.39	abgeschätzt	275.11	622.52

\*Der Enthalpieunterschied ist in kJ/mol angegeben. Abkürzungen s. Abb. 7.3.

## 7.4 Talk $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

### 7.4.1 Bildungswärme $\Delta H_{f,Tc}$

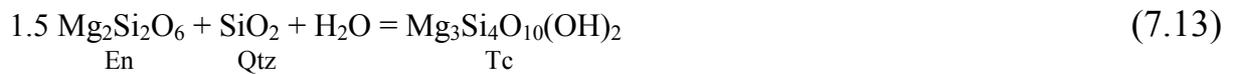
Eine weitere Phase, deren kalorimetrisch bestimmte Bildungswärme signifikant von den in TDS verfeinerten Werten abweicht, ist Talk. Die Bildungswärme soll aus drei talkbildenden Modellreaktionen abgeleitet werden. Die erste lautet unter Beteiligung von Brucit



Der komplette Reaktionszyklus für Talk nach (7.12) umfasst neben der Messung der integralen Lösungswärmen der Phasen Brucit, Magnesit, Quarz und Talk folgende Größen:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f, \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} &= 2\Delta H_{f, \text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + \Delta H_{f, \text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} + 4\Delta H_{f, \text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} + 2\Delta H_{\text{ds}, \text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} \\ &+ \Delta H_{\text{ds}, \text{Mg}(\text{OH})_2}^{\text{Brc}} + 4\Delta H_{\text{ds}, \text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} - 2\Delta H_{f, \text{CO}_2}^{\text{gas}} - 2\left[ H_{\text{CO}_2}^{\text{TCal}} - H_{\text{CO}_2}^{298.15} \right] \\ &- \Delta H_{\text{ds}, \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} \end{aligned}$$

Eine zweite Reaktion von Enstatit, Quarz und Wasser nach



erfordert zur Berechnung von  $\Delta H_{f, \text{Tc}}$  folgenden Reaktionszyklus:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f, \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} &= 1.5\Delta H_{f, \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{En}} + \Delta H_{f, \text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} + \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} \\ &+ 1.5\Delta H_{\text{ds}, \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{En}} + \Delta H_{\text{ds}, \text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} + \left[ H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{TCal}} - H_{\text{H}_2\text{O}}^{298.15} \right] \\ &- \Delta H_{\text{ds}, \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} \end{aligned}$$

Die dritte Modellreaktion enthält nur die Oxide:



$\Delta H_{f, \text{Tc}}$  ergibt sich hier aus

$$\begin{aligned} \Delta H_{f, \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} &= 3\Delta H_{f, \text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + 4\Delta H_{f, \text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} + \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} + \left[ H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{TCal}} - H_{\text{H}_2\text{O}}^{298.15} \right] \\ &+ 3\Delta H_{\text{ds}, \text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + 4\Delta H_{\text{ds}, \text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} - 3\Delta H_{f, \text{CO}_2}^{\text{gas}} - 3\left[ H_{\text{CO}_2}^{\text{TCal}} - H_{\text{CO}_2}^{298.15} \right] \\ &- \Delta H_{\text{ds}, \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}^{\text{Tc}} \end{aligned}$$

Ein Vergleich der gemessenen integralen Lösungswärmen der Phasen Talk, Brucit, Magnesit und Enstatit mit Werten aus der Literatur (s. Abschnitt 6.2.1) zeigt gute

Übereinstimmung absolut und in den Fehlergrenzen. Für die Probe TcT wurden Korrekturrechnungen an der gemessenen integralen Lösungswärme vorgenommen (vgl. Abschnitt 6.2.2).

Für die Bildungswärme von Talk, berechnet unter Verwendung der drei Reaktionszyklen (7.12), (7.13) und (7.14) und der verschiedenen TDS sowie Robie et al. (1979) für  $\Delta H_{f,H_2O}$ , ergeben sich die in Tab. 7.7 zusammengestellten Werte.

Tabelle 7.7. Berechnung von  $\Delta H_{f,Tc}$  aus drei Reaktionszyklen

Zy\TDS*	HoPo'98*	Ber'88*	HoPo'90*	Go'97*
<b>TcT Zy (7.12)</b>	$-5893.3 \pm 8.8$	$-5897.6 \pm 8.2$	$-5895.2 \pm 10.8$	$-5893.6 \pm 8.3$
<b>TcT Zy (7.13)</b>	$-5893.5 \pm 8.0$	$-5894.6 \pm 7.5$	$-5892.1 \pm 9.9$	$-5896.1 \pm 7.5$
<b>TcT Zy (7.14)</b>	$-5894.8 \pm 9.7$	$-5900.2 \pm 9.0$	$-5897.1 \pm 11.9$	$-5895.2 \pm 9.1$

Werte und Fehlerangaben in kJ/mol. Da Ber88 aufgrund des Verfahrens der mathematischen Programmierung keine Fehler für die verfeinerten Bildungsenthalpien angeben kann, entsprechen die Angaben zu diesem TDS allein dem Gesamtfehler aus der Lösungskalorimetrie. \*Abkürzungen s. Anhang A.3.

Die berechneten Bildungswärmen für Talk sind im Rahmen der Fehler untereinander und mit den in den TDS verfeinerten Werten identisch. Die Autoren der TDS erhalten aus ihrer Verfeinerung Werte für  $\Delta H_{f,Tc}$  von  $-5896.9 \pm 3.2$  kJ/mol (Holland & Powell 1998),  $-5897.4$  kJ/mol (Berman 1988),  $-5895.2 \pm 7.4$  kJ/mol (Holland & Powell 1990) bzw. von  $-5894.9 \pm 0.7$  kJ/mol (Gottschalk 1997).

#### 7.4.2 Wärmekapazität $C_{p,Tc}$

Die molare Wärmekapazität  $C_p$  von Talk wurde aus der Messung der natürlichen Probe TcT im Temperaturbereich 50-400 °C ermittelt. Zu diesem Zweck wurde die Molwärme der Probe zunächst aufgrund der Molmasse der Analyse berechnet. Daran anschließend wurden Korrekturen an dem Polynom der Fitkurve vorgenommen, um die Abweichung der realen Probe von der idealen Stöchiometrie zu berücksichtigen (s. Abschnitt 6.3.2). Der Unterschied zwischen den Polynomen der korrigierten und der gemessenen Molwärme beträgt bei 50 °C  $-0.27$  J/molK (-0.08 %) bzw. bei 500°C  $-0.25$  J/molK (-0.05 %).

Abbildung 7.4 zeigt den Vergleich der Polynom Anpassung für den korrigierten Talk TcT mit

weiteren experimentellen Daten von  $C_{p,Tc}$ . Krupka et al. (1985) haben DSC-Messungen an derselben Talkprobe aus Murphy, Nord Carolina, USA vorgenommen, die auch von Robie & Stout (1963) bei tiefen Temperaturen (12-305 K) mit einem adiabatischen Kalorimeter untersucht worden ist. Ferner enthält die Abbildung das von Holland & Powell (1998) unter Verwendung der Daten von Krupka et al. (1985) aufgestellte Polynom.

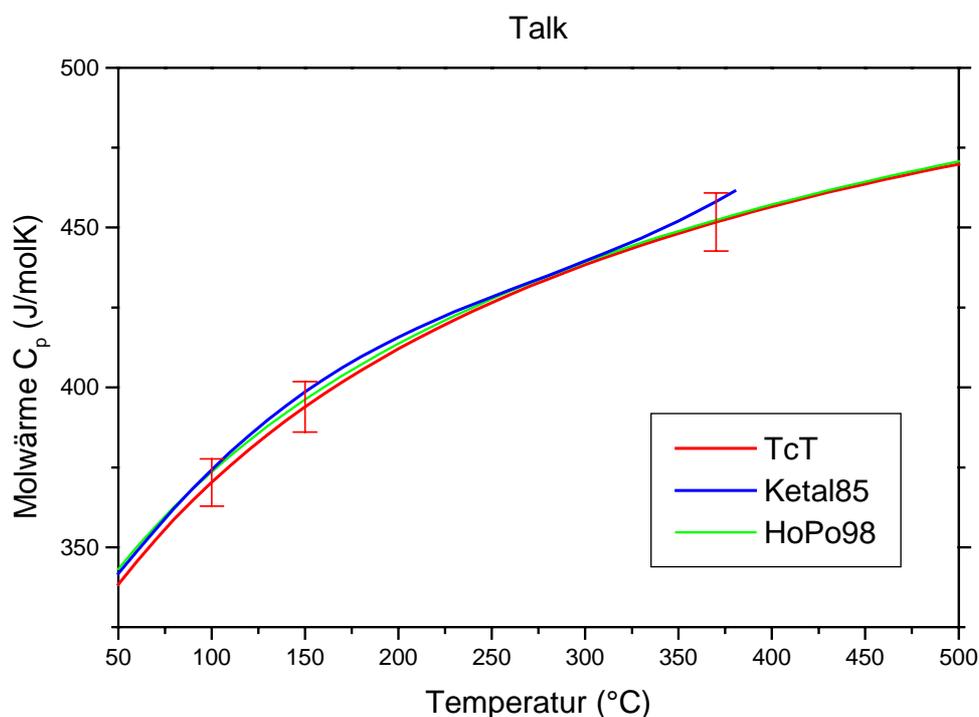


Abb. 7.4: Bestimmungen der Molwärme von Talk.

Die Abbildung enthält die Ergebnisse von Krupka et al. (1985) und dieser Arbeit (Probe TcT) sowie zum Vergleich die Angaben aus Holland & Powell (1998). Größe der Fehlerbalken ist  $\pm 1\%$ . Abkürzungen: TcT: Probe TcT dieser Arbeit; Ketal85: Krupka et al. (1985); HoPo98: Holland & Powell (1998).

Die Talkprobe von Krupka et al. (1985) zeigt recht ausgeprägtes anomales thermisches Verhalten, das die Autoren im Einklang mit Deer et al. (1971) auf den Verlust von Haftwasser aus ihrem feinkörnigen Probenmaterial zurückführen. Die Probe TcT, welche in Form kleiner Plättchen (0.1 bis 1.5 mm) durch Einsatz einer Spex-Mühle präpariert wurde, zeigt dieses Verhalten nicht. Unterhalb von ca. 200 °C besteht zu dem Polynom aus Holland & Powell (1998) eine Abweichung von etwa -0.9 %, was zu einem relativ geringen Wert für  $C_{p,Tc}$  (298.15 K) führt (s. Tab. 7.8). Holland & Powell (1998) haben die Daten von Krupka et al. (1985) dergestalt modifiziert, dass das anomale Verhalten im Bereich von ca. 125-225 °C und oberhalb von 325 °C nicht berücksichtigt wurde. Dies resultiert für ca. 180 °C in einer





$\Delta H_{f,\text{Prg}}$  sollte sich, wie in allen anderen Mehrfachberechnungen dieser Arbeit, ein konsistentes Ergebnis für alle drei Reaktionszyklen einstellen. Für Reaktionszyklus (7.17) müssen die Lösungswärmen von Pargasit, Jadeit, Korund, Magnesit und Calcit gemessen werden:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Rich}} &= \Delta H_{f,\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Prg}} + \Delta H_{f,\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} + \Delta H_{f,\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} \\ &\quad - 2\Delta H_{f,\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Cor}} - \Delta H_{f,\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} + \Delta H_{\text{ds},\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Prg}} \\ &\quad + \Delta H_{\text{ds},\text{NaAlSi}_2\text{O}_6}^{\text{Jd}} - 2\Delta H_{\text{ds},\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Cor}} + \Delta H_{\text{ds},\text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} - \Delta H_{\text{ds},\text{CaCO}_3}^{\text{Cc}} \\ &\quad - \Delta H_{\text{ds},\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}^{\text{Rich}} \end{aligned}$$

Für die unter Verwendung der drei Reaktionszyklen (7.15), (7.16) und (7.17) und der verschiedenen TDS berechnete Bildungswärme von Richterit ergeben sich die in Tab. 7.9 zusammengestellten Ergebnisse. Die - jeweils in Abhängigkeit des TDS - in der Berechnung zu verwendende Bildungswärme von Pargasit wurde aus den Durchschnittswerten aller Reaktionszyklen der Tab. 7.5 bzw. 7.5a für jede Probe mit dem jeweils verwendeten TDS berechnet.

Tabelle 7.9. Berechnung von  $\Delta H_{f,\text{Rich}}$  aus drei Reaktionszyklen

Zy\TDS <sup>§</sup>	HoPo'98 <sup>§</sup>	Ber'88 <sup>§</sup>	HoPo'90 <sup>§</sup>	Go'97 <sup>§</sup>
<b>Or1 Zy (7.15)</b>	-12214.5 ± 24.3	-12216.3 ± 22.6	-12222.2 ± 28.5	-12201.6 ± 22.7
<b>Or1 Zy (7.16)</b>	-12221.6 ± 24.4	-12213.0 ± 22.2	-12218.2 ± 30.8	-12207.3 ± 22.3
<b>Or1 Zy (7.17) WK99<sup>*</sup></b>	-12217.5 ± 27.9	-12215.4 ± 26.7	-12221.0 ± 31.0	-12203.4 ± 26.8
<b>Or1 Zy (7.17) HB93<sup>*</sup></b>	-12217.5 ± 37.2	-12215.4 ± 26.3	-12221.0 ± 39.5	-12203.4 ± 26.3
<b>Or1 Zy (7.17) eH<sub>2</sub>O<sup>**</sup></b>	-12283.3 ± 27.9	-12281.2 ± 26.7	-12286.8 ± 31.0	-12269.2 ± 26.8

Werte und Fehlerangaben in kJ/mol. Da Ber88 aufgrund des Verfahrens der mathematischen Programmierung keine Fehler für die verfeinerten Bildungsenthalpien angeben kann, entsprechen die Angaben zu diesem TDS allein dem Gesamtfehler aus der Lösungskalorimetrie. Die für Zyklus (7.17) notwendige  $\Delta H_{f,\text{Prg}}$  für den jeweiligen TDS wurde aus den Durchschnittswerten (\*Tab. 7.5; \*\*Tab. 7.5a) aller für die angegebene Probe berechneten Bildungswärmen ermittelt. <sup>§</sup>Abkürzungen s. Anhang A.3.

Die aus drei unterschiedlichen Reaktionszyklen berechneten Bildungswärmen für Richterit (für Zyklus (7.17) unter Einbeziehung einer synthetischen sowie einer natürlichen Pargasitprobe) sind wiederum sehr konsistent. Werden jedoch die in Tab. 7.5a angegebenen Werte eingesetzt, die aufgrund der vorsätzlich inkorrekten Behandlung von H<sub>2</sub>O erhalten wurden, kann keine Konsistenz erreicht werden. Der z. Z. in den TDS von Holland & Powell (1998) und Gottschalk (1997) akzeptierte Wert für  $\Delta H_{f,\text{Prg}}$  führt in den eben angestellten

Berechnungen zu keinem akzeptablen Ergebnis.

Der als  $\Delta H_{f, \text{Rich}}$  berechnete Wert von durchschnittlich etwa -12220 kJ/mol fällt etwas niedriger aus als der von Pawley et al. (1993) aus der Reaktion *Diopsid* + 3 *Periklas* + *Albit* + *Brucit* - *Korund* = *Richterit* isolierte Wert für  $\Delta H_{f, \text{Rich}}$  von -12245.4 (ohne Angabe eines Fehlers), ist aber innerhalb der Fehler dieser Arbeit durchaus vergleichbar. Auch die von den Autoren gemessene  $\Delta H_{ds, \text{Rich}}$  von 1036 + 7 (6) kJ/mol ist ähnlich dem Wert aus dieser Arbeit: 1020.2 + 20.7 (3). Das sehr konsistente, aus drei verschiedenen Zyklen berechnete Ergebnis für  $\Delta H_{f, \text{Rich}}$  stärkt die in dieser Arbeit vertretene Bestimmung von  $\Delta H_{f, \text{Prg}}$ .

## **7.6 Untersuchung des Mischungsverhaltens von Amphibolen der**

### **Mischreihe $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$**

Das Mischungsverhalten von Amphibolen der Reihe Cummingtonit-Grunerit soll hier anhand der Messung der Molwärmern von Kristallen mit intermediärer Zusammensetzung qualitativ untersucht werden. Eine Abweichung von der Idealität ( $\Delta H^{\text{Ex}} \neq 0$ ) müsste sich als Exzessmolwärme ( $C_p^{\text{Ex}}$ , s.u.) nachweisen lassen.

Mit dem Pyris 1 DSC wurden die Molwärmern von zwei natürlichen Proben, 118125 und 10-K, im Temperaturbereich 50-500 °C gemessen. Anschließend wurden die molaren Wärmekapazitäten der Proben mit der Molmasse der Analyse berechnet. Abweichungen von der Stöchiometrie der binären Mischreihe wurde durch Korrekturen der an die Messung angepassten Polynome (s. Abschnitt 6.3.2) Rechnung getragen.

Die korrigierte Probe 118125 entspricht einem Cummingtonit ( $X_{\text{Gru}} = 0.38$ ), die Probe 10-K nun einem Grunerit ( $X_{\text{Gru}} = 0.59$ ).

Abbildung 7.5 enthält neben den Molwärmern der korrigierten Proben die Abschätzungen der Wärmekapazitäten für die Endglieder Cummingtonit und Grunerit nach Holland & Powell (1998). Dem Neumann-Kopp'schen Prinzip folgend, lassen sich nach Berman & Brown (1985) die Molwärmern komplexer gesteinsbildender Silikate mit einer Unsicherheit von maximal 2% aus den Molwärmern einfacherer Verbindungen modellieren. Wie die vorigen Abschnitte dieses Kapitels gezeigt haben, ist dies meist mit weitaus besserem Ergebnis möglich. Daher werden zur folgenden Berechnung der Exzesswärmekapazitäten die Angaben für die Endglieder von Holland & Powell (1998) akzeptiert. Ebenfalls dargestellt in Abb. 7.5 sind Angaben zur Wärmekapazität von Anthophyllit von Krupka et al. (1985) und

Hemingway (1991), der eine modifizierte Korrektur der Daten von Krupka et al. (1985) vornimmt. Außerdem enthält Abb. 7.5 eine Korrektur der Anthophyllit-Messung von Krupka et al. (1985) nach den Kriterien dieser Arbeit. Betrachten wir jedoch zunächst die Mischreihe Cummingtonit-Grunerit.

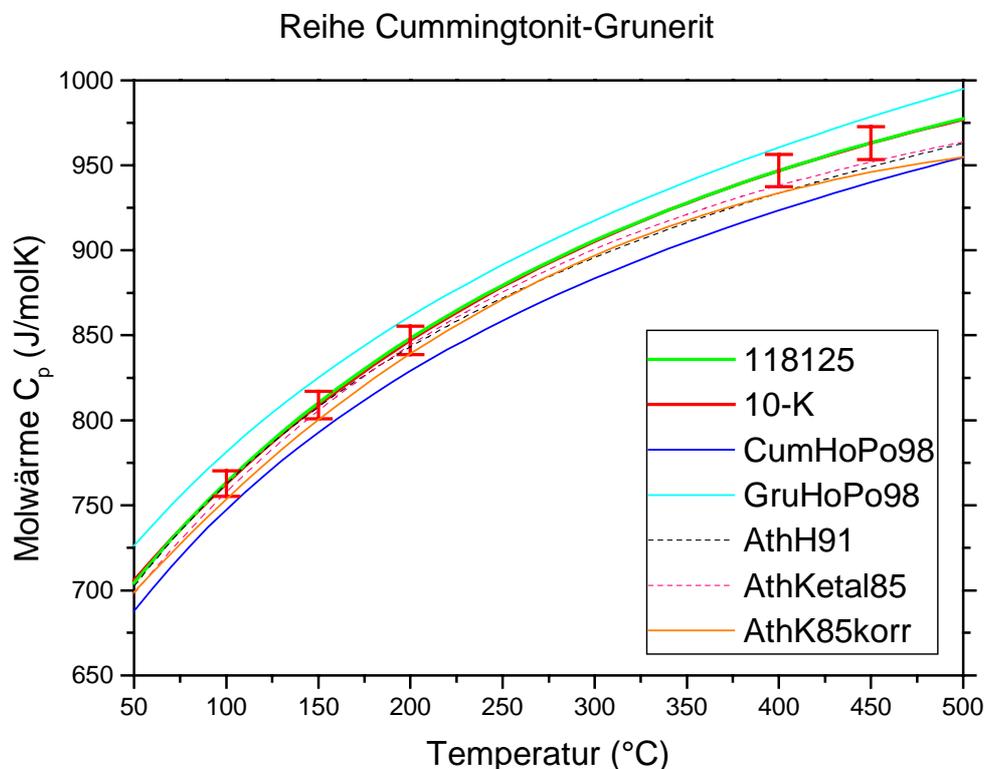


Abb. 7.5: Wärmekapazitäten von Kristallen der Reihe Cummingtonit-Grunerit mit intermediärer Zusammensetzung. Dargestellt sind die Polynome  $C_p$  der auf die Zusammensetzung der binären Mischreihe korrigierten Proben 118125 ( $X_{\text{Gru}} = 0.38$ ) und 10-K ( $X_{\text{Gru}} = 0.59$ ) sowie die Abschätzungen von  $C_p$  für die Endglieder nach Holland & Powell (1998). Darüber hinaus sind zwei Angaben zu  $C_p$  von Anthophyllit aus DSC-Messungen von Krupka et al. (1985) und Hemingway (1991) abgebildet. Größe der Fehlerbalken ist  $\pm 1\%$ . Abkürzungen: 118125 und 10-K: Proben dieser Arbeit; CumHoPo98 bzw. GruHoPo98: Abschätzung von  $C_p$  der Endglieder Cummingtonit bzw. Grunerit nach Holland & Powell (1998); AthH91:  $C_p$  für Anthophyllit nach Hemingway (1991); AthKetal85:  $C_p$  für Anthophyllit nach Hemingway et al. (1985); AthK85korr: Molwärme der Anthophyllitprobe von Krupka et al. (1985), ausgewertet und korrigiert (aus den Rohdaten zur spezifischen Wärme von Ketal85) nach dem Verfahren dieser Arbeit (s. auch Abb. 7.7).

Die Exzesswärmekapazitäten werden über folgende Gleichung berechnet:

$$C_p^{Ex} = C_{p,MK} - \sum_i^C X_i C_{p,i} \quad \text{in J/molK}$$

mit MK: Mischkristall;  $X_i C_{p,i}$ : Produkt aus Molwärme des  $i$ -ten Endglieds und dessen Anteil im Mischkristall gemäß dem Molenbruch.

Wie Abb. 7.6 zeigt, tritt für keine der Proben eine Exzesswärmekapazität auf. Die

Abweichungen liegen jeweils unter ca. 1 %, sodass sich im Rahmen der Fehler von Messung und Abschätzungen der Endglieder (s. Abschnitt 6.3.2) keine  $C_p^{\text{Ex}}$  isolieren lassen. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Modell von Holland & Powell (1996), wonach die Aktivitäten in der Mischreihe Cummingtonit-Grunerit für Temperaturen unter 500 °C ideal modelliert werden und nur für 500-1000 °C eine sehr geringe positive Abweichung von der Idealität angesetzt wird.

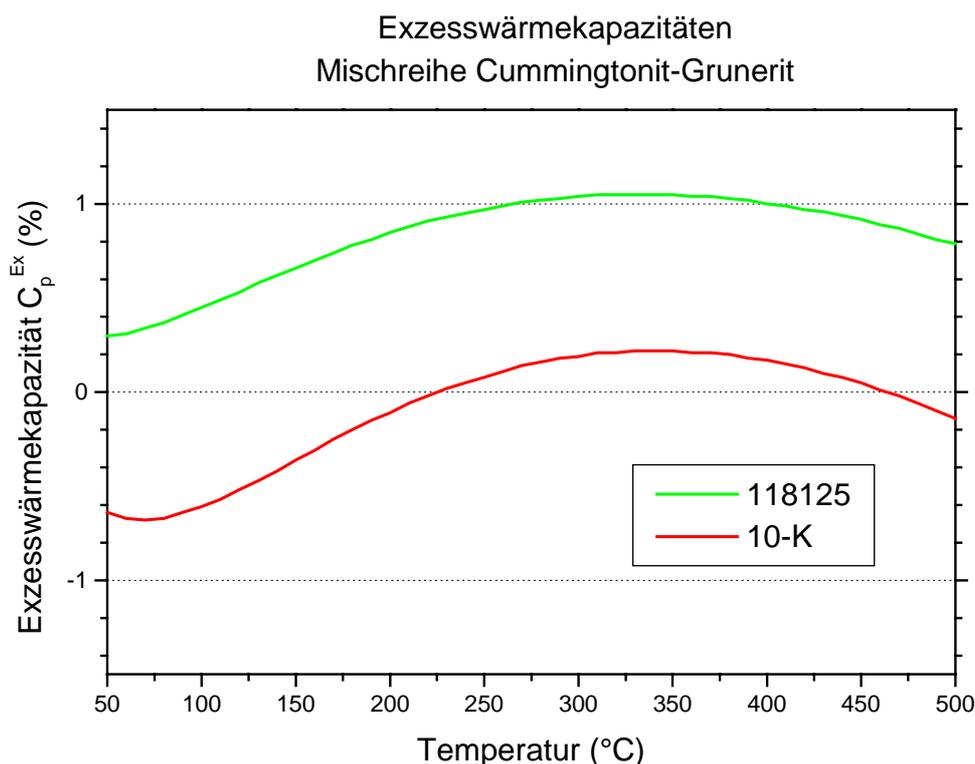


Abb. 7.6: Exzesswärmekapazitäten in der Reihe  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  -  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . Im Rahmen der Fehler von Messung und Abschätzung der Endglieder (jeweils angesetzt mit  $\pm 1$  %) können keine  $C_p^{\text{Ex}}$  isoliert werden. Abkürzungen: 118125: Probe dieser Arbeit mit  $X_{\text{Gru}} = 0.38$  (korrigiert); 10-K: Probe dieser Arbeit mit  $X_{\text{Gru}} = 0.59$  (korrigiert).

Für die oben angestellten Betrachtungen des Mischungsverhaltens der Reihe  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  -  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  wurden die Abschätzungen für die Endglieder nach Holland & Powell (1998) akzeptiert, obwohl zumindest für  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (in der isochemen, orthorhombischen Anthophyllitstruktur) Bestimmungen von Krupka et al. (1985) und die nachträgliche Modellierung dieser Daten durch Hemingway (1991) vorliegen. Im folgenden wird dargelegt, warum die Bestimmung von Krupka et al. (1985) für Anthophyllit verworfen wurde.

Krupka et al. (1985) haben die Molwärme eines natürlichen Anthophyllits (mit  $X_{\text{Fe}} = 0.10$ )

gemessen und im Hinblick auf die ideale Stöchiometrie korrigiert. Es ist an dieser Stelle jedoch nicht nachvollziehbar, wie der Ersatz von 0.7 FeO pFE durch 0.7 MgO pFE (da  $C_{p,MgO}(T)$  ca. 12 % niedriger ist als  $C_{p,FeO}$ ) in einer *höheren* Molwärme für den reinen Anthophyllit resultieren kann (s. Fig. 1 in Krupka et al. 1985). Aus diesem Grund wurden die Rohdaten dieser Arbeit einmal mit der hier vertretenen Strategie korrigiert. Die Korrektur führt zu einem erwartungsgemäß niedrigeren Wert für reinen Anthophyllit (s. Abb. 7.5 und 7.7 sowie Abschnitt 6.3.2). Da die Daten zur Spezifischen Wärme der Originalmessung im Bereich 150-250 °C stark streuen, wurde von der Berücksichtigung der vorliegenden Ergebnisse für  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$  bei den in diesem Abschnitt angestellten Betrachtungen abgesehen.

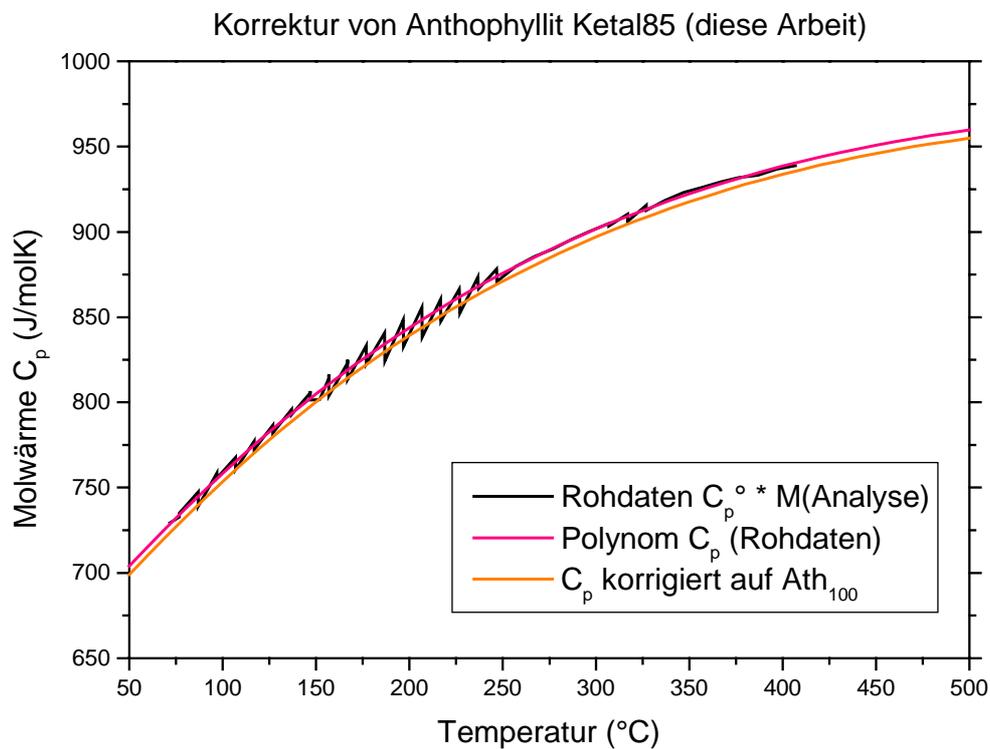


Abb. 7.7: Korrektur der Rohdaten von Krupka et al. (1985) zur spezifischen Wärme von  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$  (Anthophyllit) nach dem in dieser Arbeit durchgeführten Verfahren. Nachdem aus den Originaldaten zur spezifischen Wärme mit Hilfe der Molmasse der Analyse die Molwärme der Messung (schwarze Kurve) berechnet wurde, wurde ein Polynom von der Art  $C_p (J/molK) = a + bT + cT^{-2} + dT^{-0.5}$  angepasst (rote Kurve). Dieses wurde hinsichtlich der idealen Stöchiometrie von Anthophyllit korrigiert (orange Kurve). Das Ergebnis bleibt erwartungsgemäß unter dem Wert der eisenhaltigen Realprobe. Abkürzungen:  $C_p^\circ$ : spezifische Wärme;  $C_p$ : Molwärme; M: Molmasse; Ath100: stöchiometrisch reiner Anthophyllit; Ketal85: Krupka et al. (1985).

Die von Hemingway (1991) durchgeführte nachträgliche Modellierung der Daten von Krupka et al. (1985) für den natürlichen Anthophyllit führte zu so hohen Werten (Differenz zur 1985er Arbeit sind bei 298.15 K +2.8% bzw. +2.4% bei 700 K), dass die anschließende Korrektur, die nun ebenfalls in niedrigeren Werten für idealen Anthophyllit resultierte, zu ähnlichen Resultaten wie Krupka et al. (1985) gelangte.

## 7.7 Untersuchung des Mischungsverhaltens natürlicher Natriumamphibole

An natürlichen Amphibolen der Gruppe Glaukophan (Gln) – Ferroglaukophan (Fgln) – Magnesioriebeckit (Mrieb) – Riebeckit (Rieb) sollte anhand von Exzesswärmekapazitäten eine Aussage über das zugrunde liegende Mischungsverhalten abgeleitet werden. Das Probenmaterial stammt aus der Arbeit von Speer (1996), der an diesen Amphibolen eine Bestimmung des  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses durch Elektronenstrahlmikroanalyse (s. dort) vorgenommen hat.

Die vorliegenden Proben besitzen durch Zonierung und Erzeinschlüsse eine große chemische Variabilität. Speer (1996) gibt in seiner Abb. 20 beispielhaft für eine Probe die Streuung aller Analysen um den berechneten Mittelwert an. Dieser Bereich wurde in Abb. 7.8 in gleicher Ausdehnung um die Probe 1298 angedeutet.

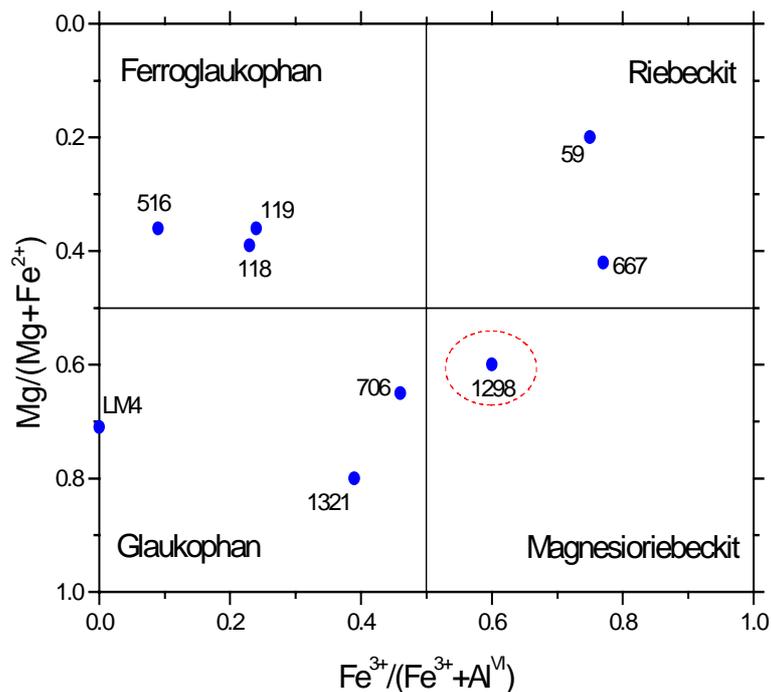


Abb. 7.8: Lage der untersuchten Natriumamphibol-Proben im quarternären Feld Glaukophan-Ferroglaukophan-Magnesioriebeckit-Riebeckit. Um Probe 1298 angedeutet ist eine typische Streuung aller Einzelanalysen um ihren Mittelwert (nach Speer 1996). Diagramm Parameter (pFE):  $\text{Si} > 7,8$ ,  $(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}) > 2,5$ ,  $\text{Na}^{\text{B}} > 1,5$ ,  $(\text{Na} + \text{K})^{\text{A}} < 0,5$ .

Die Untersuchung des Mischungsverhaltens dieser Proben kann aus mehreren Gründen nur grob qualitativen Charakter haben. Zunächst sind die untersuchten Proben zwar der Klassifikation nach der Gruppe Gln-Fgln-Mrieb-Rieb zuzuordnen: sie besitzen (pFE) Si alle >

7.8,  $(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}^{2+}) > 2.5$ ,  $\text{Na}^{\text{B}} > 1.5$  und  $(\text{Na}+\text{K})^{\text{A}} < 0.5$ . Der strengen Definition im Sinne der Stöchiometrie der Endglieder genügen sie jedoch nicht:  $\text{Si}(\text{pFE}) = 8$ ,  $\text{Na}^{\text{B}} = 2$ , Kationen in  $\text{A} = 0$ . Eine Korrektur der Wärmekapazitäten müsste wohl unter Berücksichtigung weiterer Amphibolendglieder außerhalb der Gruppe vorgenommen werden, was eine Einschätzung von Exzesswärmekapazitäten schon bei der Korrektur der realen Probe erforderte. Um diese zu isolieren, müssten wiederum die  $C_p$  der Endglieder bekannt und nicht, mit den üblichen Unsicherheiten (Berman & Brown 1985), abgeschätzt worden sein. Eine Korrektur durch Ersetzen von Oxidkomponenten wie in Abschnitt 6.3.2 wurde nicht erwogen, da für  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aufgrund ihrer recht hohen Anteile nicht sicher auf ideales Verhalten dieser Komponenten in einem Amphibol-Mischkristall geschlossen werden kann. Aus diesem Grund, vor allem aber wegen des massiven Auftretens von Erzeinschlüssen wurden die realen Proben nicht hinsichtlich ihrer Stöchiometrie korrigiert.

Auch die Abschätzung der  $C_{p,\text{Fgln}}$ ,  $C_{p,\text{Mriebe}}$  und  $C_{p,\text{Riebe}}$  kann in relativ unterschiedlichen Angaben bzgl. dieser Endglieder resultieren. Werden dem Neumann-Kopp'schen Prinzip folgend die Molwärme einer komplexen Verbindung aus einfacheren berechnet, führt es zu großen Unterschieden, wenn statt der Oxide z. B. wegen der größeren Ähnlichkeit der Strukturen Pyroxene komponentenweise addiert werden (bis zu 1.6 % bei Fgln und 1.7 % bei Rieb). Möglich ist es auch, aus der Molwärme von Glaukophan, für die immerhin mehrere Bestimmungen vorliegen (s. Abschnitt 7.2.2), durch Ersatz von Komponenten die Molwärmern von Fgln und Rieb anzunähern. Für den qualitativen Anspruch der nun durchzuführenden Betrachtung werden aber die von Holland & Powell (1998) vorgelegten Abschätzungen von  $C_{p,\text{Fgln}}$  und  $C_{p,\text{Rieb}}$  akzeptiert und mit ihrer Hilfe, unter Umgehung von  $C_{p,\text{Mriebe}}$ , mögliche Exzesswärmekapazitäten berechnet nach

$$C_p^{\text{Ex}} = C_{p,\text{MK}} - \left[ \begin{array}{c} X_{\text{Gln}} \cdot (C_{p,\text{Fgln}} \cdot (1 - X_{\text{Gln}}) + C_{p,\text{Gln}} \cdot X_{\text{Gln}}) \\ + \\ X_{\text{Rieb}} \cdot (C_{p,\text{Fgln}} \cdot (1 - X_{\text{Rieb}}) + C_{p,\text{Rieb}} \cdot X_{\text{Rieb}}) \end{array} \right]$$

mit MK: Mischkristall;  $C_{p,i}$  und  $X_i$ : Molwärme des i-ten Endglieds und dessen Anteil im Mischkristall gemäß dem Molenbruch.

Die gemessenen Molwärmern der Proben und die Polynome der Endglieder Gln, Fgln und Riebeckit nach Holland & Powell (1998) enthält Abb. 7.9, die berechneten  $C_p^{\text{Ex}}$  Abb.7.10.

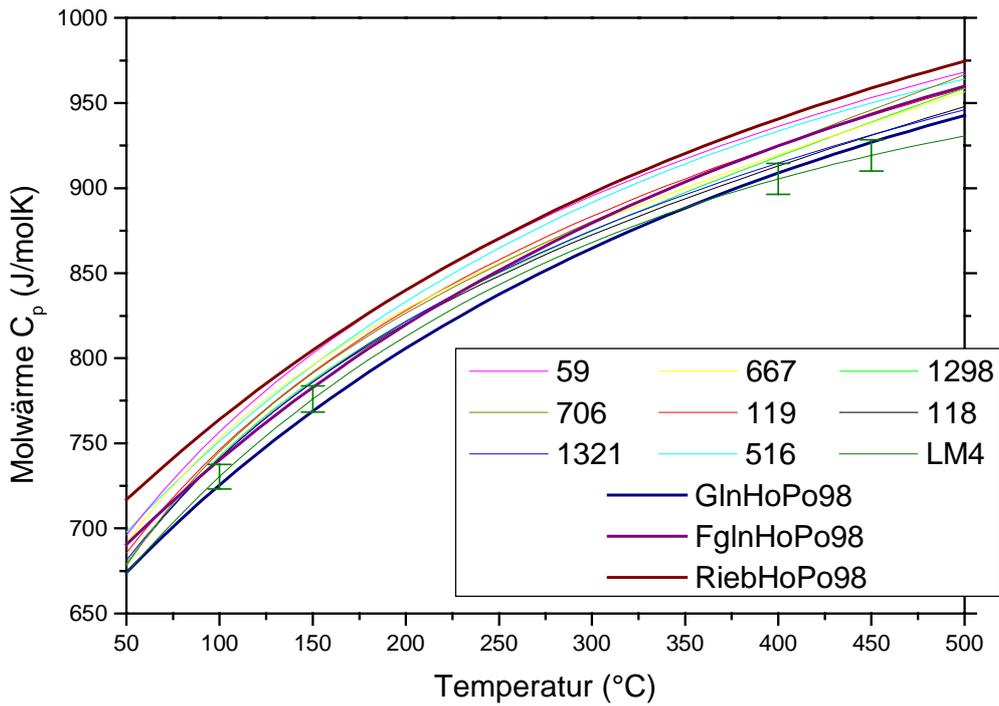


Abb. 7.9: Polynom Anpassungen an die gemessenen Molwärmen der Natriumamphibole. Ebenfalls angegeben sind die Molwärmen für Glaukophan, Ferroglaukophan und Riebeckit nach Holland & Powell (1998). Größe der Fehlerbalken ist 1 %.

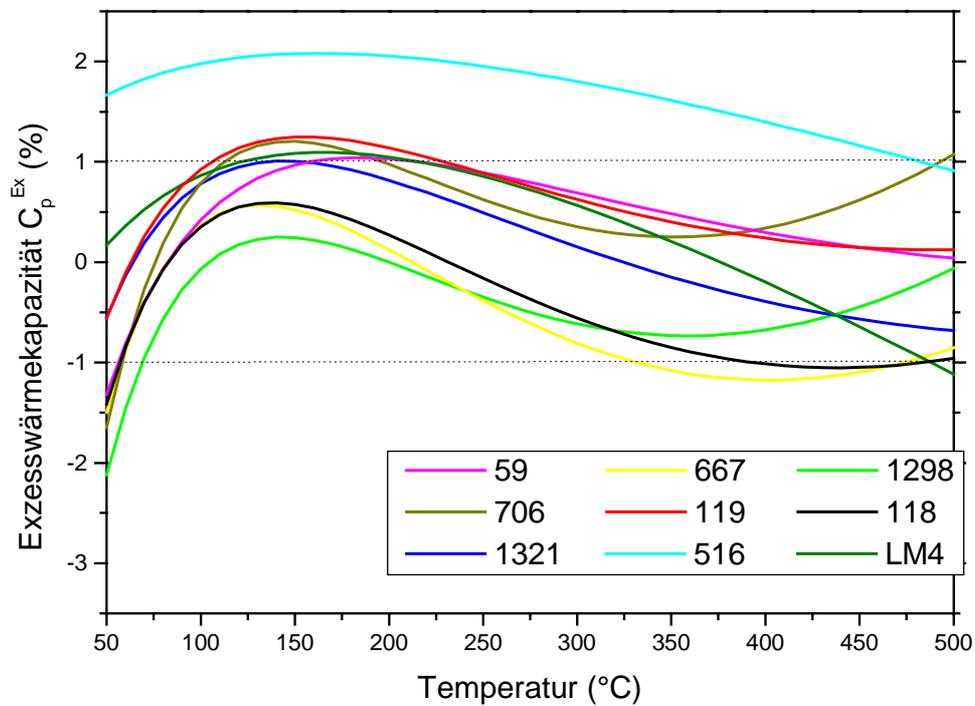


Abb. 7.10: Exzesswärmekapazitäten der Natriumamphibole in Prozent, berechnet bzgl. der Endglieder Gln, Fgln und Rieb nach Holland & Powell (1998). Im Rahmen aller Fehler kann nicht auf ein Vorhandensein von Nichtidealität im Mischungsverhalten geschlossen werden (auch nicht für Probe 516).

Im Rahmen aller Fehler (s. o.) kann aus den vorliegenden Daten für keine der Proben eine Abweichung von der Idealität isoliert werden.

## 7.8 Untersuchung der Mischungswärme der Olivinmischreihe Forsterit-Tephroit

An einem natürlichen Forsterit (Probe FoB) und an synthetischen Proben der binären Reihe Forsterit-Tephroit aus der Arbeit von Palm (1985) wurden integrale Lösungswärmen gemessen. Es zeigt sich trotz der Streuung der Einzelmessungen eine deutliche negative Exzessenthalpie bei intermediären Zusammensetzungen (s. Abb. 7.11).

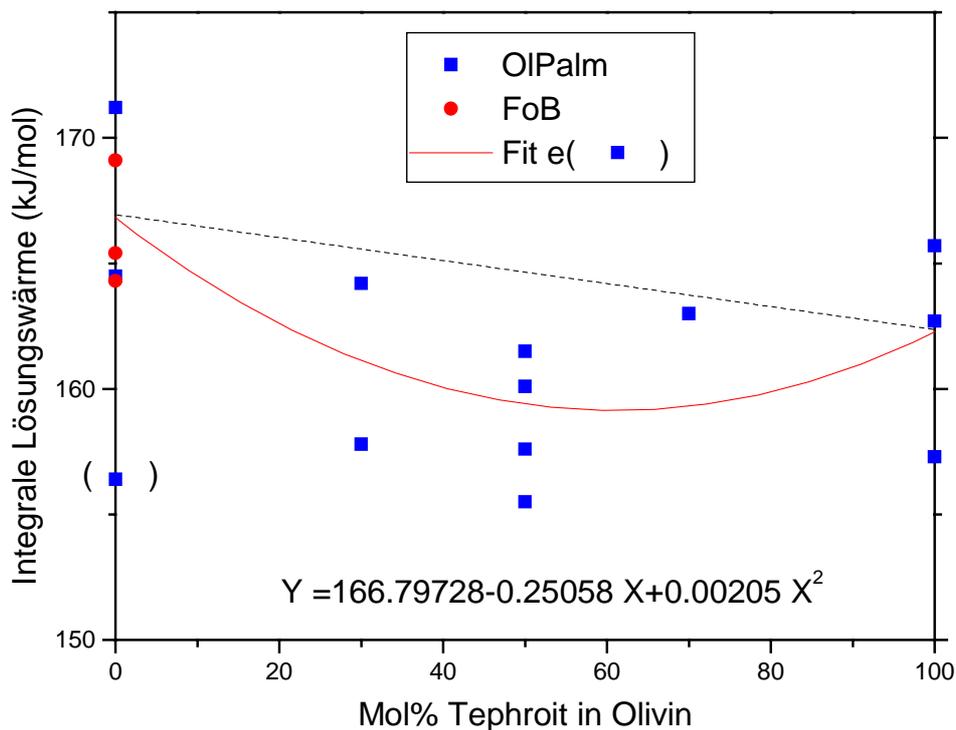


Abb. 7.11: Integrale Lösungswärmen in der Mischreihe Forsterit-Tephroit.  
An alle Datenpunkte mit Ausnahme der eingeklammerten Messung wurde ein quadratisches Polynom angepasst.

An die Datenpunkte (mit einer Ausnahme, s. u.) wurde ein quadratisches Polynom angepasst, welches augenscheinlich die Messungen zufriedenstellend beschreibt. Dies deckt

sich mit den Angaben von Wood et al. (1994), wonach Olivine dieser Mischreihe makroskopisch symmetrisches Mischungsverhalten zeigen. Wood & Kleppa (1981) haben zwar an ihre Messungen der Mischreihe Forsterit-Fayalit ein asymmetrisches Mischungsmodell angelegt, dies geschah jedoch aus Rücksicht auf einen extremen Wert bei Fo40. Ohne diesen hätten auch Wood & Kleppa (1981) ein symmetrisches Modell angelegt, wie es Wood et al. (1994) quasi nachträglich in ihrer Einschätzung vornehmen.

Eine negative Abweichung der integralen Lösungswärmen von der Linearität bedeutet eine positive Mischungswärme (s. Abbildung 7.12). Aus dem Maximum der Mischungswärme bei  $X_{Te} = 0.5$  von 5.125 kJ/mol lässt sich mit  $\Delta H_m = X_{Te}(1-X_{Te})W_H$  und  $\Delta H_m / 4 = W_H$  ein Margules Parameter  $W_H$  von 20.5 kJ/mol berechnen.

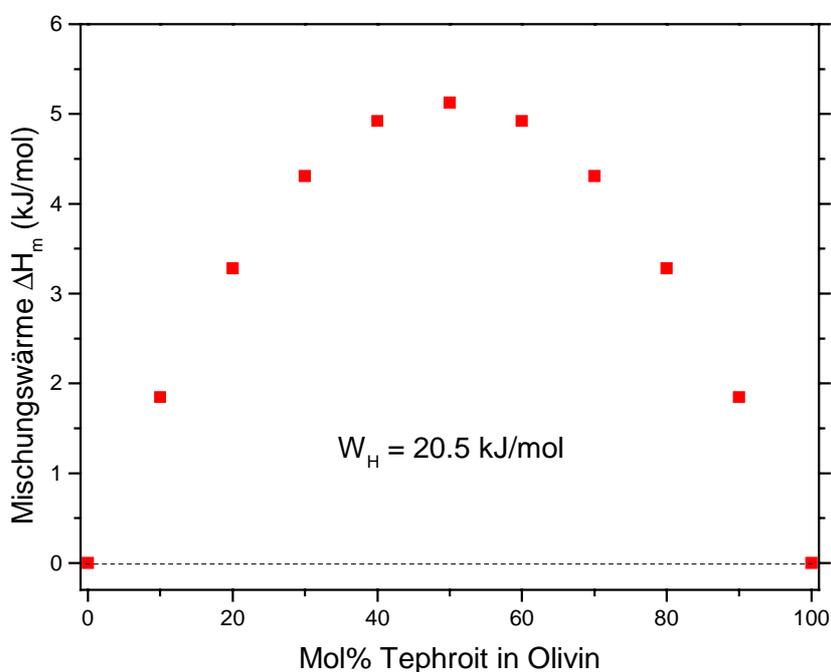


Abb. 7.12. Mischungswärme des Systems  $Mg_2SiO_4$ - $Mn_2SiO_4$ , basierend auf dem Fit an die integralen Lösungswärmen (s. Abb. 7.11).

Werden die in der Arbeit von Palm (1985) angegebenen Zellvolumina der von ihm synthetisierten Olivine in Molvolumina umgerechnet (s. Abb. 7.13), kann ebenfalls eine quadratische Anpassung vorgenommen werden. Hierbei wurden nicht, wie sonst vielfach üblich, die Zellvolumina der Endglieder festgehalten. Es kann ein positives Exzessvolumen festgestellt werden, aus dessen Maximum von 0.031386 ( $J \cdot bar^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) bei  $X_{Te} = 0.5$  sich mit  $\Delta V^{ex} = X_{Te}(1-X_{Te})W_V$  und  $\Delta V^{ex} / 4 = W_V$  ein Margules Parameter  $W_V$  von 0,0078465 ( $J \cdot bar^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) isolieren lässt.

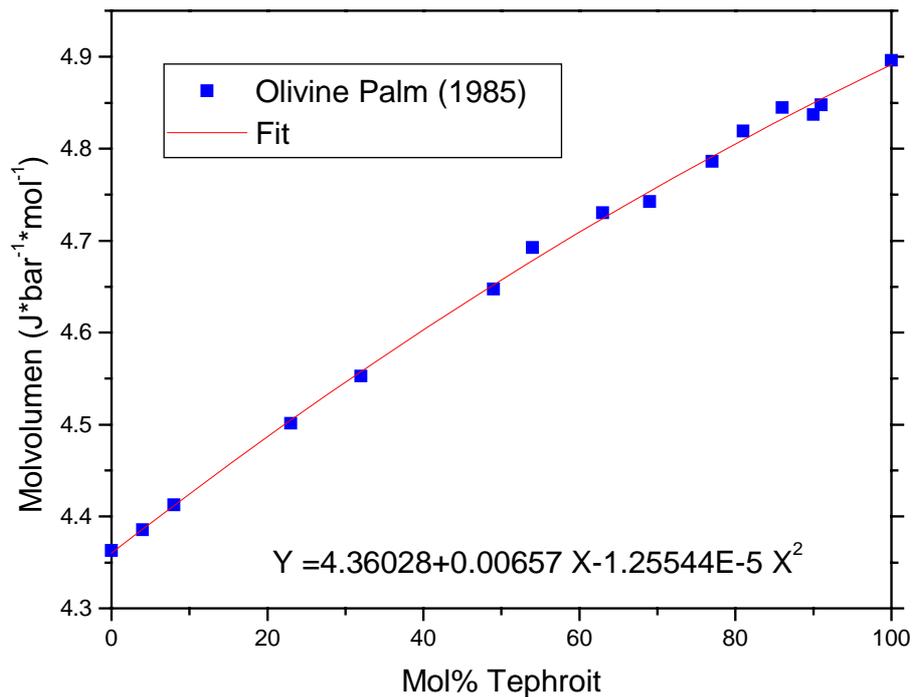


Abb. 7.13: Molvolumina der synthetischen Olivine, berechnet aus den Volumina der Elementarzellen aus Palm (1985). Dargestellt ist ebenfalls ein quadratischer Fit an diese Werte.

Um den Margules Parameter für die freie Enthalpie nach  $W_G = W_H - TW_S + (P-1)W_V$  ausrechnen zu können, fehlt noch eine Abschätzung des Margules Parameters zur Entropie. Wenn umgekehrt das Mischungsverhalten im System  $Mg_2SiO_4$ - $Mn_2SiO_4$  als ideal angesehen würde, gälte  $W_G = 0$ . In diesem Fall errechnete sich  $W_S$  bei Standardbedingungen (298.15 K, 1 bar) zu  $W_S = 0.06876$  (kJ/molK). Eine nähere Bestimmung von  $W_S$  wäre ein Ziel für künftige Arbeiten.

Auch für Forsterit wurde die Bildungswärme für Probe FoB aus folgender Reaktion modelliert:



Für diesen Reaktionszyklus müssen die integralen Lösungswärmen der Phasen Forsterit, Magnesit und Quarz gemessen werden:

$$\Delta H_{f, \text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Fo}} = 2\Delta H_{f, \text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + \Delta H_{f, \text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} - 2\Delta H_{f, \text{CO}_2}^{\text{gas}} + 2\Delta H_{\text{ds}, \text{MgCO}_3}^{\text{Mgs}} + \Delta H_{\text{ds}, \text{SiO}_2}^{\alpha\text{-Qtz}} - 2\left[ H_{\text{CO}_2}^{\text{TCal}} - H_{\text{CO}_2}^{298.15} \right] - \Delta H_{\text{ds}, \text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Fo}}$$

Für die Bildungswärme von Forsterit, berechnet unter Verwendung der verschiedenen TDS ergibt sich

Tabelle 7.10. Berechnung von  $\Delta H_{f, \text{Fo}}$  aus Reaktionszyklus (7.18)

Zy\TDS*	HoPo98*	Ber88*	HoPo90*	Go97*
<b>Fo Zy (7.18)</b>	$-2164.9 \pm 4.5$	$-2168.9 \pm 4.2$	$-2166.6 \pm 5.6$	$-2165.5 \pm 4.3$

Werte und Fehlerangaben in kJ/mol. Da Ber88 aufgrund des Verfahrens der mathematischen Programmierung keine Fehler für die verfeinerten Bildungsenthalpien angeben kann, entsprechen die Angaben zu diesem TDS allein dem Gesamtfehler aus der Lösungskalorimetrie. \*Abkürzungen s. Anhang A.3.

Alle berechneten Werte in Tab. 7.10 sind untereinander im Rahmen der Fehler identisch, weichen aber von den Bildungswärmen in den TDS um ca. 6 kJ/mol ab. Während für  $\Delta H_{f, \text{Fo}}$  bei Holland & Powell (1998) bzw. (1990)  $-2171.9 \pm 1.44$  kJ/mol bzw.  $-2171.9 \pm 1.6$  kJ/mol angegeben werden, verfeinern Berman (1988)  $\Delta H_{f, \text{Fo}}$  zu  $-2174.4$  kJ/mol und Gottschalk (1997) zu  $-2174.6 \pm 0.4$  kJ/mol. Dies kann bedeuten, dass der  $\Delta H_{\text{ds}, \text{Fo}}$ -Wert der realen Probe FoB etwas zu klein ausfällt. Daher wurde der noch niedrigere Wert einer synthetischen Forsteritprobe (eingeklammelter Datenpunkt in Abb. 7.11) bei der Bestimmung der Mischungswärme nicht berücksichtigt.

## **8. Diskussion und Zusammenfassung**

In dieser Arbeit wurden die Bildungsenthalpien und molaren Wärmekapazitäten von Mineralen bzw. deren synthetische Analoga durch Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie und Leistungsdifferenzkalorimetrie untersucht. Dabei hat sich erwiesen, dass die mit Hilfe der Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie aus unterschiedlichen Modellreaktionen isolierten Bildungswärmen von Tremolit, Talk und Glaukophan jeweils untereinander konsistent und innerhalb der Fehler identisch sind mit den in den thermodynamischen Datensätzen verfeinerten Werten. Wir reproduzieren somit die Thermodynamischen Datensätze. Warum ist dieses Ergebnis dennoch nicht nur nicht trivial, sondern darüber hinaus die Bestätigung der vorhandenen Werte durch Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie so wichtig?

Obwohl mit Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie direkt Bildungswärmen der Minerale (gegenüber dem Lösungsmittel) gemessen werden, konnten diejenigen Resultate, die an den wasserhaltigen Phasen Tremolit und Talk gewonnen wurden, bislang nicht in den Verfeinerungsprozess zur Bestimmung von Bildungswärmen innerhalb der TDS einbezogen werden. Im Fall des Tremolits stehen den Ergebnissen einer Vielzahl von Gleichgewichts- und Klammerexperimenten (z. B. Chernosky et al. 1998; Evans et al. 2000; und darin zitierte Arbeiten) letztendlich nur zwei kalorimetrische Arbeiten (vor 1990) gegenüber. Weeks (1956) erhielt durch Flusssäure-Lösungskalorimetrie an einem natürlichen Tremolit (ca. Tr92) eine Bildungswärme von  $-12355.08 \pm 17.32$  kJ/mol. Dieser Wert wurde in Robie et al. (1979) aufgenommen und hob sich deutlich von den  $-12319.70$  kJ/mol ab, die Helgeson et al. (1978) aufgrund von Klammerversuchen postulierten. Kiseleva & Ogorodova (1984) erzielten aus Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie ein  $\Delta H_{f,Tr}$  von  $-12347.4 \pm 10.88$  kJ/mol. Sie verwendeten, wie diese Studie, eine Bleiboratschmelze als Lösungsmittel, arbeiteten jedoch unter statischen Bedingungen (vgl. Kap. 3 und Abschnitt 4.4). Dieser Wert war wiederum unvereinbar mit den von Holland & Powell (1985) ermittelten  $-12304.7 \pm 4.8$  kJ/mol bzw. den  $-12311.3$  kJ/mol von Berman et al. (1985). Diese beiden Publikationen sind Vorläufer der vielfach verwendeten TDS von Berman (1988,  $\Delta H_{f,Tr} = -12305.6$  kJ/mol) und von Holland & Powell (1990,  $\Delta H_{f,Tr} = -12302.5 \pm 14.2$  kJ/mol; 1998,  $\Delta H_{f,Tr} = -12309.7 \pm 5.8$  kJ/mol).

Abbildung 8.1 zeigt neben den oben erwähnten Daten zu  $\Delta H_{f,Tr}$  zusätzlich die Ergebnisse aus Bleiborat-Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie unter Gasfluss von Pawley et al. (1993, niedrige  $-12290$  kJ/mol ohne Angabe eines Fehlers) für einen natürlichen Tremolit und ein repräsentatives Ergebnis dieser Arbeit ( $-12305.4 \pm 8.3$  kJ/mol). Es fällt auf, dass die neueren,

unter dynamischen Bedingungen gewonnenen Bildungswärmen für Tremolit deutlich niedriger ausfallen als bei Kiseleva & Ogorodova (1984). In Abschnitt 4.4 wurde dargelegt, dass die Verwendung der integralen Lösungswärme von Brucit unter statischen Bedingungen zu einer fehlerhaften Einschätzung der H<sub>2</sub>O-Komponente in einem Reaktionszyklus führt. Unter diesem Aspekt lohnt es sich, die Messdaten von Kiseleva & Ogorodova (1984) noch einmal neu zu sichten.

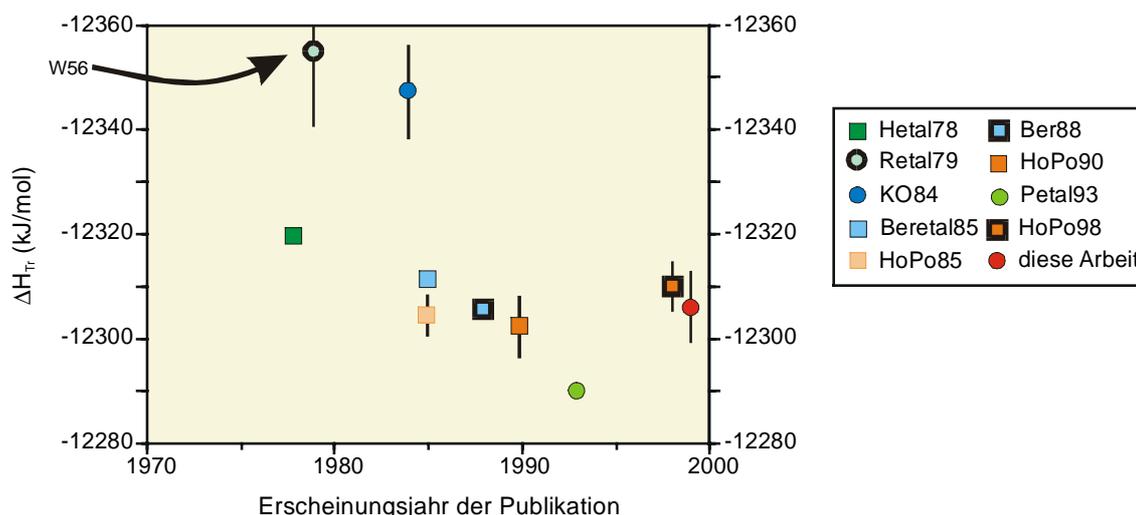


Abb. 8.1: Verschiedene Abschätzungen der Bildungswärme von Tremolit aus den Elementen.

Während die aus Gleichgewichts- und Klammerexperimenten in den TDS verfeinerten  $\Delta H_{f,Tr}$  relativ ähnliche Werte erzielen, heben sich die Resultate der frühen kalorimetrischen Arbeiten (W56 - übernommen in Retal79 - und KO84) deutlich ab. Erst durch Einsatz einer Gasspülung bei der Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie lassen sich korrekte Reaktionszyklen aufstellen, die nunmehr zu vergleichbaren Resultaten führen. Symbole: Kreise: kalorimetrische Daten; Quadrate: Gleichgewichtsexperimente und Klammerversuche. Abkürzungen: W56: Weeks (1956), Hetal78: Helgeson et al. (1978), Retal79: Robie et al. (1979), KO84: Kiseleva & Ogorodova (1984), Beretal85: Berman et al. (1985), HoPo85: Holland & Powell (1985), Ber88: Berman (1988), HoPo90: Holland & Powell (1990), Petal93: Pawley et al. (1993), HoPo98: Holland & Powell (1998).

Kiseleva & Ogorodova (1984) haben neben der integralen Lösungswärme von Brucit die direkten Lösungswärmen von CaO, Periklas, Quarz, Diopsid, Talk und Tremolit gemessen. Da wir die Daten für Talk und Tremolit trotz statischer Bedingungen verwenden können (s. Abschnitt 4.4), ist es legitim, durch die Aufstellung neuer Reaktionszyklen die problematischen Werte von Brucit zu umgehen. Mit den Daten der Autoren aus ihrer Tab. 2 lassen sich folgende integrale Lösungswärmen berechnen: Tremolit (984.0 kJ/mol), Talk (495.51 kJ/mol), Diopsid (234.56 kJ/mol), Quarz (38.90 kJ/mol) und Periklas (36.41 kJ/mol).

Die Berechnung von  $\Delta H_{f,Tr}$  nach der Modellreaktion  $Tremolit = 2 Diopsid + Talk$  mit den Daten aus Kiseleva & Ogorodova (1984) und Berman (1988) gemäß Zyklus (7.3) ergibt eine Bildungswärme von -12317.94 kJ/mol. Eine weitere Berechnung von  $\Delta H_{f,Tr}$  aus Diopsid und den Oxiden nach  $Tremolit = 2 Diopsid + 3 Periklas + 4 Quarz + H_2O$  (mit  $\Delta H_f$  der festen

Eduktphasen aus Berman 1988 und  $\Delta H_{f,H_2O}$  aus Robie et al. 1979) resultiert in  $\Delta H_{f,Tr} = -12318.57$  kJ/mol. Die Ergebnisse sind praktisch identisch mit dem Wert von Helgeson et al. (1978) von  $-12319.70$  kJ/mol. Diese Arbeit wird von Kiseleva & Ogorodova (1984) jedoch nicht zitiert.

Zu den Daten dieser Arbeit sowie zu den TDS verbleibt immer noch eine Differenz von ca. 10 kJ/mol. Diese erklärt sich z. T. aus dem Wert der integralen Lösungswärme von Diopsid (Differenz zu dieser Arbeit  $-3.64$  kJ/mol, vgl. Abb. 8.1) und von Periklas (Differenz zu  $\Delta H_{ds,Per}$  aus dem Carbonat-Unterzyklus (s. Abschnitt 6.2.1) dieser Arbeit sind  $-1.6$  kJ/mol). Für obengenannte Reaktionen ergibt sich bei Verwendung des  $\Delta H_{ds,Di}$  dieser Arbeit für Zyklus (7.3) eine Bildungswärme von  $-12310.66$  kJ/mol und für die Modellreaktion mit Diopsid und den Oxiden  $-12306.52$  kJ/mol. Diese Resultate sind nun im Rahmen der Fehler mit den heutigen Werten der TDS und dieser Arbeit im Einklang.

Was bedeutet diese Neuberechnung der Daten von Kiseleva & Ogorodova (1984)? Zum einen wird deutlich, dass im Unterschied zum dynamischen Betrieb des Lösungskalorimeters bei statischen Bedingungen nicht für alle wasserhaltigen Phasen gleichermaßen derselbe Zustand von  $H_2O$  am Ende eines Experimentes erreicht wird. Als Folge davon sind nicht alle Ergebnisse untereinander konsistent, und Zyklen mit Beteiligung von Wasser, Brucit oder Talk führen eben nicht zu jenen einheitlichen Resultaten, wie sie bei dieser Arbeit erzielt werden. Zum anderen ist hervorzuheben, dass, wie z. B. die Neuberechnungen zeigen, die Unterschiede auch in wasserfreien Phasen wie Diopsid oder dem problematischen Oxid Periklas begründet sein können und nicht etwa in dem Wert für Tremolit. Der Einwand, dass pauschal *alle* wasserhaltigen Phasen problematisch sind, ist also schon für die Arbeit von 1984 nicht in dieser Form gültig.

Aus heutiger Sicht ist somit die Diskrepanz zwischen den aus kalorimetrischen Experimenten bzw. aus Reaktionsklammern ermittelten Bildungswärmen seit 1984 nicht mehr gegeben. Man muss sich jedoch bewusst sein, dass die oben durchgeführten Berechnungen von Kiseleva & Ogorodova (1984) in ihrer Zeit nicht hätten durchgeführt werden können. Die damalige Auffassung des Verhaltens von  $H_2O$  in einem Lösungsexperiment war, dass sämtliches  $H_2O$  in der Schmelze gelöst verbleibt. Der als Lösungswärme von Wasser in Bleiborat ermittelte Wert von ca. 27 kJ/mol sei bei allen wasserhaltigen Phasen gleichermaßen und in voller Höhe zu veranschlagen. Erst die systematische Arbeit von Navrotsky et al. (1994) hat durch vergleichende Untersuchung der Gewichtszunahme der Bleiboratschmelze nach dem Einwurf wasserhaltiger Phasen gezeigt, dass durch Gasfluss Volatile ausgetrieben werden. Ihre Abb. 2.a zeigt allerdings auch, dass sogar bei statischen Bedingungen z. T. an die 100 % des Wassergehalts von Brucit die Schmelze verlassen haben.

Diesen letzten Punkt haben Navrotsky et al. (1994) jedoch nicht im Detail beachtet, sodass sie keine Neubewertung der Ergebnisse von Kiseleva & Ogorodova (1984) vorgenommen haben.

Auch bei der Berechnung der Bildungswärme von Talk zeigt sich, dass das Verfahren der Lösungskalorimetrie unter dynamischen Bedingungen hervorragende Ergebnisse produziert. Obwohl die Komponente  $\text{H}_2\text{O}$  in den Reaktionszyklen in Abschnitt 7.4.1 auf zwei fundamental verschiedene Arten berücksichtigt wird, ergeben sich aus allen drei Zyklen konsistente Abschätzungen der Bildungswärme von Talk. In Zyklus (7.12) wird  $\text{H}_2\text{O}$  durch die Messung der integralen Lösungswärme von Brucit eingebunden, wogegen diese Komponente in (7.13) und (7.14) nur rein rechnerisch als Enthalpieunterschied [ $H_{\text{TCal}} - H_{\text{RT}}$ ] eingeht.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Bildungswärmen von Talk sind eine wichtige Unterstützung der Resultate, die mit anderen experimentellen Techniken erhalten werden. Wie im Fall von Tremolit sind auch für Talk die Angaben zu  $\Delta H_{\text{f,Tc}}$  in frühen kalorimetrischen Arbeiten systematisch zu negativeren Werten verschoben. Abbildung 8.2 enthält die Ergebnisse der Bestimmung von  $\Delta H_{\text{f,Tc}}$  durch verschiedene Methoden. Die Resultate der Löslichkeitsversuche von Hostetler et al. (1971; -5898.7 kJ/mol, neu berechnet von Hemingway 1991), Bricker et al. (1973; -5902.4 kJ/mol) und Hemley et al (1977; -5904.6 kJ/mol, neu berechnet von Hemingway 1991) sind konsistent mit den Bestimmungen bzw. Verfeinerungen aus Reaktionsklammern und Gleichgewichtsversuchen von Helgeson et al. (1978; -5903.3 kJ/mol), Berman (1988; -5897.4 kJ/mol), Holland & Powell (1990;  $-5895.2 \pm 7.4$  kJ/mol) bzw. Holland & Powell (1998;  $-5896.9 \pm 3.2$  kJ/mol). Der stark negative Wert bei Robie et al. (1979) von  $-5915.9 \pm 4.3$  kJ/mol geht auf die Arbeit von Barany (1963) zurück. Day et al. (1985) haben im Zuge der linearen Programmierung für neun Phasen im System  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  auch die Bildungsenthalpie von Talk verfeinert. Sie erhalten für  $\Delta H_{\text{f,Tc}}$  einen Wert von -5898.2 kJ/mol, wenn die Abweichungen für alle beteiligten Phasen minimiert werden (bei dieser Lösung ergab sich für  $\Delta H_{\text{f,Tc}}$  die größte Änderung). Bei Berücksichtigung einer anderen Annahme, derzufolge die für Talk resultierende Abweichung minimiert werden sollte, erhielten sie dagegen einen Wert von -5909.2 kJ/mol (dieser Ansatz wiederum führte zu inakzeptablen Abweichungen der Lösungen für alle anderen Minerale).

Die Ergebnisse früher Studien durch Flusssäure (HF)-Kalorimetrie werden von Hemingway (1991) diskutiert. Er stellt die Konsistenz und Validität einzelner Komponenten in den Zyklen von Bennington (1956; er erhält  $\Delta H_{\text{f,Tc}}$  zu -5881.8 kJ/mol) und Barany (1963;  $\Delta H_{\text{f,Tc}}$  hier -5922.5 kJ/mol) durch Vergleich mit den Studien von King et al. (1967) und Hemingway et al. (1988) in Frage und berechnet durch Kombination der Reaktionskreisläufe

beider Arbeiten eine Bildungswärme für Talk von  $-5900.0 + 2$  kJ/mol. Hemingway (1991) setzte sich außerdem mit dem Resultat von Kiseleva & Ogorodova (1984;  $\Delta H_{f,Tc} = -5922.4 \pm 5.7$  kJ/mol) auseinander. Er versuchte, durch Ersatz einzelner Komponenten in dem Zyklus von Kiseleva & Ogorodova (1984) durch Werte aus Clemens et al. (1987, eine Studie zu Phlogopit) und Akaogi et al. (1984, eine Studie u. a. zu Forsterit) eine Neuberechnung der Bildungsenthalpie von Talk. Clemens et al. (1987), die direkte Lösungswärmen gemessen haben (s. Abschnitt 3.5.2), arbeiteten noch unter statischen Bedingungen. Daher ergaben ihre Werte der direkten Lösungswärmen für Periklas, Quarz und Brucit in der Neuberechnung von Hemingway (1991) mit dem Talkwert von Kiseleva & Ogorodova (1984) ein  $\Delta H_{f,Tc}$  von  $-5913.1 \pm 5$  kJ/mol. Auch durch den Ersatz von MgO und SiO<sub>2</sub> durch den Wert für Forsterit von Akaogi et al. (1984) konnte Hemingway naturgemäß keine grundlegende Veränderung erzwingen und erhielt  $-5911.9 \pm 5$  kJ/mol. Er schloss mit der Betrachtung, dass für wasserfreie Phasen wie Forsterit die Technik der Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie zur Bestimmung von Bildungswärmen verwendbar sei, dass aber die Methode bei wasserhaltigen Phasen aufgrund der Probleme mit der volatilen Komponente nur „von eingeschränktem Nutzen“ sei. Mit dem heutigen Stand von Theorie, Versuchsaufbau und Messergebnissen können wir diese Auffassung revidieren.

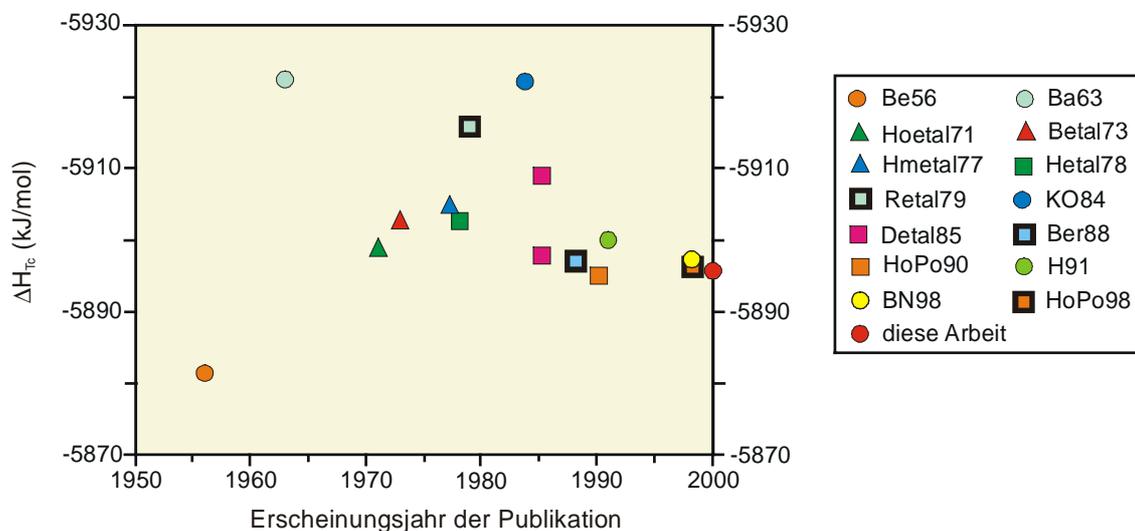


Abb. 8.2: Verschiedene Abschätzungen der Bildungswärme von Talk aus den Elementen.

Sind die aus Gleichgewichtsexperimenten in den TDS verfeinerten  $\Delta H_{f,Tr}$  und jene aus Löslichkeitsversuchen einander relativ ähnlich, heben sich die Resultate der frühen kalorimetrischen Arbeiten (Be56 und Ba63 – beide HF-Kalorimetrie – bzw. KO84) deutlich ab. Erst durch dynamische Bedingungen bei der Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie (BN98 und diese Arbeit) lassen sich korrekte Reaktionszyklen aufstellen, die nunmehr zu vergleichbaren Resultaten führen. Symbole: Kreise: kalorimetrische Daten; Dreiecke: Löslichkeitsversuche, Quadrate: Gleichgewichtsexperimente und Klammerversuche. Abkürzungen: Be56: Bennington (1956), Ba63: Barany (1963), Hoetal71: Hostetler et al. (1971), Betal73: Bricker et al. (1973), Hmetal77: Hemley et al. (1977), Hetal78: Helgeson et al. (1978), Retal79: Robie et al. (1979), KO84: Kiseleva & Ogorodova (1984), Detal85: Day et al (1985), Ber88: Berman (1988), HoPo90: Holland & Powell (1990), H91: Hemingway (1991), BN98: Bose & Navrotsky (1998), HoPo98: Holland & Powell (1998).

Bei unserer Neuberechnung der Bildungsenthalpie von Talk mit den Daten von Kiseleva & Ogorodova (1984) können wir von anderen Annahmen ausgehen als Hemingway (1991). Unter der berechtigten Annahme (s. Abschnitt 4.4), dass bei einer Talkmessung unter statischen Bedingungen nahezu alles H<sub>2</sub>O aus der Schmelze ausgetrieben ist, dürfen wir wohl die integrale Lösungswärme von Talk aus der 1984er Arbeit verwenden, nicht aber den Brucitwert jener Studie oder den von Clemens et al. (1987). Die theoretische Auffassung vom Verhalten der Volatile unter statischen Bedingungen, wie sie in dieser Arbeit in Abschnitt 4.4 aufgrund der Daten von Navrotsky et al. (1994) und den Ergebnissen dieser Arbeit (s. Tab. 4.1) entwickelt wurde, ist konträr zur damaligen. Während 1984 alles H<sub>2</sub>O bei einer Talkmessung als *in* der Schmelze befindlich begriffen wurde, muss es aus heutiger Sicht als vollständig im Gasraum *über* der Schmelze modelliert werden. Dies ermöglicht im Unterschied zu früher eine rechnerische Berücksichtigung der H<sub>2</sub>O-Komponente in Form des Enthalpieunterschieds [ $H_{T_{Cal}} - H_{RT}$ ], sodass wir aus den Daten von Kiseleva & Ogorodova (1984) ohne jede Korrektur gemäß Reaktion (7.14) die Bildungsenthalpie von Talk berechnen dürfen. Mit den Originaldaten der Autorinnen zur integralen Lösungswärme von Talk, Periklas und Quarz (s. Abschnitt 7.1.1) und unter Verwendung des TDS von Holland & Powell (1990) ergibt sich  $\Delta H_{f,Tc}$  zu -5894.69 kJ/mol, was vollkommen im Einklang mit den heute akzeptierten Werten steht. Wie im Fall von Tremolit kann die heutige Kenntnis das Verhalten von H<sub>2</sub>O im kalorimetrischen Experiment korrekt beschreiben und eine Diskrepanz zwischen Resultaten aus Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie bzw. anderen Methoden ist nicht gegeben.

Eine Arbeit neueren Datums unter dynamischen Bedingungen ist die von Bose & Navrotsky (1998). Sie erhalten aus der Messung der integralen Lösungswärmen von SiO<sub>2</sub>, MgO und Talk bei 771 °C die Bildungsenthalpie von Talk zu  $-5897.9 \pm 3.0$  kJ/mol. Die Unterschiede zu Kiseleva & Ogorodova (1984) werden nicht diskutiert, die Arbeit wird nicht einmal zitiert. Die Autoren berücksichtigen H<sub>2</sub>O ebenfalls allein rechnerisch durch den Enthalpieunterschied. Sie verzichten jedoch auf die Messung von Brucit, um einen Zyklus wie (7.12) mit mehreren wasserhaltigen Phasen aufzustellen, und so - wie in dieser Arbeit geschehen - die Konsistenz ihrer Messungen zu stärken.

Die Homogenität der Ergebnisse für Tremolit, Talk, Glaukophan und Richterit rechtfertigt zumindest eine kritische Beurteilung des zur Zeit in der Literatur akzeptierten Wertes der Bildungswärme von Pargasit (um -12720 kJ/mol). Westrich & Holloway (1981) haben aus Klammerversuchen mit synthetischem Pargasit aus der Reaktionsenthalpie der Reaktion

$Pargasit = 1.5 \text{ Diopsid} + \text{Forsterit} + \text{Nephelin} + 0.5 \text{ Anorthit} + 0.5 \text{ Spinell} + H_2O$  ( $\Delta H_{r,x} = 328.311 \pm 7.311 \text{ kJ/mol}$ ) eine Bildungswärme von  $-12678 \pm 18.7 \text{ kJ/mol}$  abgeleitet. Lykins & Jenkins (1992) konnten dieses Ergebnis bestätigen mit einer Reaktionsenthalpie derselben Reaktion von  $\Delta H_{r,x} = 337.677 \text{ kJ/mol}$  (ohne Fehlerangabe). Holland & Powell (1998) Verfeinern jedoch unter Benutzung der Lykins & Jenkins (1992) Daten  $-12719.6 \pm 5.3 \text{ kJ/mol}$ , Mäder et al. (1994) geben  $\Delta H_{f,PrG.zu} -12726.682 \text{ kJ/mol}$  an. Die Angabe und Diskussion eines Wertes der Bildungsenthalpie für Pargasit scheint ein schwieriges Unterfangen. Sharma (1996) gibt zwar in seiner Tabelle 5 den Wert von Westrich & Holloway (1981) an, aber es werden im Text keine Vermutungen zu den Gründen für die Diskrepanz zu dieser Arbeit angestellt. Dies kann auch an dieser Stelle nicht unternommen werden, dennoch ist eine neue Beurteilung dieses scheinbar so akzeptierten Wert dringend angezeigt.

Die mit Hilfe der Leistungsdifferenzkalorimetrie für Tremolit und Talk gemessenen molaren Wärmekapazitäten stimmen mit den Werten anderer Arbeitsgruppen hervorragend überein. Dies lässt erwarten, dass die für Pargasit an zwei unterschiedlichen Proben - einer natürlichen und einer synthetischen - gewonnenen Molwärmern einen sehr realistischen Vorschlag darstellen. Im Fall von Glaukophan konnten, wiederum an einer synthetischen und einer natürlichen Probe, zwei innerhalb der Fehler identische Wärmekapazitäten gemessen werden, welche absolut und im Verlauf der Kurven mit den Daten von Gillet et al. (1989) übereinstimmen. Alle drei Bestimmungen stehen damit der Messung von  $C_{p,Gln}$  von Holland (1988) gegenüber, welche in den vielfach benutzten Datensatz von Holland & Powell (1998) aufgenommen wurde. Es ist anzuraten, die Daten in diesem Datensatz zur Wärmekapazität von Glaukophan kritisch zu prüfen.

Im Fall der Mischphasen wird deutlich, dass natürliche Proben wegen ihrer chemischen Komplexität nur eingeschränkt eine genaue Bewertung der ihnen zugrunde liegenden Mischungseigenschaften zulassen. Werden Korrekturen der komplexen realen Zusammensetzung vorgenommen, so geschah und geschieht dies unter Annahme einer idealen Mischbarkeit der zu korrigierenden Komponente. Dies ist zwar bei geringen Konzentrationen nahe der unendlichen Verdünnung vertretbar, kann aber in Grenzfällen, wo sich die Konzentration einer Fremdphase schon im Henryschen Bereich bewegt, in dem ihr Verhalten linear, aber eben doch von der Idealität abweicht, ein nicht abzuschätzendes Problem darstellen. Die daraus resultierenden Unsicherheiten akkumulieren sich letztlich in

der abzuleitenden Eigenschaft. Die Untersuchung der synthetischen Olivinmischreihe zeigt dagegen, dass der nicht geringe Aufwand, gute synthetische Proben herzustellen, durch die Klarheit der abgeleiteten Daten gerechtfertigt ist.

Es bleibt zu hoffen, dass die Schwierigkeiten bei der Synthese von Amphibolen (Baufehler, Protonenhaushalt, Ausbeute von Amphibol in einem Versuch u. ä.) überwunden werden, damit diese wichtige Mineralgruppe einer umfassenden thermochemischen Charakterisierung zugänglich wird.

## **9. Kurzfassung**

Kalorimetrische Untersuchungen sind ein unverzichtbares Instrument bei der Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften von Mineralen, um deren Gleichgewichts- und Reaktionsbeziehungen vorhersagbar zu machen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene kalorimetrische Verfahren installiert und optimiert: zum einen die Leistungsdifferenzkalorimetrie zur Messung von Wärmekapazitäten, zum anderen die Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie zur Bestimmung von Bildungsenthalpien. Für eine zuverlässige Bestimmung der Bildungsenthalpien wasserhaltiger Phasen wurden die seit Mitte der neunziger Jahre angewandten, speziellen Betriebsbedingungen bei der Lösungskalorimetrie eingesetzt: die Nutzung des Calvet-Kalorimeters als Einwurfskalorimeter für pelletierte Proben und die Technik einer gasgespülten Probenkammer.

Auf der Grundlage dieser apparativen Voraussetzungen konnte das Verhalten der in diesem Zusammenhang kritischen Komponente  $H_2O$  erstmals schlüssig auch im Rückblick auf frühere lösungskalorimetrische Arbeiten beschrieben werden. Auf dieser Basis wurden durch Verwendung mehrerer unabhängiger Berechnungszyklen, bei denen die volatile Komponente jeweils durch gänzlich unterschiedliches Verhalten berücksichtigt wird, mehrfach-konsistente Bestimmungen der Bildungsenthalpien von wasserhaltigen Phasen mit unterschiedlichen Wassergehalten verwirklicht.

Die aus den mehrfach-konsistenten, wohlbegründeten kalorimetrischen Messungen abgeleiteten Bildungsenthalpien von Tremolit und Talk und - erstmals - auch von Glaukophan und Richterit bestätigen die aus intern konsistenten Datensätzen abgeleiteten Werte. Die Ursachen der Diskrepanzen zwischen früheren kalorimetrischen Messungen und anderen experimentellen Verfahren wurden aufgezeigt und beseitigt.

Die für Pargasit bestimmte Bildungsenthalpie ist deutlich verschieden von den Ergebnissen intern konsistenter Datensätze. Dies legt nahe, die Eingangsdaten zur Verfeinerung dieser Phase dringend zu überprüfen und Korrekturen anzubringen.

Der Wärmekapazitätsverlauf von Tremolit und Talk konnte mit einer hohen Genauigkeit (ca. 1%) bestätigt werden und eine erstmalige Bestimmung der Wärmekapazität von Pargasit durchgeführt werden. Im Fall von Glaukophan konnte eine von zwei konkurrierenden Parametrisierungen für die Wärmekapazität bestätigt werden, nämlich die in verbreiteten

intern konsistenten Datensätzen nicht verwendete.

Im Zuge der Überprüfung der Idealität von Mischkristallreihen mit kalorimetrischen Methoden wurden die Mischungswärme der Olivinmischreihe Forsterit-Tephroit bestimmt und Amphibole der Reihe Cummingtonit-Grunerit und Glieder der Natriumamphibole hinsichtlich auftretender Exzesswärmekapazitäten untersucht.

## Literaturverzeichnis

- Akaogi, M., Ross, N.L., McMillan, P.F. and Navrotsky, A. (1984) The Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> polymorphs (olivine, modified spinel and spinel) - thermodynamic properties from oxide melt solution calorimetry, phase relations, and models of lattice vibrations, *Amer. Mineral.*, **69**, 499-512.
- Barany, R. (1963) Heats of formation of gehlenite and talc, *U.S. Bureau of Mines Report of Investigations*, **6251**.
- Bennington, K.O. (1956) Role of shearing stress and pressure in differentiation as illustrated by some mineral reactions in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *J. Geol.*, **64**, 558-577.
- Berman, R.G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, *J. Petrol.*, **29**, 445-522.
- Berman, R.G. and Brown, T.H. (1985) Heat capacity of minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>: representation, estimation, and high temperature extrapolation, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **89**, 168-183.
- Berman, R.G., Brown, T.H. and Greenwood, H.J. (1985) An internally-consistent thermodynamic data base for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, *Atomic Energy Commission of Canada Technical Report*, **377**, 62.
- Bose, K. and Navrotsky, A. (1998) Thermochemistry and phase equilibria of hydrous phases in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: implications for volatile transport to the mantle, *J. Geophys. Res.*, **103**, 9713-9719.
- Bosenick, A., Geiger, C.A. and Cemic, L. (1996) Heat capacity measurements of synthetic pyrope-grossular garnets between 320 and 1000 K by differential scanning calorimetry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3215-3227.
- Bricker, O.P., Nesbitt, H.W. and Gunter, W.D. (1973) The stability of talc, *Amer. Mineral.*, **58**, 64-72.
- Calvet, E. (1948) *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **226**, 1702.
- Cammenga, H.K., Exsel, W., Gmelin, E., Hemminger, W., Höhne, G.W.H. and Sarge, S.M. (1992) Die Temperaturkalibrierung dynamischer Kalorimeter II. Kalibriersubstanzen, *PTB-Mitteilungen*, **102**, 13-18.
- Carman, J.H. (1974) Preliminary data on the stability field of synthetic glaucophane, *Am. Geophys. Union Trans.*, **55**, 481.
- Carman, J.H., Gilbert, M.C. (1983) Experimental studies on glaucophane stability, *Amer. J. Sci.*, **283A**, 414-437.
- Cemic, L. (1988) *Thermodynamik in der Mineralogie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Chai, L. and Navrotsky, A. (1993) Thermochemistry of carbonate-pyroxene equilibria, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **114**, 139-147.
- Chase, M.W.Jr., Davies, C.A., Downey, J.R.Jr., Frurip, D.J., McDonald, R.A. and Syverud, A.N. (1985) JANAF Thermochemical Tables Third Edition, Part I, Al-Co; Part II, Cr-Zr, *Jour. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 1-1856.
- Chatterjee, N.D. (1990) *Applied Mineralogical Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Chernosky, J.V., Berman, R.G. and Jenkins, D.M. (1998) The stability of tremolite: new experimental data and a thermodynamic assessment, *Amer. Mineral.*, **83**, 726-738.
- Clemens, J.D., Circone, S., Navrotsky, A., McMillan, P.F., Smith, B.K. and Wall, V.J. (1987) Phlogopite: High temperature solution calorimetry, thermodynamic properties, Al-Si and stacking disorder, and phase equilibria, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2569-2578.
- Day, H.W., Chernosky, J.V. and Kumin, H.J. (1985) Equilibria in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: a thermodynamic analysis, *Amer. Mineral.*, **70**, 237-248.

- Ditmars, D.A., Ishihara, S., Chang, S.S., Bernstein, G. and West, E.D. (1982) Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) from 10 to 2250 K, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **87**, 159-163.
- Evans, B.W., Ghiorso, M.S. and Kuehner, S.M. (2000) Thermodynamic properties of tremolite: a correction and some comments, *Amer. Mineral.*, **85**, 466-472.
- Gerardin, C., Sundaresan, S., Benziger, J. and Navrotsky, A. (1994) Structural investigation and energetics of mullite formation from sol-gel precursors, *Chemistry of Materials*, **6**, 160-170.
- Gillet, P., Reynard, B. and Tequi, C. (1989) Thermodynamic properties of glaucophane: new data from calorimetric and spectroscopic measurements, *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 659-667.
- Gottschalk, M. (1997) Internally consistent thermodynamic data for rock forming minerals in the system  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{FeO}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ , *Eur. J. Mineral.*, **9**, 175-224.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W. and Bird, D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals, *Amer. J. Sci.*, **278A**, 229.
- Hemingway, B.S. (1991) Thermodynamic properties of anthophyllite and talc: corrections and discussion of calorimetric data, *Amer. Mineral.*, **76**, 1589-1596.
- Hemingway, B.S., Nitkiewicz, A. and Donahoe, R.J. (1988) Key values of properties of geologic materials: I. Enthalpy of solution of quartz in hydrofluoric acid, a preliminary evaluation, *U.S. Geological Survey Open-file Report*, 88-252.
- Hemley, J.J., Shaw, D.R. and Luce, R.W. (1977) Mineral equilibria in the  $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system: II. Talc-antigorite-forsterite-anthophyllite-enstatite stability relations and some geologic implications in the system, *Amer. J. Sci.*, **277**, 353-383.
- Hemminger, W. and Höhne, G. (1979) *Grundlagen der Kalorimetrie*, Weinheim New York,
- Henn, U. and Bank, H. (1993) Geschliffene, grünlich-braune Hornblende aus Sri Lanka, *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, **42**, 163-169.
- Hlabe, T. and Kleppa, O.J. (1968) The thermochemistry of jadeite, *Amer. Mineral.*, **53**, 1281-1292.
- Höhne, G.W.H., Cammenga, H.K., Eysel, W., Gmelin, E. and Hemminger, W. (1990) The temperature calibration of scanning calorimeters, *Thermochimica Acta*, **160**, 1-12.
- Holland, T.J.B. (1988) Preliminary phase relations involving glaucophane and applications to high pressure petrology: new heat capacity and thermodynamic data, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **99**, 134-142.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1985) An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 2. Data and results, *J. Metam. Geol.*, **3**, 343-370.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1990) An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: The system  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{MnO}$ - $\text{FeO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{C}$ - $\text{H}_2\text{O}$ , *J. metamorphic Geol.*, **8**, 89-124.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1996) Thermodynamics of order-disorder in minerals 2: symmetric formalism applied to solid solutions, *Amer. Mineral.*, **81**, 1425-1437.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1998) An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest, *J. metamorphic Geol.*, **16**, 309-343.
- Hostetler, P.B., Hemley, J.J., Christ, C.L. and Montoya, J.W. (1971) Talc-chrysotile equilibrium in aqueous solutions, *Geol. Soc. Am., Abstracts with Programs*, **3**, 605-606.
- Ito, E., Akaogi, M., Topor, L. and Navrotsky, A. (1990) Negative pressure-temperature slopes for reactions forming  $\text{MgSiO}_3$  perovskite from calorimetry, *Science*, **249**, 1275-1278.
- King, E.G., Barany, R., Weller, W.W. and Pankratz, L.B. (1967) Thermodynamic properties of forsterite and serpentine, *U.S. Bureau of Mines Report of Investigations*, **6962**.
- Kiseleva, I., Navrotsky, A., Belitsky, I.A. and Fursenko, B.A. (1996) Thermochemistry and phase equilibria in calcium zeolites, *Amer. Mineral.*, **81**, 658-667.

- Kiseleva, I.A. and Ogorodova, L.P. (1984) High-temperature solution calorimetry for determining the enthalpies of formation for hydroxyl-containing minerals such as talc and tremolite, *Geochem. Internat.*, **21**, 38-46.
- Krupka, K.M., Hemingway, B.S., Robie, R.A. and Kerrick, D.M. (1985) High-temperature heat capacities and derived thermodynamic properties of anthophyllite, diopside, enstatite, bronzite, talc, tremolite and wollastonite, *Amer. Mineral.*, **70**, 261-271.
- Lange, R.A., De Yoreo, J.J. and Navrotsky, A. (1991) Scanning calorimetric measurement of heat capacity during incongruent melting of diopside, *Amer. Mineral.*, **76**, 904-912.
- Libowitzky, E. and Beran, A. (1995) OH defects in forsterite, *Phys. Chem. Mineral.*, **22**, 387-392.
- Likhoydov, G.G., Sidorov, Y.I., Gurevich, V.M., Gorbunov, V.Y., Lennykh, V.I., Valizer, P.N. and Khodakovskiy, I.L. (1982) The thermodynamic properties of glaucophane  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  and some petrological consequences, *Geochem. Int.*, **19**, 66-77.
- Lykins, R.W. and Jenkins, D.M. (1992) Experimental determination of pargasite stability relations in the presence of orthopyroxene, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **112**, 405-413.
- Mäder, U.K., Percival, J.A. and Berman, R.G. (1994) Thermobarometry of garnet-clinopyroxene-hornblende granulites from the Kapuskasing structural zone, *Can. J. Earth Sci.*, **31**, 1134-1145.
- Maresch, W.V., Czank, M. and Schreyer, W. (1994) Growth mechanisms, structural defects and composition of synthetic tremolite: what are the effects on macroscopic properties?, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **118**, 297-313.
- McHale, J.M., Auroux, A., Perrotta, A.J. and Navrotsky, A. (1997) Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas, *Science*, **277**, 788-791.
- Navrotsky, A. (1977) Progress and new directions in high temperature calorimetry, *Phys. Chem. Minerals*, **2**, 89-104.
- Navrotsky, A. (1994) Repeating patterns in mineral energetics, *Amer. Mineral.*, **79**, 589-605.
- Navrotsky, A., Rapp, R.P., Smelik, E., Burnley, P., Circone, S., Chai, L., Bose, K. and Westrich, H.R. (1994) The behavior of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  in high-temperature lead borate solution calorimetry of volatile-bearing phases, *Amer. Mineral.*, **79**, 1099-1109.
- O'Neill, M.J. (1966) Measurement of specific heat functions by differential scanning calorimetry, *Anal. Chem.*, **38**, 1331-1336.
- Palm, M. (1985) Experimentelle Untersuchungen zum Mischkristallverhalten im System Forsterit-Tephroit, *Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum*, 104 pp.
- Pankratz, L.B. (1982) Thermodynamic data of elements and oxides, *U. S. Bur. Mines Bull.*, **672**, 509 pp.
- Pawley, A.R., Graham, C.M. and Navrotsky, A. (1993) Tremolite-richterite amphiboles: Synthesis, compositional and structural characterization, and thermochemistry, *Amer. Mineral.*, **78**, 23-35.
- Robie, R.A. and Hemingway, B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures, *United States Geological Survey Bulletin*, **2131**, 461 pp.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. and Fischer, J.R. (1979) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures, *U.S. Geological Survey Bulletin*, **1452**, 456 pp.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. and Takei, H. (1982) Heat capacities and entropies of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ , and  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  between 5 and 380 K, *Amer. Mineral.*, **67**, 470-482.
- Robie, R.A. and Stout, J.W. (1963) Heat capacity from 12 to 305°K and entropy of talc and tremolite, *Journal of Physical Chemistry*, **67**, 2252-2256.
- Sarge, S.M., Gmelin, E., Höhne, G.W.H., Cammenga, H.K., Hemminger, W. and Eysel, W. (1994) The caloric calibration of scanning calorimeters, *Thermochim. Acta*, **247**, 129-168.

- Sharma, A. (1996) Experimentally derived thermochemical data for pargasite and investigation of its stability with quartz in the system  $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , *Contrib. Mineral. Petrol.*, **125**, 263-275.
- Smelik, E.A., Jenkins, D.M. and Navrotsky, A. (1994) A calorimetric study of synthetic amphiboles along the tremolite-tschermakite join and the heats of formation of magnesiohornblende and tschermakite, *Amer. Mineral.*, **79**, 1110-1122.
- Spear, F.S. (1993) *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., Monograph Series, P. Ribbe (ed.), 797 pp.
- Speer, D. (1996) Systematische mikrochemische Untersuchungen an natürlichen Amphibolen, *Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster*, 77 pp.
- Tian, M. (1923) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **33**, 427.
- Victor, A.C. and Douglas, T.B. (1963) Thermodynamic Properties of Magnesium Oxide and Beryllium Oxide from 298 to 1,200 °K, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **67A**, 325-329.
- Weeks, W.F. (1956) Heats of formation of metamorphic minerals in the system  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  and their petrological significance, *J. Geol.*, **64**, 456-472.
- Welch, M.D. and Knight, K.S. (1999) A neutron powder diffraction study of cation ordering in high-temperature synthetic amphiboles, *Eur. J. Mineral.*, **11**, 321-332.
- Westrich, H.R. and Holloway, J.R. (1981) Experimental dehydration of pargasite and calculation of its entropy and gibbs energy, *Amer. J. Sci.*, **281**, 922-934.
- Wood, B.J. and Kleppa, O.J. (1981) Thermochemistry of forsterite-fayalite olivine solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 529-534.
- Wood, B.J., Hackler, R.T. and Dobson, D.P. (1994) Experimental determination of Mn-Mg mixing properties in garnet, olivine and oxide, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **115**, 438-448.
- Wood, B.J., Holland, T.J.B., Newton, R.C. and Kleppa, O.J. (1980) Thermochemistry of jadeite-diopside pyroxenes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1363-1371.
- Wunder, B. (1993) Hochdruckuntersuchungen in den Systemen  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  mit Synthese, Eigenschaften und Stabilität zweier neuer Hochdruck-Aluminiumsilikate, *Dissertation, Ruhr-Universität Bochum*, 146 pp.
- Yang, H. and Evans, B.W. (1996) X-ray structure refinements of tremolite at 140 and 295 K: Crystal chemistry and petrologic implications, *Am. Miner.*, **81**, 1117-1125.
- Zachmann, H.G. (1990) *Mathematik für Chemiker*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim New York Basel Cambridge, 664 pp.
- Zhou, Z. and Navrotsky, A. (1992) Thermochemistry of the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-Cu-O}$  system, *J. Mat. Res.*, **7**, 2920-2935.

## Anhang A. Abkürzungsverzeichnis

### **A.1 Minerale und Phasen**

(verändert nach Spear 1993)

Ath	Anthophyllit
Brc	Brucit
Cc	Calcit
Cor	Korund
Cum	Cummingtonit
Di	Diopsid
En	Enstatit
Fgln	Ferroglaukophan
Fo	Forsterit
Fs	Ferrosilit
Gln	Glaukophan
Gru	Grunerit
Jd	Jadeit
Kf	Kaliumfeldspat
Mgs	Magnesit
Mrieb	Magnesioriebeckit
Per	Periklas
Prg	Pargasit
Qtz	Quarz
Rich	Richterit
Rieb	Riebeckit
Tc	Talk
Te	Tephroit
Tr	Tremolit
Wol	Wollastonit

## A.2 Thermodynamische Symbole

H	molare Enthalpie
$\Delta H_{f,j}^i$	molare Bildungsenthalpie (auch: Bildungswärme) der Komponente j in der Struktur der Phase i aus den Elementen bei Standardbedingungen
$\Delta H_{f,i}$	Kurzschreibweise für $\Delta H_{f,j}^i$ . Gemeint ist ebenfalls die molare Bildungsenthalpie der betreffenden Komponente in der Struktur der Phase i. So wird $\Delta H_{f,\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}$ kurz zu $\Delta H_{f,\text{Tr}}$
$\Delta H_r$	Reaktionsenthalpie
$\Delta H^{\text{Ex}}$	Exzessenthalpie (auch: Mischungswärme $\Delta H_m$ )
$[H_{\text{Tcal}} - H_{\text{RT}}]$	Enthalpieunterschied zwischen Raum- und Kalorimeterterperatur
$\Delta H_{\text{ds},i}$	molare integrale Lösungswärme von i
$\Delta H_{\text{s},i}$	molare Lösungswärme von i
$S_i$	molare Entropie von i
$\Delta S_r$	Reaktionsentropie
$\Delta G_r$	freie Reaktionsenthalpie
$C_{p,i}$	molare Wärmekapazität (auch: Molwärme) von i bei konstantem Druck
$C_p^{\text{Ex}}$	molare Exzesswärmekapazität
$C_{p,i}^\circ$	spezifische Wärme von i bei konstantem Druck
$\Delta C_p$	reaktionsbedingte Änderung der Wärmekapazität eines Systems ( $P = \text{const.}$ )
$C_v$	molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen
P	Druck
T	Temperatur
$V_r$	Reaktionsvolumen
$v_i$	stöchiometrischer Koeffizient von i
$X_i$	Molenbruch von i
$\alpha$	isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\beta$	isothermer Kompressibilitätskoeffizient
R	universelle Gaskonstante (8.3144 J/molK)
K (P,T)	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
fl	flüssiger Aggregatzustand, betrifft H <sub>2</sub> O bei Standardbedingungen
g	gasförmiger Aggregatzustand
x	fester Aggregatzustand

---

s	bezeichnet eine Komponente, die in der Bleiboratschmelze gelöst ist
$f_{O_2}$	Sauerstofffugazität

### A.3 Verschiedenes

pFE	pro Formeleinheit
Zy	Reaktionszyklus
TDS	intern konsistenter thermodynamischer Datensatz (verwendet jeweils nach Kontext als Singular oder Plural)
Ber88	TDS von Berman (1988)
Go97	TDS von Gottschalk (1997)
HoPo90	TDS von Holland & Powell (1990)
HoPo98	TDS von Holland & Powell (1998)

---

**Anhang B. Bezugsadressen (beide Kalorimeter)****Quarzschmelze Ilmenau GmbH**

Gewerbering 8  
98704 Langewiesen  
tel. 03677/6415-0  
fax 03677/6415-11

Ersatzteil: äußeres Quarzrohr

**Quarzglasrohre ilmasil PN**

Da 23-0.8 Di 19.8+0.6 x 900 ± 1

Ersatzteil: Quarzglastiegel

**Quarzglasrohre ilmasil PN**

Da 19.4-0.4 Di 17.2+0.6 x 140 ± 1

Da bzw. Di: Durchmesser außen bzw. innen

---

**Cambridge Glassblowing**

Brookfield Industrial Estate  
Twenty Pence Road  
Cottenham  
Cambridge CB4 8PS  
Großbritannien  
tel. 00441954/251771  
fax 00441954/252028

Ersatzteil: inneres Fallrohr

**Qtz tubes OD 7 mm, ID 5 mm  
fire polished ends**

OD: outer diameter

ID: inner diameter

---

**Glasbläserei**

Geb. NCDF 04, Raum 593  
Ruhr-Universität Bochum  
tel. 0234/32-23129

Ansprechpartner: Herr Rotzing

---

**Perkin-Elmer****Verkauf und Service**

Hansalle 195  
40549 Düsseldorf  
tel. 0211/5969-0

Kontakt: Herr Emde

Herr Bücher (Kundendienst)

**Anhang C. Analysen und Summenformeln**

Kationen	15.003	15.013	15.938	7.000	14.982	15.022	15.054	15.054	15.108	15.022	15.025	15.098	15.180	15.147
Sauerstoffe	23	23	23	11	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
<b>Probe</b>	<b>TrN</b>	<b>LM4</b>	<b>HB93</b>	<b>TcT</b>	<b>10-K</b>	<b>118125</b>	<b>1321</b>	<b>706</b>	<b>516</b>	<b>118</b>	<b>119</b>	<b>1298</b>	<b>667</b>	<b>59</b>
<b>Gew%</b>														
SiO <sub>2</sub>	58.80	58.06	42.82	62.30	52.28	55.40	56.64	56.60	55.83	55.37	55.46	56.36	54.36	53.26
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.00	0.33	0.01	0.00	0.01	0.02	0.05	0.15	0.23	0.29	0.05	0.21	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	11.37	16.55	0.02	0.07	0.26	6.63	7.45	11.61	9.23	9.15	4.27	2.64	3.06
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.49	8.01	1.02	1.66	31.90	21.03	11.25	16.90	17.84	19.11	19.94	19.83	26.61	30.86
MnO	0.03	0.00	0.00	0.02	0.57	0.54	0.23	0.03	0.23	0.08	0.08	0.12	0.03	0.15
MgO	24.45	11.07	18.69	30.48	12.35	19.62	12.72	9.12	5.10	5.51	5.03	9.34	6.14	2.81
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.07	0.00	0.00	0.00	0.05	0.07	0.27
CaO	13.44	0.80	13.22	0.01	0.79	0.70	1.45	0.37	0.28	0.72	0.63	0.60	0.16	0.17
Na <sub>2</sub> O	0.05	6.97	2.36	0.02	0.12	0.01	6.49	7.48	7.56	6.96	7.05	7.10	7.49	7.33
K <sub>2</sub> O	0.01	0.00	1.48	0.01	0.08	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.01	0.05	0.00
Total	97.51	96.28	96.47	94.52	98.16	97.58	95.76	98.09	98.62	97.25	97.69	97.75	97.76	97.97
Analyse	2.26	n. a.	1.97	n. a.	n. g.	n. g.	1.97	1.86	2.25	2.00	1.91	2.31	2.00	1.90
H <sub>2</sub> O														
Molmasse	813.9	814.6	856.1	382.2	914.8	864.4	828.5	843.8	854.6	858.1	859.4	860.7	887.9	905.6
Si	7.986	7.994	6.098	3.992	7.939	7.997	7.937	7.879	7.859	7.921	7.928	7.989	7.945	7.937
Al	0.030	1.845	2.778	0.002	0.013	0.044	1.095	1.222	1.926	1.556	1.542	0.714	0.455	0.538
Ti	0.002	0.000	0.035	0.000	0.000	0.001	0.002	0.005	0.016	0.024	0.031	0.005	0.023	0.006
Cr	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sub>3</sub>	0.000	0.001	0.000	0.017	0.059	0.000	0.658	0.926	0.172	0.447	0.453	1.056	1.378	1.400
Mg	4.951	2.272	3.968	2.912	2.796	4.222	2.656	1.892	1.071	1.175	1.073	1.974	1.338	0.625
Fe <sub>2</sub>	0.056	0.921	0.121	0.072	3.993	2.538	0.660	1.041	1.927	1.840	1.931	1.295	1.875	2.447
Mn	0.004	0.000	0.000	0.001	0.073	0.066	0.027	0.004	0.028	0.010	0.010	0.015	0.003	0.019
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.008	0.000	0.000	0.000	0.006	0.008	0.030
Ca	1.956	0.118	2.017	0.001	0.129	0.108	0.217	0.055	0.043	0.110	0.097	0.091	0.025	0.027
Na	0.014	1.861	0.652	0.002	0.035	0.003	1.762	2.019	2.062	1.931	1.954	1.951	2.121	2.118
K	0.002	0.000	0.269	0.001	0.015	0.002	0.004	0.004	0.003	0.007	0.007	0.002	0.008	0.000
Summe	15.003	15.013	15.938	7.000	15.051	14.982	15.054	15.054	15.108	15.022	15.025	15.098	15.180	15.147

**Anhang C. Analysen und Summenformeln**

Kationen	17.317	16.895
Sauerstoffe	24	24

Probe	<b>A-71</b>	<b>AthKetal85</b>
Gew%		
SiO <sub>2</sub>	60.25	59.40
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.56	0.95
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.11
FeO	0.00	6.21
MnO	0.00	0.12
MgO	15.01	30.20
ZnO	0.00	0.00
CaO	0.00	0.62
Na <sub>2</sub> O	8.10	0.20
K <sub>2</sub> O	0.00	0.07
Analyse H <sub>2</sub> O	2.73	2.10
Total	98.65	100.08
Molmasse	781.5	806.6

Si	7.943	7.955
Al	1.952	0.150
Ti	0.000	0.010
Cr	0.000	0.012
Fe <sub>3</sub>	0.000	0.057
Mg	2.950	6.030
Fe <sub>2</sub>	0.000	0.638
Mn	0.000	0.014
Zn	0.000	0.000
Ca	0.000	0.089
Na	2.071	0.052
K	0.000	0.012
H	2.401	1.876
Summe	17.317	15.019

**Anhang D. Einzelmessungen der integralen Lösungswärme**

TrN	Mgs	Cc	Brc	Qtz	En	Di	Jd	Gln A-71	WK99	Cor	HB93	TcT	Or1	FoB
980.4	186.9	191.1	143.4	38.3	219.8	238.2	236.3	964.1	1018.7	107.4	1023.0	497.9	1020.2	166.2
±5.4	±1.7	±1.1	±0.9	±0.8	±2.2	±1.7	±2.4	±30.4	±10.5	±1.2	±20.3	±6.7	±20.7	±2.4
986.2	184.8	190.5	143.9	37.5	215.4	239.3	235.5	926.0	995.5	109.2	1050.0	489.9	1043.4	165.4
977.5	191.0	193.4	145.6	40.1	222.8	234.3	232.4	923.8	1035.0	107.7	1037.5	500.2	999.7	164.3
985.4	189.5	190.9	143.6	38.5	217.0	237.1	235.3	947.3	1026.0	107.8	1025.1	503.6	1017.6	169.1
979.4	188.2	189.2	145.1	38.6	220.7	241.7	236.3	1030.6	1043.0	109.6	982.7			
998.0	187.5	192.3	145.7	37.1	219.5	242.5	242.0	985.7	1038.0	110.4	1019.9			
961.0	184.5	192.2	141.7	37.0	216.0	235.7	231.0	970.9	1036.6	109.9				
992.5	185.9	189.2	143.0	38.5	224.0	235.0	239.7		1045.8	107.3				
995.6	183.4		142.4	40.2	223.3	241.9	238.5		1014.2	108.0				
969.8			142.3	37.1		236.2			1001.3	107.7				
962.9			140.3			235.2			1002.5	105.7				
987.9			142.7			241.4			1016.1	100.8				
964.9			144.1			238.4			1001.4	100.5				
997.7									988.2	108.9				
970.1										108.2				
972.9										110.7				
978.8										110.6				
977.9										107.3				
989.3										107.0				
										110.0				
										106.7				
										104.3				
										103.6				
n=18	n=8	n=7	n=12	n=9	n=8	n=12	n=8	n=6	n=13	n=22	n=5	n=3	n=3	n=3

IG3-1*	HT9-1*	IG9-4*	IG14-4*	IG9-6*	IG21-6*	IG9-8*	IG9-11*	IG4-4*	HT4-4*
Fo	Fo	Te30	Te30	Te50	Te50	Te70	Te	Te	Te
164.5	156.4	164.2	157.8	161.5	160.1	163.0	157.3	162.7	165.7
	171.1			157.6	155.5				

Angaben in kJ/mol, Unsicherheit ist der doppelte Fehler des Mittelwertes:  $2\sigma/n^{0.5}$ ; \*Die Durchschnittswerte für jede Zusammensetzung enthält Tab. 6.1.

## Anhang E. Messungen der molaren Wärmekapazität

Temp. °C	TrN#1 J/mol*K	Temp. °C	TrN#2 J/mol*K	Temp. °C	TrN#3 J/mol*K	Temp. °C	A-71#1 J/mol*K	Temp. °C	A-71#2 J/mol*K	Temp. °C	A-71#3 J/mol*K	Temp. °C	LM4#1 J/mol*K	Temp. °C	LM4#2 J/mol*K
59.0	705.63	59.0	705.63	59.0	706.44	57.2	672.84	57.2	672.84	57.2	672.84	57.2	688.81	57.2	687.99
69.0	715.37	69.0	715.37	69.0	716.18	67.2	685.35	67.2	684.56	67.2	684.56	67.2	701.84	67.2	701.84
79.0	731.61	79.0	731.61	79.0	731.61	77.2	695.50	77.2	695.50	77.2	695.50	77.2	711.61	77.2	711.61
89.0	746.23	89.0	745.42	89.0	742.98	87.2	706.45	87.2	706.45	87.2	705.66	87.2	723.00	87.2	722.19
99.0	756.78	99.0	755.97	99.0	753.54	97.2	717.39	97.2	717.39	97.2	717.39	97.2	734.40	97.2	733.59
112.0	763.28	112.0	765.72	112.0	762.47	107.3	727.54	107.3	727.54	107.3	728.33	107.3	744.17	107.3	743.36
122.0	775.46	122.0	774.65	122.0	772.21	117.3	736.92	117.3	736.92	117.3	737.70	117.3	753.94	117.3	753.94
132.0	786.02	132.0	786.02	132.0	781.14	127.3	747.08	127.3	746.30	127.3	747.08	127.3	763.71	127.3	762.90
142.0	796.57	142.0	792.51	142.0	789.26	137.3	756.46	137.3	755.68	137.3	755.68	137.3	771.86	137.3	771.86
157.0	803.07	157.0	803.88	157.0	799.01	147.3	765.06	147.3	764.27	147.3	763.49	147.3	780.00	147.3	779.18
167.0	812.81	167.0	810.38	167.0	808.75	157.3	771.31	157.3	771.31	157.3	771.31	157.3	787.33	157.3	786.51
177.0	817.68	177.0	819.31	177.0	816.06	167.3	779.90	167.3	779.90	167.3	779.12	167.3	797.10	167.3	796.28
188.0	826.62	188.0	826.62	188.0	824.99	177.3	787.72	177.3	787.72	177.3	786.15	177.3	802.80	177.3	801.98
198.0	834.74	198.0	832.30	198.0	831.49	187.3	796.31	187.3	794.75	187.3	793.97	187.3	809.31	187.3	810.94
212.0	839.61	212.0	842.04	212.0	838.80	197.3	802.57	197.3	802.57	197.3	801.78	197.3	817.45	197.3	816.64
222.0	846.92	222.0	848.54	222.0	843.67	208.4	807.25	208.4	808.82	208.4	808.04	208.4	823.15	208.4	823.96
233.0	855.85	233.0	854.22	233.0	850.16	218.4	814.29	218.4	815.07	218.4	815.07	218.4	830.48	218.4	831.29
243.0	862.34	243.0	859.10	243.0	859.91	228.4	821.32	228.4	821.32	228.4	822.10	228.4	836.18	228.4	836.99
256.0	872.09	256.0	865.59	256.0	870.46	238.4	829.14	238.4	826.79	238.4	826.79	238.4	845.13	238.4	841.88
268.0	876.15	268.0	870.46	268.0	876.96	248.4	835.39	248.4	834.61	248.4	833.82	248.4	848.39	248.4	850.02
277.0	880.21	277.0	874.52	277.0	882.64	258.5	836.95	258.5	836.17	258.5	835.39	258.5	851.65	258.5	854.09
287.0	882.64	287.0	879.40	287.0	887.52	268.5	843.20	268.5	840.86	268.5	842.42	268.5	861.42	268.5	860.60
297.0	882.64	297.0	882.64	297.0	885.89	278.5	850.23	278.5	847.11	278.5	847.89	278.5	867.12	278.5	863.86
310.0	895.64	310.0	893.20	310.0	900.51	288.5	856.49	288.5	852.58	288.5	853.36	288.5	872.00	288.5	868.75
320.0	896.45	320.0	893.20	320.0	903.76	298.5	859.61	298.5	858.05	298.5	857.27	298.5	875.26	298.5	872.82
329.0	900.51	329.0	902.13	329.0	906.19	308.5	861.96	308.5	857.27	308.5	861.96	308.5	878.52	308.5	885.03
339.0	902.13	339.0	901.32	339.0	905.38	318.5	865.86	318.5	865.08	318.5	866.65	318.5	882.59	318.5	882.59
349.0	907.00	349.0	905.38	349.0	907.82	328.5	869.77	328.5	871.33	328.5	869.77	328.5	885.84	328.5	887.47
363.1	899.70	363.1	911.06	363.0	916.75	338.5	873.68	338.5	876.02	338.5	874.46	338.5	889.91	338.5	887.47
373.1	907.82	373.1	903.76	373.0	921.62	348.5	879.15	348.5	881.49	348.5	878.37	348.5	893.99	348.5	896.43
383.1	911.06	383.1	907.82	383.0	926.49	358.6	880.71	358.6	884.62	358.6	881.49	358.6	894.80	358.6	894.80
394.1	914.31	394.1	913.50	394.0	928.93	368.6	885.40	368.6	888.53	368.6	886.18	368.6	901.31	368.6	898.06
407.1	929.74	407.1	931.36	407.1	929.74	378.6	890.87	378.6	891.65	378.6	880.71	378.6	911.90	378.6	902.13
417.1	932.18	417.1	941.92	417.1	932.18	388.6	895.56	388.6	894.00	388.6	891.65	388.6	910.27	388.6	907.01
427.1	933.80	427.1	941.11	427.1	941.92	398.6	900.25	398.6	897.90	398.6	896.34	398.6	909.45	398.6	909.45
436.1	935.42	436.1	947.60	436.1	938.67	408.7	894.00	408.7	898.69	408.7	894.78	408.7	912.71	408.7	910.27
446.1	936.24	446.1	948.42	446.1	938.67	418.7	899.47	418.7	904.94	418.7	900.25	418.7	914.34	418.7	913.53
460.1	950.04	460.1	941.92	460.1	943.54	428.7	906.50	428.7	904.94	428.7	907.28	428.7	920.04	428.7	920.04
470.1	957.35	470.1	950.85	470.1	944.36	438.7	908.06	438.7	907.28	438.7	908.84	438.7	915.97	438.7	921.67
480.1	963.03	480.1	954.91	480.1	952.48	448.7	911.97	448.7	910.41	448.7	911.19	448.7	918.41	448.7	917.60
489.1	960.60	489.1	958.16	489.1	942.73	457.8	911.19	457.8	906.50	457.8	909.63	457.8	924.92	457.8	922.48
						467.8	911.19	467.8	910.41	467.8	911.97	467.8	925.74	467.8	925.74
						477.8	912.75	477.8	913.53	477.8	912.75	477.8	928.18	477.8	929.81
						487.8	915.88	487.8	917.44	487.8	916.66	487.8	926.55	487.8	928.18
						495.8	919.79	495.8	920.57	495.8	920.57	495.8	923.30	495.8	924.92

## Anhang E. Messungen der molaren Wärmekapazität

Temp. °C	LM4#3 J/mol*K	Temp. °C	WK99#1 J/mol*K	Temp. °C	WK99#2 J/mol*K	Temp. °C	WK99#3 J/mol*K	Temp. °C	HB93#1 J/mol*K	Temp. °C	HB93#2 J/mol*K	Temp. °C	HB93#3 J/mol*K	Temp. °C	TcT#1 J/mol*K
57.2	687.18	57.0	738.83	57.0	738.83	57.0	739.67	57.0	740.68	57.0	743.25	57.0	741.53	57.2	688.57
67.2	701.02	67.0	753.04	67.0	751.37	67.0	752.21	67.0	753.52	67.0	756.09	67.0	754.38	67.2	702.32
77.2	711.61	77.0	764.74	77.0	764.74	77.0	765.58	77.0	763.79	77.0	767.22	77.0	766.36	77.2	713.02
87.2	722.19	87.0	775.61	87.0	774.77	87.0	776.44	87.0	772.35	87.0	777.49	87.0	776.64	87.2	725.25
97.2	733.59	97.0	786.47	97.0	785.64	97.0	785.64	97.0	779.20	97.0	786.05	97.0	785.20	97.2	737.48
107.3	744.17	106.7	790.65	106.7	789.82	106.7	792.32	106.6	792.05	106.6	793.76	106.6	792.90	107.2	746.65
117.3	753.94	116.7	803.19	116.7	802.35	116.7	804.03	116.6	799.75	116.6	801.46	116.6	799.75	117.2	756.59
127.3	761.27	126.7	812.38	126.7	811.55	126.7	813.22	126.6	805.74	126.6	804.89	126.6	805.74	127.2	766.52
137.3	769.41	136.7	821.58	136.7	820.74	136.7	822.41	136.6	811.74	136.6	811.74	136.6	811.74	137.2	776.46
147.3	776.74	146.7	829.10	146.7	829.93	146.7	829.93	146.6	817.73	146.6	819.44	146.6	819.44	147.2	786.40
157.3	786.51	156.3	834.11	156.3	835.79	156.3	834.11	156.2	835.71	156.2	848.55	156.2	838.28	157.3	792.51
167.3	793.84	166.3	841.64	166.3	842.47	166.3	843.31	166.2	843.41	166.2	838.28	166.2	843.41	167.3	803.21
177.3	801.98	176.3	849.99	176.3	849.99	176.3	850.83	176.2	850.26	176.2	851.12	176.2	848.55	177.3	811.62
187.3	807.68	186.3	856.68	186.3	855.84	186.3	856.68	186.2	855.40	186.2	856.26	186.2	854.54	187.3	818.50
197.3	814.19	196.3	863.37	196.3	862.53	196.3	865.04	196.2	863.10	196.2	864.82	196.2	859.68	197.3	827.67
208.4	820.71	207.0	868.38	207.0	868.38	207.0	867.54	206.7	873.38	206.7	875.09	206.7	874.23	208.4	830.73
218.4	828.85	217.0	875.07	217.0	875.90	217.0	874.23	216.7	878.51	216.7	877.66	216.7	877.66	218.4	838.37
228.4	836.18	227.0	881.75	227.0	883.42	227.0	880.92	226.7	884.51	226.7	882.80	226.7	883.65	228.4	846.78
238.4	841.88	237.0	888.44	237.0	893.45	237.0	886.77	236.7	889.64	236.7	885.36	236.7	887.93	238.4	855.18
248.4	849.20	247.0	893.45	247.0	895.96	247.0	895.96	246.7	896.49	246.7	893.07	246.7	892.21	248.4	862.06
258.5	853.28	256.7	896.80	256.7	896.80	256.7	897.63	256.3	900.77	256.3	902.49	256.3	901.63	258.4	859.77
268.5	858.16	266.7	902.65	266.7	900.98	266.7	903.48	266.3	905.91	266.3	905.06	266.3	904.20	268.4	864.36
278.5	864.67	276.7	906.83	276.7	907.66	276.7	910.17	276.3	909.34	276.3	909.34	276.3	909.34	278.4	868.18
288.5	870.37	286.7	912.68	286.7	912.68	286.7	914.35	286.3	915.33	286.3	912.76	286.3	912.76	288.4	872.00
298.5	873.63	296.7	920.20	296.7	919.36	296.7	920.20	296.3	919.61	296.3	917.04	296.3	917.90	298.4	876.58
308.5	877.70	306.4	922.71	306.4	925.21	306.4	922.71	305.9	930.74	305.9	929.03	305.9	926.46	308.5	881.93
318.5	879.33	316.4	927.72	316.4	930.23	316.4	927.72	315.9	938.44	315.9	930.74	315.9	929.88	318.5	885.76
328.5	889.10	326.4	931.90	326.4	935.24	326.4	930.23	325.9	947.01	325.9	931.60	325.9	930.74	328.5	884.99
338.5	890.73	336.4	936.91	336.4	939.42	336.4	935.24	335.9	934.16	335.9	931.60	335.9	935.02	338.5	893.40
348.5	894.80	346.4	941.93	346.4	941.09	346.4	936.91	345.9	941.87	345.9	931.60	345.9	937.59	348.5	891.11
358.6	898.87	356.3	941.93	356.3	941.93	356.3	942.77	355.9	949.57	355.9	941.87	355.9	944.44	358.6	900.28
368.6	902.94	366.3	949.45	366.3	948.62	366.3	941.93	365.9	950.43	365.9	945.29	365.9	946.15	368.6	902.57
378.6	897.24	376.3	951.96	376.3	953.63	376.3	946.94	375.9	955.57	375.9	952.14	375.9	947.01	378.6	904.10
388.6	908.64	386.3	956.14	386.3	959.48	386.3	954.47	385.9	962.42	385.9	949.57	385.9	947.86	388.6	907.16
398.6	911.08	396.3	961.99	396.3	965.33	396.3	961.99	395.9	959.85	395.9	952.14	395.9	946.15	398.6	910.21
408.7	900.50	406.8	961.15	406.8	965.33	406.8	963.66	406.3	966.70	406.3	959.85	406.3	960.70	408.7	920.91
418.7	907.01	416.8	962.82	416.8	969.51	416.8	971.18	416.3	964.98	416.3	958.14	416.3	964.13	418.7	923.97
428.7	915.15	426.8	965.33	426.8	957.81	426.8	978.70	426.3	970.98	426.3	962.42	426.3	962.42	428.7	949.96
438.7	920.04	436.8	969.51	436.8	974.53	436.8	979.54	436.3	972.69	436.3	963.27	436.3	964.13	438.7	929.32
448.7	928.18	446.8	972.85	446.8	979.54	446.8	981.21	446.3	976.11	446.3	965.84	446.3	961.56	448.7	933.91
457.8	929.81	456.2	980.38	456.2	981.21	456.2	977.87	455.8	971.83	455.8	976.11	455.8	968.41	457.7	927.03
467.8	929.00	466.2	984.55	466.2	980.38	466.2	979.54	465.8	961.56	465.8	969.27	465.8	965.84	467.7	927.79
477.8	935.51	476.2	984.55	476.2	981.21	476.2	986.23	475.8	959.85	475.8	966.70	475.8	959.85	477.7	928.56
487.8	933.88	486.2	982.05	486.2	987.06	486.2	986.23	485.8	961.56	485.8	964.13	485.8	961.56	487.7	934.67
495.8	924.92	494.2	982.05	494.2	989.57	494.2	983.72	493.8	968.41	493.8	969.27	493.8	968.41	495.7	938.49

## Anhang E. Messungen der molaren Wärmekapazität

Temp. °C	TcT#2 J/mol*K	Temp. °C	TcT#3 J/mol*K	Temp. °C	118125#1 J/mol*K	Temp. °C	118125#2 J/mol*K	Temp. °C	118125#3 J/mol*K	Temp. °C	10-K#1 J/mol*K	Temp. °C	10-K#2 J/mol*K	Temp. °C	10-K#3 J/mol*K
57.2	689.33	57.2	689.33	57.0	709.70	57.0	709.70	57.0	708.84	57.0	716.31	57.0	716.31	57.0	715.40
67.2	702.32	67.2	703.09	67.0	722.67	67.0	721.80	67.0	721.80	67.0	726.38	67.0	727.29	67.0	727.29
77.2	714.55	77.2	714.55	77.0	737.36	77.0	738.23	77.0	737.36	77.0	738.27	77.0	738.27	77.0	739.18
87.2	726.02	87.2	726.78	87.0	755.52	87.0	755.52	87.0	753.79	87.0	750.16	87.0	751.08	87.0	750.16
97.2	737.48	97.2	738.24	97.0	761.57	97.0	760.70	97.0	758.97	97.0	760.23	97.0	760.23	97.0	760.23
107.2	747.42	107.2	747.42	106.7	767.62	106.7	767.62	106.7	768.48	106.7	770.29	106.7	768.46	106.7	768.46
117.2	756.59	117.2	757.35	116.7	778.86	116.7	777.13	116.7	777.99	116.7	780.35	116.7	780.35	116.7	780.35
127.2	767.29	127.2	767.29	126.7	788.36	126.7	787.50	126.7	787.50	126.7	789.50	126.7	789.50	126.7	788.59
137.2	776.46	137.2	777.22	136.7	795.28	136.7	795.28	136.7	795.28	136.7	798.65	136.7	797.73	136.7	797.73
147.2	785.63	147.2	786.40	146.7	804.79	146.7	803.92	146.7	803.92	146.7	807.80	146.7	806.88	146.7	805.97
157.3	792.51	157.3	794.80	156.3	814.30	156.3	814.30	156.3	812.57	156.3	814.20	156.3	813.29	156.3	814.20
167.3	801.68	167.3	803.98	166.3	820.35	166.3	828.13	166.3	820.35	166.3	823.35	166.3	822.43	166.3	821.52
177.3	810.85	177.3	811.62	176.3	827.26	176.3	828.99	176.3	828.13	176.3	830.67	176.3	830.67	176.3	830.67
187.3	817.73	187.3	819.26	186.3	834.18	186.3	835.04	186.3	835.04	186.3	837.99	186.3	837.99	186.3	836.16
197.3	826.14	197.3	827.67	196.3	841.10	196.3	841.10	196.3	842.82	196.3	846.22	196.3	845.30	196.3	845.30
208.4	830.73	208.4	832.25	207.0	850.60	207.0	851.47	207.0	850.60	207.0	850.79	207.0	852.62	207.0	851.71
218.4	838.37	218.4	839.13	217.0	855.79	217.0	858.38	217.0	854.93	217.0	857.20	217.0	858.11	217.0	856.28
228.4	845.25	228.4	846.78	227.0	862.71	227.0	864.43	227.0	862.71	227.0	865.43	227.0	864.52	227.0	864.52
238.4	851.36	238.4	852.89	237.0	867.89	237.0	870.49	237.0	868.76	237.0	870.92	237.0	870.01	237.0	870.92
248.4	861.30	248.4	860.53	247.0	874.81	247.0	878.27	247.0	877.40	247.0	880.07	247.0	880.07	247.0	879.15
258.4	859.01	258.4	859.77	256.7	881.72	256.7	881.72	256.7	881.72	256.7	884.64	256.7	883.73	256.7	881.90
268.4	862.06	268.4	862.06	266.7	882.59	266.7	885.18	266.7	884.32	266.7	889.22	266.7	886.47	266.7	889.22
278.4	865.88	278.4	868.94	276.7	887.77	276.7	890.37	276.7	889.50	276.7	894.71	276.7	891.96	276.7	893.79
288.4	868.94	288.4	872.76	286.7	893.83	286.7	894.69	286.7	895.55	286.7	900.19	286.7	896.54	286.7	900.19
298.4	875.82	298.4	876.58	296.7	894.69	296.7	899.01	296.7	899.01	296.7	905.68	296.7	902.94	296.7	904.77
308.5	884.23	308.5	883.46	306.4	905.93	306.4	905.93	306.4	905.93	306.4	909.34	306.4	904.77	306.4	907.51
318.5	885.76	318.5	886.52	316.4	914.57	316.4	912.84	316.4	913.71	316.4	912.09	316.4	908.43	316.4	911.17
328.5	889.58	328.5	888.05	326.4	918.89	326.4	915.44	326.4	921.49	326.4	918.49	326.4	914.83	326.4	914.83
338.5	890.34	338.5	890.34	336.4	922.35	336.4	922.35	336.4	925.81	336.4	923.07	336.4	917.58	336.4	920.32
348.5	894.16	348.5	895.69	346.4	926.67	346.4	927.54	346.4	931.86	346.4	928.55	346.4	923.07	346.4	930.38
358.6	902.57	358.6	904.86	356.4	917.17	356.4	918.03	356.4	918.03	356.3	931.30	356.3	927.64	356.3	932.21
368.6	901.81	368.6	903.34	366.4	919.76	366.4	921.49	366.4	918.89	366.3	934.96	366.3	932.21	366.3	935.87
378.6	904.86	378.6	904.10	376.4	918.03	376.4	920.62	376.4	915.44	376.3	940.45	376.3	934.96	376.3	942.28
388.6	907.16	388.6	907.16	386.4	914.57	386.4	916.30	386.4	919.76	386.3	944.11	386.3	938.62	386.3	944.11
398.6	910.98	398.6	908.69	396.4	900.74	396.4	910.25	396.4	911.98	396.3	951.43	396.3	945.94	396.3	948.68
408.7	919.39	408.7	918.62	406.8	942.23	406.8	941.37	406.8	940.51	406.8	950.51	406.8	945.94	406.8	944.11
418.7	918.62	418.7	918.62	416.8	941.37	416.8	937.05	416.8	936.18	416.8	951.43	416.8	950.51	416.8	948.68
428.7	921.68	428.7	919.39	426.8	943.10	426.8	937.05	426.8	937.05	426.8	956.91	426.8	955.08	426.8	952.34
438.7	923.97	438.7	920.91	436.8	942.23	436.8	936.18	436.8	939.64	436.8	960.57	436.8	956.00	436.8	958.74
448.7	924.74	448.7	920.15	446.8	938.78	446.8	934.45	446.8	935.32	446.8	965.15	446.8	963.32	446.8	964.23
457.7	927.79	457.7	927.79	456.2	960.39	456.2	962.98	456.2	958.66	456.2	963.32	456.2	964.23	456.2	966.06
467.7	923.21	467.7	923.21	466.2	965.57	466.2	966.44	466.2	959.52	466.2	962.40	466.2	963.32	466.2	966.06
477.7	919.39	477.7	921.68	476.2	986.32	476.2	970.76	476.2	966.44	476.2	958.74	476.2	962.40	476.2	967.89
487.7	922.44	487.7	921.68	486.2	966.44	486.2	946.56	486.2	948.29	486.2	962.40	486.2	966.06	486.2	967.89
495.7	926.26	495.7	925.50	494.2	953.47	494.2	937.91	494.2	943.10	494.2	964.23	494.2	966.98	494.2	974.30

## Anhang E. Messungen der molaren Wärmekapazität

Temp. °C	59#1 J/mol*K	Temp. °C	59#2 J/mol*K	Temp. °C	59#3 J/mol*K	Temp. °C	667#1 J/mol*K	Temp. °C	667#2 J/mol*K	Temp. °C	667#3 J/mol*K	Temp. °C	1298#1 J/mol*K	Temp. °C	1298#2 J/mol*K
57.0	703.56	57.0	701.74	57.0	700.84	57.0	703.92	57.0	702.15	57.0	702.15	57.0	693.17	57.0	692.31
67.0	715.90	67.0	714.09	67.0	713.18	67.0	716.37	67.0	715.48	67.0	715.48	67.0	700.87	67.0	700.87
77.0	728.09	77.0	726.27	77.0	725.37	77.0	727.03	77.0	726.14	77.0	727.03	77.0	716.27	77.0	715.42
87.0	739.25	87.0	737.44	87.0	736.54	87.0	739.47	87.0	738.59	87.0	739.47	87.0	726.54	87.0	725.69
97.0	751.20	97.0	750.30	97.0	748.48	97.0	751.03	97.0	749.25	97.0	751.03	97.0	738.52	97.0	737.67
107.0	760.50	107.0	754.15	107.0	752.34	107.0	758.14	107.0	756.36	107.0	758.14	107.0	747.94	107.0	748.79
117.0	771.37	117.0	768.65	117.0	767.74	117.0	767.92	117.0	767.03	117.0	767.92	117.0	756.50	117.0	757.35
127.0	778.68	127.0	776.87	127.0	776.87	127.0	778.58	127.0	777.69	127.0	777.69	127.0	765.91	127.0	765.91
137.0	787.75	137.0	785.94	137.0	785.94	137.0	786.58	137.0	786.58	137.0	787.47	137.0	774.47	137.0	774.47
147.0	796.79	147.0	795.89	147.0	794.98	147.0	794.58	147.0	794.58	147.0	794.58	147.0	784.74	147.0	783.88
157.0	804.04	157.0	802.23	157.0	802.23	157.0	799.91	157.0	800.80	157.0	800.80	157.0	787.30	157.0	789.01
167.0	812.16	167.0	811.26	167.0	809.44	167.0	807.91	167.0	807.91	167.0	807.02	167.0	795.86	167.0	798.43
177.0	820.27	177.0	818.46	177.0	818.46	177.0	814.13	177.0	813.24	177.0	814.13	177.0	805.27	177.0	806.13
187.0	828.36	187.0	827.45	187.0	826.55	187.0	818.58	187.0	818.58	187.0	819.47	187.0	812.98	187.0	814.69
197.0	835.52	197.0	834.62	197.0	839.15	197.0	823.91	197.0	826.58	197.0	825.69	197.0	824.10	197.0	823.24
208.0	840.08	208.0	840.08	208.0	838.27	208.0	835.46	208.0	835.46	208.0	835.46	208.0	827.52	208.0	826.67
218.0	847.26	218.0	848.17	218.0	846.35	218.0	839.91	218.0	839.02	218.0	840.80	218.0	835.23	218.0	836.08
228.0	854.46	228.0	853.55	228.0	852.64	228.0	844.35	228.0	845.24	228.0	846.13	228.0	842.93	228.0	842.07
238.0	861.63	238.0	861.63	238.0	858.91	238.0	849.68	238.0	849.68	238.0	851.46	238.0	849.77	238.0	849.77
248.0	868.82	248.0	866.10	248.0	865.19	248.0	856.79	248.0	856.79	248.0	856.79	248.0	857.48	248.0	857.48
258.0	870.63	258.0	867.91	258.0	868.82	258.0	863.91	258.0	864.79	258.0	864.79	258.1	852.34	258.1	854.91
268.0	876.00	268.0	874.19	268.0	874.19	268.0	867.46	268.0	867.46	268.0	866.57	268.1	855.76	268.1	858.33
278.0	881.35	278.0	881.35	278.0	880.44	278.0	870.13	278.0	870.13	278.0	869.24	278.1	855.76	278.1	862.61
288.0	887.60	288.0	887.60	288.0	885.78	288.0	873.68	288.0	872.79	288.0	873.68	288.1	866.03	288.1	873.73
298.0	892.94	298.0	892.03	298.0	892.03	298.0	876.35	298.0	877.24	298.0	878.13	298.1	872.88	298.1	872.02
308.1	892.93	308.1	892.93	308.1	892.03	308.0	885.24	308.0	883.46	308.0	887.90	308.1	878.01	308.1	879.73
318.1	898.25	318.1	897.35	318.1	898.25	318.0	886.12	318.0	885.24	318.0	887.90	318.1	880.58	318.1	886.57
328.1	904.48	328.1	901.76	328.1	900.86	328.0	886.12	328.0	886.12	328.0	887.90	328.1	883.15	328.1	886.57
338.1	908.89	338.1	906.17	338.1	905.26	338.0	888.79	338.0	890.57	338.0	892.35	338.1	893.42	338.1	895.98
348.1	913.26	348.1	912.36	348.1	909.64	348.0	893.24	348.0	891.46	348.0	894.12	348.1	898.55	348.1	900.26
358.1	918.58	358.1	913.14	358.1	930.36	358.0	908.34	358.0	911.01	358.0	909.23	358.1	901.98	358.1	899.41
368.1	919.28	368.1	918.37	368.1	943.75	368.0	905.68	368.0	908.34	368.0	910.12	368.1	901.12	368.1	899.41
378.1	927.22	378.1	923.59	378.1	924.50	378.0	912.79	378.0	915.46	378.0	914.57	378.1	913.10	378.1	908.82
388.1	927.94	388.1	928.85	388.1	927.03	388.0	912.79	388.0	917.23	388.0	915.46	388.1	914.81	388.1	909.68
398.1	937.67	398.1	932.23	398.1	927.70	398.0	915.46	398.0	919.01	398.0	918.12	398.1	919.09	398.1	914.81
408.1	932.07	408.1	932.07	408.1	931.17	408.0	919.01	408.0	922.57	408.0	921.68	408.1	922.51	408.1	919.95
418.1	938.14	418.1	936.33	418.1	933.61	418.0	922.57	418.0	931.45	418.0	925.23	418.1	928.50	418.1	927.65
428.1	947.75	428.1	941.41	428.1	939.59	428.0	923.45	428.0	928.79	428.0	925.23	428.1	937.92	428.1	931.07
438.1	955.59	438.1	943.80	438.1	941.99	438.0	926.12	438.0	929.68	438.0	925.23	438.1	943.05	438.1	932.78
448.1	966.04	448.1	949.72	448.1	948.82	448.0	926.12	448.0	866.57	448.0	930.56	448.1	948.19	448.1	937.92
457.1	946.99	457.1	941.55	457.1	941.55	457.0	940.34	457.0	938.56	457.0	948.34	457.1	939.63	457.1	932.78
467.1	954.69	467.1	946.54	467.1	950.16	467.0	943.90	467.0	939.45	467.0	952.78	467.1	943.05	467.1	943.05
477.1	963.33	477.1	950.64	477.1	951.54	477.0	946.56	477.0	940.34	477.0	959.01	477.1	959.31	477.1	947.33
487.1	971.86	487.1	960.98	487.1	956.45	487.0	951.90	487.0	947.45	487.0	965.23	487.1	973.00	487.1	955.03
495.1	977.78	495.1	967.81	495.1	959.65	495.0	953.67	495.0	951.01	495.0	972.34	495.1	977.28	495.1	964.45

## Anhang E. Messungen der molaren Wärmekapazität

Temp. °C	1298#3 J/mol*K	Temp. °C	706#1 J/mol*K	Temp. °C	706#2 J/mol*K	Temp. °C	706#3 J/mol*K	Temp. °C	119#1 J/mol*K	Temp. °C	119#2 J/mol*K	Temp. °C	119#3 J/mol*K	Temp. °C	118#1 J/mol*K
57.0	693.17	57.0	692.37	57.0	692.37	57.0	691.53	57.0	694.44	57.0	695.30	57.0	694.44	57.0	691.85
67.0	700.01	67.0	704.24	67.0	703.39	67.0	703.39	67.0	709.93	67.0	710.79	67.0	709.93	67.0	704.71
77.0	715.42	77.0	716.95	77.0	716.95	77.0	716.95	77.0	720.26	77.0	720.26	77.0	720.26	77.0	715.85
87.0	725.69	87.0	730.51	87.0	729.66	87.0	729.66	87.0	731.44	87.0	731.44	87.0	732.31	87.0	727.85
97.0	738.52	97.0	742.37	97.0	741.53	97.0	741.53	97.0	746.07	97.0	746.93	97.0	746.07	97.0	739.86
107.0	748.79	107.0	750.85	107.0	749.15	107.0	750.00	107.0	750.38	107.0	751.24	107.0	751.24	107.0	745.86
117.0	759.06	117.0	761.02	117.0	759.32	117.0	759.32	117.0	762.42	117.0	764.14	117.0	762.42	117.0	756.15
127.0	766.76	127.0	771.19	127.0	769.49	127.0	769.49	127.0	773.61	127.0	774.47	127.0	771.89	127.0	765.58
137.0	775.32	137.0	780.51	137.0	779.66	137.0	779.66	137.0	784.80	137.0	783.08	137.0	783.94	137.0	776.72
147.0	783.02	147.0	789.83	147.0	788.99	147.0	788.14	147.0	794.26	147.0	794.26	147.0	792.54	147.0	785.29
157.0	791.58	157.0	795.76	157.0	796.61	157.0	794.07	157.0	795.98	157.0	795.12	157.0	795.98	157.0	790.44
167.0	800.14	167.0	805.09	167.0	805.09	167.0	803.39	167.0	806.31	167.0	806.31	167.0	805.45	167.0	799.87
177.0	809.55	177.0	812.71	177.0	813.56	177.0	811.02	177.0	815.78	177.0	814.92	177.0	813.19	177.0	808.44
187.0	817.25	187.0	820.34	187.0	820.34	187.0	819.49	187.0	824.38	187.0	822.66	187.0	821.80	187.0	816.16
197.0	824.10	197.0	827.97	197.0	827.12	197.0	827.12	197.0	832.13	197.0	831.27	197.0	830.41	197.0	822.16
208.0	828.38	208.0	830.51	208.0	830.51	208.0	830.51	208.0	831.27	208.0	833.85	208.0	832.99	208.0	823.87
218.0	834.37	218.0	836.44	218.0	838.99	218.0	836.44	218.0	837.29	218.0	839.87	218.0	839.01	218.0	829.87
228.0	842.07	228.0	842.38	228.0	844.07	228.0	844.07	228.0	845.03	228.0	846.76	228.0	845.03	228.0	835.87
238.0	848.92	238.0	850.00	238.0	852.54	238.0	851.70	238.0	851.92	238.0	851.06	238.0	851.06	238.0	841.88
248.0	855.76	248.0	859.32	248.0	860.17	248.0	858.48	248.0	860.52	248.0	859.66	248.0	857.94	248.0	847.02
258.1	853.20	258.0	861.87	258.1	862.71	258.1	860.17	258.0	860.52	258.0	861.38	258.0	861.38	258.0	855.59
268.1	856.62	268.0	866.95	268.1	865.26	268.1	866.10	268.0	866.55	268.0	868.27	268.0	865.69	268.0	857.31
278.1	859.19	278.0	869.49	278.1	870.34	278.1	870.34	278.0	871.71	278.0	875.15	278.0	872.57	278.0	859.88
288.1	865.18	288.0	873.73	288.1	873.73	288.1	874.58	288.0	878.59	288.0	878.59	288.0	879.46	288.0	867.60
298.1	871.17	298.0	878.82	298.1	881.36	298.1	880.51	298.0	885.48	298.0	883.76	298.0	885.48	298.0	868.45
308.1	874.59	308.1	888.14	308.1	888.99	308.1	882.21	308.0	887.20	308.0	886.34	308.0	887.20	308.0	877.88
318.1	882.29	318.1	887.29	318.1	890.68	318.1	884.75	318.0	890.64	318.0	890.64	318.0	894.08	318.0	881.31
328.1	889.14	328.1	891.53	328.1	892.38	328.1	888.99	328.0	895.80	328.0	894.94	328.0	897.53	328.0	886.46
338.1	895.98	338.1	892.38	338.1	896.61	338.1	891.53	338.0	900.97	338.0	901.83	338.0	900.97	338.0	887.31
348.1	900.26	348.1	896.61	348.1	900.85	348.1	900.00	348.0	904.41	348.0	905.27	348.0	905.27	348.0	886.46
358.1	901.12	358.1	912.71	358.1	912.71	358.1	911.87	358.0	907.85	358.0	907.85	358.0	906.13	358.0	900.17
368.1	899.41	368.1	910.17	368.1	910.17	368.1	905.93	368.0	912.15	368.0	908.71	368.0	907.85	368.0	903.60
378.1	906.25	378.1	915.26	378.1	912.71	378.1	906.78	378.0	921.62	378.0	915.60	378.0	913.88	378.0	904.46
388.1	910.53	388.1	921.19	388.1	917.80	388.1	916.10	388.0	927.64	388.0	919.04	388.0	917.32	388.0	908.75
398.1	913.10	398.1	923.73	398.1	921.19	398.1	920.34	398.0	935.39	398.0	924.20	398.0	919.90	398.0	913.03
408.1	915.67	408.1	933.90	408.1	932.21	408.1	932.21	408.0	913.02	408.0	911.29	408.0	913.02	408.0	921.61
418.1	924.23	418.1	939.83	418.1	928.82	418.1	923.73	418.0	937.97	418.0	928.50	418.0	928.50	418.0	927.61
428.1	925.94	428.1	946.61	428.1	933.90	428.1	931.36	428.0	943.99	428.0	931.95	428.0	927.64	428.0	943.90
438.1	925.94	438.1	955.09	438.1	938.14	438.1	930.51	438.0	950.02	438.0	937.97	438.0	931.09	438.0	936.18
448.1	932.78	448.1	960.17	448.1	946.61	448.1	934.75	448.0	959.48	448.0	942.27	448.0	936.25	448.0	938.75
457.1	932.78	457.1	944.07	457.1	947.46	457.1	947.46	457.0	941.41	457.0	943.13	457.0	941.41	457.0	932.75
467.1	937.06	467.1	955.93	467.1	953.39	467.1	949.16	467.0	945.72	467.0	946.58	467.0	940.55	467.0	936.18
477.1	942.20	477.1	962.71	477.1	952.55	477.1	947.46	477.0	951.74	477.0	950.88	477.0	944.85	477.0	948.18
487.1	950.75	487.1	970.34	487.1	955.93	487.1	958.48	487.0	962.07	487.0	961.20	487.0	951.74	487.0	955.90
495.1	956.74	495.1	980.51	495.1	965.26	495.1	966.10	495.0	964.65	495.0	961.20	495.0	952.60	495.0	956.76

**Anhang E. Messungen der molaren Wärmekapazität**

Temp. °C	118#2 J/mol*K	Temp. °C	118#3 J/mol*K	Temp. °C	1321#1 J/mol*K	Temp. °C	1321#2 J/mol*K	Temp. °C	1321#3 J/mol*K	Temp. °C	516#1 J/mol*K	Temp. °C	516#2 J/mol*K	Temp. °C	516#3 J/mol*K
57.0	690.99	57.0	690.13	57.0	691.55	57.0	692.38	57.0	689.89	57.0	706.06	57.0	706.06	57.0	704.36
67.0	703.85	67.0	702.99	67.0	703.20	67.0	704.03	67.0	703.20	67.0	717.13	67.0	717.13	67.0	716.28
77.0	715.85	77.0	714.14	77.0	715.68	77.0	716.52	77.0	715.68	77.0	729.06	77.0	728.20	77.0	728.20
87.0	727.00	87.0	726.14	87.0	728.17	87.0	727.33	87.0	726.50	87.0	740.98	87.0	740.98	87.0	740.13
97.0	739.00	97.0	739.00	97.0	738.99	97.0	738.99	97.0	738.15	97.0	750.35	97.0	749.50	97.0	749.50
107.0	745.86	107.0	745.86	107.0	746.47	107.0	746.47	107.0	746.47	106.7	755.46	106.7	755.46	106.7	755.46
117.0	758.72	117.0	755.29	117.0	756.46	117.0	755.63	117.0	756.46	116.7	768.23	116.7	767.38	116.7	769.09
127.0	766.43	127.0	763.00	127.0	767.28	127.0	765.62	127.0	766.45	126.7	775.90	126.7	775.05	126.7	775.05
137.0	775.01	137.0	773.29	137.0	776.43	137.0	774.77	137.0	775.60	136.7	784.42	136.7	784.42	136.7	785.27
147.0	786.15	147.0	781.86	147.0	784.76	147.0	783.92	147.0	783.09	146.7	793.78	146.7	792.93	146.7	792.93
157.0	789.58	157.0	787.87	157.0	792.25	157.0	791.41	157.0	789.75	156.3	801.45	156.3	802.30	156.3	799.75
167.0	798.15	167.0	798.15	167.0	799.74	167.0	798.90	167.0	798.07	166.3	809.97	166.3	808.26	166.3	808.26
177.0	804.15	177.0	805.01	177.0	808.06	177.0	807.22	177.0	805.56	176.3	817.63	176.3	815.93	176.3	816.78
187.0	829.02	187.0	811.87	187.0	814.71	187.0	813.88	187.0	813.88	186.3	823.59	186.3	823.59	186.3	822.74
197.0	822.16	197.0	818.73	197.0	822.20	197.0	820.54	197.0	820.54	196.3	831.26	196.3	830.41	196.3	827.85
208.0	826.44	208.0	824.73	208.0	827.20	208.0	827.20	208.0	826.37	207.0	840.63	207.0	837.22	207.0	835.52
218.0	831.59	218.0	829.87	218.0	833.02	218.0	833.86	218.0	833.02	217.0	846.59	217.0	844.03	217.0	843.18
228.0	839.30	228.0	834.16	228.0	838.85	228.0	838.85	228.0	838.85	227.0	853.40	227.0	850.85	227.0	849.14
238.0	842.73	238.0	840.16	238.0	843.84	238.0	845.51	238.0	844.67	237.0	860.22	237.0	863.62	237.0	855.96
248.0	847.88	248.0	847.88	248.0	853.00	248.0	851.33	248.0	850.50	247.0	869.59	247.0	864.48	247.0	864.48
258.0	854.74	258.0	854.74	258.1	855.49	258.1	855.49	258.0	854.66	256.7	868.73	256.7	867.03	256.7	868.73
268.0	859.88	268.0	858.16	268.1	860.49	268.1	860.49	268.0	858.82	266.7	874.70	266.7	872.14	266.7	876.40
278.0	865.88	278.0	861.59	278.1	862.98	278.1	863.81	278.0	862.98	276.7	880.66	276.7	877.25	276.7	882.36
288.0	866.74	288.0	867.60	288.1	868.81	288.1	867.97	288.0	867.97	286.7	884.92	286.7	880.66	286.7	884.92
298.0	872.74	298.0	871.02	298.1	873.80	298.1	874.63	298.0	872.14	296.7	890.03	296.7	888.32	296.7	889.17
308.0	876.17	308.0	877.88	308.1	880.46	308.1	880.46	308.1	878.79	306.4	890.88	306.4	892.58	306.4	896.84
318.0	877.03	318.0	882.17	318.1	882.95	318.1	884.62	318.1	881.29	316.4	899.40	316.4	896.84	316.4	901.10
328.0	884.74	328.0	883.88	328.1	885.45	328.1	884.62	328.1	884.62	326.4	902.80	326.4	902.80	326.4	905.36
338.0	886.46	338.0	884.74	338.1	887.95	338.1	888.78	338.1	886.28	336.4	907.06	336.4	907.91	336.4	910.47
348.0	889.03	348.0	887.31	348.1	890.44	348.1	891.28	348.1	890.44	346.4	908.76	346.4	908.76	346.4	915.58
358.0	899.32	358.0	899.32	358.1	904.59	358.1	902.93	358.1	904.59	356.3	917.28	356.3	913.02	356.3	921.54
368.0	901.89	368.0	898.46	368.1	903.76	368.1	902.93	368.1	903.76	366.3	921.54	366.3	918.98	366.3	923.24
378.0	903.60	378.0	901.03	378.1	906.26	378.1	905.42	378.1	905.42	376.3	924.09	376.3	919.84	376.3	930.91
388.0	903.60	388.0	903.60	388.1	910.42	388.1	909.58	388.1	909.58	386.3	929.20	386.3	924.09	386.3	932.61
398.0	905.32	398.0	902.74	398.1	912.08	398.1	911.25	398.1	911.25	396.3	935.17	396.3	929.20	396.3	936.87
408.1	909.60	408.1	914.75	408.1	912.91	408.1	918.74	408.1	919.57	406.8	935.17	406.8	933.46	406.8	936.02
418.1	914.75	418.1	919.03	418.1	923.73	418.1	922.07	418.1	918.74	416.8	937.72	416.8	938.57	416.8	937.72
428.1	923.32	428.1	919.03	428.1	923.73	428.1	922.07	428.1	922.07	426.8	940.28	426.8	945.39	426.8	940.28
438.1	927.61	438.1	922.46	438.1	928.72	438.1	922.90	438.1	922.90	436.8	945.39	436.8	944.54	436.8	951.35
448.1	932.75	448.1	925.03	448.1	934.55	448.1	927.89	448.1	925.40	446.8	947.09	446.8	950.50	446.8	959.01
457.1	929.32	457.1	931.04	457.1	932.89	457.1	937.05	457.1	937.05	456.2	947.94	456.2	949.65	456.2	947.94
467.1	928.46	467.1	930.18	467.1	937.05	467.1	940.38	467.1	937.88	466.2	953.05	466.2	946.24	466.2	946.24
477.1	937.89	477.1	935.32	477.1	940.38	477.1	937.88	477.1	936.21	476.2	954.76	476.2	947.94	476.2	946.24
487.1	941.32	487.1	929.32	487.1	942.87	487.1	938.71	487.1	941.21	486.2	957.31	486.2	951.35	486.2	949.65
495.1	945.61	495.1	929.32	495.1	949.53	495.1	948.70	495.1	945.37	494.2	951.35	494.2	950.50	494.2	952.20