

**„Thermochemische Untersuchungen zum Einfluss der  
Erdalkalien in oxidischen Schlacken“**

von

Rosa Peter (geb. Drewes)



# **„Thermochemische Untersuchungen zum Einfluss der Erdalkalien in oxidischen Schlacken“**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen  
Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin  
der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Rosa Peter (geb. Drewes)

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser  
Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Michael Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 04.02.2013

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



## Kurzfassung

Die Kenntnis thermodynamischer Eigenschaften bei der Kohlevergasung entstehender Schlacken ist essentiell für die Entwicklung und Auslegung einer Heißgasreinigung bei IGCC-Kraftwerken.

In der hier vorgelegten Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Alkalioxidaktivitäten ( $a_{Na_2O}$ ,  $a_{K_2O}$ ) in ausgewählten synthetischen Schlacken, die relevant für Kohleschlacken sind.

Dazu werden KEMS-Messungen (Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometrie) im quasisenären System  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-K_2O-Na_2O$  durchgeführt. Der Fokus liegt dabei auf der Wirkung der Erdalkalioxide auf die Aktivität der Alkalioxide in den folgenden sechs Systemen:

Wollastonit ( $CaSiO_3$ ) - Albit ( $NaAlSi_3O_8$ ); Diopsid ( $CaMgSi_2O_6$ ) - Albit ( $NaAlSi_3O_8$ );

Enstatit ( $MgSiO_3$ ) - Albit ( $NaAlSi_3O_8$ ); Wollastonit ( $CaSiO_3$ ) - Mikroklin ( $KAlSi_3O_8$ );

Diopsid ( $CaMgSi_2O_6$ ) - Mikroklin ( $KAlSi_3O_8$ ); Enstatit ( $MgSiO_3$ ) - Mikroklin ( $KAlSi_3O_8$ ).

Die Messungen finden im Bereich der Vollschmelze in einem Temperaturregime um 1600 °C statt.

Die ermittelten thermodynamischen Daten für die relevanten Stoffsysteme werden mit modellierten Werten aus verschiedenen Datenbankwerten verglichen und bewertet.

Die in dem genannten quasisenären System  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-K_2O-Na_2O$  zu identifizierenden Systemlücken stellen zum einen eine weitere Teilaufgabe dar und bilden zum anderen die Grundlage für DTA Messungen (Differenz-Thermo-Analyse), welche die aufgefundenen Lücken füllen sollen.

In dieser Arbeit wurde damit begonnen, das quasibinäre System  $Na_2O-CaO$  zu bestimmen.



## Abstract

For the development of a hot gas cleanup unit in IGCC-power plants, information about thermodynamic properties of complex systems like coal slags are crucial. Focus of this thesis is the determination of alkali oxide activities ( $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ ,  $a_{\text{K}_2\text{O}}$ ) in selected synthetic slag systems.

As the potential of alkali retention depends on the alkali oxide activity in the slag thermodynamic studies are vital. To achieve an in-depth determination of alkali oxide activities Knudsen Effusion Mass Spectrometry (KEMS) measurements were undertaken in a quasi-ternary system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ . Main points of the KEMS measurements were the effects of alkaline earth oxides on the activity of alkaline oxides in the slag. The measurements were done in the following six systems:

wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) - albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ); diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) - albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ); enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ) - albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ); wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) - microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) - microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ) - microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).

The measurements took place in a liquid state at a temperature around 1873 K. The carried out thermodynamic data of the relevant systems were compared and assessed against calculated values. These calculated values were modeled with the thermodynamic software Fact Sage under the use of different databases.

Another subtask was the literature review of the quasi-ternary system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ . The detected gaps in the quasibinary systems are building the basis for DTA measurements (differential thermal analysis). This thesis serves a starting point to further determine the quasibinary system  $\text{Na}_2\text{O-CaO}$ .



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Der Energieträger Kohle	2
1.2 Kohlekraftwerkskonzepte	3
1.3 Konzept des Hochtemperaturgasreinigungsprozesses für IGCC-Kraftwerke	5
1.4 Schlacken	7
1.4.1 Was ist Schlacke?	7
1.4.2 Abscheidungsprodukt Kohleaschen und -schlacken	8
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>10</b>
<b>3. Eigenschaften von Schlacken</b>	<b>11</b>
3.1 Schlacke – eine besondere Form der Schmelze	11
3.2 Struktur von Schlacken	15
3.2.1 Molekulartheorie und Ionentheorie	15
3.2.2 Aufbau des silikatischen Netzwerkes und Einbindung anderer Oxide	15
3.3 Chemische Eigenschaften und Kennzahlen	17
3.3.1 Feldstärke nach Dietzel	17
3.3.2 Schlackenbasizität	19
<b>4. Literaturlauswertung</b>	<b>22</b>
4.1 Das System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ und dessen Subsysteme	22
4.2 Systemlücken in den quasibinären Subsystemen	25
4.3 Eingrenzung des für die Kohlevergasung relevanten Bereiches	25
4.3.1 Systemränder	26
4.3.2 Literaturübersicht	29
4.3.2.1 (WA) Wollastonit $\text{CaSiO}_3$ - Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	29
4.3.2.2 (DA) Diopsid $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	30
4.3.2.3 (EA) Enstatit $\text{MgSiO}_3$ - Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	32
4.3.2.4 (WM) Wollastonit $\text{CaSiO}_3$ – Mikroklin $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	33
4.3.2.5 (DM) Diopsid $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - Mikroklin $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	34
4.3.2.6 (EM) Enstatit $\text{MgSiO}_3$ - Mikroklin $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	35
4.4 Zusammenfassung und Präzisierung der Aufgabenstellung	36
<b>5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen</b>	<b>38</b>
5.1 Die Thermische Analyse	38
5.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer DTA-TG-Messapparatur	40
5.1.2 Deutung der DTA/TG-Messkurven	42
5.2 Kalibration der DTA	44
5.3 Probenvorbereitung und Präparation – DTA-TG-Messungen	45
5.3.1 Auswahl der Einsatzstoffe	45
5.3.2 Präparation von reinen Alkalioxiden	46
5.3.2 Einwaage in Platinröhrchen	49

5.4	<i>Vorbetrachtungen</i>	50
5.5	<i>Durchführung der DTA-Messungen</i>	53
5.6	<i>Beschreibung der Messergebnisse im System Na<sub>2</sub>O-CaO</i>	53
5.7	<i>Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen im System Na<sub>2</sub>O-CaO</i>	57
<b>6.</b>	<b>Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen</b>	<b>60</b>
6.1	<i>Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometer</i>	60
6.1.1	Aufbau und Funktionsprinzip eines Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometers	60
6.1.2	Grundlegende Beziehungen zur Bestimmung der Partialdrücke einzelner Komponenten	66
6.1.2.1	Bestimmung der Apparatekonstante k	66
6.1.2.2	Ionisierungsquerschnitte $\sigma$ der gasförmigen Spezies	68
6.1.2.3	Kalibration der Temperatur	68
6.1.3	Bestimmung von Alkalioxidaktivitäten	71
6.2	<i>Kalibrierungsmessungen für KEMS-Messsysteme</i>	73
6.2.1	Bestimmung des k-Faktors, der Temperaturkalibrierung und der Ionisierungsquerschnitte	73
6.2.2	Na <sub>2</sub> O-Kalibrierung der verwendeten KEMS-Apparatur	74
6.3	<i>Probenvorbereitung und Präparation – KEMS-Messungen an Schlackensystemen</i>	77
6.3.1	Auswahl der Einsatzstoffe	78
6.3.2	Präparation der Einsatzstoffe für KEMS-Untersuchungen an Schlackensystemen	78
6.3.2.1	Alkalifeldspate	79
6.3.2.2	Erdalkalisilikate	82
6.3.2.2.1	Wollastonit	82
6.3.2.2.2	Diopsid	83
6.3.2.2.3	Enstatit	84
6.3.3	Einwaage in KEMS-Tiegel	85
6.4	<i>Durchführung der KEMS-Messungen</i>	86
6.5	<i>Beschreibung der Messergebnisse</i>	87
6.5.1	(WA) Wollastonit CaSiO <sub>3</sub> - Albit NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	88
6.5.2	(DA) Diopsid CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - Albit NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	91
6.5.3	(EA) Enstatit MgSiO <sub>3</sub> - Albit NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	94
6.5.4	(WM) Wollastonit CaSiO <sub>3</sub> - Mikroklin KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	97
6.5.5	(DM) Diopsid CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - Mikroklin KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	100
6.5.6	(EM) Enstatit MgSiO <sub>3</sub> - Mikroklin KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	103
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion der KEMS-Messungen</b>	<b>107</b>
7.1	<i>Albit-Systeme</i>	107
7.1.1	Beschreibung und Diskussion der gemessenen Punkte (mit extrapolierten Kurven – K <sub>p</sub> aus FACT)	108
7.1.2	Beschreibung und Diskussion der Kurven berechnet mit FTOxid-Datenbank	110
7.1.3	Beschreibung und Diskussion der Kurven berechnet mit FZJ/GTT-Datenbank	111
7.1.4	Zusammenfassung	112
7.2	<i>Mikroklin-Systeme</i>	113
7.2.1	Beschreibung und Diskussion der gemessenen Punkte (mit extrapolierten Kurven – K <sub>p</sub> aus FACT)	114
7.2.2	Beschreibung und Diskussion der Kurven berechnet mit FTOxid-Datenbank	116
7.2.3	Beschreibung und Diskussion der Kurven berechnet mit FZJ/GTT-Datenbank	117
7.2.4	Zusammenfassung	117

<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>120</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>126</b>
<b>ANHANG</b>	<b>131</b>
<i>Gesamtübersicht der durchgeführten KEMS-Messungen</i>	<i>132</i>
<i>Gesamtübersicht der durchgeführten KEMS-Messungen</i>	<i>133</i>
<i>Gesamtübersicht der durchgeführten KEMS-Messungen</i>	<i>134</i>
<i>Einwaagen – KEMS-Messungen</i>	<i>135</i>
<i>Dampfdruckwerte <math>p_{Na}/Pa</math> - Messdaten im System: Wollastonit - Albit</i>	<i>136</i>
<i>Dampfdruckwerte <math>p_{Na}/Pa</math> - Messdaten im System: Diopsid- Albit</i>	<i>141</i>
<i>Dampfdruckwerte <math>p_{Na}/Pa</math> - Messdaten im System: Enstatit - Albit</i>	<i>145</i>
<i>Dampfdruckwerte <math>p_K/Pa</math> - Messdaten im System: Wollastonit - Mikroklin</i>	<i>148</i>
<i>Dampfdruckwerte <math>p_K/Pa</math> - Messdaten im System: Diopsid - Mikroklin</i>	<i>153</i>
<i>Dampfdruckwerte <math>p_K/Pa</math> - Messdaten im System: Enstatit - Mikroklin</i>	<i>156</i>
<i>Alkalioxidaktivitäten <math>a(Na_2O)</math> im System: Wollastonit - Albit</i>	<i>158</i>
<i>Alkalioxidaktivitäten <math>a(Na_2O)</math> im System: Diopsid - Albit</i>	<i>160</i>
<i>Alkalioxidaktivitäten <math>a(Na_2O)</math> im System: Enstatit - Albit</i>	<i>162</i>
<i>Alkalioxidaktivitäten <math>a(K_2O)</math> im System: Wollastonit - Mikroklin</i>	<i>164</i>
<i>Alkalioxidaktivitäten <math>a(K_2O)</math> im System: Diopsid - Mikroklin</i>	<i>166</i>
<i>Alkalioxidaktivitäten <math>a(K_2O)</math> im System: Enstatit - Mikroklin</i>	<i>168</i>
<i>DTA Messkurven</i>	<i>170</i>



# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1\_Reichweite nicht erneuerbarer Energierohstoffe, in Jahren (gemessen zum heutigen Jahresverbrauch)

Abbildung 1.2\_IGCC Verfahren mit integrierter Heißgasreinigung und CO<sub>2</sub> Entfernung

Abbildung 3.1\_Übersicht der Schmelzentropien und Einteilung in die vier Schmelztypen

Abbildung 3.2\_Schmelzentropien von Silikaten

Abbildung 3.3\_Netzwerk aus [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>-Tetraedern

Abbildung 3.4\_Aufspaltung des Netzwerkes durch Alkali- und Erdalkali-Ionen

Abbildung 3.5\_Einbindung der Alkali- und Erdalkali-Ionen in das Netzwerk

Abbildung 4.1\_Eingrenzung des relevanten Bereiches im System (Na,K)AlO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-(Ca, Mg)O

Abbildung 4.2\_Leucit-SiO<sub>2</sub>

Abbildung 4.3\_MgO-SiO<sub>2</sub>

Abbildung 4.4a\_Phasendiagramm Wollastonit-Albit

Abbildung 4.4b\_Phasendiagramm Wollastonit-Albit berechnet mit Fact Sage Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FTOxid

Abbildung 4.5a\_Phasendiagramm Diopsid-Albit

Abbildung 4.5b\_Phasendiagramm Diopsid-Albit berechnet mit Fact Sage Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FTOxid

Abbildung 4.6\_Phasendiagramm Enstatit-Albit berechnet mit Fact Sage Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FTOxid

Abbildung 4.7\_Phasendiagramm Wollastonit -Mikroclin berechnet mit Fact Sage Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FTOxid

Abbildung 4.8\_Phasendiagramm Diopsid -Mikroclin berechnet mit Fact Sage Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FTOxid

Abbildung 4.9\_Phasendiagramm Enstatit -Mikroclin berechnet mit Fact Sage Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FTOxid

Abbildung 5.1a\_Funktionsprinzip einer DTA-TG Messeinrichtung

Abbildung 5.1b\_Aufbau einer DTA-TG Messeinrichtung

Abbildung 5.2\_Darstellung links:  $\Delta T$  vs.  $t$  (oder  $T$ ); rechts: DTA Signal vs.  $T$

Abbildung 5.3\_Charakteristische Peaktemperaturen einer DTA-Messkurve

Abbildung 5.4\_Versuchsaufbau Alkalioxidherstellung

Abbildung 5.5\_Temperaturprogramm Alkalioxidherstellung

Abbildung 5.6\_XRD-Analyse von Na<sub>2</sub>O Proben über mehrere Messzyklen

Abbildung 5.7\_Zugeschweißtes Pt-Röhrchen mit Probe für DTA/TG Messung

Abbildung 5.8\_Angenommenes Phasendiagramm CaO-Na<sub>2</sub>O

Abbildung 5.8a\_System Na<sub>2</sub>O-NaOH

Abbildung 5.8b\_Verschiebung in das ternäre System Na<sub>2</sub>O-NaOH-CaO

Abbildung 5.9\_DTA Kurven im System Na<sub>2</sub>O-CaO; Na<sub>2</sub>O Anteil [mol %]: 90 (rot), 70 (grün), 50 (blau)

Abbildung 5.10\_DTA Kurven im System Na<sub>2</sub>O-CaO; Na<sub>2</sub>O Anteil [mol %]: 100 (hellblau), 90 (rot), 85 (grün), 75 (blau), 20 (schwarz)

Abbildung 5.11\_Ausschnitt aus DTA Kurven der Probe 90Na<sub>2</sub>O\_10CaO

Abbildung 5.12\_DTA Messpunkte ( $\blacktriangle$   $\uparrow$  und  $\blacktriangledown$   $\downarrow$ ) im System Na<sub>2</sub>O-CaO ( $0,1 < x < 1$  mol CaO)

Abbildung 6.1a\_Funktionsprinzip eines Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometers

Abbildung 6.1b\_Aufbau eines Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometers

Abbildung 6.2\_Aufbau Knudsen-Zelle (W-Zelle, Ir-Probentiegel); Knudsenzellenheizung

Abbildung 6.3\_Signalaufnehmer KEMS

Abbildung 6.4\_Bestimmung des Schmelzpunktes einer Substanz bei einer KEMS-Messung

Abbildung 6.5\_k-Faktor über Messzeitraum

Abbildung 6.6\_Na-Dampfdruckkurven über reinem Na<sub>2</sub>O

Abbildung 6.7\_Albit-Fayalit

Abbildung 6.8\_XRD-Analyse KAlO<sub>2</sub>-Herstellung

Abbildung 6.9\_XRD-Analyse Wollastonit Herstellung

Abbildung 6.10\_XRD-Analyse Diopsid Herstellung

Abbildung 6.11\_XRD-Analyse Enstatit Herstellung

Abbildung 6.12\_Vorgehensweise KEMS-Messungen

Abbildung 6.13\_Messpunkte  $\ln p_{Na}$  vs.  $1/T$  im System WA  
Abbildung 6.14a\_a( $Na_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus IVTANTHERMO im System WA  
Abbildung 6.14b\_a( $Na_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus FACT im System WA  
Abbildung 6.15\_a( $Na_2O$ ) vs. mol  $NaAlSi_3O_8$  im System WA bei 1600 °C  
Abbildung 6.16\_Messpunkte  $\ln p_{Na}$  vs.  $1/T$  im System DA  
Abbildung 6.17b\_a( $Na_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus FACT im System DA  
Abbildung 6.17a\_a( $Na_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus IVTANTHERMO im System DA  
Abbildung 6.18\_a( $Na_2O$ ) vs. mol  $NaAlSi_3O_8$  im System DA bei 1600 °C  
Abbildung 6.19\_Messpunkte  $\ln p_{Na}$  vs.  $1/T$  im System EA  
Abbildung 6.20a\_a( $Na_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus IVTANTHERMO im System EA  
Abbildung 6.20b\_a( $Na_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus FACT im System EA  
Abbildung 6.21\_a( $Na_2O$ ) vs. mol  $NaAlSi_3O_8$  im System EA bei 1600 °C  
Abbildung 6.22\_Messpunkte  $\ln p_K$  vs.  $1/T$  im System WM  
Abbildung 6.23a\_a( $K_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus IVTANTHERMO im System WM  
Abbildung 6.23b\_a( $K_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus FACT im System WM  
Abbildung 6.24\_a( $K_2O$ ) vs. mol  $KAlSi_3O_8$  im System WM bei isothermen Schnitt 1600 °C  
Abbildung 6.25\_Messpunkte  $\ln p_K$  vs.  $1/T$  im System DM  
Abbildung 6.26a\_a( $K_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus IVTANTHERMO im System DM  
Abbildung 6.26b\_a( $K_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus FACT im System DM  
Abbildung 6.27\_a( $K_2O$ ) vs. mol  $KAlSi_3O_8$  im System DM bei isothermen Schnitt 1600 °C  
Abbildung 6.28\_Messpunkte  $\ln p_K$  vs.  $1/T$  im System EM  
Abbildung 6.29a\_a( $K_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus IVTANTHERMO im System EM  
Abbildung 6.29b\_a( $K_2O$ ) vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus FACT im System EM  
Abbildung 6.30\_a( $K_2O$ ) vs. mol  $KAlSi_3O_8$  im System EM bei isothermen Schnitt 1600 °C

Abbildung 7.1\_a( $Na_2O$ ) bei 1600 °C berechnete Werte in Albit-Systemen  
Abbildung 7.2\_a( $Na_2O$ ) bei 1600 °C gemessene Werte in Albit-Systemen  
Abbildung 7.3\_Maxima der  $\log a(Na_2O)$  Verläufe gemessenen & berechnet in Albit-Systemen  
Abbildung 7.4\_Vergleich der gemessenen mit den berechneten Aktivitäten ( $a_{Na_2O}$ ) bei 1600 °C in allen drei Albit Systemen (WA, DA, EA)  
Abbildung 7.5\_a( $K_2O$ ) bei 1600 °C berechnete Werte in Mikroklin-Systemen  
Abbildung 7.6\_a( $K_2O$ ) bei 1600 °C gemessene Werte in Mikroklin-Systemen  
Abbildung 7.7\_Maxima der  $\log a(K_2O)$  Verläufe gemessenen & berechnet in Mikroklin-Systemen  
Abbildung 7.8\_Vergleich der gemessenen mit den berechneten Aktivitäten ( $a_{K_2O}$ ) bei 1600 °C in allen drei Mikroklin Systemen (WM, DM, EM)

# Tabellenverzeichnis

*Tabelle 3.1\_Feldstärken nach Dietzel*

*Tabelle 4.1\_Übersicht quasisquintäre Systeme des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$*

*Tabelle 4.2\_Übersicht quasisquaternäre Systeme des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$*

*Tabelle 4.3\_Übersicht quasiternäre Systeme des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$*

*Tabelle 4.4\_Übersicht quasibinäre Systeme des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$*

*Tabelle 4.5\_Auflistung der Messsysteme*

*Tabelle 5.1\_Kalibrationsmaterialien DTA*

*Tabelle 5.2\_Einsatzstoffe für DTA Messungen*

*Tabelle 5.3\_Übersicht  $\text{Na}_2\text{O}$  Phasenumwandlungen und Verunreinigung*

*Tabelle 5.4\_Auflistung der gemessenen DTA Proben im System  $\text{Na}_2\text{O-CaO}$*

*Tabelle 6.1\_Ionisierungsquerschnitte  $\sigma [10^{-20} \text{ m}^2]$  nach Lotz bei 70 eV*

*Tabelle 6.2\_Substanzen zur Schmelzpunktkalibrierung*

*Tabelle 6.3\_Übersicht Temperaturkalibrationsmethoden*

*Tabelle 6.4\_k-Faktor und Temperaturkalibrierung*

*Tabelle 6.5\_Massen  $\text{Na}_2\text{O}$  (rein) Messung*

*Tabelle 6.6\_Auswahl und Bewertung möglicher Einsatzstoffe für KEMS-Messungen*

*Tabelle 6.7\_Lineare Regression der ausgewählten WA Messungen*

*Tabelle 6.8\_Lineare Regression der ausgewählten DA Messungen*

*Tabelle 6.9\_Lineare Regression der ausgewählten EA Messungen*

*Tabelle 6.10\_Lineare Regression der ausgewählten EM Messungen*

*Tabelle 6.11\_Lineare Regression der ausgewählten EM Messungen*

*Tabelle 6.12\_Lineare Regression der ausgewählten EM Messungen*

*Tabelle 7.1\_Maxima in den  $\log_a(\text{Na}_2\text{O})$  Verläufen der gemessenen Albit-Systeme*

*Tabelle 7.2\_Maxima in der  $\log_a(\text{Na}_2\text{O})$  Verläufen der berechneten Albit-Systemen*

*Tabelle 7.3\_Maxima in den  $\log_a(\text{K}_2\text{O})$  Verläufen der gemessenen Mikroklin-Systeme*

*Tabelle 7.4\_Maxima in den  $\log_a(\text{K}_2\text{O})$  Verläufen der berechneten Mikroklin-Systeme*



## Abkürzungsverzeichnis

<i>a</i>	<i>Abstand zwischen Element und Sauerstoffatom</i>	[nm]
<i>a</i>	<i>Aktivität</i>	
<i>B</i>	<i>magnetische Flussdichte</i>	[T]
<i>B</i>	<i>Basizität</i>	
<i>BO</i>	<i>Brückensauerstoff (=bridging oxygen)</i>	
<i>D</i>	<i>Größe der Effusionsöffnung</i>	
<i>DA</i>	<i>Diopsid-Albit</i>	
<i>DM</i>	<i>Diopsid-Mikroclin</i>	
<i>DTA</i>	<i>Differenz-Thermo-Analyse</i>	[mm]
<i>e</i>	<i>Elementarladung</i>	[C]
<i>E</i>	<i>Eutektikum</i>	
<i>EA</i>	<i>Enstatit- Albit</i>	
<i>EB</i>	<i>Excess Base</i>	
<i>EM</i>	<i>Enstatit-Mikroclin</i>	
<i>EN</i>	<i>Elektronegativität nach Pauling</i>	
<i>endo</i>	<i>endotherm</i>	
<i>exo</i>	<i>exotherm</i>	
<i>F</i>	<i>Feldstärke nach Dietzel</i>	
<i>FAR</i>	<i>Faraday Cup</i>	
<i>GuD</i>	<i>Gas- und Dampfturbine</i>	
$\Delta H$	<i>Phasenumwandlungsenthalpie</i>	[kJ]
$\Delta H^{\circ}_r$ oder $\Delta H_{sub}; \Delta H_{vap}$	<i>Verdampfungs- oder Sublimationsenthalpie</i>	[kJ]
<i>HG</i>	<i>Hauptgruppe</i>	
$H_i$	<i>die relative Häufigkeit des gemessenen Isotops</i>	
$I_i$	<i>Intensität des gemessenen Isotops</i>	
<i>IGCC</i>	<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>	
<i>k</i>	<i>Apparatekonstante (Proportionalitätskonstante)</i>	
<i>Kä</i>	<i>Signal in Kästchen pro Schreibermitschnitt</i>	
<i>KAL</i>	<i>Kaliumaluminat</i>	
<i>KEMS</i>	<i>Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie</i>	
<i>Kn</i>	<i>Knudsenzahl</i>	
<i>korr</i>	<i>Korregiert</i>	
<i>Kp</i>	<i>Gleichgewichtskonstante</i>	
<i>KZ</i>	<i>Koordinationszahl</i>	
<i>L</i>	<i>Schmelze</i>	
<i>lit</i>	<i>Literatur</i>	
<i>m</i>	<i>Masse</i>	[ $\mu$ g; g]
<i>M</i>	<i>Atommasse</i>	
<i>Mess</i>	<i>aus Messungen bestimmt</i>	
<i>MP</i>	<i>Messpunkt</i>	
<i>NAL</i>	<i>Natriumaluminat</i>	
<i>NBO</i>	<i>Nicht-Brückensauerstoff (=non bridging oxygen)</i>	
<i>NBO/Si</i>	<i>Brückensauerstoff pro Silizium</i>	
<i>NBO/T</i>	<i>(NBO siehe oben); T tetraedisch koordiniertes Kation</i>	
<i>NG</i>	<i>Nebengruppe</i>	
<i>NW</i>	<i>Netzwerk</i>	

$p_{Na,K}$	Alkalioxiddampfdruck	
$p_i$	Partialdruck des gemessenen Ions	
$PU$	Phasenumwandlung	
$+ Q$	Wärmezugabe	
$R$	universelle Gaskonstante	[J/mol·K]
$R^2$	Korrelationskoeffizient	
$r+(KZ 6)$	Radius Element bei Koordinationszahl 6	
$Ref$	Referenzprobe	
$RT$	Raumtemperatur	[°C]
$S$	Schmelzentropie	[J/mol K]
$S$	Festphase	
$S$	Signalverstärkungsfaktor	
$SEV$	Multiplifier (Sekundärelektronenvervielfacher)	
$Smp. \text{ oder } T_s$	Schmelzpunkt	
$T$	Temperatur	[°C oder K]
$t$	Zeit	[s/min/h]
$\Delta T$	Temperaturdifferenz	[K]
$T(e)$	Anfangs-/Endtemperatur	[°C oder K]
$TG$	Thermogravimetrie	
$T(i)$	Temperatur zu Reaktionsbeginn/-ende	
$T(P)$	Temperatur im Peakmaximum	
$T_p$	Temperatur der zu messenden Probe	
$T_R$	Temperatur der Referenzprobe	
$U$	Anziehungsenergie	
$W$	Wiederholungsmesspunkt	
$WA$	Wollastonit-Albit	
$WM$	Wollastonit-Mikroklin	
$XRD$	x-ray diffraction	
$z$	Valenz	
$\lambda$	mittleren freien Weglänge der Moleküle	[nm]
$\Theta_{Mess}$	Messtemperatur in °C	
$\sigma$	Ionisierungsquerschnitte	[·10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ]
$\emptyset$	Durchmesser	[mm]
$\gamma$	Gamma (Umrechnungsfaktor SEV/FAR)	
$\bar{x}$	Mittelwert	
$\uparrow$	Aufheizkurve	
$\downarrow$	Abkühlkurve	

**The unofficial first law of high temperatures states:**

**"At high temperatures everything reacts with everything else."**

**and the second law states:**

**"They react bloody quickly and it gets exponentially worse as the temperature increases."**

Ken Mills [1]



### 1. Einleitung

Der Weltenergieverbrauch sowie die energiebedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen steigen nach den vorliegenden internationalen Prognosen um etwa 60 % bis zum Jahr 2030. Der größte Anteil des Zuwachses bezüglich Energiebedarf und Emissionen entfällt auf die Entwicklungsländer. China und Indien werden zu Großemittenten. Gegensteuernde Maßnahmen können den Zuwachs verringern.

Erdgas und Erdöl unterliegen starken Preisschwankungen. Es gilt als sehr wahrscheinlich, dass sich zukünftig Erdöl und Erdgas deutlich verteuern. Der Steinkohlenpreis steigt hingegen real nur wenig, der Rohbraunkohlepreis bleibt konstant. [2–4]

Die Investitions- und Betriebsentscheidungen der Stromerzeuger sind in hohem Grade politisch bestimmt: Ausstieg aus der Kernenergie, Ausbau der erneuerbaren Energien, Einstieg in den CO<sub>2</sub>-Emissionshandel. Der Ausgleich zwischen den Zielen Wirtschaftlichkeit, Sicherheit und Umweltverträglichkeit der Stromerzeugung wird schwieriger. Durch technische Fortschritte und anschließende Neuerungen kann entsprechend reagiert werden. [2]

So bestehen unter anderem bei fossilen Kraftwerken (erhebliche) Potenziale zur Steigerung der Wirkungsgrade, zur Senkung der Kosten, zur Verringerung der Schadstoffemissionen und zur Erhöhung der Sicherheit.

Das Fundament der Elektrizitätserzeugung in Deutschland bilden somit nach wie vor verstärkt die fossilen Primärenergieträger wie Erdgas und heimische Braunkohle. Der Anteil an Erdgas nimmt zu, der Braunkohleeinsatz hingegen bleibt fast auf dem gleichen Niveau. In Summe stellen die genannten fossilen Brennstoffe 62 % der Bruttostromerzeugung. Trotz der CO<sub>2</sub>-Zuschläge bleibt die Braunkohle vorerst wettbewerbsfähig.

Einige Techniken der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien nähern sich gegen Ende des Prognosezeitraums (2030) der Wirtschaftlichkeitsschwelle. Die hieraus erzeugten erneuerbaren Energien stellen 29,5 % der Bruttostromerzeugung.

Der prognostizierte Energieträgereinsatz setzt sich zusammen aus: Erdgas (33%), Braunkohle (29%), Windenergie (16%) und Steinkohle (8%). Obwohl die erneuerbaren Energien einen signifikanten Bedeutungszuwachs verzeichnen können, ist der Einsatz von Gas und Braunkohle fester und konstanter Bestandteil der Stromerzeugung. [2]

Im Rahmen der Förderinitiative COORETEC des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) werden grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung zukünftiger Hochtemperatur-vergasungs- und -gasreinigungsprozesse für IGCC-Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung und zur Herstellung synthetischer Energieträger durchgeführt. Der Name dieses Verbundforschungsvorhaben „HotVeGas“ fasst dies treffend zusammen. Das Vorhaben ist (in Phase 1) aufgrund der Komplexität in verschiedene Teilbereiche gegliedert, für die jeweils ein Partner<sup>1</sup> koordinierend tätig ist. [5]

Die erstellte Arbeit gehört zum Teilprojekt 2, in welchem experimentelle Untersuchungen des Asche- und Schlackenverhaltens behandelt werden. Unter anderem besteht ein Ziel darin, die Zusammensetzungsbereiche unterschiedlicher Vergasungsprozesse zu definieren und darin die relevanten thermochemischen bzw. thermophysikalischen Eigenschaften von Aschen und Schlacken zu untersuchen. Die Untersuchungen beziehen sich sowohl auf reale als auch auf synthetische Aschen und Schlacken. Die Auswahl der Systeme erfolgt auf Basis der Untersuchungen an realen Systemen, der identifizierten Lücken in den vorhandenen Datensätzen und der Erfordernisse für die neuen Datenbanken.

### **1.1 Der Energieträger Kohle**

Mehr als 80 % des Weltenergieverbrauchs werden nach wie vor von nicht erneuerbaren Energierohstoffen gedeckt. Für die Deckung des Weltenergieverbrauchs und für die Zusammensetzung des Primärenergieeinsatzes ist die Verfügbarkeit der nicht erneuerbaren Energierohstoffe von essentieller Bedeutung.

Die weitaus größten fossilen Energiepotenziale auf dem Weltenergiemarkt sind in Form von Kohlen verfügbar. Sie betragen mehr als die Hälfte der Reserven und rund 60 % der

---

<sup>1</sup> Partner: Lehrstuhl für Energiesysteme der TU München, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen der TUB Freiberg, IEF des Forschungszentrums Jülich, GTT-Technologies  
Verbundpartner/ Unterstützende Industriepartner: Siemens (Future Energy), EON, RWE, EnBW, Vattenfall und Uhde

Ressourcen<sup>2</sup> in der Gruppe der nicht-erneuerbaren Energierohstoffe (Abbildung 1.1). Der Energieträger Kohle kann somit global betrachtet als gesichert angesehen werden. [2]

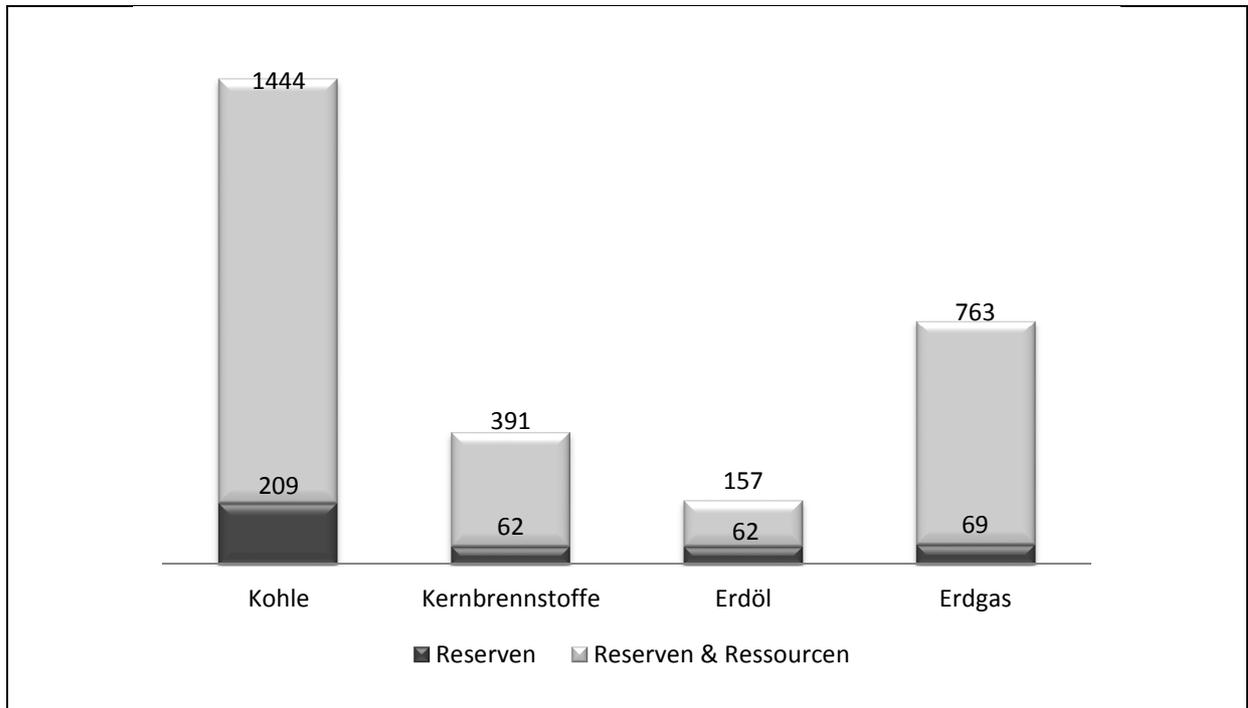


Abbildung 1.1\_Reichweite nicht erneuerbarer Energierohstoffe, in Jahren (gemessen zum heutigen Jahresverbrauch)

Die wachsende Weltkohlenachfrage kann bis 2030 mit Preisen gedeckt werden, die real einem etwas höheren Preisniveau des Jahres 2000 entsprechen. Technischer Fortschritt in der Gewinnung sowie noch nicht ausgeschöpfte Kostensenkungspotenziale auf Seiten des Transportes von Kohle (Binnentransport, Überseetransport) wirken der Bonitätsverschlechterung durch ungünstige Lagerstättenbedingungen entgegen. [2]

## 1.2 Kohlekraftwerkskonzepte

Um den anwachsenden Energieverbrauch bedienen zu können, sind strukturelle Veränderungen und technischer Fortschritt im Elektrizitätssektor erforderlich. Neben der

<sup>2</sup> Technisch und wirtschaftlich gewinnbare Rohstoffe werden als Reserven betrachtet. Ressourcen dagegen sind a) nachgewiesen und derzeit technisch oder wirtschaftlich nicht gewinnbar oder b) nicht nachgewiesen, aber geologisch möglich.

Weiterentwicklung aller übrigen Energiewandlungsverfahren (Kernenergie, erneuerbare Energien) ist eine erhebliche Wirkungsgradsteigerung bei fossilen Kraftwerken zu erwarten.

Bei der Stromerzeugung in konventionellen Kraftwerken sind im Bereich der Kohlekraftwerke die Kohlestaubfeuerungen mit Wirkungsgraden von 43 bis 45 % mit Braunkohleeinsatz und 46 bis 48 % mit Steinkohleeinsatz Stand der Technik. Sowohl die Stein- als auch die Braunkohlekraftwerke profitieren von den gleichen technischen Neuerungen. Im Mittelpunkt der Forschung stehen die bereits heute etablierten Kohlestaubfeuerungen sowie die Realisierung von kohlebefeierten Kombiprozessen. Dabei wird mittelfristig durch den Einsatz verbesserter Werkstoffe und durch zusätzliche Anlagenoptimierungen für Steinkohlekraftwerke eine Wirkungsgradsteigerung um 1% erwartet. Langfristig könnten neuwertige Werkstoffe auf Nickelbasis sogar Wirkungsgrade von 50 bis 55 % ermöglichen. Entwicklungsarbeiten auf Seiten der Werkstoffe zielen auf eine höhere Eintrittstemperatur bei den Gasturbinen hin.

Kohlegefeuerte GuD-Kraftwerksprozesse (GuD steht für Gas- und Dampfturbine) zeichnet neben einer hohen Brennstoffflexibilität ein potenziell hoher Wirkungsgrad aus. Diese Art der Kopplung bewirkt außerdem eine Einsparung an Primärenergierohstoffen und sorgt damit für eine geringere Umweltbelastung.

Eine kostengünstige Bereitstellung eines gasturbinenverträglichen Brenn- bzw. Rauchgases ist eine Grundvoraussetzung. Vier Funktionsprinzipien lassen sich dabei unterscheiden:

- 1) integrierte Kohlevergasung (IGCC)
- 2) druckaufgeladene Kohlestaubfeuerung
- 3) druckaufgeladene Wirbelschichtfeuerung
- 4) externe Feuerung

Die *integrierte Kohlevergasung (IGCC)* ist aus heutiger Sicht die aussichtsreichste. Der Wirkungsgrad der existierenden Demonstrationsanlagen liegt heute bei rund 45 %. Bis zum Jahr 2015 wird bereits eine Steigerung um 5 % und längerfristig sogar eine Steigung um 10 % prognostiziert. Gelingt der Schritt hin zu einem Hybridkraftwerk mit vorgeschalteter Brennstoffzelle, sind bei einem kohlebefeierten IGCC-Prozess Wirkungsgrade von bis zu 60% realisierbar. [99] Die IGCC-Technologie mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung weist gegenüber konkurrierenden Systemen deutliche Vorteile auf. Neben der hohen Wirkungsgradsteigerung

(geringste Wirkungsgradeinbuße) und den niedrigsten Emissionen verfügt die ICGG-Technologie über die höchste Brennstoffflexibilität. Außerdem unterstreicht die Nachrüstbarkeit der CO<sub>2</sub>-Abtrennung sowie der abscheidungslose Betrieb (No Regret Strategie) die gute Position dieses Verfahrenstypen. [5]

GuD-Prozesse mit *Druckkohlenstaubfeuerung* befinden sich noch im frühen Entwicklungsstadium. Besonders Grundlagenforschungen zur Verbesserung der Heißgasreinigung sind notwendig. Ein Wirkungsgrad von 53 % wird für technisch möglich gehalten. Ein Vorteil dieser Technologie ist die geringe Baugröße der Anlage und, damit verbunden, vergleichsweise geringe Investitionskosten.

Einen Fortschritt der Wirbelschichtfeuerung verspricht man sich von der Kombination mit einem Gasturbinenprozess (*druckaufgeladene Wirbelschichtfeuerung*). Als Nischenanwendung dient sie zur Verfeuerung von Abfällen und geringwertigen Kohlen. Wirkungsgrade bis zu 55% werden prognostiziert.

Das Problem der Heißgasreinigung entfällt bei einem GuD-Prozess mit *externer Feuerung*. Allerdings ist der hierfür notwendige Hochtemperaturwärmetauscher noch nicht entwickelt und scheint nach heutiger Sicht wenig vielversprechend zu sein. [2] [99]

### **1.3 Konzept des Hochtemperaturgasreinigungsprozesses für IGCC-Kraftwerke**

Bei der Vergasung von Kohle werden die organischen Anteile des Feststoffes Kohle mit dem sogenannten Vergasungsmittel (Wasserdampf, Kohlendioxid, Sauerstoff oder Gemische dieser Gase) in weitestgehend gasförmige Produkte umgesetzt. Neben der gasförmigen Fraktion fallen feste und flüssige Partikel in Form von Asche bzw. geschmolzener Asche (= Schlacke) an. Das erzeugte Brenngas (Synthesegas, Reduktionsgas, Wasserstoff oder auch künstliches Erdgas) sollte frei von Verunreinigungen sein, da es zur Arbeitsleistung in eine Gasturbine eingesetzt wird. Die bleibende Wärme des Abgases wird anschließend zur Erzeugung von Dampf genutzt, welcher dann – wie in konventionellen Kohlekraftwerken – in einer Dampfturbine zur Stromerzeugung eingesetzt wird.

## 1. Einleitung

Ein Schritt in Richtung Wirkungsgradsteigerung beim IGCC-Kraftwerksprozess stellt die Implementierung einer Heißgasreinigung dar. Die gängige Arbeitsweise sieht nach einer Hochtemperaturvergasung der Kohle in einem Temperaturregime um  $>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Abkühlung des entstandenen Brenngases vor, um dieses im Folgeschritt reinigen zu können. Für den sich anschließenden CO-Shift muss das Gas wiederum aufgeheizt werden. Der durch Kühlschritte entstandene Energieverlust kann durch die Implementierung einer Heißgasreinigung minimiert werden (Abbildung 1.2). Die Vergasungstemperatur kann auf  $>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  gesteigert werden. Die anschließende Heißgasreinigung entfernt nun, entgegen der Gasreinigung nach Gasabkühlung, nicht nur Vergasungsrückstände in Form von Stäuben und Aschen, sondern auch Schlacken bzw. Kondensate sowie Alkalien, welche zu Korrosion führen können.

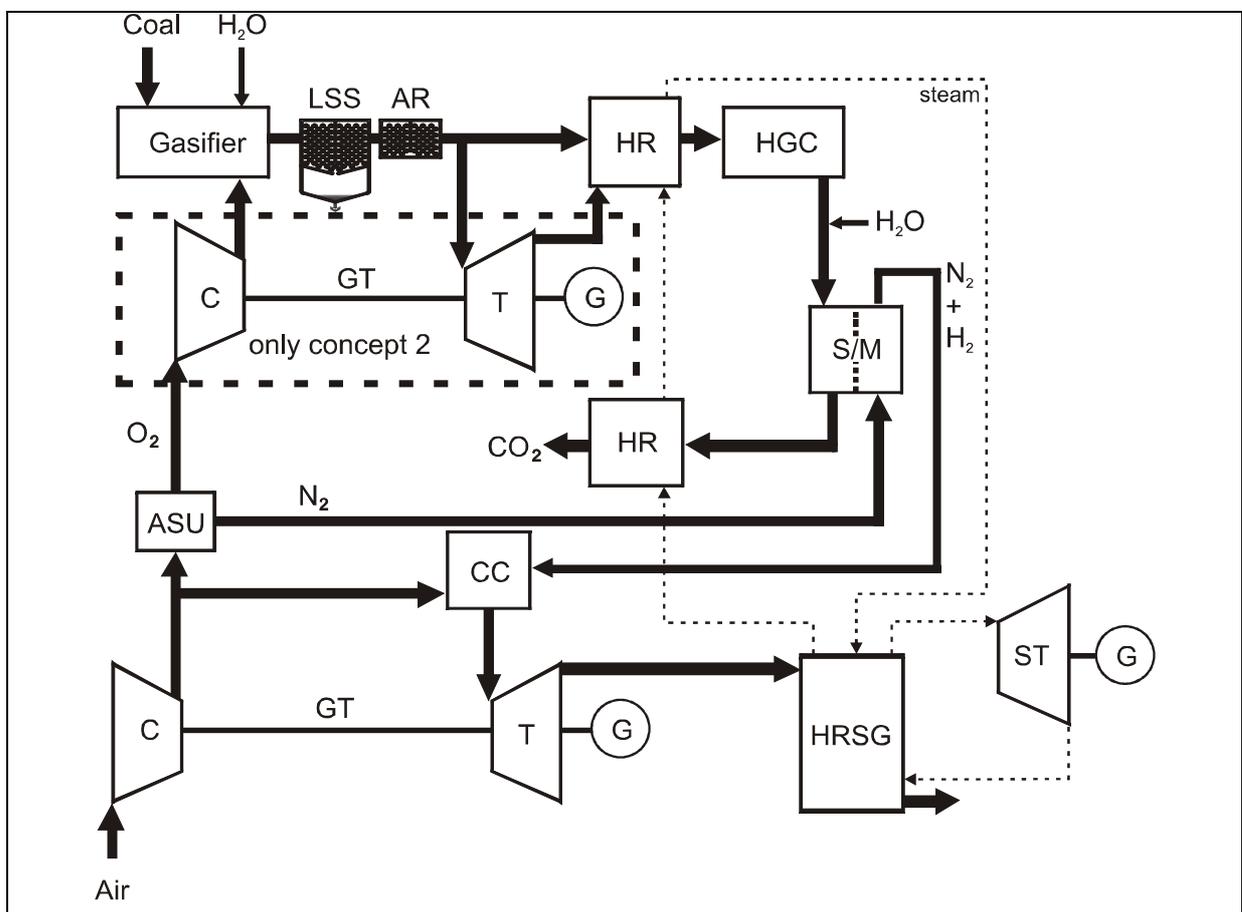


Abbildung 1.2\_IGCC-Verfahren mit integrierter Heißgasreinigung und CO<sub>2</sub>-Entfernung [6]

ASU: Luftzerlegungsanlage, LSS: Flüssiggascheabscheider, AR: Alkalienreinigung, HR: Wärmerückgewinnung, HGC: Heißgasreinigung, S/M: katalytische (shift) Membran, CC: Brennkammer, GT: Gasturbine, HRSG: Dampferzeuger (Wärmerückgewinnung), ST: Dampfturbine, G: Generator)

Nähere Beschreibungen sowie inhaltliche Vorarbeiten zu Konzeption von Heißgasreinigungen wurden von M. Müller [7] bereits geleistet. Eine detaillierte Darstellung in Form

einer Gesamtprozessbetrachtung kann der Arbeit von Müller, Pavone, Rieger und Abraham [6] entnommen werden.

### 1.4 Schlacken

#### 1.4.1 Was ist Schlacke?

Der Begriff der Schlacke (engl: slag) ist aus dem früher gebräuchlichen Begriff des „Schlagens“ (engl.: slagging) abgeleitet worden. Das früheste und häufig verwendete Rennverfahren zur Erschmelzung von Metall liefert als Zwischenprodukt eine teigige hochviskose Schlacke, die das betreffende ausgeschmolzene Metall in Luppenform<sup>3</sup> enthält. Erst durch Schlagen wird das Metall aus der glasig erstarrten Schlackenmasse herausgelöst.

Der Begriff der Schlacke findet seinen Ursprung somit im Bereich des Hüttenwesens, ist aber in seiner allgemeinen Form mehrdeutig, da neben den metallurgischen Hüttenschlacken auch Feuerungsschlacken aller möglichen Verbrennungsprozesse sowie bestimmte Erscheinungsformen erkalteter Lava als Schlacken bezeichnet werden.

Generell sind Schlacken bei Hochtemperaturprozessen anfallende anorganisch nicht-metallische Nebenprodukte, meist oxidischer, oft inhomogener und nicht einheitlicher Zusammensetzung. Häufig sind diese unterkühlbar, d.h. sie neigen zur Ausbildung eines Glases bzw. amorpher Teilbereiche nach der Erstarrung.

Das Gefüge der erkalteten Schlacke setzt sich aus Glas, Kristallen, Blasen und Lunkern zusammen. Chemisch bestehen sie neben den gefügebildenden Oxiden wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  auch aus Sulfiden, Metallen und Kohlenstoff, welche in dispergierter oder gelöster Form auftreten. [9, 10]

Man unterscheidet je nach Reaktionsverhalten basische und saure Schlacken. Eine basische Schlacke hat eine Basizität<sup>4</sup> größer 1 ( $B > 1$ ) und hat somit einen Überschuss an basischen Oxiden. Eine saure Schlacke hingegen verfügt über mehr saure Oxide ( $B < 1$ ). Metallurgisch betrachtet strebt die Schlacke immer eine Neutralisation ( $B = 1$ ) an. Dieser Fakt verlangt, dass feuerfeste Komponenten, die mit Schlacke in Berührung kommen, entsprechend der anfallenden Schlackenbasizität ausgelegt werden sollten sofern eine lange Haltbarkeit dieser Komponenten angestrebt wird. [11]

---

<sup>3</sup> Eine Luppe ist das Ergebnis eines Verhüttungsprozesses [8]; ein größeres Metallkorn, welches auch als Luppeneisen bezeichnet wird.

<sup>4</sup> Die Basizität ist das Verhältnis der basischen Oxide ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  u.a.) zu den sauren Oxiden ( $\text{SiO}_2$  u.a.). (→ siehe Abschnitt 3.3.2)

### **1.4.2 Abscheidungsprodukt Kohleaschen und -schlacken**

Verbackene oder verschmolzene Brennstoffrückstände überwiegend mineralischer Zusammensetzung, die beim Verbrennen von Kohle, Koks oder ähnlichen Materialien in Feuerungen entstanden sind, werden allgemein in der Begriffsgruppe der Kohleschlacken zusammengefasst. Ob bei der Verbrennung eine Asche<sup>5</sup> oder Schlacke gebildet wird, hängt von der chemischen Zusammensetzung der Kohlebegleitminerale (anorganische Bestandteile der Kohle) und damit von dem Erweichungspunkt der nicht verbrannten Rückstände sowie von den spezifischen Bedingungen der Verbrennung wie Feuerungsaggregat, Verbrennungstemperatur, anorganische Zusätze und anderem ab.

Niedrigerweichende Brennstoffrückstände werden überwiegend verschlacken. Demnach fördern Feuerungen, die bei hohen Temperaturen arbeiten, die Schlackenbildung.

Kohleaschen enthalten stets noch brennbare Bestandteile, überwiegend in Form von fixem Kohlenstoff. Die Schlackenschmelze ist im Allgemeinen ziemlich viskos, wodurch es selten zu einer Homogenisierung kommt. Typische Kohleaschen lassen ihre Inhomogenität bereits äußerlich durch verschiedenfarbige Partien und reichlichen Porengehalt erkennen. Ausnahme hiervon machen solche Schlacken, die bei der Verbrennung von Kohle o.ä. unter Zusatz anorganischer, die Erweichungstemperatur herabsetzender Stoffe oder in besonders gestalteten, wärmetechnisch hochentwickelten Feuerungen erschmolzen werden.

In der Gruppe der Kohleschlacken unterscheidet man die zumeist sauren Steinkohleschlacken von den vorwiegend basischen Braunkohleschlacken.

#### **Steinkohleaschen und -schlacken:**

Die Zusammensetzung von Steinkohleschlacken lassen sich angenähert durch das Fünfstoffsystem  $K_2O-CaO-FeO-Al_2O_3-SiO_2$  erfassen. Als Hauptkristallphasen treten Mullit, Korund, Hercynit und Eisenhercynit auf, die in einer Glasmatrix eingebettet vorliegen. Steinkohleschlacken sind erheblich saurer als Braunkohleaschen. Die Kieselsäure- und

---

<sup>5</sup> Feste ungeschmolzene, zumeist pulverig anfallende Brennstoffrückstände überwiegend oxidischer Zusammensetzung; eine Wirkungsgradüberwachung der Feuerung ist beispielsweise über die Bestimmung des Kohlenstoffanteils in der Asche möglich

Kalkgehalte liegen bei 40 Gew.-% bzw. bei 5 Gew.-%. Außerdem enthalten sie mehr als 35 Gew.-% Sesquioxidanteile <sup>6</sup>.

### **Braunkohleaschen und -schlacken:**

Die Variabilität der Zusammensetzung in Braunkohleaschen ist relativ groß. Eine Darstellung in einem Phasendiagramm stößt daher auf Schwierigkeiten. Die Kieselsäuregehalte liegen bei 15 Gew.-% und die Kalkgehalte nahe 30 Gew.-%. Der Sesquioxidanteil hingegen liegt bei weniger als 15 Gew.-%; der SO<sub>3</sub> Anteil fällt mit bis zu 20 Gew.-% recht hoch aus. Salzkohleschlacken enthalten außerdem Anteile an NaCl und KCl.

Als Mineralbildungen treten vor allem Calciumsulfat, Eisenoxid und Magnesiumsulfat auf. Auch Eisen- und Calciumsulfid treten bei verschiedenen Braunkohleschlacken auf. [13] Die mutmaßlich im Vergaser entstehenden Schlacken, welche im Forschungsprojekt HotVeGas angenommen werden, können von einem neun Grundoxide umfassenden System beschrieben werden. Dieses setzt sich hauptsächlich aus Siliziumoxid (SiO<sub>2</sub>), Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), den Erdalkalioxiden Calcium- sowie Magnesiumoxid (CaO, MgO), den Alkalioxiden Kalium- und Natriumoxid (K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O), den Eisenoxiden (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und Titanoxid (TiO<sub>2</sub>) zusammen. [14]

---

<sup>6</sup> Sesquioxide sind wasserhaltige Oxide, die aus der Verwitterung von Silikaten und anderen Mineralien entstanden sind. [12]

### 2. Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Thermochemie von Schlackensystemen, welche unter Vergasungsbedingungen entstanden sind. Die Wirkung der Erdalkalien auf die Aktivität der sich in der Schlacke befindenden Alkalioxide steht hier im Mittelpunkt. Da in einem kohlegefeuerten IGCC-Prozess die Temperaturen oberhalb des Ascheerweichungspunktes liegen, fallen als nicht gasförmige Vergasungsrückstände flüssige Schlacken an, welche in einer zu konzipierenden Heißgasreinigung entfernt werden sollen. Neben den physikalischen Eigenschaften der anfallenden Schlacken (Oberflächenspannung, Viskosität) ist die Thermochemie ein Teil des zu erarbeitenden Wissens, um eine Heißgasreinigung entsprechend konzipieren zu können.

Als Untersuchungsgrundlage wird stellvertretend das folgende Sechsstoffsystem definiert:  
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$

Hierbei soll zunächst geklärt werden, welche Systeme – angefangen vom Sechsstoffsystem bis zu den quasibinären Systemen in der Literatur zur Verfügung stehen. Gegebenenfalls auftretende Lücken sollen nach Möglichkeit ausgefüllt werden. Dafür geeignete Messmethoden sind die Differential-Thermo-Analyse (kurz DTA) und die Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometrie (kurz KEMS).

Des Weiteren sollen an abgegrenzten synthetischen Modellschlacken des genannten Systems die Alkalioxidpartialdrücke gemessen und aus diesen deren Aktivitäten berechnet werden. Aktivitäten in Schlacken zeigen eine größere Vielfalt als solche in Metallschmelzen. Sie hängen stark von der Schlackenzusammensetzung ab und unterscheiden sich von den Konzentrationen nicht selten um Größenordnungen. Da dieses Verhalten wesentlich für deren Wirkung ist, ist es notwendig, sich mit der Struktur der Schlacken zu befassen.

Die Messungen werden im siliziumoxidreicheren Teil des genannten Systems durchgeführt. Alle Messungen sollen im Bereich der Vollschmelze stattfinden. Dieser Bereich ist zum einen ein klar definierter Zustand und zum anderen entspricht er dem Temperaturbereich der ersten Stufe der betrachteten Heißgasreinigung. (1400 °C bis 1600 °C )

Die gewonnenen Ergebnisse und die daraus resultierenden Erkenntnisse fließen in das Verbundforschungsprojekt „HotVeGas“ ein, welches unter anderem die Konzipierung einer Heißgasreinigung für den IGCC-Prozess als Ziel hat. Im Rahmen dieses Vorhabens wurde die angefertigte Arbeit ausgeführt.

### 3. Eigenschaften von Schlacken

#### 3.1 Schlacke – eine besondere Form der Schmelze

Schmelzen und Flüssigkeiten lassen sich in den folgenden vier Grenztypen unterscheiden:

I monoatomare Flüssigkeit

II Frenkelflüssigkeit

III Bernalflüssigkeit

IV Stewartflüssigkeit

Bei der **monoatomaren Schmelze** handelt es sich um eine reine Flüssigkeit ohne Assoziationen. [16] Der Übergang von der festen in die flüssige Phase wird allein durch die Zunahme der Punktfehlordnung mit steigender Temperatur bestimmt. Nach einem vorerst langsamen Anstieg der fehlgeordneten Atome steigt in Richtung des Schmelzpunktes der Fehl Ordnungsgrad so stark an, dass das Kristallsystem im Bereich des Schmelzpunktes nicht mehr existenzfähig ist. Die entstehende einfache Schmelze kann als statistische Verteilung von Atomen auf Gitter- und Zwischengitterplätze aufgefasst werden und weist eine geringe Volumenänderung gegenüber dem festen Zustand auf. Monoatomare Schmelzen besitzen unmittelbar am Schmelzpunkt kleine Schmelzentropien, woraus man Bereiche größerer Ordnung ableiten kann.<sup>7</sup> Die Art der zwischenmolekularen Wechselwirkung bleibt in der Schmelze der in den Kristallen ähnlich. Wenn allerdings unmittelbar am Schmelzpunkt Bereiche mit höherer, kristallähnlicher Ordnung bestehen, dann entsprechen die Schmelzen nicht mehr dem Typ der reinen nicht assoziierten Schmelze. [17, 18]

Die **Frenkelschmelze** entsteht aus dem Festkörper durch die Gleichgewichtsfehlordnung, die für Stoffe gleicher Kristallstruktur unterschiedlich hoch sein kann und nicht unbedingt aus der Bindungsfestigkeit abgelesen werden kann. Eine Frenkelflüssigkeit kann durch die Disproportionierung der Bindungskräfte verstanden werden. Diese entsteht durch die Entfernung eines Bausteines von einer Gitterstelle und ruft Asymmetrien der Bindungskräfte hervor. Bausteine gleicher Ladung erzeugen somit Löcher, wohingegen sich der Abstand verschieden geladener verkürzt und deren Bindung gestärkt wird. Kooperierende Löcher erzeugen in ihrer Umgebung Cluster, die aus Assoziaten dieser entgegengesetzt geladenen

---

<sup>7</sup> Beispiel hierfür: Schmelzen von Silber (Ag) und Gold (Au)

### 3. Eigenschaften von Schlacken

---

Bausteinen bestehen. Die Größe der Cluster kann sehr unterschiedliche sein. Der dadurch entstehende Zerfall in Bereiche größerer, noch kristallähnlicher Ordnung und Bereiche hoher Unordnung hat zur Folge, dass die Schmelze am Schmelzpunkt wenig viskos ist und der Temperaturübergang der Viskosität sehr schmal ist. Die Schmelze ist gekennzeichnet durch fluktuierende Ionenschwärme (Cluster) und ist nicht zu Glas unterkühlbar; geht allerdings bei niedrigerer Temperatur in eine Bernalschmelze über. Die meisten Salze bilden Frenkel-schmelzen aus. Gleiches gilt für die Oxide, mit Ausnahme von  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$  und  $As_2O_3$ . Die Schmelzen sind Ionen- und Elektronenleiter und können als Mischung voneinander unabhängiger Teilmischungen von Kationen und der jeweiligen Anionen vereinfacht gesehen werden. Für die Darstellung der thermodynamischen Eigenschaften eignet sich daher das Modell von Temkin. [16, 19]

Eine **Bernal-schmelze** hat mit der dazugehörigen Kristallstruktur eine große Ähnlichkeit. Die meisten Stoffe schmelzen durch eine Zunahme der Gleichgewichtsfehlordnung, nur wenige als idealer Kristall. Die Bindungskräfte werden durch steigende thermische Bewegung überwunden. (Lindemannsches Schmelzmodell [20]) Kennzeichnend ist, dass es keine scharfen Schmelzpunkte gibt und der Festkörper weit überhitzbar ist. Beispiele hierfür sind Quarz ( $SiO_2$ ) und Albit ( $NaAlSi_3O_8$ ). In verschiedenen Quellen

1118(+/-3) °C	Schairer [21]
1110 (+/-3) °C	Boettcher [22]
1105-1145 °C	Navrotsky [23]

werden Albitschmelzpunkte im Bereich zwischen 950 °C und 1150 °C genannt. Greenwood schränkt den Bereich auf 1100 °C bis 1120 °C ein [24] Diese Beobachtungen zeigen auf, dass der Begriff des Schmelzpunktes mehr als Schmelzbereich zu verstehen ist. Die Schmelze ist hochviskos und dem Kristall sehr ähnlich, was sich in der niedrigen Schmelzentropie widerspiegelt. Aufgrund der hohen Viskosität ist die Relaxationszeit für eine Kristallbildung sehr hoch und eine Unterkühlung in Glas schon bei Luftabkühlung die Regel. Im Unterschied zu den anderen Schmelztypen enthalten Bernalschmelzen keine Moleküle, Cluster oder Ionenschwärme und weisen kleinere Werte für die Schmelzenthalpie, -entropie und die Aufschmelzvolumenänderung auf. Die oben genannten Oxide ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ) werden aufgrund ihrer hohen Viskosität und geringen Leitfähigkeit den Bernalschmelzen zugeordnet. Die mit Abstand kleinste Schmelzentropie hat das  $SiO_2$ . Die Schmelze entspricht

### 3. Eigenschaften von Schlacken

am besten dem Modell der Bernalschmelzen mit vollständiger Polymerisation zur Gerüststruktur aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern.

Als **Stewart-Flüssigkeiten** werden Schmelzen bezeichnet, die durch kettenförmige Makromoleküle, nicht aber durch fluktuierende Schwärme wie Frenkelschmelzen, gekennzeichnet sind. Während innerhalb der Ketten starke Bindungen herrschen, sind die Bindungen zwischen den einzelnen Ketten wesentlich geringer. Kennzeichnend ist, dass die Schmelzen eine geringe Viskosität aufweisen, allerdings zu Gläsern unterkühlbar sind (Se,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

In Abbildung 3.1 kann nachvollzogen werden, in welchem Verhältnis die Schmelzentropien der einzelnen Schmelztypen stehen. Sowohl Abbildung 3.1 als auch Abbildung 3.2 verdeutlichen nochmals, was die Schmelzentropie bedeutet; denn je größer diese ist, desto größer ist das entstehende Maß an Unordnung.

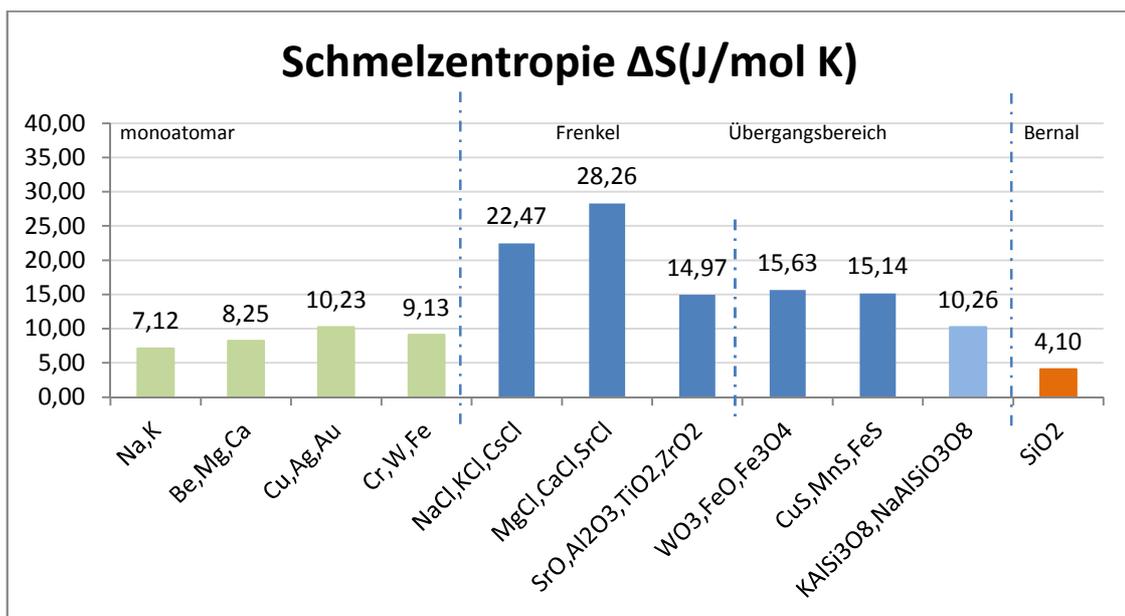


Abbildung 3.1\_Übersicht der Schmelzentropien und Einteilung in die vier Schmelztypen

#### Die Besonderheit der silikatischen Schmelzen

Inwieweit Silikate Bernalschmelzen zuzuordnen sind, kann anhand ihrer Schmelzenthalpien und -entropien überschlagen werden. Die Unterschiede in den Schmelzentropien entsprechen den Unterteilungen in die Gruppen der Inselsilikate, Schichtsilikate, Kettensilikate, Gerüstsilikate und der Gerüststruktur des  $\text{SiO}_2$ . Die Schmelzentropien nehmen mit der Reihenfolge ab; wobei die  $\text{SiO}_2$ -Schmelze aufgrund ihrer vollständigen Polymerisation das

### 3. Eigenschaften von Schlacken

Minimum bildet. Der Zusammenhang zwischen der Struktur und den Entropiewerten wird in Abbildung 3.2 dargestellt.

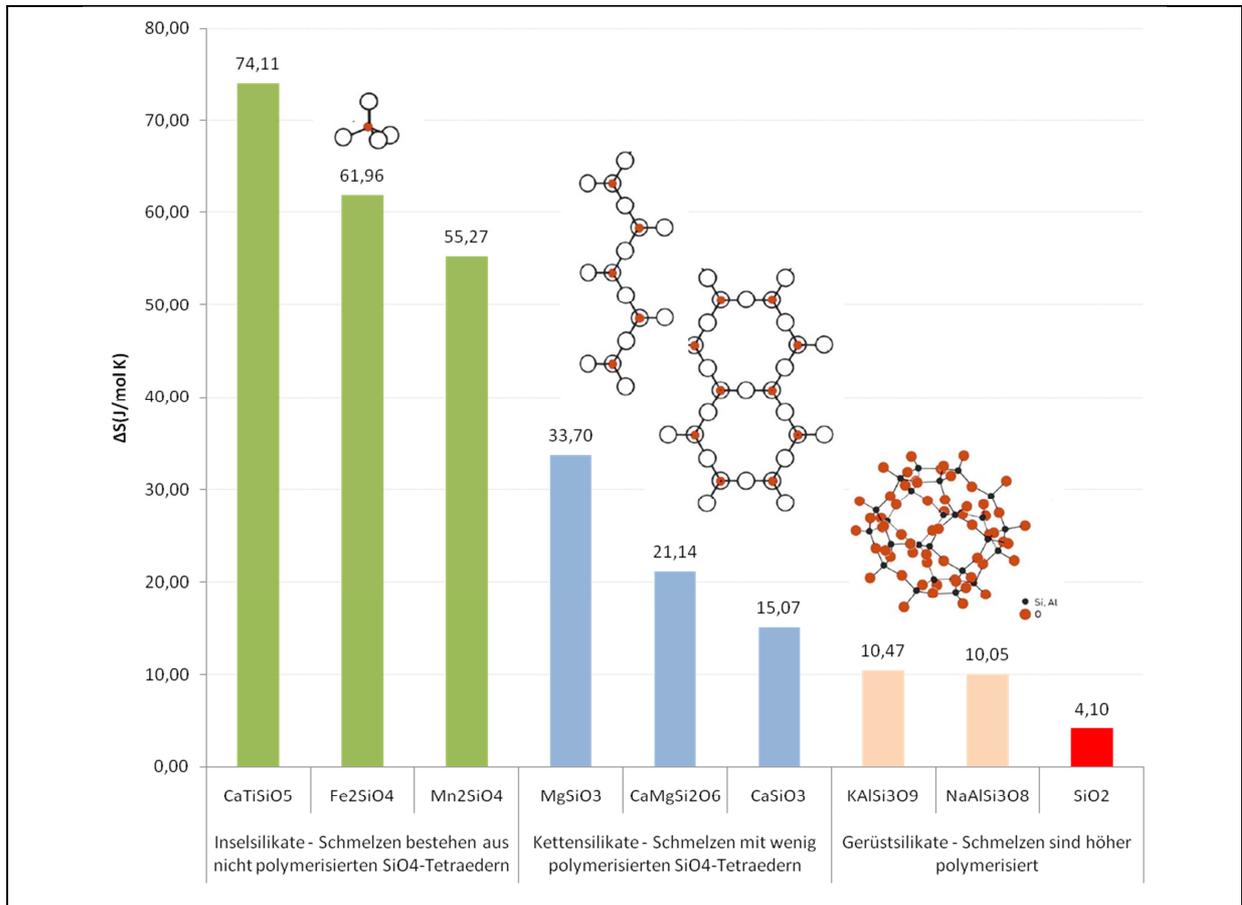


Abbildung 3.2\_Schmelzentropien von Silikaten

Die Übereinstimmung von Strukturen in der Kristallphase und der dazugehörigen Schmelzphase wird bei der Betrachtung von Cristobalit und Tief- bzw. Hochquarz deutlich. Ebenso wird hier klar, dass die Kenntnis der Ausgangsmineralphase wichtig für die Deutung der Eigenschaften einer entstehenden Schmelze (in Schmelzpunktnähe) ist.

Cristobalit baut sich aus stark vernetzten SiO<sub>4</sub>-Tetraedern auf und entspricht der Struktur eines Gerüstsilikates ohne Vorzugsrichtung stärkerer Bindungen. Der hohe Polymerisationsgrad bleibt in der sich bei 1713 °C ausbildenden Schmelze erhalten. Die Schmelzentropie ist entsprechend gering und die Viskosität der Flüssigkeit hoch. Wie oben bereits beschrieben, stehen diese Merkmale für die Ausbildung einer Bernalschmelze.

Tief- und Hochquarz ( $\alpha$ -;  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>) baut sich aus SiO<sub>4</sub>-Tetraederketten auf. Innerhalb der Ketten sind die Bindungen stärker als zwischen den Ketten. Bei einer schnellen Erhitzung und Nicht-Umwandlung in die Zwischenphasen Trydimit und Cristobalit weichen die schwächeren Bindungen auf und bilden schon bei 1600 °C bis 1650 °C eine Schmelze aus.

Trotz der niedrigeren Schmelztemperatur hat die Schmelze eine geringere Zähigkeit als eine aus Cristobalit entstandene Schmelze. Die entstandenen Ketten- und Bruchstücke sind gegeneinander beweglicher als das höherpolymerisierte Netzwerk der Cristobalitschmelze. Diese Merkmale deuten auf die Ausbildung einer Stewartschmelze hin.

**Damit wird deutlich, dass die Kenntnis der Ausgangsphase Erklärungen für Unterschiede in den Eigenschaften der Schmelze liefern kann.**

## 3.2 Struktur von Schlacken

### 3.2.1 Molekulartheorie und Ionentheorie

Die Struktur von Schlacken ist seit langem ein Untersuchungsgebiet im Bereich der Geologie, Metallurgie und der Keramik. Den ersten Versuch zur Beschreibung der Struktur flüssiger Schlacken stellt die sogenannte **Molekulartheorie** dar. [25] Diese geht davon aus, dass in flüssigen Schlacken die einzelnen Komponenten bzw. ihre Verbindungen in molekularer Form vorkommen (d.h. Mischungen geschmolzener Oxide sind). Es gilt allerdings als erwiesen, dass diese Verbindungen bei steigender Temperatur nicht mehr als Moleküle, sondern als Ionen vorliegen. Die Annahme, dass flüssige Schlacken in Ionen dissoziieren, wurde schon früh formuliert [26–28] und wird durch die **Ionentheorie** vertreten. Diese entspricht dem heutigen Verständnis von Schlacken. Nach Froberg [29] sind Schlacken Mischungen einfacher und/oder polymerisierter Anionen, die durch Kationen neutralisiert werden. Für die Gültigkeit der Ionentheorie spricht, dass flüssige Schlacken elektrischen Strom leiten, eine Elektrolyse möglich ist und die Grenzflächenspannungen durch Zuführung von elektrischen Ladungen beeinflusst werden kann. [30]

### 3.2.2 Aufbau des silikatischen Netzwerkes und Einbindung anderer Oxide

Ein reines Silikatnetzwerk baut sich aus  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern auf, die über brückenbildende Sauerstoffatome (BO=bridging oxygen) miteinander verbunden sind (Abbildung 3.3). Im festen Zustand bilden die verschiedenen Anordnungen der Tetraeder und Tetraederketten die unterschiedlichen Silikattypen aus (siehe oben Abbildung 3.2). Im flüssigen Zustand bildet sich eine hochviskose, polymerisierte Schmelze. Die Silikationen sind zu mehr oder weniger

### 3. Eigenschaften von Schlacken

großen Anionenkomplexen verkettet. Der Grad der Verkettung nimmt mit steigendem  $\text{SiO}_2$  Gehalt zu.

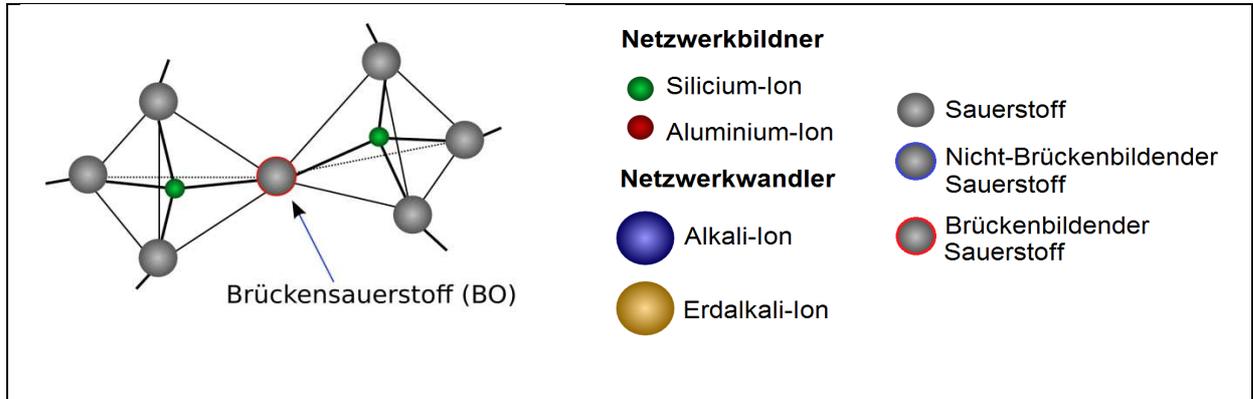


Abbildung 3.3\_Netzwerk aus  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern (nach [31])

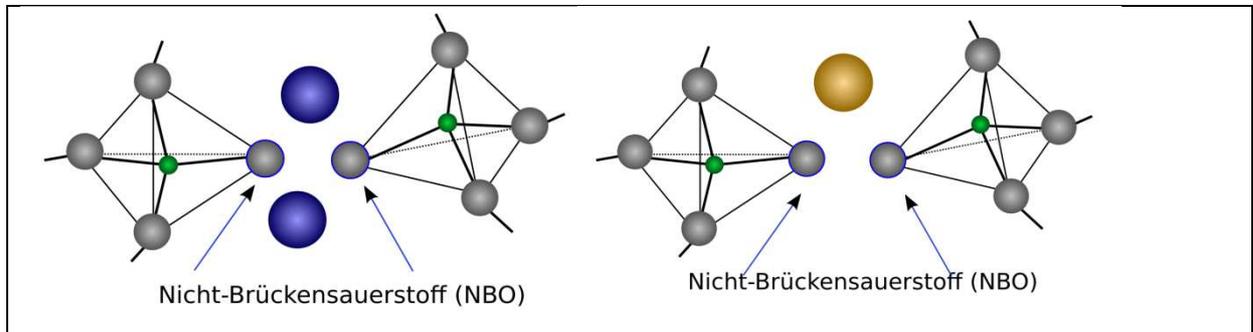


Abbildung 3.4\_Aufspaltung des Netzwerkes durch Alkali- und Erdalkali-Ionen (nach [31])

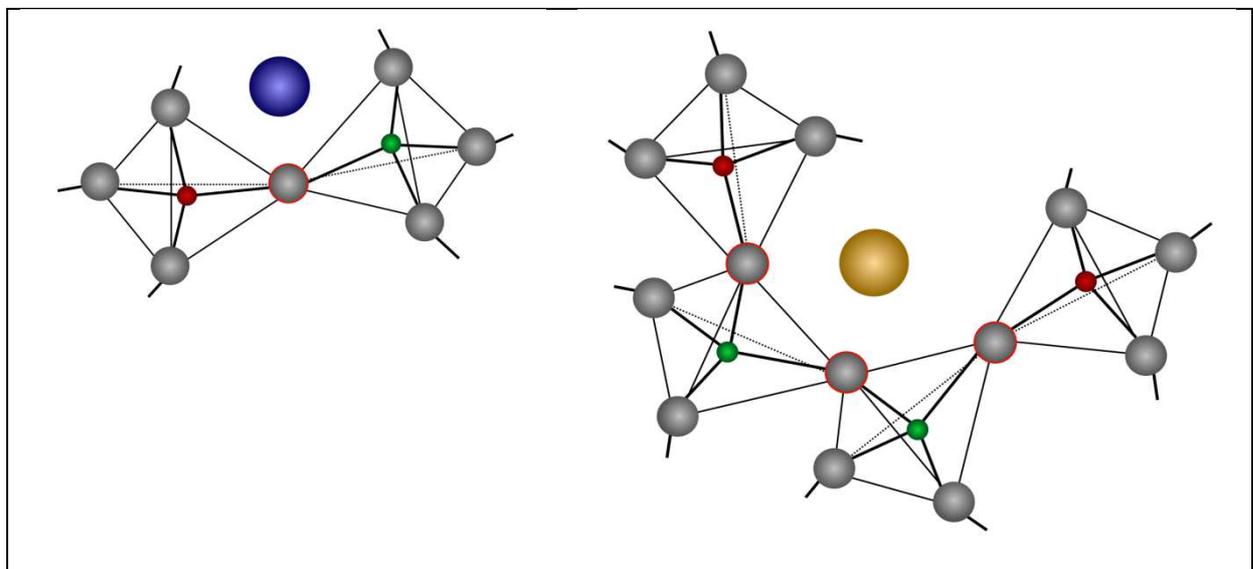


Abbildung 3.5\_Einbindung der Alkali- und Erdalkali-Ionen in das Netzwerk (nach [31])

Treten Netzwerkwandler (basische Oxide) wie Alkali- und Erdalkali-Ionen auf, kommt es zu einer Aufspaltung des Netzwerkes (Abbildung 3.4). Dabei gibt das basische Oxid (Netzwerkwandler, Sauerstoffdonator) den Sauerstoff ab, während das saure Oxid (Netzwerkbildner, Sauerstoffakzeptor) diesen aufnimmt. Der Sauerstoff an der aufgespaltenen

Stelle wird auch als Nicht-Brückensauerstoff (NBO=non bridging oxygen) bezeichnet. (Einteilung der Oxide siehe folgender Abschnitt) Mit einem zunehmenden Angebot an freien Sauerstoffionen werden die Verkettungen mehr und mehr gelöst. Die physikalischen (Viskosität, Diffusionskoeffizient, elektrische Leitfähigkeit) und chemischen Eigenschaften (vom freien Sauerstoff abhängige) werden stark beeinflusst.

Die Alkali- und Erdalkali-Ionen können durch ein weiteres amphoterer Oxid, welches dann als Netzworkebildner agiert, in das Netzwerk eingebaut werden. In Abbildung 3.5 übernimmt das Aluminium-Ion diese Aufgabe. Es findet ein Ladungsausgleich statt und die Netzwerkstruktur bleibt erhalten. [18, 32] Ein Beispiel hierfür stellen die Alkalifeldspate dar.

### 3.3 Chemische Eigenschaften und Kennzahlen

#### 3.3.1 Feldstärke nach Dietzel

Mit der Feldstärke nach Dietzel lässt sich die Abhängigkeit einiger Eigenschaften von Schlacken am besten deuten. Dies bezieht sich auf die Art des Kations innerhalb einer Gruppe des Periodensystems. Beispielsweise bei den Alkalien oder Erdalkalien.

Die Feldstärke ( $F$ ) nach Dietzel wird aus der Anziehungsenergie ( $U$ ) zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen abgeleitet. Dabei werden der tatsächliche Abstand zwischen den beiden betrachteten Ionen und die Valenz (Wertigkeit des Ions und der Elementarladung) beachtet (Formel 3.1). Da in **oxidischen Systemen** das Anion immer das Gleiche ist ( $O^{2-}$ ), genügt als Maßzahl eine der eigentlichen Feldstärke proportionale Größe, die in der Literatur allgemein als Feldstärke bezeichnet wird (Formel 3.2).

$$U' = z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 / a \quad (\text{Formel 3.1})$$

$$F = z/a^2 \quad (\text{Formel 3.2})$$

Kationen mit hoher Feldstärke werden dabei als starke Kationen angesehen. In Tabelle 3.1 sind die sich ergebenden Feldstärken samt aller relevanten Größen für die in dieser Arbeit betrachteten Oxide und der darin auftretenden Kationen angegeben. An dieser Stelle soll noch bemerkt werden, dass die Nebengruppenelemente eine höher polarisierende Wirkung auf das Sauerstoffanion ausüben. Die Feldstärken erhöhen sich damit um 20 % vom errechneten Ausgangswert.

### 3. Eigenschaften von Schlacken

Element	KZ	Valenz Z	EN (Pauling) [kJ/mol]	r <sup>+</sup> (KZ 6) [nm]	r <sup>+</sup> - O a [nm]	F <sub>oxid</sub> (HG) Z/a <sup>2</sup>	F <sub>oxid</sub> (NG) Z/a <sup>2</sup> (+ 20 %)	Funktion des Oxides im Netzwerk
<b>K</b>	<b>{8}</b>	<b>1</b>	<b>0,82</b>	<b>0,133</b>	<b>0,276</b>	<b>13,13</b>		<i>schwache Kationen</i>  NW-Wandler basische Oxide 10 bis 45
Na	{8}	1	0,93	0,098	0,242	17,08		
<b>Na</b>	<b>{6}</b>	<b>1</b>	<b>0,93</b>	<b>0,098</b>	<b>0,23</b>	<b>18,90</b>		
<b>Li</b>	<b>{6}</b>	<b>1</b>	<b>0,98</b>	<b>0,078</b>	<b>0,21</b>	<b>22,68</b>		
<b>Ca</b>	<b>{8}</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0,106</b>	<b>0,248</b>	<b>32,52</b>		
Ca	{6}	2	1	0,106	0,238	35,31		
<b>Fe</b>	<b>{6}</b>	<b>2</b>	<b>1,83</b>	<b>0,083</b>	<b>0,215</b>	<b>43,27</b>	<b>51,92</b>	
<b>Mg</b>	<b>{6}</b>	<b>2</b>	<b>1,31</b>	<b>0,078</b>	<b>0,21</b>	<b>45,35</b>		<i>starke Kationen</i>
Fe	{4}	2	1,83	0,083	0,203	48,53	58,24	amphotere Zwischenoxide 46 bis 125
Mg	{4}	2	1,31	0,078	0,197	51,53		
<b>Ti</b>	<b>{6}</b>	<b>3</b>	<b>1,54</b>	<b>0,069</b>	<b>0,201</b>	<b>74,26</b>	<b>89,11</b>	
Fe	{6}	3	1,83	0,067	0,199	75,76	90,91	
Cr	{6}	3	1,66	0,064	0,196	78,09	93,71	
<b>Al</b>	<b>{6}</b>	<b>3</b>	<b>1,61</b>	<b>0,057</b>	<b>0,189</b>	<b>83,98</b>		
Fe	{4}	3	1,83	0,067	0,188	84,88	101,86	
<b>Al</b>	<b>{4}</b>	<b>3</b>	<b>1,61</b>	<b>0,057</b>	<b>0,176</b>	<b>96,85</b>		
<b>Ti</b>	<b>{6}</b>	<b>4</b>	<b>1,54</b>	<b>0,064</b>	<b>0,196</b>	<b>104,12</b>	<b>124,95</b>	NW-Bildner saure Oxide 125 bis 200
Si	{6}	4	1,9	0,039	0,171	136,79		
<b>Si</b>	<b>{4}</b>	<b>4</b>	<b>1,9</b>	<b>0,039</b>	<b>0,16</b>	<b>156,25</b>		
S	{6}	4	2,58	0,031	0,152	173,13		
Cr	{4}	6	1,66	0,052	0,174	198,18	237,81	
<b>P</b>	<b>{4}</b>	<b>5</b>	<b>2,19</b>	<b>0,034</b>	<b>0,155</b>	<b>208,12</b>		

Tabelle 3.1\_Feldstärken nach Dietzel [7, 8] EN Werte aus [13, 32] EN Werte aus [17]

Bei der Betrachtung des Kationenpaares Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) ist nach dem Feldstärkekriterium Magnesium das stärkere Kation. Generell gilt, dass in dieser Gruppe die Feldstärke von Barium (Ba) zum Beryllium (Be) abnimmt.<sup>8</sup> In der ersten Gruppe der Alkalien besteht die gleiche Gesetzmäßigkeit.

Tabelle 3.1 kann neben den einzelnen Feldstärke-Werten auch eine Einteilung bezüglich der Funktion des sich ergebenden Oxides im Netzwerk entnommen werden. Dabei gibt es die Einteilung in Netzwerkwandler, amphotere Oxide und Netzwerkbildner.

**Netzwerkwandler** sind Oxide, die vorwiegend ionischen Charakter haben und das Netzwerk stören, bzw. es auflockern oder aufspalten. Sie werden auch als basische Oxide bezeichnet, da diese als Sauerstoffdonatoren auftreten. Nach Dietzel weisen sie geringe Feldstärken auf.

<sup>8</sup> Feldstärke nach Dietzel (Stärke des Kations)

1. HG Alkalien: Li > Na > K > Rb > Cs  
2. HG Erdalkalien: Be > Mg > Ca > Sr > Ba

**Netzwerkbildner** bilden, wie der Name schon sagt, eine Netzwerkstruktur aus und weisen höhere Feldstärken auf.<sup>9</sup> Diese Oxide werden auch als saure Oxide bezeichnet, da sie als Sauerstoffakzeptoren auftreten. Der Bindungscharakter ist dabei nicht rein ionisch.

Es ist bekannt, dass der Anteil der Ionenbindung aus der Elektronegativitätsdifferenz abgelesen werden kann. Da es in dieser Arbeit um silikatische Systeme geht, soll auch nur auf die Si-O-Bindung eingegangen werden.

Die Elektronegativitätsdifferenz dieser Bindung liegt bei 1,7 und entspricht somit einem Ionencharakteranteil von 45 %. [32] Der gemischte (also nicht rein ionische oder kovalente) Bindungstyp wird allgemein als Kennzeichen für Netzwerkbildner angesehen.

Zwischen beiden Typen existiert keine scharfe Grenze, sondern es treten Zwischenoxide, sogenannte **amphotere Oxide**, auf. Diese sind in der Lage, sowohl als Netzwerkwandler als auch als Netzwerkbildner aufzutreten.

#### 3.3.2 Schlackenbasizität

Die **klassische Schlackenbasizität** wurde als Größe eingeführt, um die chemische Reaktionsfähigkeit der Schlacke zu definieren. Die Basizität ist eine dimensionslose Größe und darf nicht als chemische Basizität verstanden werden. [33]

Der erste Schritt beruhte auf Relationen zwischen den basischen (netzwerkandelnden) und den sauren (netzwerkbildenden) Bestandteilen als Maß für das chemische Verhalten der Schlacke.

$$B = \frac{\sum \text{Base}}{\sum \text{Säure}}$$

Die einfachste Formulierung ist damit das Massenverhältnis von Calciumoxid zu Siliziumoxid (auch als V-Ratio bezeichnet). Damit folgt diese Betrachtungsweise der Molekulartheorie. Kommen weitere Komponenten hinzu, so ist die Einführung von Korrekturparametern notwendig, um das Potential der basischen Bestandteile auf den gleichen Wert des Calciumoxids zu bringen. Bei den sauren Bestandteilen muss das Niveau dem des Siliziumoxids entsprechen. Besonders die Einbeziehung der Oxide mit amphoterem Charakter birgt Schwierigkeiten. Diese Einführung vieler Korrekturfaktoren führte zur Entwicklung

---

<sup>9</sup> Beispiel: Netzwerkwandler - Na<sub>2</sub>O (F<sub>Na</sub> = 18,9) << Netzwerkbildner - SiO<sub>2</sub> (F<sub>Si</sub> = 156,25)

### 3. Eigenschaften von Schlacken

---

zahlreicher Formeln. Eine Auflistung dieser Formeln würde einige Seiten füllen und gilt zumeist nur für den jeweiligen Anwendungsfall. Eine kleine Auswahl von Basizitätsformeln befindet sich im Schlackenatlas. [30]

Für die Basizität von Kohleaschen bzw. Kohleschlacken finden sich in der Literatur die folgenden formellen Zusammenhänge:

$$B = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (\text{Formel 3.3 a}) \quad (\text{Winegartner}) [34]$$

$$B = \frac{CaO + MgO + K_2O + Na_2O + FeO}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3} \quad (\text{Formel 3.3 b}) \quad (\text{Nowok}) [35]$$

Dies zeigt, dass der Begriff der Basizität als solcher schwieriger zu gebrauchen ist, als dies in der Regel getan wird. Man sollte die Bezeichnung als Sammelbegriff verstehen, da der Begriff weder definiert ist noch einer theoretischen Erläuterung Stand halten würde. [36]

Mit Hilfe der Ionentheorie<sup>10</sup> [37] wird – in Analogie zum pH-Wert in wässrigen Lösungen – ein pO-Wert flüssiger Oxide abgeleitet, welcher ein Maß für die **Basizität** darstellt. Diese Betrachtung folgt der Ionentheorie.

$$B = pO = -\lg a_{O^{2-}} \quad (\text{Formel 3.4})$$

Eine weitere Darstellung der Basizität basiert auf der Differenz zwischen den sauren und den basischen Bestandteilen der Schlacke. Diese wird als „**Excess Base**“ (EB) bezeichnet.

Eine weiterentwickelte Form der Basizität für flüssige Schlacken ist die sogenannte **optische Basizität**. [38] Diese setzt die Konzentration an freien Sauerstoffionen mit bestimmten optischen Eigenschaften der Schlacke in Relation. Ihr Ursprung liegt in der Glasfärbung bei der Glasherstellung. Die Berechnung der optischen Basizität sowie der Zusammenhang zwischen dieser und physikalischen Eigenschaften der Schlacke wurden ausführlich von K.C. Mills behandelt. [39] Die optische Basizität eignet sich unter anderem sehr gut zur Beschreibung der Löslichkeit von Oxiden, wie beispielsweise Na<sub>2</sub>O und MgO. Weitere sehr

---

<sup>10</sup> Die Ionentheorie geht von einer elektrolytischen Dissoziation der Oxidkomponenten aus. Wobei die Molekulartheorie die Annahme trifft, dass die Schlackenkomponenten als komplexe Moleküle vorliegen, welche in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Dissoziationsgleichgewicht mit ihren einfachen „freien“ Oxidkomponenten stehen. Die Ionentheorie beschreibt die Eigenschaften (insbesondere die elektrische Leitfähigkeit) der Schlacke mit großem Erfolg. Froberg füllt die Lücken der Ionentheorie, indem er die Annahme trifft, dass in Schlacken Molekular- und Ionenkomponenten in einem Dissoziationsgleichgewicht nebeneinander vorliegen (siehe Abschnitt 3.2.1).

nützliche Zusammenhänge der Basizität mit prozessrelevanten Größen können dem Schlackenatlas entnommen werden.

Um die Struktur von Silikatschmelzen besser beschreiben zu können, wurde unter anderem von B.O. Mysen [31] ein weiterer Begriff der Basizität eingeführt. Der Ausdruck Brückensauerstoff pro Silizium  $NBO/Si$  bzw. der allgemeinere Begriff Brückensauerstoff pro tetraedisch koordiniertem Kation beschreibt generell den Polymerisationsgrad einer silikatischen Schmelze. Diese Vorüberlegungen bilden schließlich die Grundlage zu dem Ausdruck der als **NBO/T-Verhältnis** bekannt ist. NBO steht dabei für Nichtbrückenbildenden Sauerstoff und T für das tetraedisch koordinierte Kation. Die Berechnung des NBO/T-Verhältnisses, sowie die dazugehörigen Kenngrößen können dem Schlackenatlas [30] und K.C. Mills in [39] entnommen werden.

### 4. Literaturlauswertung

In Abschnitt 1.4.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass Aschen aus der Kohlevergasung in ihrer Zusammensetzung sehr vielseitig sind. Eine Systemeingrenzung ist daher nur ein stark vereinfachtes Abbild von den realen Aschen bzw. Schlacken. Bei den durchzuführenden Alkalioxidaktivitätsmessungen soll das quasisenäre System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  als Repräsentant für die in der Kohlevergasung entstehenden Schlacken stehen.

Im Folgenden wird eine Gesamtübersicht der vorhandenen Phasendiagramme aller Systemkombinationen bis zu den quasibinären Grundsystemen erstellt. Die Ziele für diese Vorgehensweise sind:

- fehlende Informationen in der Literatur identifizieren zu können, um daraus Notwendigkeiten für weitere Untersuchungen formulieren zu können (DTA Messungen, KEMS-Messungen),
- eine Sammlung von Diagrammen zu erstellen, die für weitere Untersuchungen als Grundlage dienen können (DTA-Messungen, Viskositätsmessungen, Oberflächenspannungsmessungen).

Im Anschluss folgt eine Übersicht über ausgewählte quasibinäre Systeme, welche die Untersuchungsgrundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten DTA- und KEMS- Messungen bilden. Die Ziele dieser Übersicht sind:

- Lücken in der Literatur aufzuzeigen (-> sind DTA-Messungen notwendig?),
- (für die Kohlevergasung relevante) Messbereiche eindeutig formulieren zu können -> zur Bestimmung des Alkalipartialdruckes mittels KEMS-Messungen).

#### 4.1 Das System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ und dessen Subsysteme

Die Hälfte der möglichen **sechs quasiquintären Systeme** ist teilweise in der Literatur vorhanden (Tabelle 4.1). Der Rest dieser Phasendiagramme ist gänzlich unbekannt. Generell handelt es sich bei den vorhandenen Systemen um quasiternäre Schnitte. Die dazu durchgeführten Untersuchungen, seien sie experimentell oder rechnerisch, fokussieren sich sehr auf die  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Ränder der Systeme, die alkalireichen Bereiche sind nicht vorhanden.

## 4. Literaturlauswertung

Systemart	N	k	z	Nr.	existent	1	2	3	4	5	6
<b>Gesamtsystem</b>	6	6	1			<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>
5er System	6	5	6	5_1	✓	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	
				5_2	✓	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	
				5_3	✓	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
				5_4	✗	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	
				5_5	✗	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	
				5_6	✗	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	

Verfügbarkeit:  
 Schlacken Atlas [30]  
 Datenbank [40]

Tabelle 4.1\_Übersicht quasiquintäre Systeme des Systems SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O

Knapp ein Viertel der **fünfzehn quasiquaternären Systeme** ist unbekannt. Bei den bekannten Systemen handelt es sich auch hier vorwiegend um quasiternäre Schnitte. Die meisten sind nicht experimentell bestimmte, sondern modellierte Systeme. Die fehlenden Systeme (4.9 bis 4.12) sind, bis auf ein System (4\_9), nichtsilikatische Systeme und setzen sich aus einer Kombination von den drei hier genannten Alkali- und Erdalkalioxiden zusammen.

4er System	6	4	15	Nr.	existent	1	2	3	4	5	6
				4_1	✓	156	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	
				4_2	✓		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	
				4_3	✓	163	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	
				4_4	✓		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	
				4_5	✓		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	
				4_6	✓		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
				4_7	✓	175	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	
				4_8	✓		SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	
				4_9	✗		SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
				4_10	✗		CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
				4_11	✗		CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
				4_12	✗		CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
				4_13	✓		SiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
				4_14	✓		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
				4_15	✓		CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	

Tabelle 4.2\_Übersicht quasiquaternäre Systeme des Systems SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O

Die **zwanzig quasiternären Systeme** (Tabelle 4.3) sind zu drei Vierteln bekannt. Der Größte Teil liegt als experimentell ermitteltes Diagramm vor, wobei diese häufig auf der Alkali reichen Seite unvollständig bzw. mit Annahmen in Form von Extrapolationen gefüllt sind. Die nicht in der Literatur vorhandenen Systeme (3.16 bis 3.20) haben die Gemeinsamkeit, dass sie nicht silikatische Systeme sind und, mit Ausnahme von System 3.16, Kombinationen aus Alkali- und Erdalkalioxiden sind.

#### 4. Literaturlauswertung

3er System	6	3	20	3_1	✓	105	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
				3_2	✓	113	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
				3_3	✓	112	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
				3_4	✓	117	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
				3_5	✓	117	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO
				3_6	✓	134	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
				3_7	✓	132	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
				3_8	✓	138	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
				3_9	✓	104	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
				3_10	✓	103	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
				3_11	✓	104	SiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
				3_12	✓		SiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O
				3_13	✓		SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
				3_14	✓		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
				3_15	✓		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O
				3_16	✗		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
				3_17	✗		CaO	MgO	K <sub>2</sub> O
				3_18	✗		CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O
				3_19	✗		CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
				3_20	✗		MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O

Tabelle 4.3\_Übersicht quasitemäre Systeme des Systems SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O

Tabelle 4.4 zeigt, dass zwei Drittel der **fünfzehn quasibinären Systeme** bekannt sind. Bemerkenswert ist, dass hier für nahezu alle Systeme mindestens ein experimentell ermitteltes System als Grundlage vorliegt. Unbekannt hingegen sind alle Systemkombinationen aus den aufgeführten Alkali- und Erdalkalioxiden.

2er System	6	2	15	2_1	✓	47	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
				2_2	✓	63	SiO <sub>2</sub>	CaO
				2_3	✓	88	SiO <sub>2</sub>	MgO
				2_4	✓	85	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
				2_5	✓	94	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
				2_6	✓	39	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
				2_7	✓	44	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
				2_8	✓	44	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
				2_9	✓	46	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
				2_10	✓	61	CaO	MgO
				2_11	✗		CaO	K <sub>2</sub> O
				2_12	✗		CaO	Na <sub>2</sub> O
				2_13	✗		MgO	K <sub>2</sub> O
				2_14	✗		MgO	Na <sub>2</sub> O
				2_15	✗		K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O

Tabelle 4.4\_Übersicht quasibinäre Systeme des Systems SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O

Betrachtet man die oben aufgeführten Mehrstoffsysteme, wird deutlich, dass die Lücken 2.11 bis 2.15 aus den quasibinären Systemen mit jedem Schritt in ein nächsthöheres System mitgezogen werden. (siehe Tabelle 4.1 bis 4.3) Das gänzliche Fehlen der Systeme 2.11 bis 2.15 erschwert obendrein eine Modellierung und entbehrt der Möglichkeit, diese zu validieren.

### 4.2 Systemlücken in den quasibinären Subsystemen

In den quasibinären Subsystemen des genannten Systems bestehen Lücken in den vier quasibinären Alkali- und Erdalkalimetalloxidsystemen. Dies sind die folgenden Systeme

- I) CaO-Na<sub>2</sub>O
- II) MgO-Na<sub>2</sub>O
- III) CaO-K<sub>2</sub>O
- IV) MgO-K<sub>2</sub>O

Weder experimentelle noch modellierte Systeme sind bislang bekannt.

### 4.3 Eingrenzung des für die Kohlevergasung relevanten Bereiches

Die Systeme 3.3 (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O) und 3.4 (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O) bilden die Grundlage für den für die Kohlevergasung relevanten Bereich. Die darin auftretenden relevanten quasibinären Systeme aus Alkalifeldspaten und Quarz [(Na,K)AlO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>] werden unter dem Einfluss von Erdalkalioxiden [(Ca, Mg)O] eingehender untersucht. In den 6 quasiternären Systemen aus Alkalifeldspaten, Quarz und Erdalkalioxiden [(Na,K)AlO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-(Ca,Mg)O] sollen die Alkalioxidpartialdrücke über der Schlackenschmelze gemessen werden (Abbildung 4.1) (Tabelle 4.5).

## 4. Literaturlauswertung

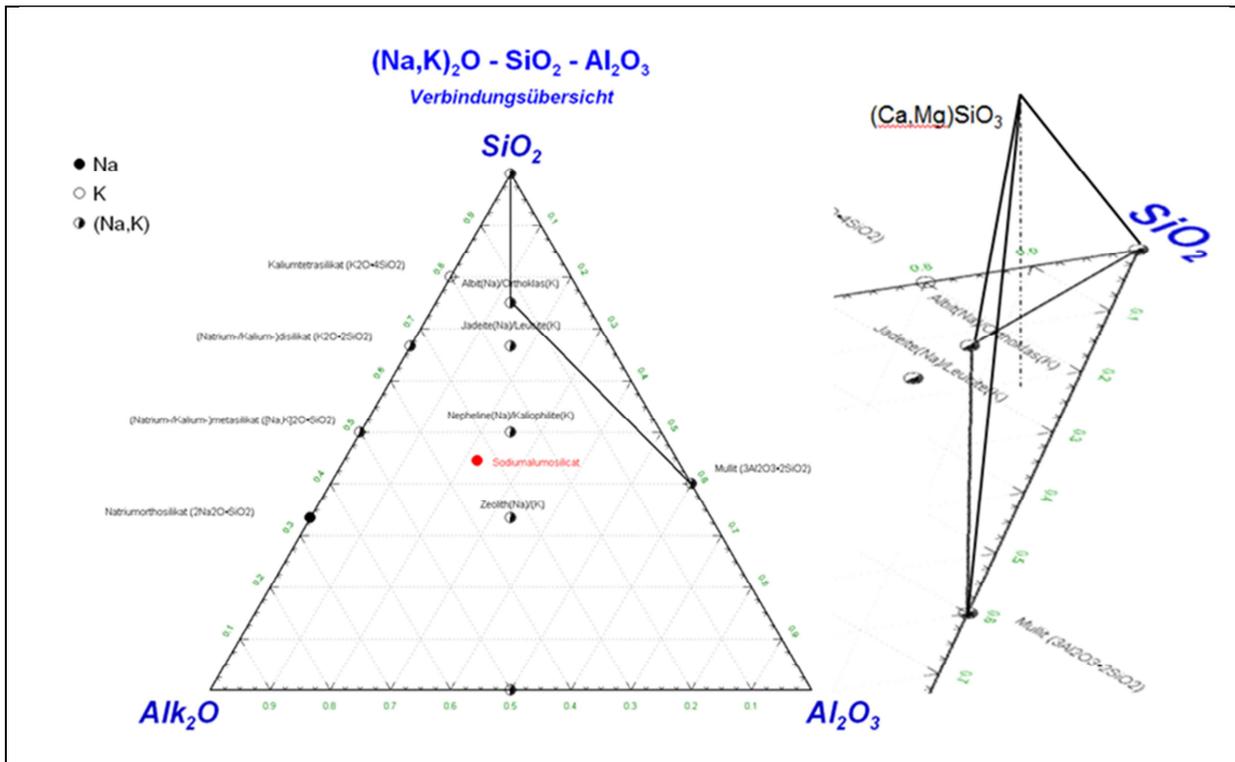


Abbildung 4.1\_Eingrenzung des relevanten Bereiches im System  $(Na,K)AlO_2-SiO_2-(Ca, Mg)O$

I	WA	Wollastonit	$CaSiO_3$	Albit	$NaAlSi_3O_8$
II	DA	Diopsid	$CaMgSi_2O_6$	Albit	$NaAlSi_3O_8$
III	EA	Enstatit	$MgSiO_3$	Albit	$NaAlSi_3O_8$
IV	WM	Wollastonit	$CaSiO_3$	Mikroklin	$KAlSi_3O_8$
V	DM	Diopsid	$CaMgSi_2O_6$	Mikroklin	$KAlSi_3O_8$
VI	EM	Enstatit	$MgSiO_3$	Mikroklin	$KAlSi_3O_8$

Tabelle 4.5\_Auflistung der Messsysteme

### 4.3.1 Systemränder

Die Bezeichnung **Albit** ( $NaAlSi_3O_8$ ) ist mehrdeutig; einerseits bezeichnet es ein Endglied der Plagioklase (Mischkristallreihe zwischen Albit und Anorthit), andererseits steht der Begriff auch für einen schmalen Mischkristallbereich (1 bis 0,9 mol Albit; 0 bis 0,1 mol Anorthit) mit entsprechender Modifikation und strukturellen Ordnungszuständen. [41] In dieser Arbeit ist mit Albit im Allgemeinen der Natronfeldspat gemeint und soll lediglich die chemische Zusammensetzung in einem Wort andeuten.

## 4. Literaturlauswertung

Albit durchläuft bei 980 °C eine Strukturänderung und schmilzt im Bereich von 1100 °C bis 1120 °C auf. [24] Es kann einen Glasglanz haben oder Perlmuttglanz aufweisen. Es ist farblos durchsichtig bis weiß undurchsichtig trüb und kann durch Einschlüsse die unterschiedlichsten Verfärbungen annehmen. Charakteristisch für manche Plagioklase ist ein schillernd blaues Farbspiel.

**Mikroclin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )** ist die triklin Tieftemperaturform des Kalifeldspates. Die zwei Hochtemperaturphasen werden als Orthoklas und Sanidin benannt. Sanidin ist makroskopisch und mikroskopisch durchsichtig und hat eine weitgehend statistische Al-Si-Verteilung. Orthoklas ist oft makroskopisch undurchsichtig, mikroskopisch homogen und durch langsame Abkühlung kann submikroskopisch verzwilligter Mikroclin mit einer höheren Al-Si-Ordnung entstehen. Mikroclin ist meist nicht klar durchsichtig, als Folge einer langsamen Abkühlung, und ist mikroskopisch aus gitterartig verzwilligten triklinen Lamellen aufgebaut. Mikroclin stimmt weitgehend mit Orthoklas überein. [41]

In dieser Arbeit ist mit der Bezeichnung Mikroclin der Kalifeldspat gemeint und soll lediglich die chemische Zusammensetzung in einem Wort andeuten. Der Kalifeldspat schmilzt zwischen 1160 °C und 1180 °C inkongruent zu Leucit und (Rest)Schmelze (Abbildung 4.2).

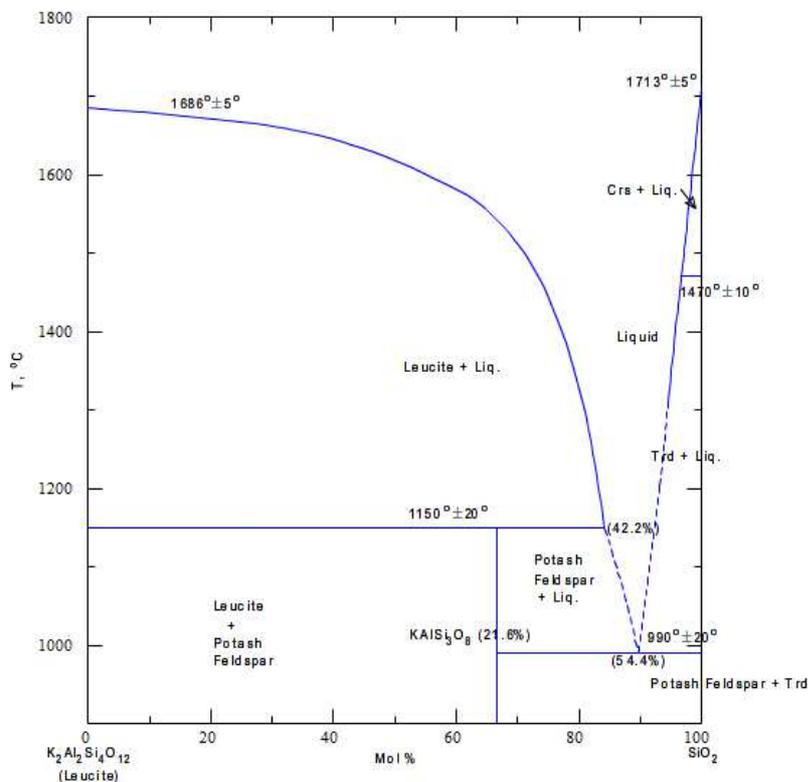


Abbildung 4.2 \_Leucit- $\text{SiO}_2$  [42]

## 4. Literaturlauswertung

**Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )** gehört zur Mineralklasse der Silicate. ([43] S. 6) Chemisch betrachtet ist es ein Calcium-Salz. Neben der triklinen und monoklinen Strukturvariante gibt es mit einer Phasenumwandlung bei  $1126\text{ °C}$  eine triklone (pseudohexagonale) Hochtemperaturform, das Pseudowollastonit. Außerdem existieren noch zwei Hochdruckphasen. ([41] S. 775) Wollastonit schmilzt kongruent bei  $1544\text{ °C}$ . In fester Form kann es durchscheinend bis durchsichtig, farblos bis weiß, auch gelblich, rötlich oder blasgrün gefärbt sein.

**Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )** gehört ebenfalls zur Mineralklasse der Silicate. [43] Bis mindestens 50 kbar besitzt es keine weitere Phasenumwandlung. Die Verbindung schmilzt bei  $1392\text{ °C}$  kongruent. Diopsid weist einen Glasglanz auf, kann farblos weiß sein und grün in verschiedenen Tönungen enthalten. ([41] S. 758)

**Enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ )** gehört zur Pyroxengruppe in die Mineralklasse der Silicate und Germanate. Klinoenstatit ist bis  $600\text{ °C}$  stabil. Darüber liegt das Stabilitätsfeld von Orthoenstatit, welche sich bei  $1000\text{ °C}$  in rhombischen Protoenstatit umwandelt. ([41] S. 750) Bis 4 kbar schmilzt Enstatit bei  $1557\text{ °C}$  inkongruent zu Forsterit und (Rest)Schmelze (Abbildung 4.3). Über 4 kbar schmilzt es kongruent. Enstatit kann grau, grauweiß, grünlich, bräunlich oder gar dunkelgrün gefärbt sein und dabei transparent erscheinen oder einen undurchsichtigen Glasglanz aufweisen.

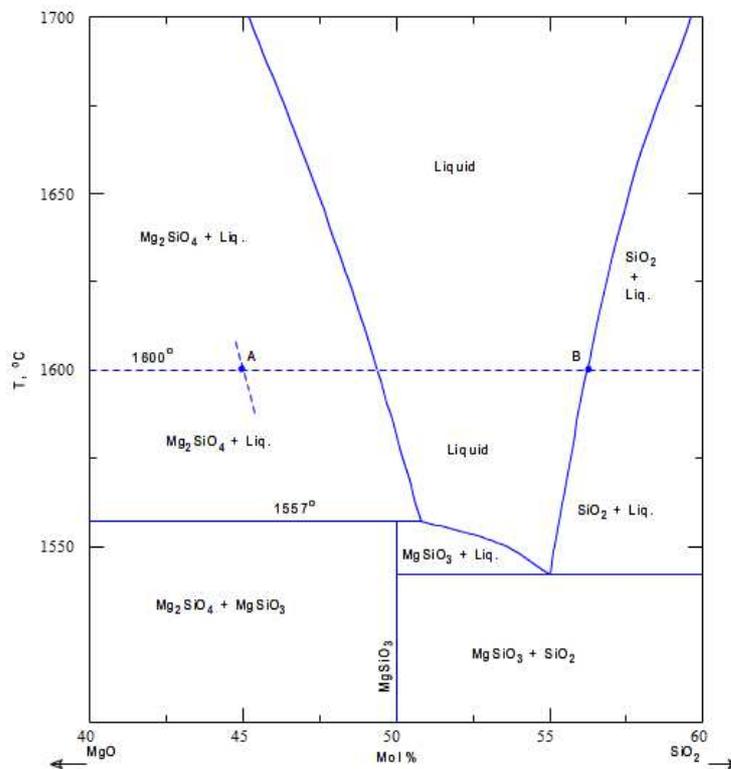


Abbildung 4.3\_MgO-SiO<sub>2</sub> nach [44]

### 4.3.2 Literaturübersicht

Für die modellierten Systeme, welche mit dem Programm Fact Sage [45] zu erstellen sind, werden die folgenden Datenbanken verwendet.

**FTOxid:** Diese Datenbank ist eine Standarddatenbank, welche für die Berechnung von (silikatischen) Schlackensystemen verwendet werden sollte. Die Datenbank arbeitet nach dem quasi-chemischen Modellierungsansatz.

**FZJ/GGT:** Hierbei handelt es sich um eine nichtkommerzielle Datenbank, welche in Kooperation mit der Firma GGT im IEK 2 des Forschungszentrums Jülich GmbH von Frau Dr. Yazhenskikhj entwickelt wird. Diese Datenbank rechnet nach dem Assoziatenmodell.

#### 4.3.2.1 (WA) Wollastonit $\text{CaSiO}_3$ - Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

Nach W.R. Foster [46] bilden Wollastonit und Albit ein einfaches eutektisches System aus (Abbildung 4.4 a). Das Eutektikum liegt bei ca. 80 mol % Albit. Die eutektische Linie fällt offensichtlich mit der Phasenumwandlungstemperatur des Pseudowollastonits bei 1126 °C zusammen.

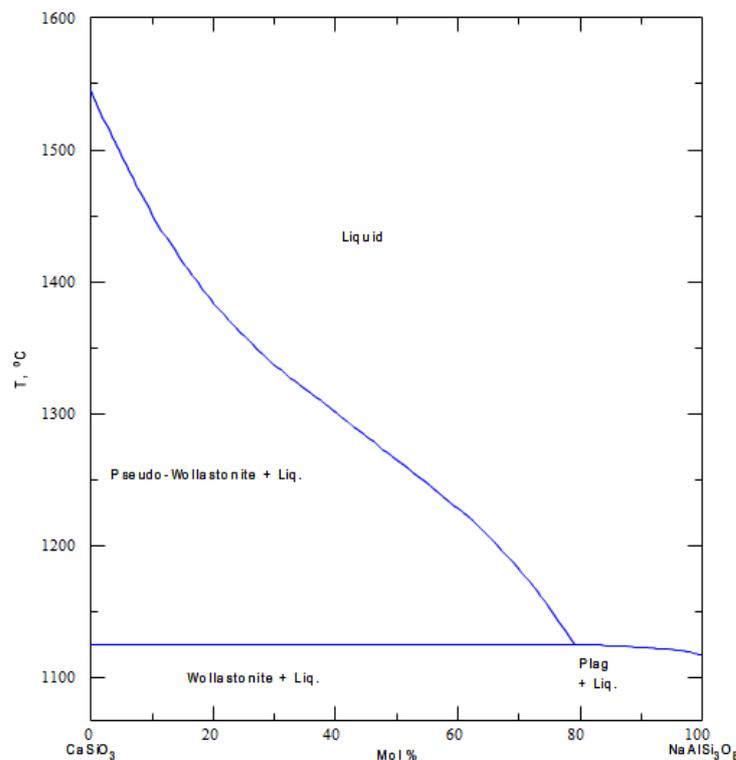


Abbildung 4.4a\_Phasediagramm Wollastonit-Albit nach [46]

## 4. Literaturlauswertung

Mit Fact Sage berechnet liegt die eutektische Linie unterhalb der Phasenumwandlung des Wollastonits, bei einer Temperatur um 1000 °C. Nach der Berechnung mit der Datenbank FTOxid liegt das Eutektikum bei 70 mol %; mit der Datenbank FZJ/GTT (Stand 14.April 2011) hingegen bei weniger als 60 mol % (Abbildung 4.4b).

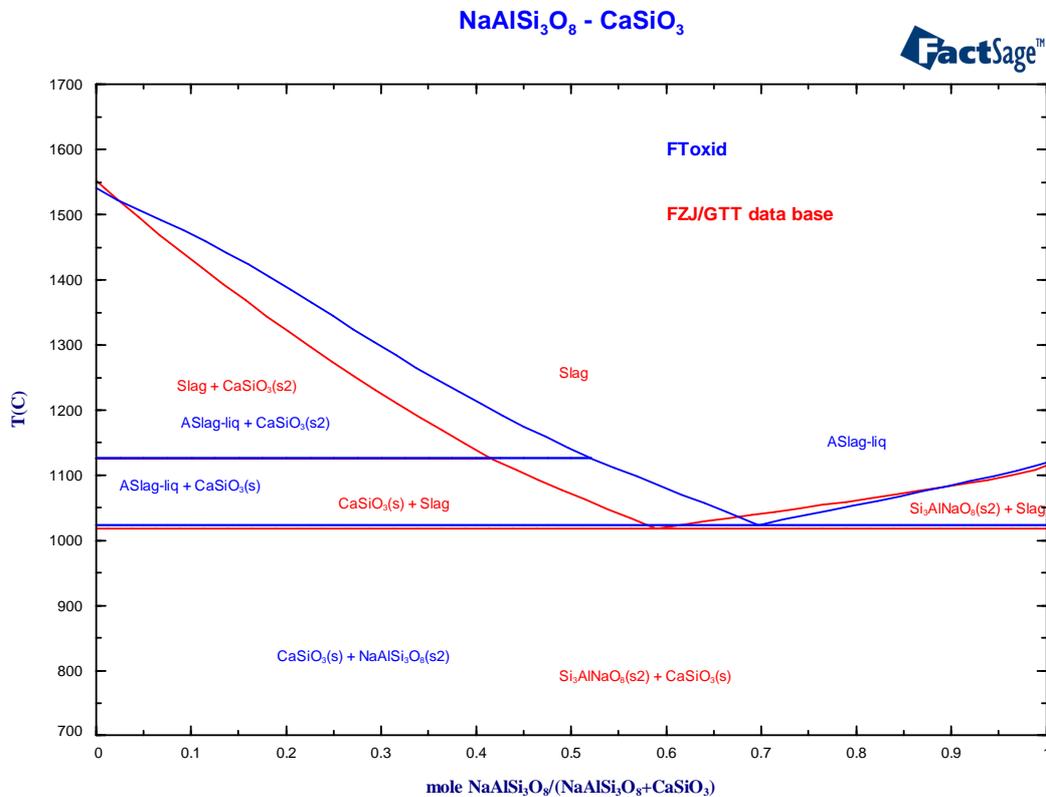


Abbildung 4.4b\_Phasediagramm Wollastonit-Albit berechnet mit Fact Sage, Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FTOxid

### 4.3.2.2 (DA) Diopsid $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

Ein nach J. F. Schairer & H. S. Yoder [47] beschriebenes Phasendiagramm ähnelt einem eutektischen System, allerdings mit den Systemrändern Diopsid und Plagioklas. Der rechte äußere Rand in der Darstellung (Abbildung 4.5a) deutet an, dass durch Calciumeinlagerung Plagioklas entsteht, d.h. eine Schmelzpunkterhöhung findet statt<sup>11</sup>. Der Rest liegt als Schmelze vor. Da Plagioklas nicht mischbar mit Diopsid ist, bildet sich in Folge dessen ein eutektisches System aus. Der Schnittpunkt der beiden Liquiduslinien, den man abstrakt als Eutektischen Punkt sehen

<sup>11</sup> An dieser Stelle wird auf das Phasendiagramm des Systems  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Albit)- $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (Anorthit) nach [16] verwiesen.

#### 4. Literaturlauswertung

könnte, liegt bei etwa 1140 °C und 90 mol % Albit. Die Phasenumwandlung des Albits wird hier nicht dargestellt.

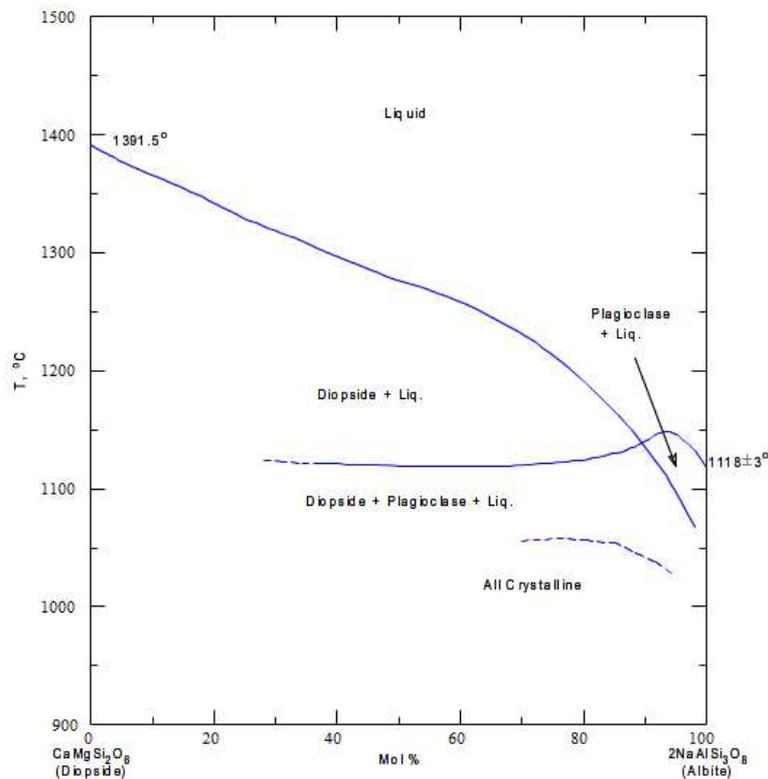


Abbildung 4.5a\_Phasediagramm Diopsid-Albit nach [47]

Die mit Fact Sage berechneten Diagramme sind in Abbildung 4.5b zu sehen und könnten kaum unterschiedlicher sein.

Das mit der Datenbank FTOxid berechnete Diagramm zeigt reichliche Phasen auf. Dabei wird angenommen, dass sich durch die Einlagerung von Calcium und Magnesium Olivine und (Klino)Pyroxene bilden. Die Wechselwirkungen untereinander sind in diesem Diagramm kaum nachzuvollziehen. Die entstandene Darstellung wird als wenig aussagekräftig gewertet.

Die Berechnung mit der FZJ/GTT-Datenbank markiert ein der Literatur ähnliches Bild. Es zeigt ein eutektisches System mit begrenzter Löslichkeit auf der diopsidreichen Seite. Das Eutektikum liegt bei knapp 70 mol % Albit, die eutektische Linie liegt knapp oberhalb der Albit Phasenumwandlung (980 °C) um 1000 °C

## 4. Literaturlauswertung

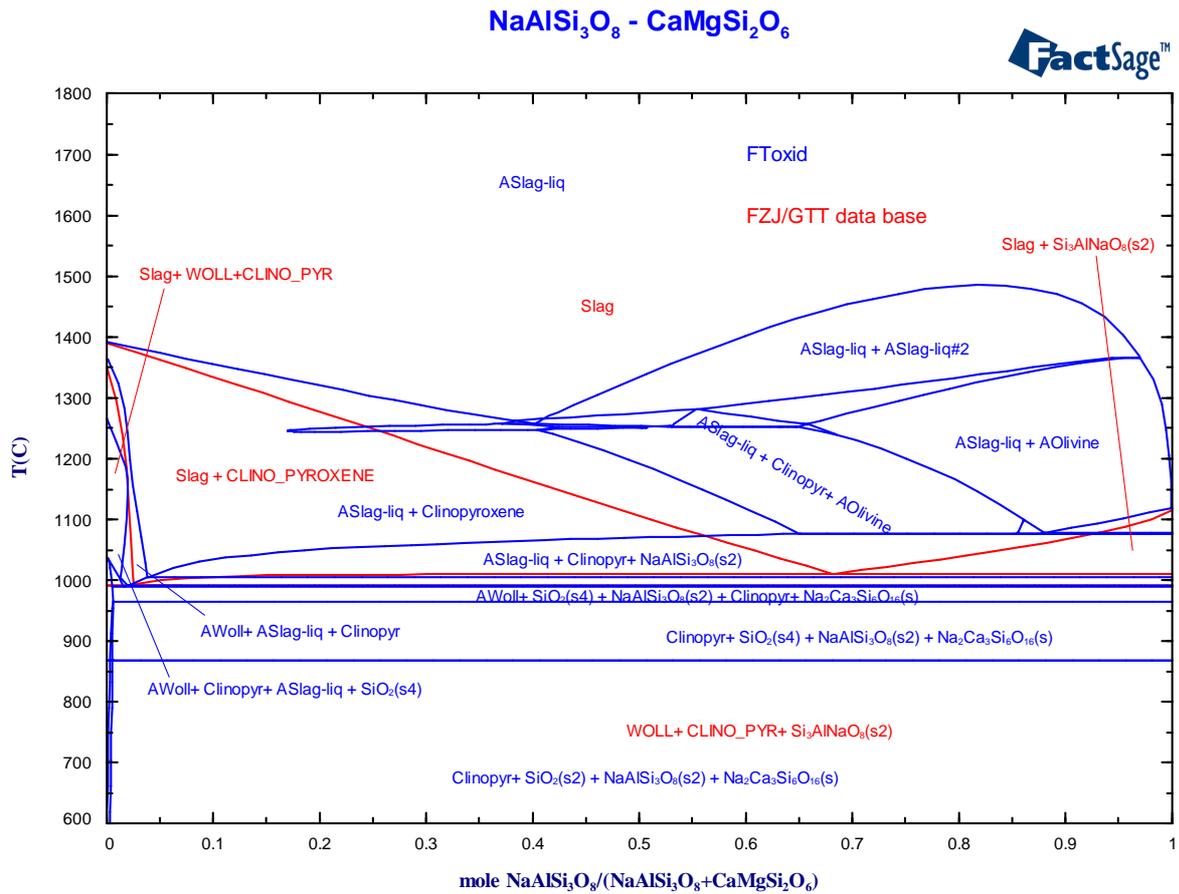


Abbildung 4.5b\_ Phasendiagramm Diopsid-Albit berechnet mit Fact Sage, Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FToxid

### 4.3.2.3 (EA) Enstatit MgSiO<sub>3</sub> - Albit NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Für das System Enstatit-Albit liegen keine Literaturdaten vor. Die Berechnungen mit den beiden genannten Datenbanken können grafisch in Abbildung 4.6 nachvollzogen werden.

## 4. Literaturlauswertung

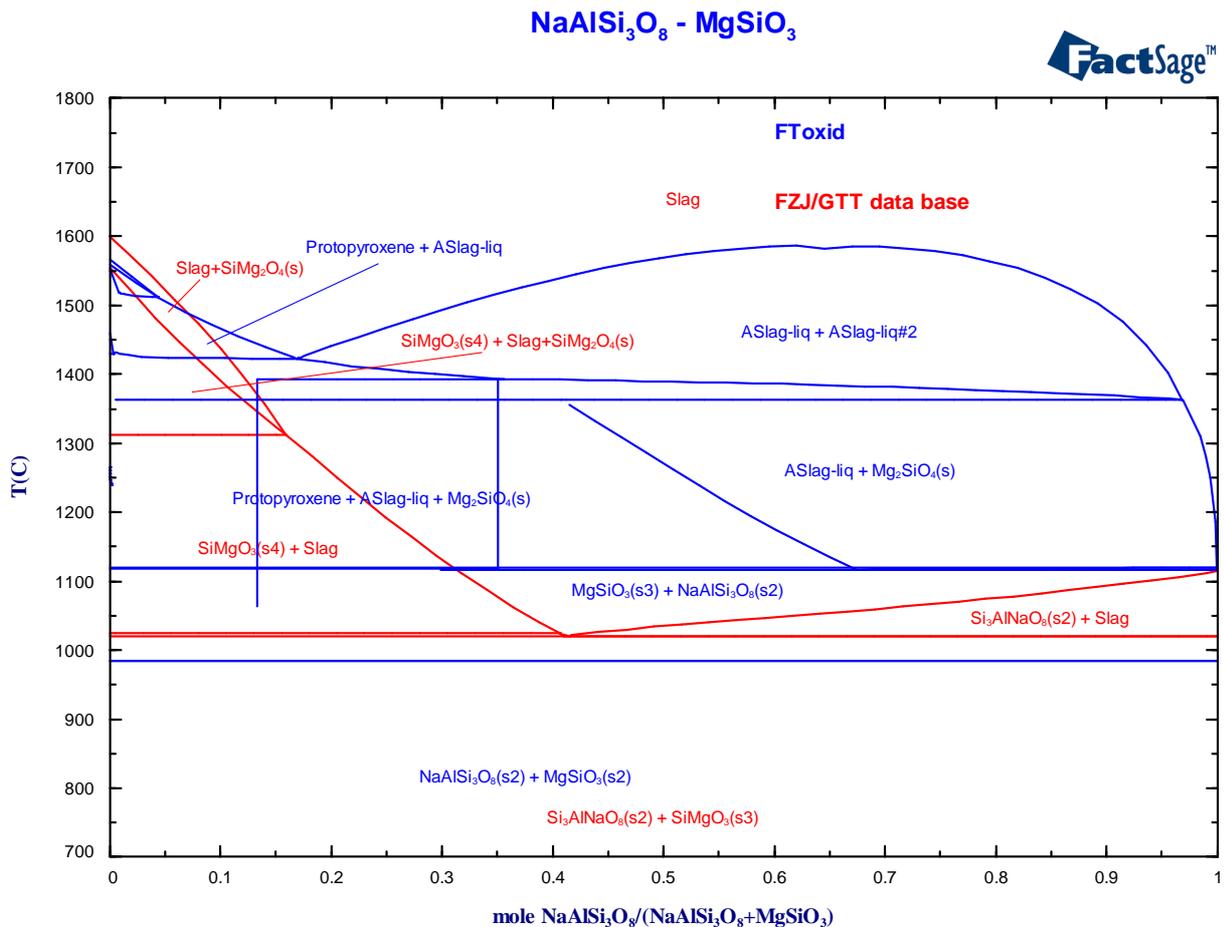


Abbildung 4.6\_Phasediagramm Enstatit-Albit berechnet mit Fact Sage, Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FTOxid

Das mit FTOxid berechnete Diagramm zeigt ähnliche Ansätze wie das im vorherigen Abschnitt beschriebene. Auch dieses wird als wenig aussagekräftig bewertet, da hier die Phasengrenzen nicht eindeutig sind.

Die Berechnungen mit FZJ/GTT ergeben ein eutektisches Diagramm. Die Eutektische Linie fällt mit der Enstatitphasenumwandlung um 1000 °C zusammen. Das Eutektikum liegt knapp oberhalb 40 mol % Albit. In der Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass Enstatit inkongruent schmilzt und sich dadurch die Liquiduslinie hebt.

### 4.3.2.4 (WM) Wollastonit CaSiO<sub>3</sub> – Mikroclin KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

In der Literatur existiert bislang keine Phasendiagrammdarstellung für dieses System. Unter der Verwendung der zwei genannten Datenbanken, ergeben sich die in Abbildung 4.7 dargestellten Phasenlinien.

## 4. Literaturlauswertung

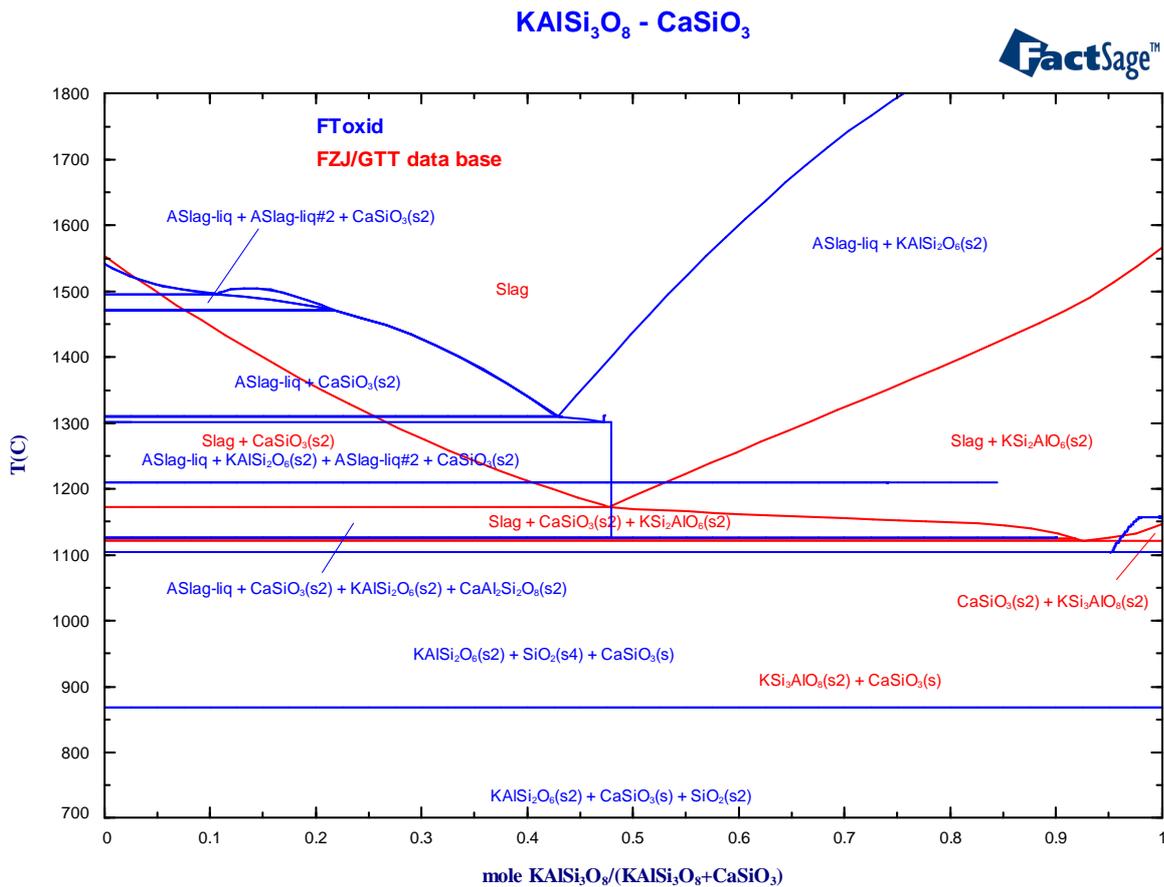


Abbildung 4.7\_Phasediagramm Wollastonit-Mikroclin berechnet mit Fact Sage, Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FTOxid

Das mit FTOxid erstellte Phasendiagramm deutet abstrahiert ein eutektisches System an, in welchem sich ein weiteres Eutektikum auf der wollastonitreichen Seite ausbildet. Die Phasenlinien zeigen ein unvollständiges Bild. Am meisten ins Auge sticht jedoch die Tatsache, dass das aus dem inkongruenten Schmelzen des Mikroklins entstandene Leucit über dem eigenen Schmelzpunkt von 1690 °C bis zu einer Temperatur jenseits von 1800 °C stabil zu sein scheint. Dieser Umstand zeigt, dass auch dieses Diagramm mit Vorsicht zu lesen ist, da die FTOxid-Datenbank bezüglich des Leucit-Schmelzpunktes noch nicht angepasst zu sein scheint.<sup>12</sup>

Die Berechnungen mit der FZJ/GTT-Datenbank zeigen recht klar ein eutektisches System an, in welchem sich ein weiteres Eutektikum auf der mikroclinreichen Seite ausbildet.

### 4.3.2.5 (DM) Diopsid CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - Mikroclin KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Für dieses System liegen keine Literaturdaten vor. In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse der Fact Sage-Berechnungen unter der Verwendung der zwei genannten Datenbanken dargestellt.

<sup>12</sup> Einen Hinweis darauf gibt die Verbindungsdatenbank (Compound) in Fact Sage, denn dort ist weder in der FTOxid-Datenbank noch in den anderen vorhandenen der Leucit-Schmelzpunkt angegeben

## 4. Literaturlauswertung

Das mit FTOxid erzeugte Phasendiagramm zeigt zahlreiche Phasengrenzenlinien. Sehr stark abstrahiert ist ein eutektisches System zu erkennen, mit begrenzter Löslichkeit an den Rändern. Wie im System Wollastonit-Mikroclin ist auch hier das Leucit stabiler, als es sein soll.

Die Phasengrenzenlinien die mit FZJ/GTT berechnet sind, zeichnen ein eutektisches System, welches in der Nähe des Eutektischen Punktes zwei nicht mischbare Schlacken bildet, die aber mit steigender Temperatur in eine Schlacke übergehen. Würde eine Mischbarkeit angenommen werden, die nach weiteren Datenbankoptimierungen wahrscheinlich ist, so würde sich ein einfaches eutektisches System ausbilden. Das Eutektikum liegt bei knapp 60 mol % Mikroclin und 1130 °C.

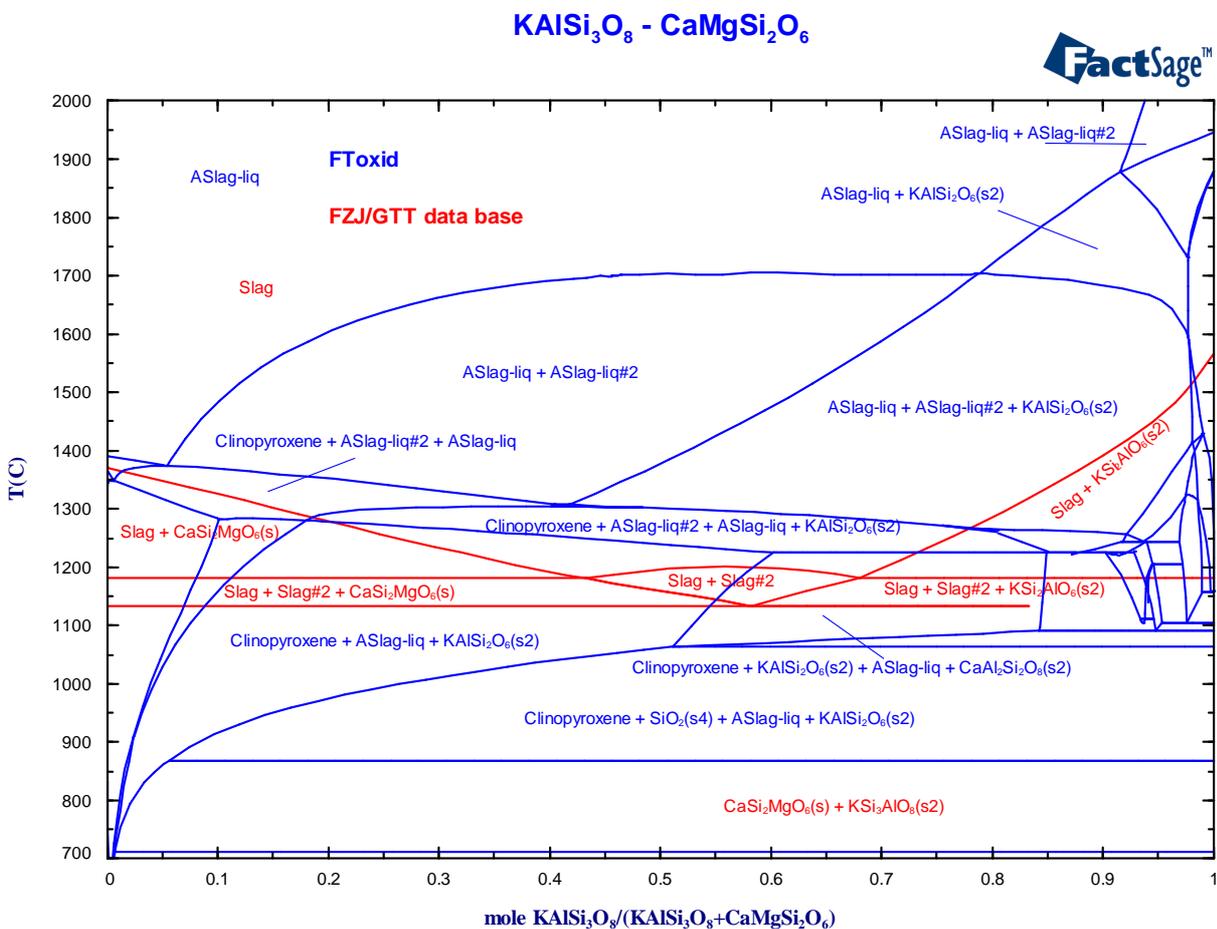


Abbildung 4.8\_ Phasendiagramm Diopsid-Mikroclin berechnet mit Fact Sage, Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FTOxid

### 4.3.2.6 (EM) Enstatit MgSiO<sub>3</sub> - Mikroclin KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Auch für dieses System existiert kein Diagramm in der Literatur. Abbildung 4.9 zeigt die mit Fact Sage berechneten Diagramme.

## 4. Literaturlauswertung

Die Phasengrenzenlinien, welche mit FToxid berechnet wurden, zeichnen abstrahiert ein eutektisches System mit zwei nichtmischbaren Schlacken in der Nähe des Eutektikums. Zwei Aussagen des Diagrammes scheinen jedoch fragwürdig: zum einen die schon genannte Leucitstabilitat und zum anderen das Vorkommen von Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), welches eigentlich mit den vorhandenen Alkali- und Erdalkalioxygenen sowie dem Aluminiumoxid, die das System beschreibenden Silikate bzw. Feldspate gebildet hat.

Das mit FZJ/GTT erzeugte Diagramm zeigt ähnlich wie im System Wollastonit-Mikroclin zwei eutektische Punkte. Ebenso wie im System Diopsid-Mikroclin werden im Bereich des Eutektikums auf der enstatitreichen Seite zwei nichtmischbare Schlacken gebildet. Wie in den zuvor beschriebenen Systemen ist auch hier das inkongruente Aufschmelzen des Enstatits und Mikroclins zu erkennen.

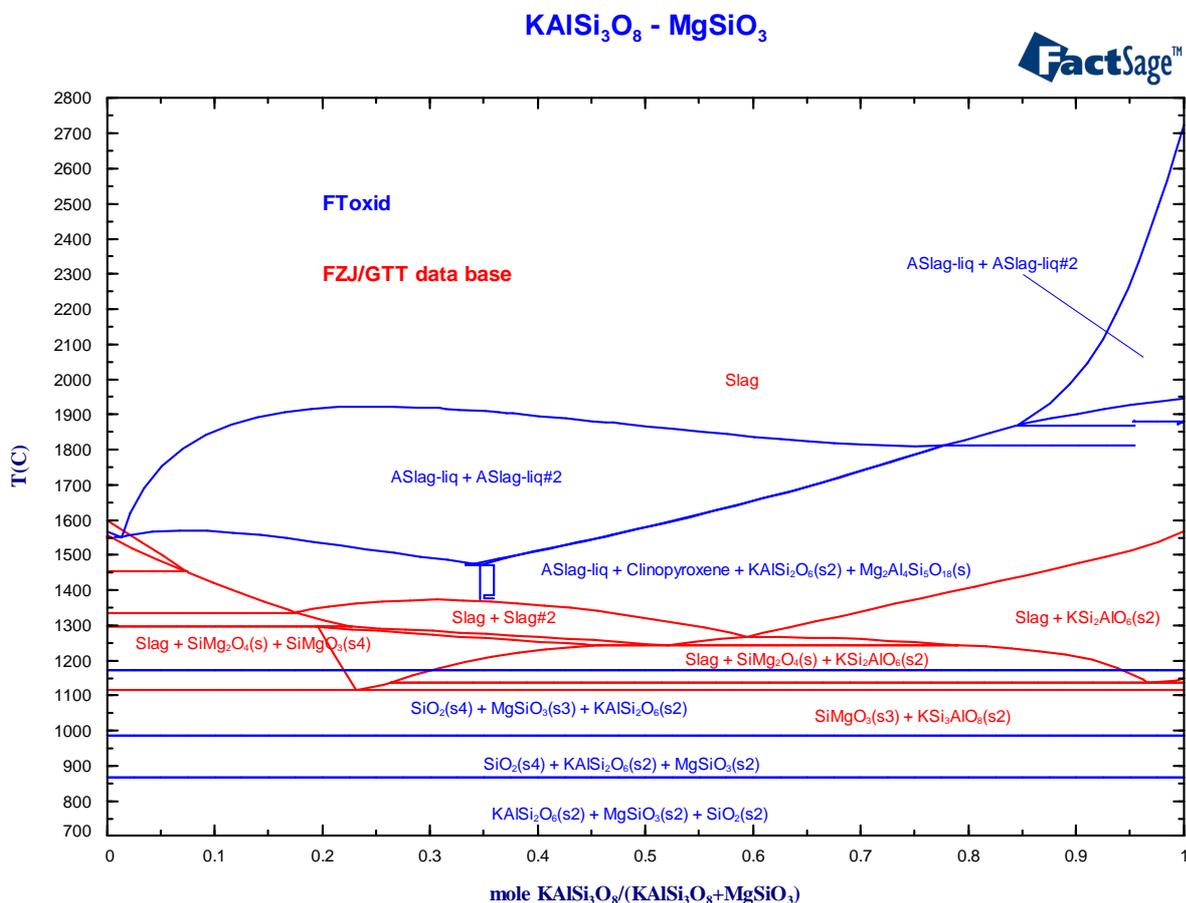


Abbildung 4.9\_Phasediagramm Enstatit-Mikroclin berechnet mit Fact Sage, Datenbanken: rot FZJ/GTT; blau FToxid

### 4.4 Zusammenfassung und Präzisierung der Aufgabenstellung

In den quasibinären Systemen bestehen die in Abschnitt 4.2 genannten vier Systemlücken:  $\text{CaO-Na}_2\text{O}$ ;  $\text{MgO-Na}_2\text{O}$ ;  $\text{CaO-K}_2\text{O}$  und  $\text{MgO-K}_2\text{O}$ . Um höherwertige Systeme modellieren zu können,

#### 4. Literaturlauswertung

---

ist es sinnvoll, diese Lücken zu schließen. Es wird vorgeschlagen, dies mit der Untersuchungsmethode der Differenzthermoanalyse zu tun. Diese Methode eignet sich sehr gut zur Bestimmung von Phasendiagrammen (siehe Abschnitt 5.1).

Der für die Kohlevergasung relevante Bereich wurde auf das System  $(\text{Na},\text{K})\text{AlO}_2\text{-SiO}_2\text{-(Ca, Mg)O}$  eingegrenzt. Daraus ergeben sich die sechs Systeme:

- I) Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) - Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )
- II) Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) - Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )
- III) Enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ ) - Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )
- IV) Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) - Mikroklin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )
- V) Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) - Mikroklin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )
- VI) Enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ ) - Mikroklin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )

In Worten gilt es, den Einfluss der Erdalkalioxide  $(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}$  auf den Alkalioxiddampfdruck  $p_{\text{Na},\text{K}}$  im System  $(\text{Na},\text{K})\text{AlO}_2\text{-SiO}_2$  zu untersuchen. Mit der Methode der Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie /KEMS) kann dieses Wissen am besten erlangt werden.

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

Die beschriebene Literaturrecherche in Abschnitt 4. weist bereits Lücken in der Verfügbarkeit quasibinärer Systeme auf. Um auf Basis der quasibinären Systeme höherwertige Systeme modellieren zu können, ist eine Kenntnis dieser unabdingbar. Für das repräsentative Sechsstoffsystem der üblichen Kohleschlacken, existieren nach Tabelle 4.4 bislang die Phasendiagramme der folgenden vier quasibinären Alkali- und Erdalkalimetalloxidssysteme nicht:

- I) CaO-Na<sub>2</sub>O
- II) MgO-Na<sub>2</sub>O
- III) CaO-K<sub>2</sub>O
- IV) MgO-K<sub>2</sub>O

Das Ziel der im Folgenden beschriebenen Arbeiten liegt in der Bestimmung der bislang unbekannt Phasendiagramme der Systeme I bis IV mit Hilfe der Differenz-Thermo-Analyse (DTA).

### 5.1 Die Thermische Analyse

Die Thermische Analyse (TA) bezeichnet eine Gruppe von Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz bzw. eines Substanz-und/oder Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, während die Substanz einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird. [48] (In [48] sind die Prinzipien der Thermogravimetrie aufgeführt.)

Bei der DTA-TG-Messapparatur werden demnach zwei Verfahren miteinander kombiniert. Zum einen die **Differenz-Thermo-Analyse (DTA)** und zum anderen die **Thermogravimetrie (TG)**.

Die **Differenz-Thermo-Analyse** ist eine von Le Chatelier 1887 begründete Messmethode, welche die Temperaturdifferenz ( $\Delta T = T_R - T_P$ ) einer Referenzprobe ( $T_R$ ) und der zu messenden

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

---

Probe ( $T_P$ ) erfasst. Die Probensubstanz und die Referenzsubstanz durchlaufen dabei gleichermaßen ein Temperatur-Zeitprogramm. Der Anstieg der Proben temperatur sollte linear über die Zeit verlaufen. Das Messsignal ist die Temperaturdifferenz über der Proben temperatur. [49] Die Signalerfassung der Temperatur erfolgt über Thermoelemente, die mit den Tiegelböden in Kontakt stehen. Die beiden Thermoelemente sind gegeneinander geschaltet, so dass eine gleichzeitige Registrierung der Differenztemperatur ( $\Delta T = T_R - T_P$ ) und der Absoluttemperatur (=Proben temperatur  $T_P$ ) möglich ist. Die daraus errechnete Temperaturdifferenz  $\Delta T = f(T)$  oder  $f(t)$  wird in einem Diagramm in der Form  $\Delta T/T$  oder  $\Delta T/t$  dargestellt und als Differenzthermogramm bezeichnet.<sup>13</sup> Zur exakten Auswertung der DTA-Thermogramme ist ein reproduzierbarer, linearer Temperaturanstieg nötig. Die optimale Aufheizgeschwindigkeit sollte der jeweils untersuchten Substanz angepasst werden, da diese von Größen wie der Wärmeleitfähigkeit, der Schüttdichte und der Masse des zu messenden Materials abhängt.

Wünschenswert ist eine möglichst rasche und schwingungsfreie Temperatureinstellung. [51]

Die **Thermogravimetrie** ist eine Messmethode, bei der die Änderung der Masse einer zu messenden Probe erfasst wird. Der Massenverlust oder die Zunahme der Masse in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit, erlaubt dem Versuchsdurchführenden Aussagen über Verdampfungs-, Sublimations-, Zersetzungs-, Entwässerungs-, Verbrennungs- und Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse zu tätigen.

Die Kombination der beiden Messmethoden kann sehr vielseitig eingesetzt werden. Zur

- Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen (beim Schmelzen, Verdampfen, Sublimieren, Erstarren [auch Glasübergänge], Kondensieren, Resublimieren) erster und höherer Ordnung,
- Bestimmung von Energieumsätzen (Umwandlungswärmen),
- Bestimmung der Wärmekapazität (bei konstanter Probenmasse).

In dieser Arbeit wird die Methode zur Ermittlung von Phasenumwandlungstemperaturen erster Ordnung verwendet, um daraus ein Phasendiagramm ableiten zu können (siehe experimenteller Teil).

---

<sup>13</sup> Häufig wird der Fehler begangen, den Begriff "Differentialthermoanalyse" zu gebrauchen. Da aber das Meßsignal eine Differenz und keinen Differentialquotient, d.h. eine Ableitung einer physikalischen Größe, darstellt, ist der Begriff Differenzthermoanalyse zu gebrauchen [50]

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

### 5.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer DTA-TG-Messapparatur

Der Aufbau der verwendeten DTA-TG-Messapparatur (STA 429 der Firma Netzsch) setzt sich im Wesentlichen aus den in den Abbildungen 5.1a und 5.1b dargestellten fünf Einheiten zusammen.

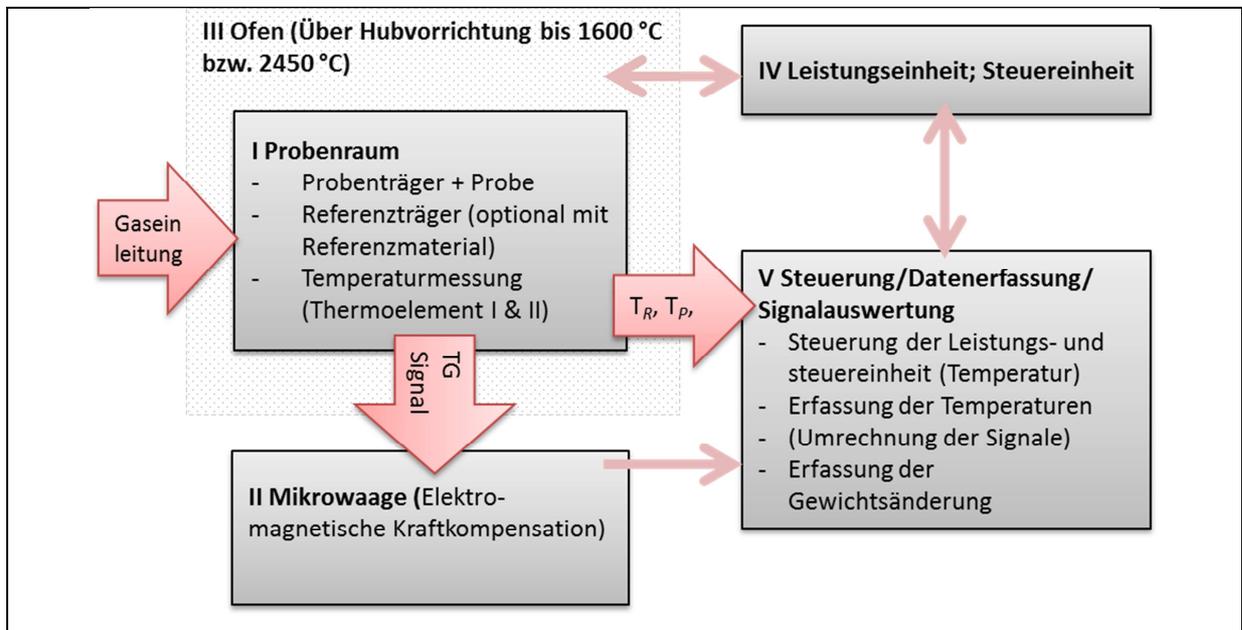


Abbildung 5.1a\_Funktionsprinzip einer DTA-TG-Messeinrichtung

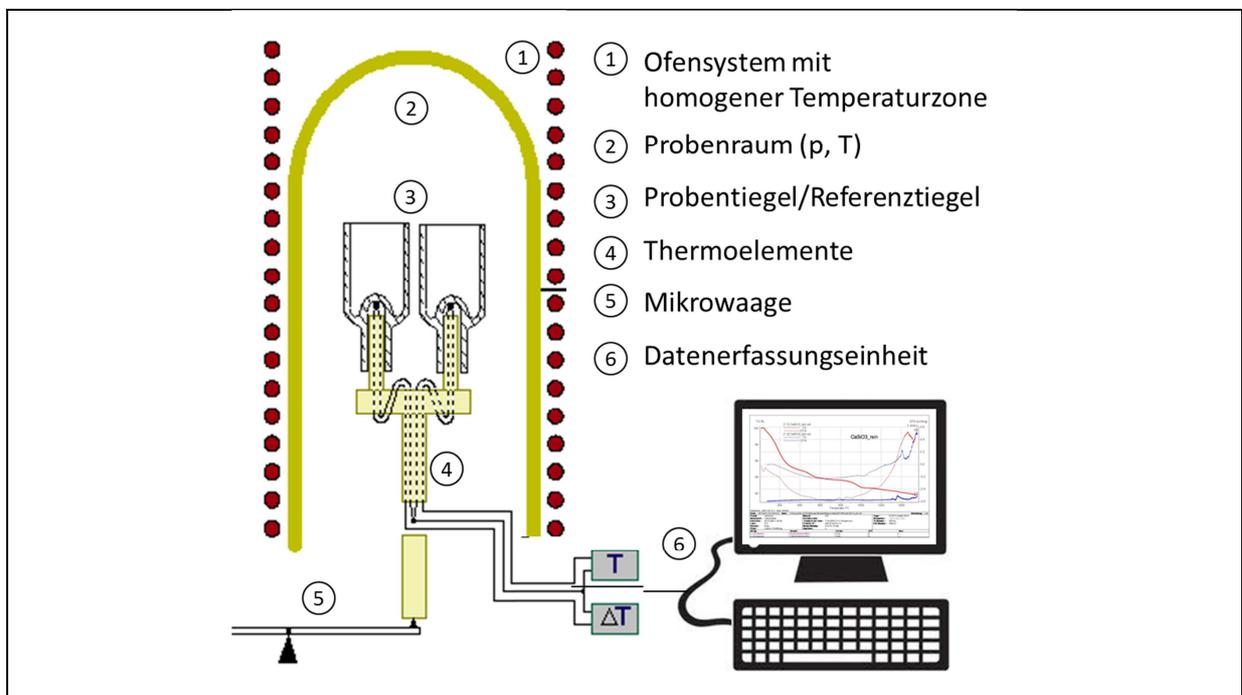


Abbildung 5.1b\_Aufbau einer DTA-TG-Messeinrichtung nach [52]

### **Probenraum / Ofenraum**

Der Probenraum ist von einem Druckbehälter umgeben, welcher neben der Abschirmfunktion noch eine Heizfunktion hat. Wichtig ist hierbei, dass das verwendete Ofensystem eine homogene Temperaturzone erzeugt. Die Ofenapparatur ist auf einer Hubvorrichtung angebracht, wird über den Probenträger gestülpt und gasdicht verschlossen. Der Ofen selbst ist austauschbar. Je nach geforderter Messtemperatur kann ein Ofen mit einer maximalen Heizleistung bis 1600 °C oder bis 2450 °C angebracht werden. Die Leistungs- und Steuereinheit ist für den Ofenbetrieb notwendig und wird von dem Datenerfassungssystem betrieben.

Der Probenraum kann mit Gas oder Gasgemischen jeglicher Art versorgt werden, je nachdem ob oxidierende, reduzierende oder inerte Atmosphären benötigt werden.

Im Probenraum befindet sich auf einer symmetrischen Anordnung der Probenträger sowie der Träger des Referenzmaterials. Die am häufigsten verwendeten Tiegelmaterialien sind auf der Metallseite das Platin (Pt) und auf der Keramikseite die Oxidkeramiken Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ). Diese weisen gute Eigenschaften im Hochtemperaturbereich (Ausdehnung, Wärmeleitung, Oxidation etc.) und keine Phasenumwandlungen über einen großen Temperaturbereich auf. Es sind, je nach Anwendungsfall, auch andere Tiegelmaterialien denkbar. In den Tiegelböden befindet sich jeweils ein Thermoelement.

### **Mikrowaage**

Die symmetrische Anordnung der Tiegel ist auf einem Keramikstab angebracht, welcher mit einer Mikrowaage gekoppelt ist. Diese arbeitet nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation. Wie im vorherigen Abschnitt bereits beschrieben, ermöglicht das Erfassen einer Massenänderung, Aussagen über Verdampfungs-, Sublimations-, Zersetzungs- und Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse zu tätigen.

### **Steuerung / Datenerfassung / Signalauswertung**

Gesteuert wird die Ofeneinheit. Erfasst werden die Temperaturen in den Tiegelböden (Thermoelemente) sowie Massenänderungen (Mikrowaage).

Bei der Signalauswertung wird zum einen die Massenänderung erfasst und in Form einer TG-Kurve (Maßeinheit % oder  $\mu\text{g}$ ) über die Zeit (t) oder über die Temperatur (T) dargestellt. Zum anderen werden die Thermospannungen der Thermoelemente des Referenz- und des Probentiegels erfasst und entsprechend der im System hinterlegten Funktion des jeweiligen

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

Thermoelementtyps<sup>14</sup> umgerechnet. Das für die Auswertung verwendete Signal ist die Differenz der beiden erfassten Temperaturen ( $\Delta T = T_R - T_P$ ).

Bei den in dieser Arbeit dargestellten Differentialthermogrammen zeigt das Messsignal bei endothermen Prozessen nach oben.

### 5.1.2 Deutung der DTA/TG-Messkurven

Obwohl die Differenz-Thermo-Analyse mit dazugehöriger Gravimetrie im ersten Augenblick eine recht simple Methode zu sein scheint, so ist sie doch dank der vielen Auswertemöglichkeiten der lediglich zwei Signale ( $T, m$ ) sehr vielseitig und ergiebig.

Wie oben bereits angedeutet, werden zwei Temperaturen (Proben temperatur, Referenztemperatur) erfasst. Weicht die Proben temperatur von der Referenztemperatur ab, so kann davon ausgegangen werden, dass in der Probe Umwandlungsprozesse geschehen, die dem gesamten System entweder Wärme entziehen oder Wärme abgeben. Eine Reaktion oder Phasenumwandlung findet statt. Deutlich sichtbar wird dies erst, wenn die Differenz der beiden Messtemperaturen gegen die Zeit (oder Probenraumtemperatur berechnet aus Temperaturkalibrierung und der Zeit) dargestellt wird (Abbildung 5.2).

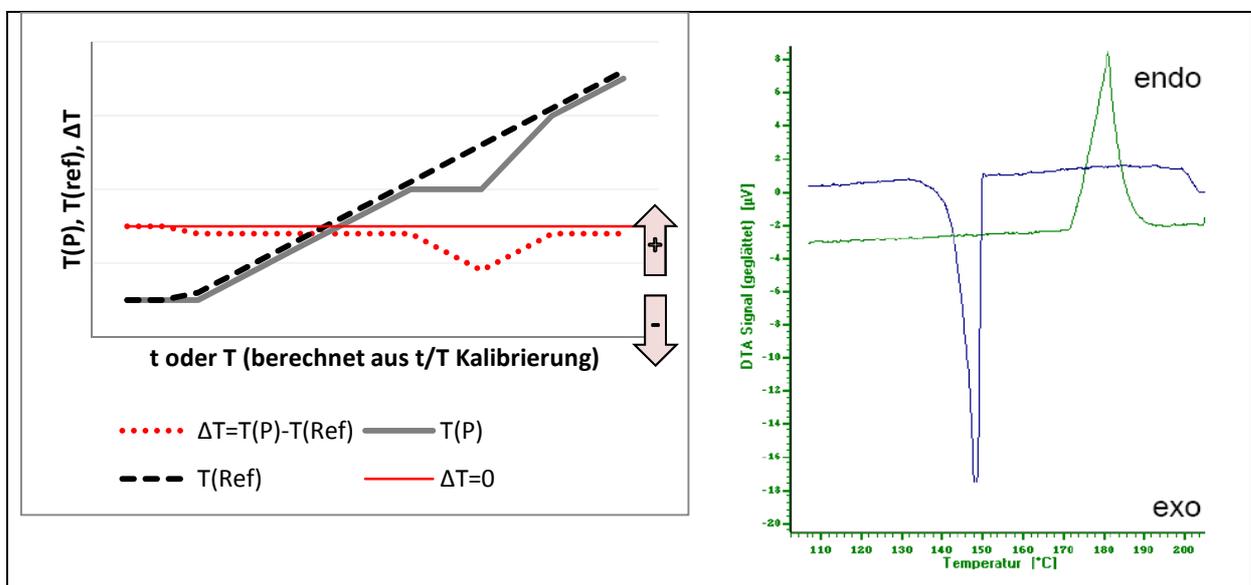


Abbildung 5.2\_Darstellung links:  $\Delta T$  vs.  $t$  (oder  $T$ ); rechts: DTA Signal vs.  $T$

<sup>14</sup> Bei Hochtemperaturmessungen Pt/Rh-Elemente Typ R oder Typ S mit max. Temperatur bis 1600  $^{\circ}\text{C}$  oder W/Rh Typ C mit max. Temperaturen bis 2300  $^{\circ}\text{C}$ . [53]

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

In einer real gemessenen Probe verläuft die Basislinie ( $\Delta T$ ) i.d.R. nicht so linear und parallel zur y-Achse wie in Abbildung 5.2 (links) dargestellt, sondern leicht geneigt (rechts). Um die richtige Temperatur der Phasenumwandlung ausmachen zu können, ist es notwendig, den erzeugten Peak genauer zu betrachten. Um Phasenumwandlungen zuordnen zu können, sollten auch immer die Aufheiz- UND die Abkühlkurve betrachtet und in Bezug gesetzt werden. Zwei Werte sind hier relevant. Zum einen die Temperaturdifferenz zwischen dem Aufheiz- und Abkühlpeak; diese sollte verhältnismäßig gering sein. Zum anderen die Peakfläche der beiden Peaks; diese sollten sich kaum unterscheiden.

### 1. Charakteristische Temperaturen eines DTA-Peaks [50]

Die Temperatur zu Reaktionsbeginn/-ende  $T(i)$  stellt die erste Abweichung des DTA-Signals von der Basislinie dar (Abbildung 5.3). Die wichtigste Temperatur ist die extrapolierte Anfangs-/Endtemperatur  $T(e)$ , welche mit dem Tangentenverfahren bestimmt wird. Diese ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Wendetangente bei Anstieg / Abfall des Peaks mit der Basislinie und wird auch als onset / offset Temperatur bezeichnet. Sie ist unabhängig von der Heizrate. Die Temperatur  $T(P)$  befindet sich im Peakmaximum und ist abhängig von der Heizrate.

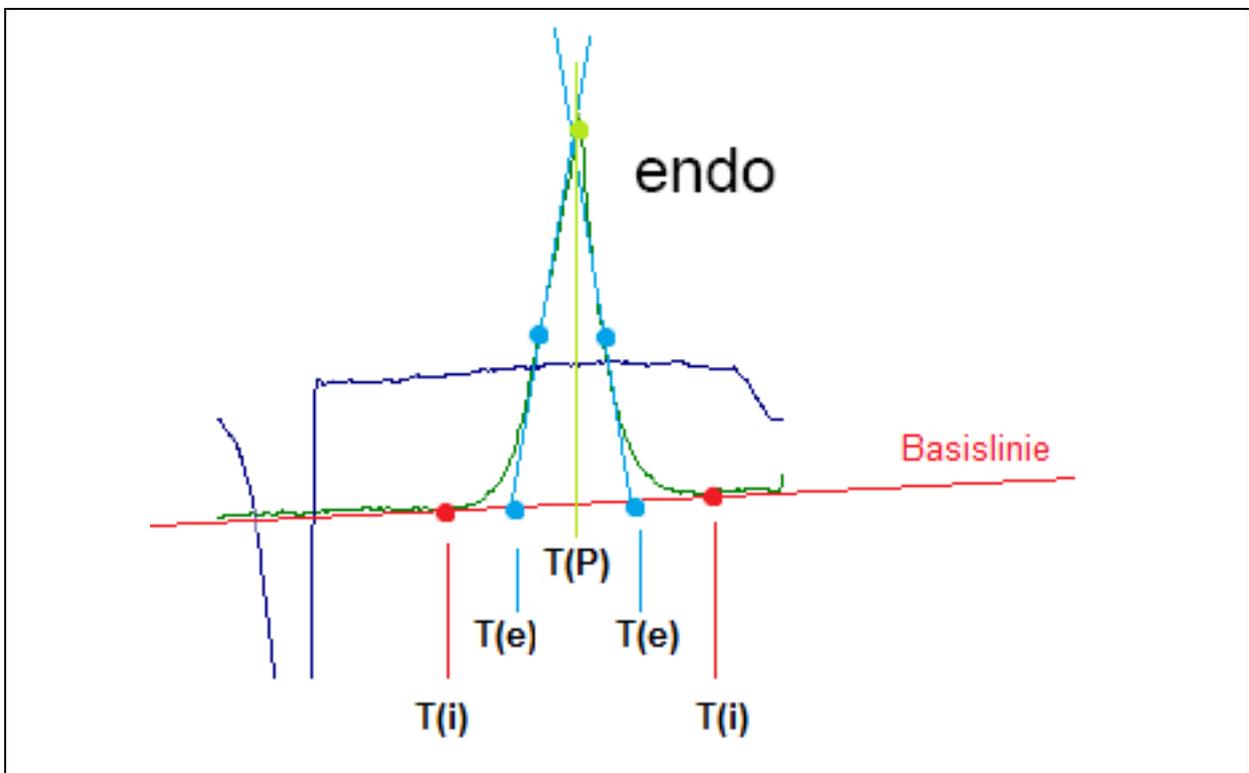


Abbildung 5.3\_Charakteristische Peaktemperaturen einer DTA-Messkurve

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

---

### 2. Peakfläche

Die Peakfläche ist proportional zu Reaktionswärme. Somit ist es möglich die Reaktions- bzw. Umwandlungsenthalpie zu bestimmen.

### 3. Peakform

Die Peakform verlangt besondere Aufmerksamkeit. So ist es denkbar, dass überlagerte Prozesse in einem Peak stecken, was sich in der Regel durch einen Knick im An- oder Abstieg des Peaks zeigt.

Für eine inkongruente Schmelze ist ein Knick in der Kurve ebenfalls charakteristisch; häufig wird dies erst im Abkühlpeak deutlich sichtbar.

Um die Peakformen richtig deuten zu können, ist es notwendig, bei der Auswertung die Literatur zu bemühen und bei Unsicherheiten die Versuchsparameter entsprechend zu ändern.

Die Auswertung der TG-Kurven findet im gleichen Diagramm statt. Die Massenänderung  $\Delta m$  [% ,  $\mu\text{g}$ ] wird dabei gegen die Temperatur aufgetragen. Um Knicke deutlicher identifizieren zu können bzw. den Punkt des maximalen Reaktionsumsatzes bestimmen zu können, besteht die Möglichkeit neben dem TG-Signal noch ein DTG-Signal (Ableitung des TG-Signals) darzustellen.

Bei den hier durchzuführenden Messungen wird das TG-Signal lediglich zur Überwachung der Messung benutzt. Da in geschlossenen Platintiegeln gemessen wird sollte das TG-Signal konstant bleiben.

Die in dieser Arbeit verwendete DTA-TG-Messapparatur (STA 429 der Firma Netzsch) verfügt über die Analysesoftware „Proteus“ der Firma Netzsch. Mit dieser sind alle aufgeführten Temperaturen, Peakflächen und Massenänderungen problemlos erfassbar.

## **5.2 Kalibration der DTA**

Für die Kalibration der Messapparatur ist es sinnvoll, die verwendete Temperaturmesseneinheit (Thermoelement) auf der Basis von Referenzmaterialien zu kalibrieren. Die Wahl der Referenzmaterialien sollte unter folgenden Aspekten geschehen: die Phasenumwandlungstemperaturen sollten gut bekannt sowie in der Messkurve gut und zweifelsfrei detektierbar sein. [54] Neben der freien Wahl der Referenzmaterialien besteht die

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

---

Möglichkeit, Standard-Referenz-Materialien zu verwenden. Für die verwendete Anlage wird in regelmäßigen Abständen mit dem Standard-Referenz-Material 760 und den zusätzlich in Tabelle 5.1 aufgelisteten Stoffen die Temperatur in situ kalibriert.

Material		T <sub>PU</sub> [°C]
SiO <sub>2</sub>	PU	571
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PU	582
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	PU	665
BaCO <sub>3</sub>	PU	808
SrCO <sub>3</sub>	PU	928
Ag	EP	962
Au	EP	1064

PU=Phasenumwandlung; EP-Erstarrungspunkt

Tabelle 5.1\_Kalibrationsmaterialien DTA

### 5.3 Probenvorbereitung und Präparation – DTA-TG-Messungen

#### 5.3.1 Auswahl der Einsatzstoffe

Die Erdalkalimetalloxide sind hochschmelzende, hygroskopische Oxide. Die Alkalimetalloxide schmelzen bei deutlich niedrigeren Temperaturen und ziehen unter Bildung von Hydroxiden ebenfalls sehr stark Feuchtigkeit aus der Luft. (Tabelle 5.2)

Erdalkalimetalloxide sind im Handel mit Reinheiten bis nahe zu 100 % verfügbar. Alkalimetalloxide hingegen überschreiten die Reinheitsangabe von 87 % nicht. Neben dem geforderten Oxid liegen in der Regel Peroxide, Karbonate und Hydroxide des jeweiligen Alkalimetalls vor. Der hygroskopische Charakter auf der einen sowie der starke Verunreinigungsgrad auf der anderen Seite erfordern neben der Notwendigkeit einer eigenen Herstellung eine absolute atmosphärische Abschottung (siehe folgender Abschnitt).

In der folgenden Tabelle sind die potentiellen sowie die letztlich verwendeten Einsatzstoffe aufgeführt.

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

Formel	CAS	Lieferant	Reinheit (%)	Smp. (°C)	Merkmal
CaO	1305-78-8	SA	99.995	2500-2900	hygroskopisch -> Ca(OH) <sub>2</sub>
MgO	1309-48-4	SA	99.995	2800	hygroskopisch -> Mg(OH) <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> O	313-59-3	eigene	einphasig (XRD)	1132	stark hygroskopisch -> Na <sub>x</sub> (OH)
K <sub>2</sub> O	12136-45-7	n.v.		740	stark hygroskopisch -> K <sub>x</sub> (OH)
NaN <sub>3</sub>	26628-22-8	SA	99.99	275*	
KN <sub>3</sub>	20762-60-1	SL	97	347-352	
NaNO <sub>3</sub>	7631-99-4	SA	99.995	380*	stark hygroskopisch
NaNO <sub>2</sub>	7632-00-0	SA	99.999	271	langsame Oxidation zu NaNO <sub>3</sub>
KNO <sub>3</sub>	7757-79-1	SA	99.999	750*	hygroskopisch
KNO <sub>2</sub>	7758-09-0	SA	98	441	stark hygroskopisch

Quellen: Datenblätter Sigma Aldrich (SA), SelectLab (SL), [45], [55]\* Zersetzungstemperatur

*Tabelle 5.2\_Einsatzstoffe für DTA-Messungen*

### 5.3.2 Präparation von reinen Alkalioxiden

Die Synthese von Alkalioxiden mit Hilfe von reinen Alkalimetallen ist mit vielen Arbeitsschritten verbunden. Die Herstellung, Reinigung und definierte Umsetzung zu einem Oxid müssen in inerter Atmosphäre und in voneinander getrennten Abschnitten geschehen. Dieses Herangehen birgt ein größeres Kontaminierungsrisiko, als ein Verfahren, welches in der Lage ist, das gewünschte Oxid in zusammenhängenden Teilschritten zu synthetisieren. Auf Grundlage der Zintl Methode [56] haben Trinschek und Jansen [57] einen einfachen Zugang zur Herstellung von Alkalimetalloxiden und Alkalimetalloxometallaten entwickelt.

Durch die Umsetzung von Natriumazid mit Natriumnitrit oder -nitrat entsteht unter Stickstofffreigabe reines Natriumoxid.



Unter normalen atmosphärischen Versuchsbedingungen geschieht die Freisetzung von Stickstoff unvorhersehbar und kann zu einem explosiven Reaktionsverlauf führen. Trinschek und Jansen berichten, dass in einem nahezu geschlossenen System die Reaktionen kontrolliert ablaufen. Hilfreich ist dabei der sich aufbauende Stickstoffdruck.

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

Die in dieser Arbeit praktizierte Herstellung von reinem  $\text{Na}_2\text{O}$  geschieht über die Azidumsetzung mit Nitrit nach der Reaktionsgleichung in Formel 5.1. Der Versuchsaufbau ähnelt in seiner Anordnung dem in der Literatur genannten. (Abbildung 5.4)

Zunächst wird in einer inerten Atmosphäre (Glove Box) die stöchiometrisch eingewogene Mischung aus Natriumazid und Natriumnitrit in einem Achatmörser homogen unter leichtem Druck vermengt. Dieses Gemisch wird in das in Abbildung 5.4 rechts dargestellte Edelstahlrohr ( $\varnothing_{\text{Aussen}} = 12 \text{ mm}$ ) gefüllt. Um ein quasi-geschlossenes System zu erhalten, wird das Rohr beidseitig geschlossen. Eine Seite mit Hilfe einer Rohrverschlusskappe (Swagelok 12-12-M0-C), die andere durch ein geschlossenes Küchenhahnventil (Serie P4T SS-6P4T-MM). Nach dem Einfüllen der Mischung wird das geschlossene Rohr der Glove Box entnommen und in die in Abbildung 5.4 angedeutete Ofenvorrichtung mit Evakuierungseinheit integriert.

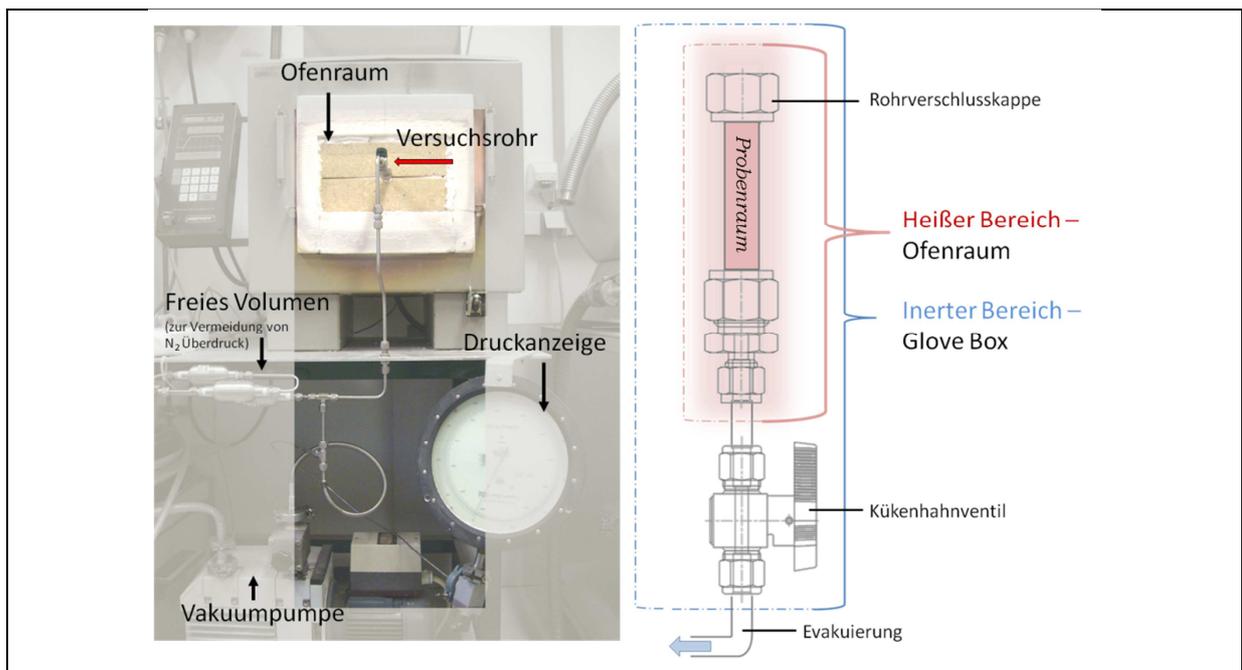


Abbildung 5.4\_Versuchsaufbau Alkalioxidherstellung

Für jeden Versuch wird ein neues Edelstahlrohr verwendet, welches vorher 24 h lang bei einer Temperatur von ca.  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  über der Reaktionstemperatur ausgeheizt wird. Damit alle unerwünschten flüchtigen Stoffe erfolgreich entfernt werden, wird das System permanent evakuiert.

Nach dem Einsetzen des mit dem Reaktionsgemisch bestückten Rohres wird das gesamte Rohrleitungssystem evakuiert. Ist der minimalste Druck, der in der Regel 3 mbar entspricht,

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

erreicht, wird das Kükenhahnventil zum Versuchsraum geöffnet. Das ganze System wird während der gesamten Versuchszeit evakuiert. Um die Ausbeute zu steigern, kann jedoch mit einer Stickstoffdruckerhöhung gearbeitet werden. Dies beeinflusst nach Torkar und Isenberg [58] die Azidzersetzung positiv.

Nach einer Trocknungsstufe (5 K/min - 220 °C) wird mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0,5 K/min die Zersetzungstemperatur des Azides (370 °C) eingestellt und 10 h gehalten (Abbildung 5.5).

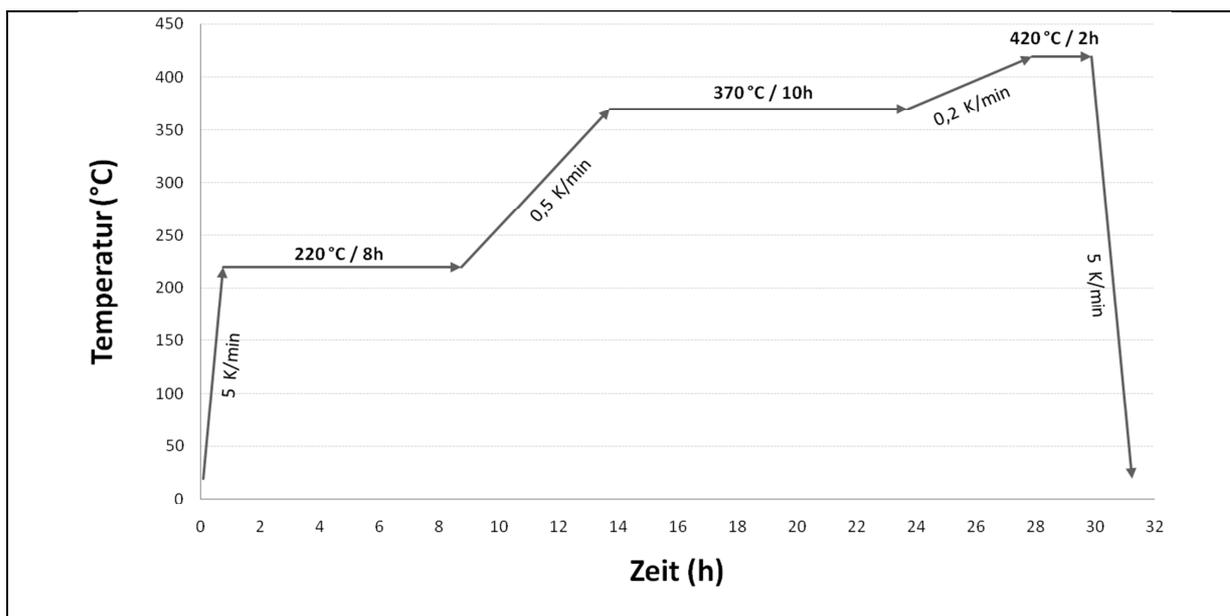


Abbildung 5.5\_Temperaturprogramm Alkalioxidherstellung

Es folgt eine Verdampfungsstufe (0,2 K/min - 420 °C) die zur Abscheidung von gegebenenfalls entstandenem metallischem Natrium dient.

Das Reaktionsrohr wird nach Beendigung des Versuchs und Erreichen der Raumtemperatur mit dem Kükenhahnventil fest verschlossen, aus der Ofenvorrichtung entfernt und wieder in die Glove Box eingesetzt. Das mutmaßlich entstandene  $\text{Na}_2\text{O}$  wird gegengewogen und zur Verifizierung für eine XRD-Untersuchung vorbereitet. Die Probe sollte dann so wenig wie möglich mit Luft in Berührung kommen. Eine unverzügliche XRD-Messung ist nach Verlassen der Glove Box notwendig, um eine Teilumwandlung des  $\text{Na}_2\text{O}$  zu  $\text{NaOH}$  durch Kontaminierung mit Luft weitestgehend zu unterbinden.

Die durchgeführten XRD-Untersuchungen zeigen, dass reines  $\text{Na}_2\text{O}$  gebildet wurde (grüne Kurve in Abbildung 5.6). Die entstandene Verunreinigung  $\text{NaOH}$  kann auf den kurzen Luftkontakt bezogen werden. Ein Indiz dafür ist, dass die Menge des  $\text{NaOH}$  mit dem

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

steigenden zeitlichen Abstand zwischen Verlassen der Glove Box und der durchgeführten XRD-Messung korreliert. (Abbildung 5.6)

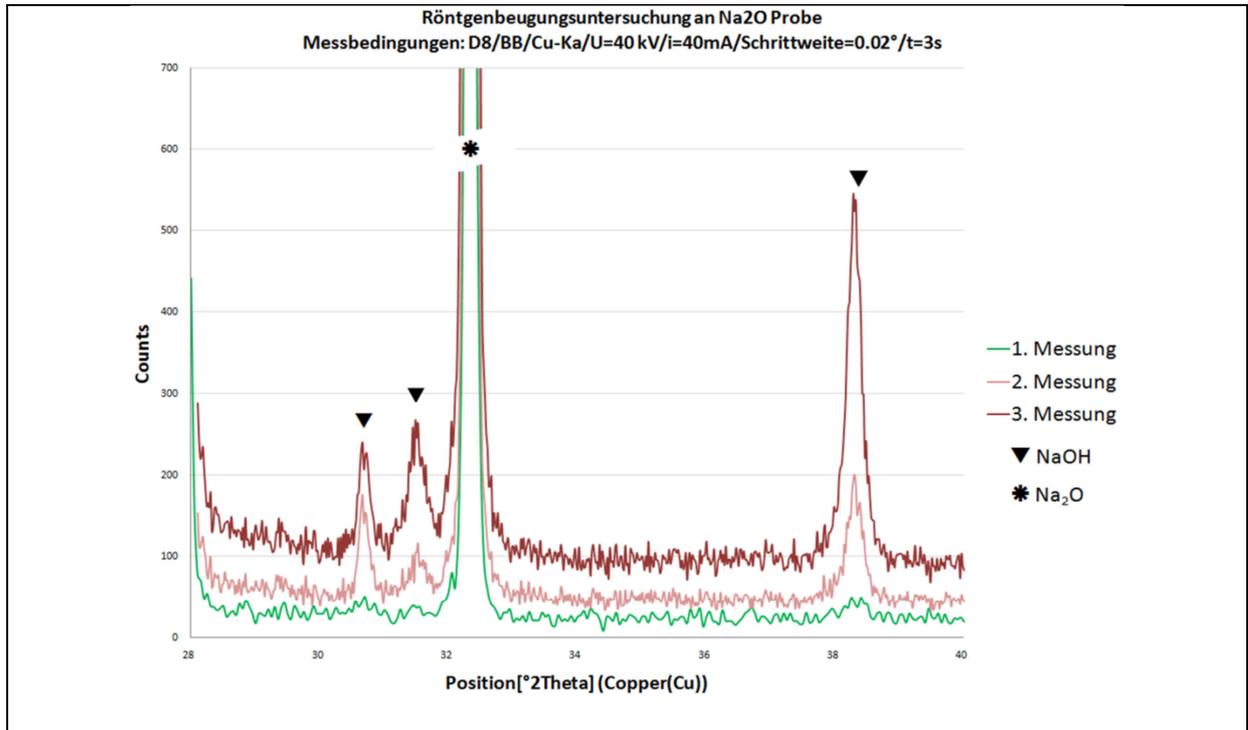


Abbildung 5.6\_ XRD-Analyse von  $\text{Na}_2\text{O}$  Proben über mehrere Messzyklen

### 5.3.2 Einwaage in Platinröhrchen

Die Proben werden in den jeweiligen gewünschten Molverhältnissen unter einer inerten Argon-Atmosphäre der Glove Box in die Messtiegel eingewogen. Als Tiegel dienen einseitig zugeschweißte Platinröhrchen<sup>15</sup>. Nach der Einwaage wird das Platinröhrchen an der noch offenen Seite mit einer Zange zugeklemmt. In einem mit Argon befüllten, abgedeckten Gefäß kann es der Glove Box entnommen werden. Das vollkommene Verschließen des zweiten Rohrendes erfolgt durch ein schnellstmögliches Verschweißen des zugeklemmten Endes. (Abbildung 5.7)



Abbildung 5.7\_ Zugeschweißtes Pt-Röhrchen mit Probe für DTA/TG-Messung

Die eingesetzte Probenmasse variiert zwischen 150 mg und 250 mg - sollte allerdings nicht unter eine Gesamtprobenmasse von 150 mg fallen, um eine verlässliche Messung gewährleisten zu können.

<sup>15</sup> ( $\varnothing_{\text{Aussen}} = 5\text{mm}$ ; Wandstärke = 0,5; Länge=25 mm)

## 5.4 Vorbetrachtungen

In den genannten Systemen sind keine Verbindungsbildungen bekannt. [59] Dies deutet auf eine Nichtmischbarkeit der Komponenten im festen Zustand hin. Die Schmelzpunkte der einzelnen Komponenten – der Alkalimetalloxide auf der einen und der Erdalkalimetalloxide auf der anderen Seite – differieren obendrein sehr stark. Generell ist bei quasibinären Phasendiagrammen mit ähnlichen Randbedingungen (keine Verbindungsbildung, große Differenz der Schmelzpunkte) die Ausbildung eines eutektischen Systems mit einer Nichtmischbarkeit im festen und unbegrenzter Mischbarkeit im flüssigen Zustand gegeben. Gegebenenfalls könnten auch Randlöslichkeiten auftreten. Die eutektische Linie liegt dabei häufig nahe dem Schmelzpunkt der niedrigschmelzenden Komponente ( $\Delta T=10-50K$ ). Der eutektische Punkt liegt extrem nahe am Phasendiagrammrand der niedrigschmelzenden Komponente. Aus diesem Grund werden Systeme mit folgenden Merkmalen erwartet: (entsprechende Darstellung für  $\text{CaO-Na}_2\text{O}$  in Abbildung 5.8)

- eutektisches System (ggf. Randlöslichkeit),
- eutektische Linie liegt knapp unter dem Schmelzpunkt des Alkalioxides,
- eutektikum nahe dem Alkalioxid-Systemrand.

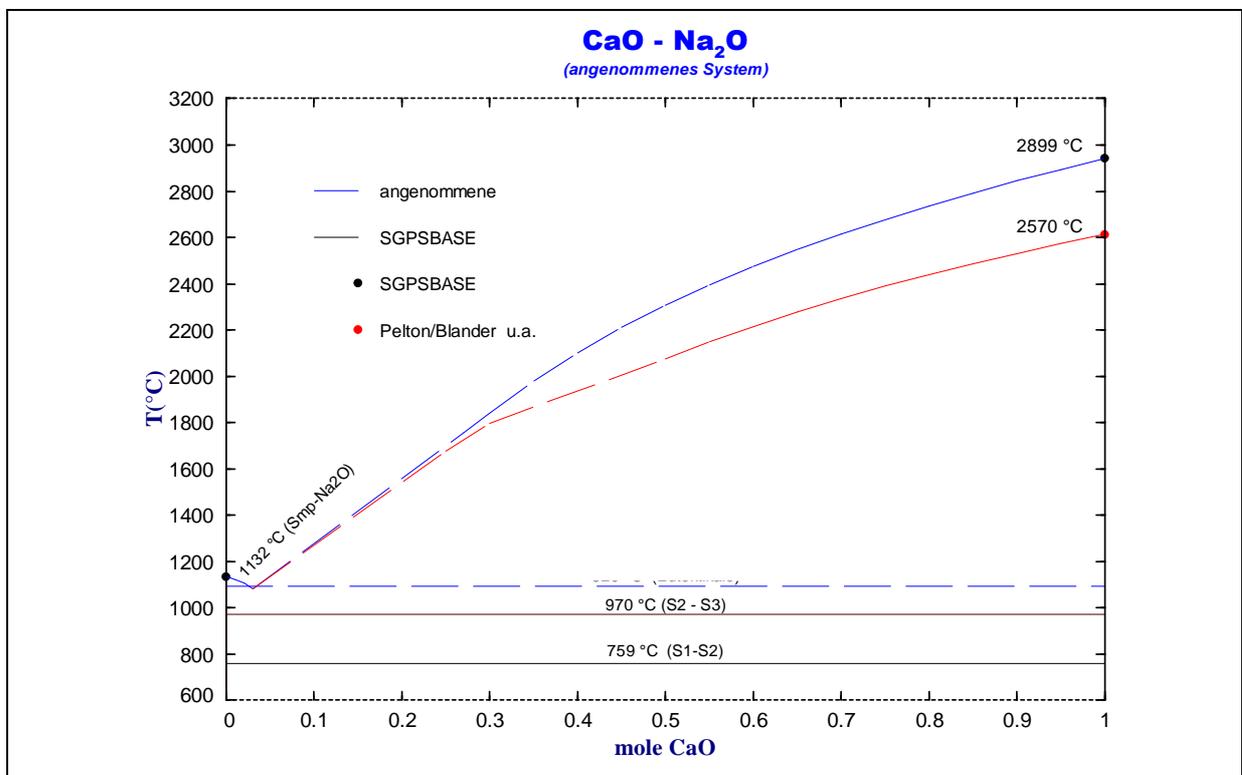


Abbildung 5.8\_Angenommenes Phasendiagramm  $\text{CaO-Na}_2\text{O}$

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

Um die gewonnenen DTA-Kurven besser deuten zu können, wird in Tabelle 5.3 dargestellt, bei welchen Temperaturen Phasenumwandlungen von  $\text{Na}_2\text{O}$  zu erwarten sind. Ebenso wichtig ist es, die Phasenumwandlungstemperaturen der möglichen Verunreinigungen sowie die quasibinären Systeme dieser zu kennen.

Sodium Oxide	(Alfa Aesar)	PU	K	°C	$\Delta H$	Quelle (PU)
$\text{Na}_2\text{O}$	81,41%	S1 - S2	1023	759	1.76 kJ	<i>SGPSBASE in [45]</i>
			1014	750		<i>Zaitsev [60]</i>
		S2 - S3	1243	970	11.93 kJ	<i>SGPSBASE</i>
		S3 - L	1405	1132	47.73 kJ	<i>SGPSBASE, Zaitsev</i>
1198	925		<i>Bunzel/ Kohlmeyer [61]</i>			
$\text{Na}_2\text{O}_2$	12,70%	S1 - S2	785	512	5.74 kJ	<i>Fact53/SGPSBASE</i>
		S2 - L	948	675	25.54 kJ	<i>SGPSBASE</i>
$\text{Na}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{O}$		E		570		<i>NIST (PED)</i>
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	3,11%	S1 - S2	632	359	0.37 kJ	<i>Fact53</i>
			723	450	0.7 kJ	<i>SGPSBASE (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</i>
		S2 - S3	758	485	2.54 kJ	<i>Fact53</i>
		S3 - L	1131	858	29.7 kJ	<i>Fact53</i>
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}$		E		695		<i>NIST (PED)[62]</i>
NaOH	2,78%	S1 - S2	572	299	5.85 kJ	<i>SGPSBASE</i>
		S2 - L	596	323	7.8kJ	<i>SGPSBASE</i>
$\text{NaOH-Na}_2\text{O}$		E		300		<i>NIST (PED)[63]</i>
$\text{NaHCO}_3$	k.A.	S1 - L	800	527	25 kJ	<i>SGPSBASE</i>

Tabelle 5.3\_Übersicht  $\text{Na}_2\text{O}$  Phasenumwandlungen und Verunreinigung<sup>16</sup>

Da bei dem Natriumoxid aus eigener Herstellung lediglich Natriumhydroxid als Verunreinigung zu erwarten ist, macht es Sinn, das binäre System  $\text{Na}_2\text{O-NaOH}$  zu kennen (Abbildung 5.8a).

<sup>16</sup> Mögliche Verunreinigungen ausgewählt nach  $\text{Na}_2\text{O}$ -Datenblatt von Alfa Aesar.

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

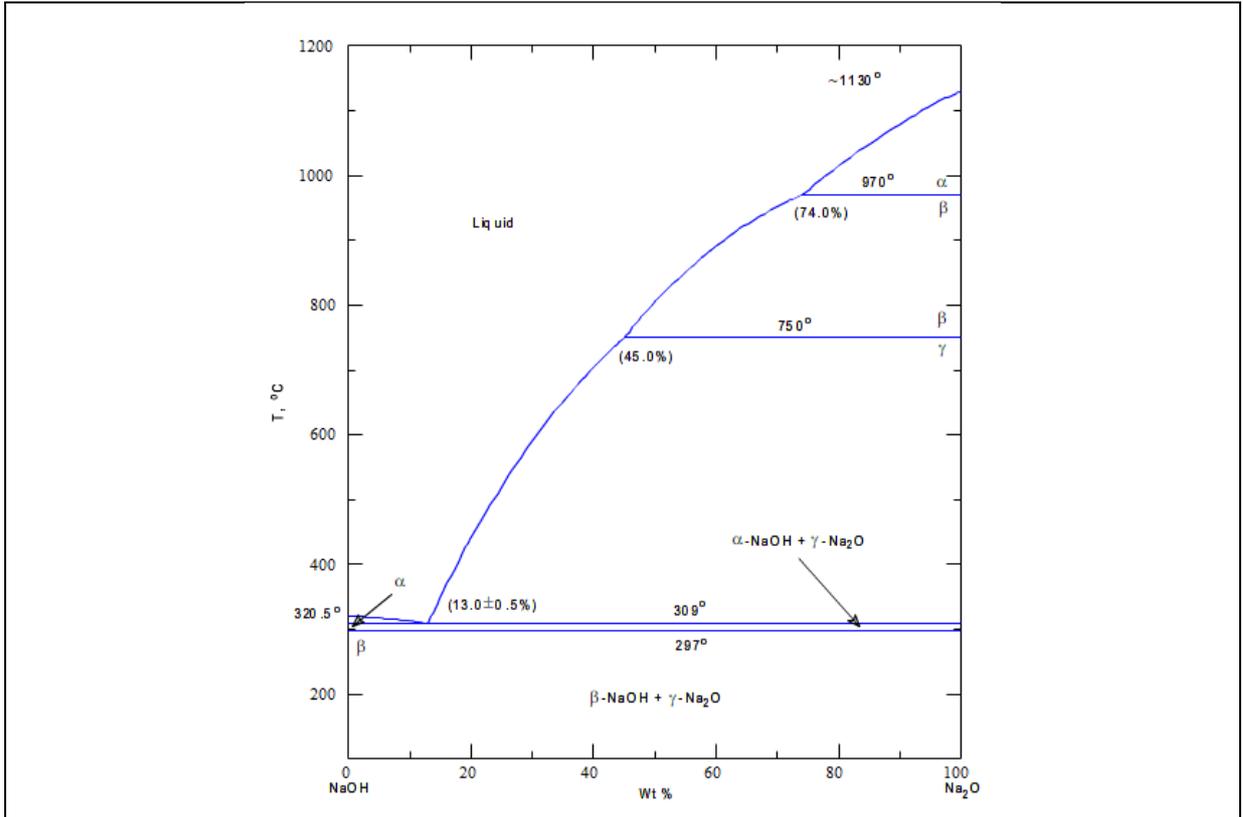


Abbildung 5.8a\_System Na<sub>2</sub>O-NaOH nach [63]

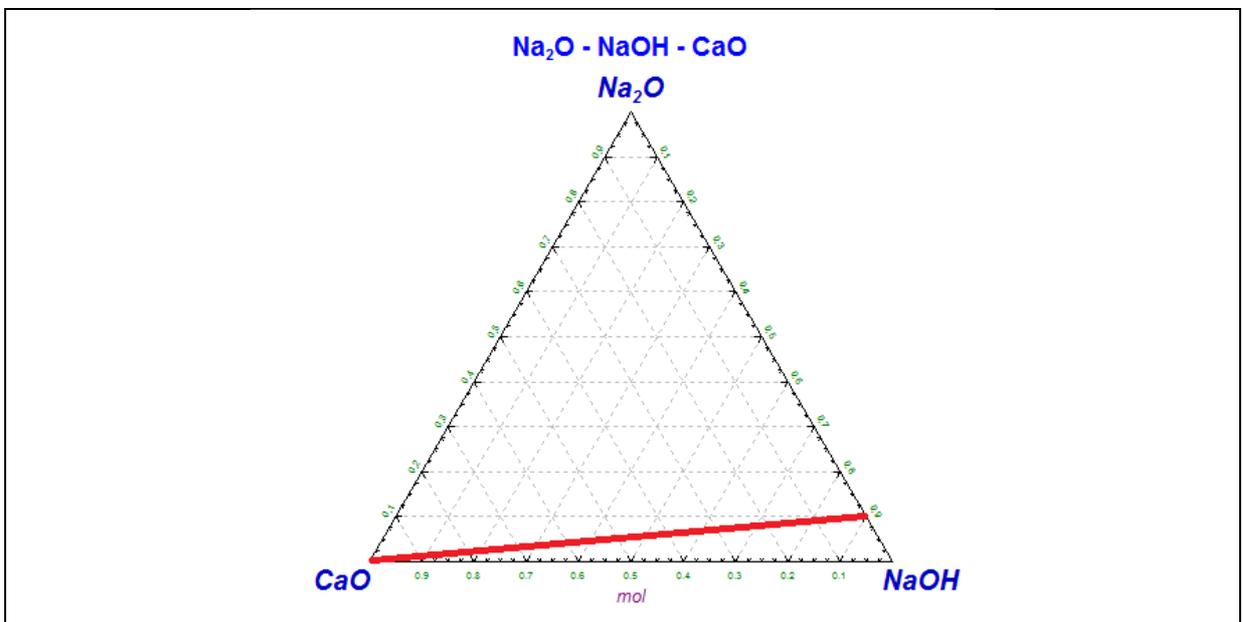


Abbildung 5.8 b\_Verschiebung in das ternäre System Na<sub>2</sub>O-NaOH-CaO

Es wird angenommen, dass die eventuell auftretende Verunreinigung durch NaOH in den Proben anteilig konstant bleibt, d.h. dass sich das zu messende binäre System Na<sub>2</sub>O-CaO auf einer isoplethen Linie in das ternäre System verschiebt (rote Linie in Abbildung 5.8b)

### 5.5 Durchführung der DTA-Messungen

Die durchgeführten Differenzthermoanalytischen Messungen (DTA) aller genannten Systeme wurden mit dem Gerät STA 429 (Firma Netzsch) durchgeführt. Alle Messungen fanden unter atmosphärischen Bedingungen statt, da sich die Probe im geschlossenen Platintiegel befindet.

Beim ersten Aufheizen wurde die Probe mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min auf die Anlagen spezifische maximale Temperatur von 1600 °C gebracht. Nach einer Haltedauer von 1 h wurde die Probe mit der gleichen Geschwindigkeit abgekühlt. Neben der Aufnahme der Aufheiz- und Abkühlkurve wird zusätzlich die TG-Kurve erfasst.

In der Regel wird nach dem ersten Aufheiz- und Abkühlzyklus das Temperaturintervall eingegrenzt, in welchem die zu erwartenden Phasenumwandlungen stattfinden. Wurde dieser Bereich bestimmt, so wird vor den folgenden Messungen ein Homogenisierungsschritt in einem Ofen durchgeführt. Dieser liegt im Schnitt zwischen 120 h und 170 h und kann mehrfach durchgeführt werden. Um durch eine bessere Durchmischung ein schnelleres Einstellen des Gleichgewichtszustandes zu erreichen, hat es sich als hilfreich erwiesen, die Proben im Ofen mehrmals täglich zu bewegen. Erst nach der Vorbehandlung im Ofen werden die Proben in weiteren Zyklen gemessen. Das Temperatur-Zeit-Programm bleibt dabei das gleiche, bis auf die Höhe der maximalen Temperatur (wird entsprechend angepasst) und die Haltedauer, welche auf 12 h bis 24 h eingestellt werden kann.

### 5.6 Beschreibung der Messergebnisse im System Na<sub>2</sub>O-CaO

Bei Auswertung der Kurven wird der „onset“-Wert erfasst, welcher auch als extrapolierte Anfangs-/Endtemperatur  $T(e)$  bezeichnet wird (Erläuterung siehe Abbildung 5.3). Die Messungen wurden über mehrere Zyklen durchgeführt. Erst wenn drei Zyklen hinsichtlich Peakfläche und Temperatur keine Veränderungen der Peakverläufe aufweisen, kann von einem thermodynamisch gleichgewichtsnahen Zustand gesprochen werden. Erst die nach diesem Kriterium bewerteten letzten drei Werte fließen in die Endauswertung und damit in die Bestimmung des Phasendiagrammes ein.

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

Im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$  wurden zahlreiche Proben nach der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Prozedur präpariert und gemessen. Eine Auflistung der gemessenen Proben ist Tabelle 5.4 zu entnehmen.

Proben-bezeichnung	Anzahl der Messungen	Zyklen/ Messung	NaOH Peak	Bemerkungen
<b>30Na<sub>2</sub>O_70CaO</b>	9	>2	ja	NaOH und drei Peaks
<b>20Na<sub>2</sub>O_80CaO</b>	1	>2	nein	kein NaOH, nur ein Peak
<b>33Na<sub>2</sub>O_66CaO</b>	7	>2	ja	wenig NaOH und kaum zu erkennen drei Peaks
<b>40Na<sub>2</sub>O_60CaO</b>	7	>2	ja	NaOH und drei Peaks
<b>50Na<sub>2</sub>O_50CaO</b>	10	>2	ja	wenig NaOH und zwei Peaks
<b>70Na<sub>2</sub>O_30CaO</b>	5	>2	ja	NaOH und drei Peaks; diese wachsen im Vgl. zu 50/50 und 40/60 und gehen zu höheren T
<b>75Na<sub>2</sub>O_25CaO</b>	6	>2	leicht	sehr wenig NaOH, Smp. geht zu höheren Temperaturen
<b>79Na<sub>2</sub>O_21CaO</b>	5	>2	nein	keinerlei Peaks; Fehlmessung
<b>85Na<sub>2</sub>O_15CaO</b>	6	>2	leicht	sehr wenig NaOH, Smp. geht zu höheren Temperaturen
<b>90Na<sub>2</sub>O_10CaO</b>	6	>2	nein	kein NaOH, nur ein Peak, Smp. Temperatur am höchsten
<b>95Na<sub>2</sub>O_5CaO</b>	7	>2	ja	NaOH und drei Peaks
<b>98,7Na<sub>2</sub>O_1,3CaO</b>	4	>2	ja	NaOH und drei Peaks
<b>98Na<sub>2</sub>O_2CaO</b>	7	>2	ja	NaOH und drei Peaks
<b>99,2Na<sub>2</sub>O_0,8CaO</b>	19	>2	ja	NaOH und drei Peaks
<b>CaO</b>	2	>2	nein	keine Phasenumwandlungen bis 1600 °C
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	4	>2	ja	alle drei Peaks gut sichtbar

*Tabelle 5.4\_Auflistung der gemessenen DTA-Proben im System Na<sub>2</sub>O-CaO*

Die meisten Proben weisen im Bereich um 300 °C mindestens einen (siehe Abbildung 5.9), manchmal drei ineinander verschachtelte Peaks auf. Diese Peaks werden der Verunreinigung durch Natriumhydroxid (NaOH) zugeordnet. Die erste Phasenumwandlung von NaOH liegt bei 299 °C, der Schmelzpunkt bei 323 °C und die Eutektikale im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaOH}$  liegt bei einer Temperatur von 300 °C (siehe Tabelle 5.3 und Abbildung 5.8 a).

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

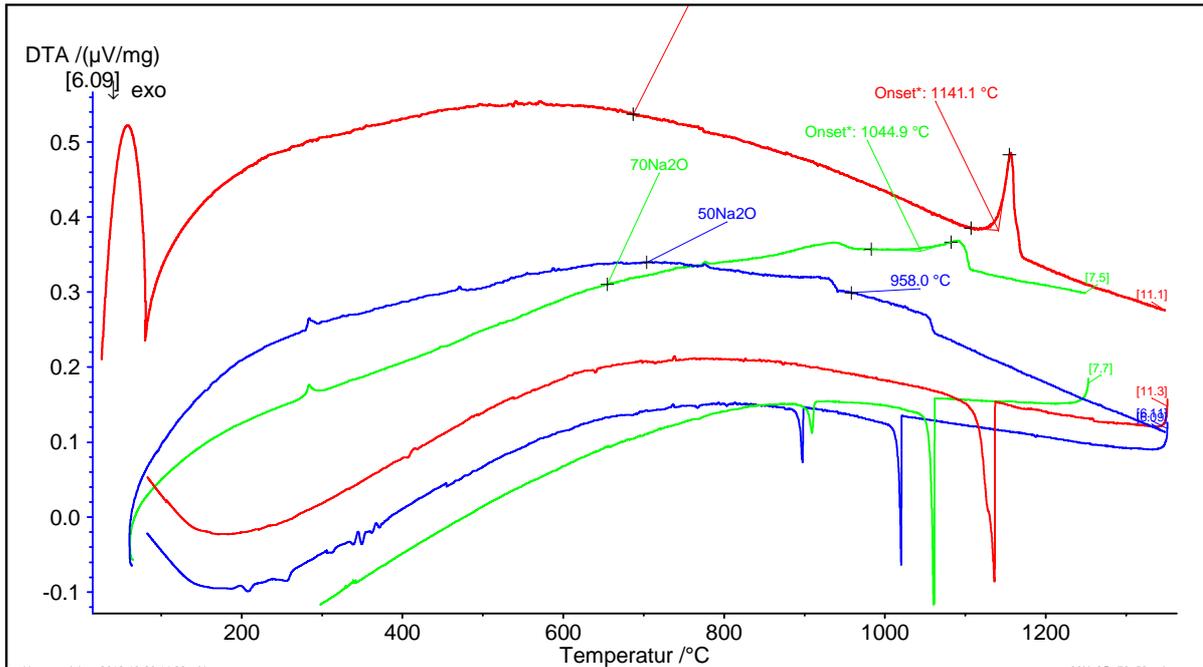


Abbildung 5.9\_DTA-Kurven im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$  Anteil [mol %]: 90 (rot), 70 (grün), 50 (blau)

Lediglich in vier Proben sind die dem Natriumhydroxid zuordenbaren Peaks gar nicht oder nur sehr wenig ausgeprägt vorhanden. ( $20\text{Na}_2\text{O}_{80}\text{CaO}$ ;  $79\text{Na}_2\text{O}_{21}\text{CaO}$ ;  $90\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{CaO}$ ;  $\text{CaO}$ ;  $75\text{Na}_2\text{O}_{25}\text{CaO}$ )

Proben mit Natriumhydroxidverunreinigung weisen bei einer Temperatur um  $750\text{ °C}$  bis  $770\text{ °C}$  in der Aufheizkurve (Kurzbezeichnung  $\uparrow$ ) einen sehr schwach ausgeprägten Peak auf. Dieser ist zwar sehr klein, aber er tritt doch reproduzierbar sowohl in der Aufheiz- als auch in der Abkühlkurve (Kurzbezeichnung  $\downarrow$ ) auf. Um  $950\text{ °C}$  bis  $980\text{ °C}$  ( $\uparrow$ ) bildet sich ein etwas stärker ausgeprägter Peak aus. Auch diesem kann entsprechend in der Abkühlkurve ein Peak zugeordnet werden. Leicht verunreinigte Proben, d.h. in denen der  $300\text{ °C}$  Peak schwach ausgeprägt ist, weisen diese beiden Peaks nicht auf. In der Literatur (siehe Tabelle 5.3 und Abbildung 5.8) sind bei ähnlichen Temperaturen Phasenumwandlungen von reinem  $\text{Na}_2\text{O}$  bekannt ( $\alpha$   $750\text{ °C}$ ,  $\beta$   $970\text{ °C}$ ).

Mit Ausnahme der reinen Calciumoxidprobe und der Probe mit  $79\text{ mol \% Na}_2\text{O}$  verfügen alle Proben in einem Bereich zwischen  $1000\text{ °C}$  und  $1150\text{ °C}$  ( $\uparrow$ ) über einen weiteren Peak mit einem entsprechend zugehörigen Peak in der Abkühlkurve. Die Peakformen variieren von spitz zulaufend (siehe Probe  $90\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{CaO}$  in Abbildung 5.9) bis flach ansteigend (siehe Probe  $70\text{Na}_2\text{O}_{30}\text{CaO}$  in Abbildung 5.9). Damit steht im Zusammenhang, dass mit einem größeren Anteil an  $\text{NaOH}$ -Verunreinigung die Peakform abflacht und sich die Onset-



## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

Bei einer genaueren Betrachtung der vermeintlich am wenigsten verunreinigten Probe mit einem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Anteil von 90 mol % fällt auf, dass bei dem einzigen vorhandenen Peak, welcher dem Aufschmelzen des  $\text{Na}_2\text{O}$  zugeordnet wird, ein schwach zu erkennender Doppelpeak vorhanden ist. In Abbildung 5.11 ist zu sehen, dass mit jeder weiteren Messung der vermeintliche Doppelpeak immer mehr hervortritt. In der Abkühlkurve kann Gleiches beobachtet werden.

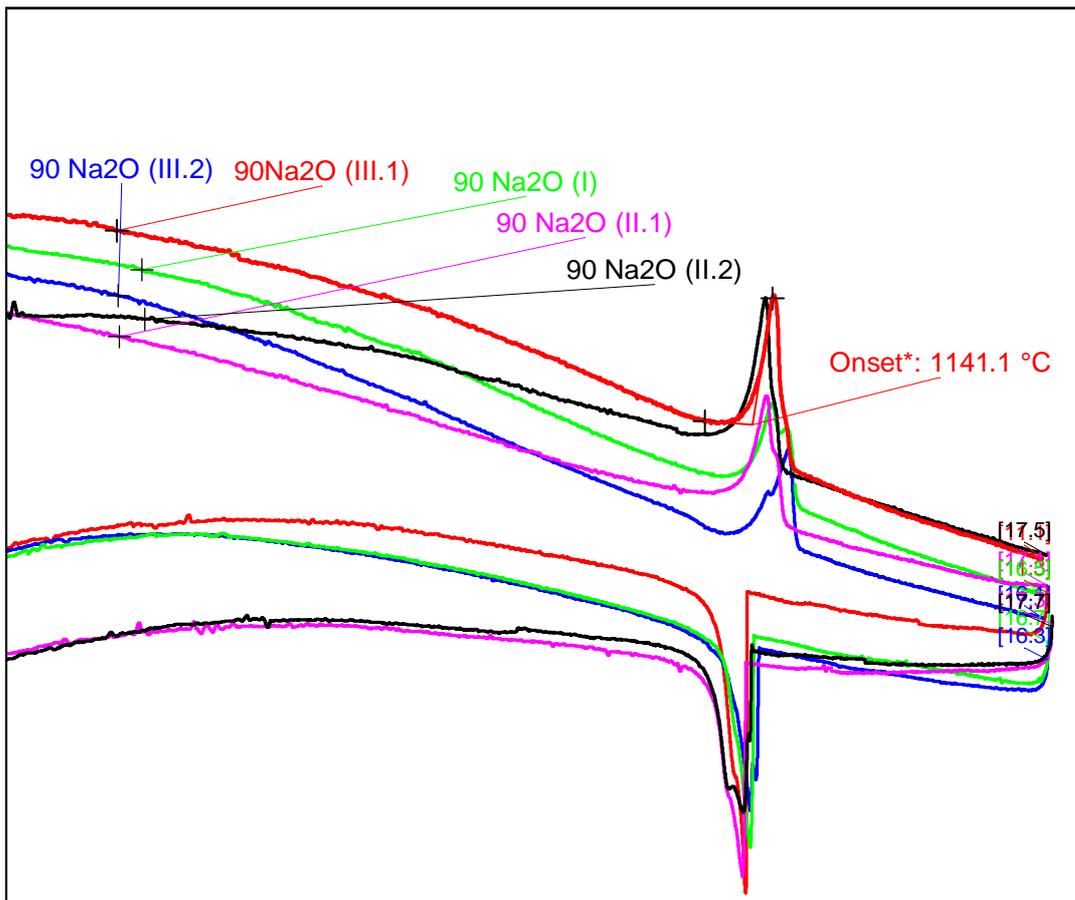


Abbildung 5.11\_ Ausschnitt aus DTA-Kurven der Probe  $90\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{CaO}$

### 5.7 Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O}$ -CaO

Wie bereits in den Vorbetrachtungen vermutet, tritt bei den meisten gemessenen Proben eine NaOH-Verunreinigung auf. Entgegen der Annahme, dass die Verunreinigung anteilig konstant bleibt, zeigt sich, dass der Bereich unterhalb der in Abbildung 5.8b eingezeichneten Linie als Streubereich für die NaOH-Verunreinigung gesehen werden sollte.

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

Bei den meisten der gemessenen Proben können Phasenumwandlungspunkte bei etwa 750 °C ( $\uparrow$ ) und 980 °C ( $\uparrow$ ) gefunden werden.

Werden diese beiden Temperaturen den Phasenumwandlungspunkten des Natriumoxids ( $\alpha$  750 °C und  $\beta$  970 °C) zugeordnet, so ergibt sich daraus eine grobe Skizze eines möglichen Phasendiagramms in Abbildung 5.12.

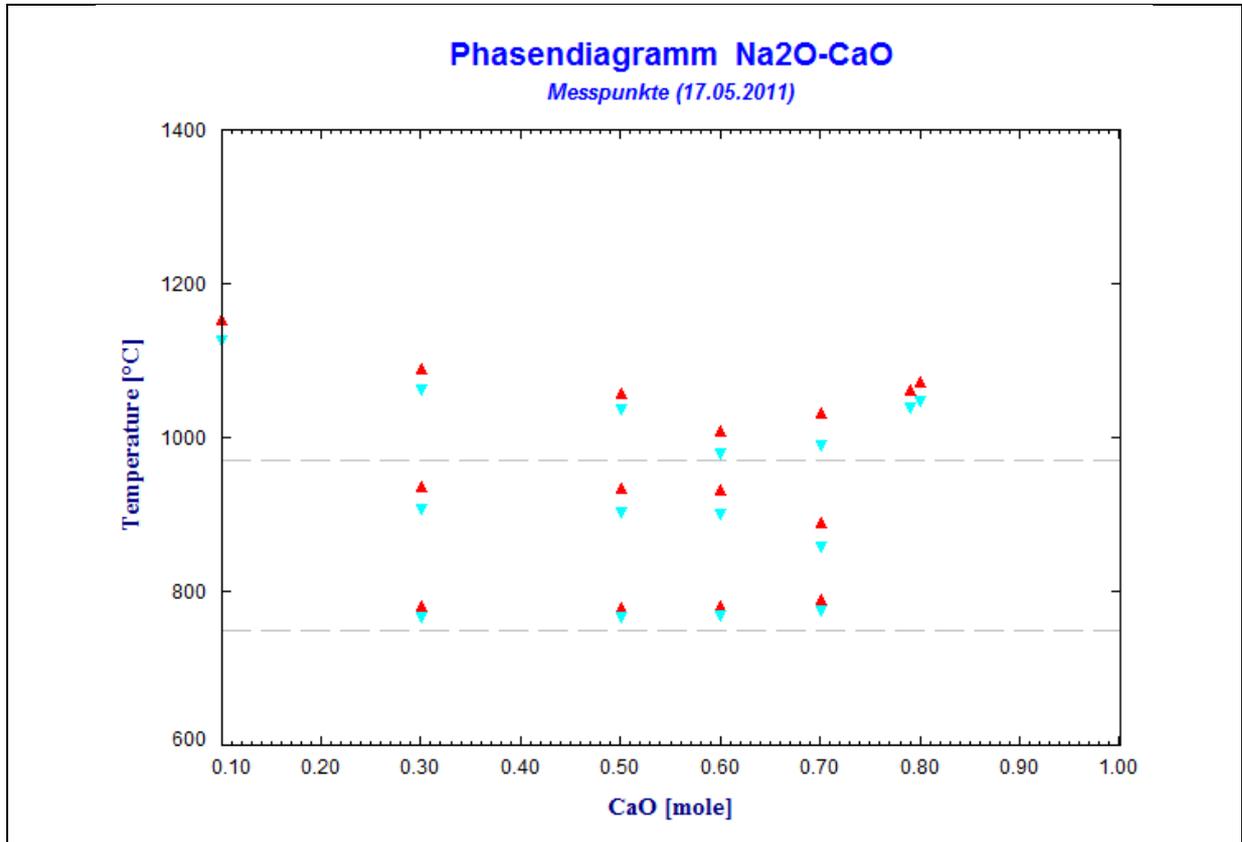


Abbildung 5.12\_DTA-Messpunkte ( $\blacktriangle\uparrow$  und  $\blacktriangledown\downarrow$ ) im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$  ( $0,1 < x < 1$  mol  $\text{CaO}$ )

Die zwei ermittelten Phasenumwandlungen im Bereich zwischen 750 °C und 980 °C ( $\uparrow$ ) können aus folgenden Gründen **nicht** den in der Literatur bekannten Phasenumwandlungspunkten des Natriumoxids zugeordnet werden.

1. Die beiden Peaks treten nur auf, wenn NaOH in den Proben als Verunreinigung vorliegt.
2. Je mehr an Verunreinigung vorhanden ist, desto deutlicher sind diese beiden Peaks zu erkennen.

An dieser Stelle soll noch bemerkt werden, dass der Peak um 750 °C ( $\uparrow$ ) immer als erster in Erscheinung tritt; bei einem wachsenden Anteil an NaOH kommt ein zweiter um 980 °C hinzu.

## 5. Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalloxid-Systeme mittels DTA-Messungen

---

Die Anwesenheit von Natriumhydroxid beeinflusst allerdings nicht nur das Auffinden der beiden genannten Umwandlungen, sondern auch den Schmelzpunkt des Natriumoxids; je mehr Verunreinigung vorhanden ist, desto mehr findet eine Erniedrigung der detektierten Temperatur statt. Hinzu kommt, dass mit ansteigendem Verunreinigungsgrad die Peakform abflacht und die Temperaturdifferenz zwischen dem Aufheizkurvenpeak und dem dazugehörigen Abkühlkurvenpeak zunimmt.

Von allen gemessenen Proben scheint lediglich die Probe  $90\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{CaO}$  frei von NaOH zu sein. Bei einer genauen Betrachtung des vermeintlichen Schmelzübergangspeaks zeigt sich ein schwach ausgeprägter Doppelpeak; sowohl in der Aufheiz- als auch in der Abkühlkurve. Dies lässt die Vermutung zu, dass die beiden Peaks den Schnitt einer eutektischen Linie und einer Liquiduslinie symbolisieren.

Zusammenfassend sind die folgenden Punkte wichtig:

- 1) Die ausgewerteten Messungen lassen die Vermutung zu, dass die in der Literatur bekannten  $\text{Na}_2\text{O}$ -Phasenumwandlungen in einer wirklich reinen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Probe nicht existent zu sein scheinen. Bei gar nicht oder wenig verunreinigten Proben können diese Phasenumwandlungen in den durchgeführten Messungen nicht detektiert werden. Außerdem sind die Literaturdaten mehrere Dekaden alt. Es steht daher noch aus, dass dies durch mehrfache Wiederholungsmessungen an einer reinen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Probe verifiziert oder falsifiziert wird.
- 2) Die gefundenen Phasenumwandlungen in der einzig reinen Probe ( $90\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{CaO}$ ), welche als Schnitt einer eutektischen Linie und einer Liquiduslinie interpretiert werden, scheinen zu einem kleinen Teil die in Abschnitt 5.4 getroffene Annahme zu bestätigen. Demnach handelt es sich (siehe Abbildung 5.8) um ein eutektisches System mit einem Eutektikum nahe des  $\text{Na}_2\text{O}$ -Schmelzpunktes und der reinen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Probe. Die genaue Zusammensetzung am eutektischen Punkt muss zwar noch bestimmt werden, sie sollte aber nahe am reinen  $\text{Na}_2\text{O}$  liegen.

## **6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen**

### **6.1 Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometer**

Bei der Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometrie werden ebenfalls zwei Verfahren miteinander kombiniert. Die Knudsen Effusion (Einlasssystem) und die Massenspektrometrie (Messsystem).

Die Besonderheit der Knudsen-Effusion<sup>17</sup> ist die geringe Effusionsrate. Diese ist so gering, dass das vorhandene dynamische Gleichgewicht zwischen gasförmiger und kondensierter Phase nicht gestört wird. Wenn die Knudsen-Bedingung erfüllt wird, tritt eine freie Molekularströmung auf. Es bestehen keine Wechselwirkungen der austretenden Atome bzw. Moleküle untereinander.

Ein Massenspektrometer vermag die ionisierten Moleküle der zu untersuchenden Gasphase in einem gerichteten Magnetfeld nach ihrem spezifischen  $M/q$ -Verhältnis aufzutrennen. Somit wird eine Analyse der Gasphase ermöglicht.

Anmerkung: Alle im Folgenden genannten gerätespezifischen Zahlenwerte und verwendeten Materialien beziehen sich auf die in der Arbeit verwendete Messapparatur.

#### **6.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip eines Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometers**

Vereinfacht lässt sich ein Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometer in die folgenden vier, im Hochvakuum betriebenen, Bereiche einteilen:

Einlasssystem, Ionenquelle, Massenfilter und Detektorsystem (siehe Abbildung 6.1).

---

<sup>17</sup> Knudsen-Effusion ist nach M. Knudsen benannt, der sich mit den Gesetzen der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren beschäftigte und erstmals den Knudseneffekt formulierte. [64]

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

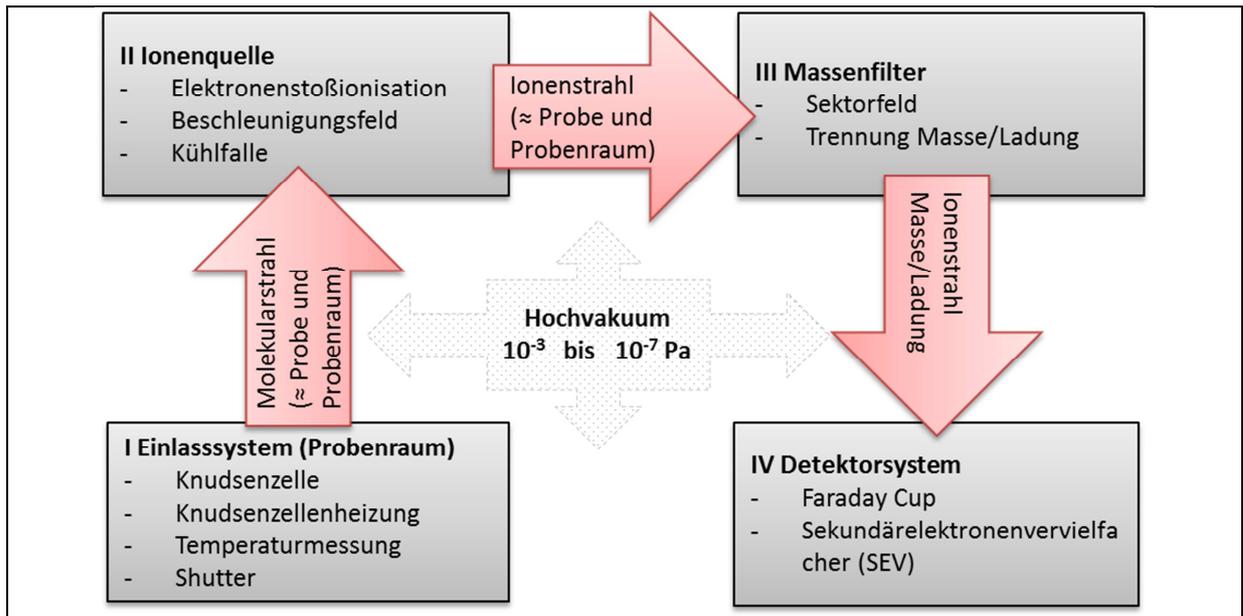


Abbildung 6.1a\_Funktionsprinzip eines Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometers

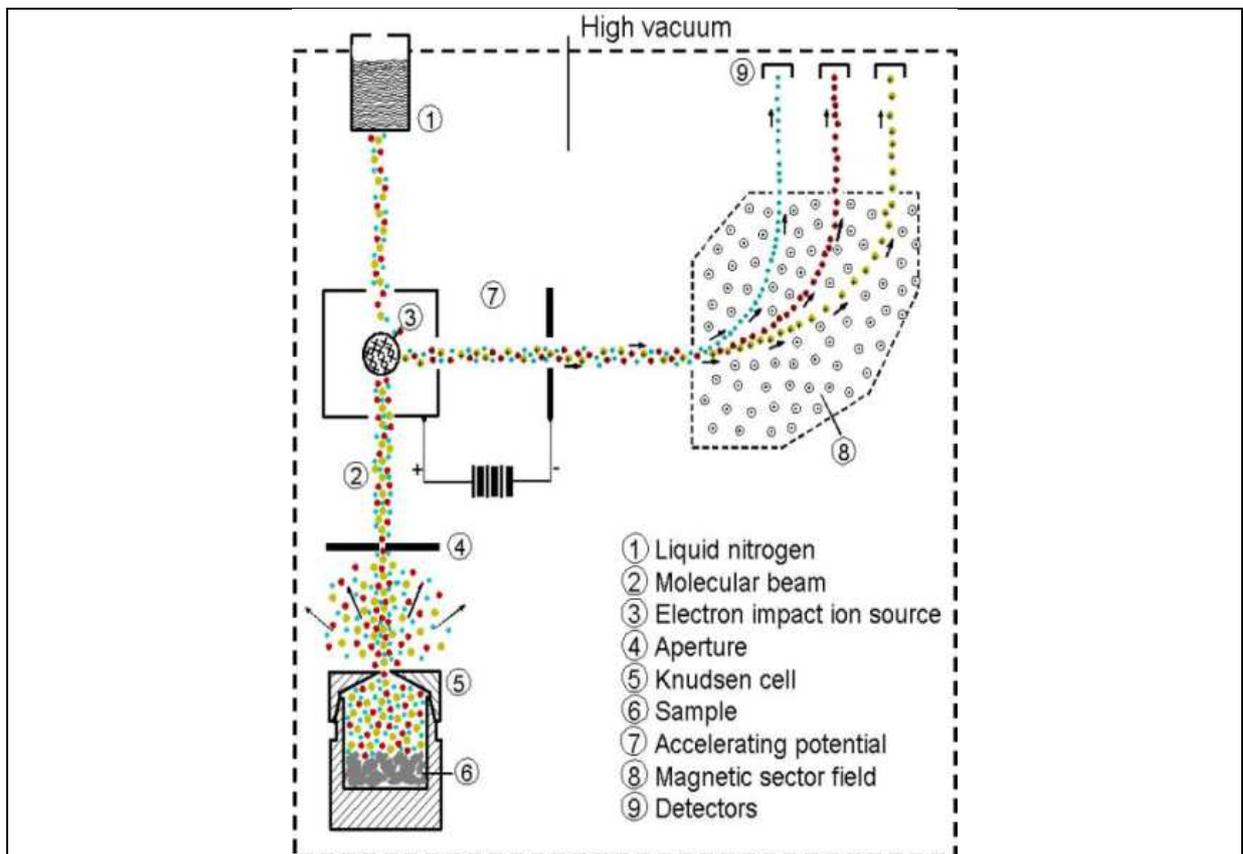


Abbildung 6.1b\_Aufbau eines Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometers [65])

### Einlasssystem

Im ersten Teil dieses Messverfahrens wird der Molekularstrahl erzeugt. Hierbei kommt eine Knudsen-Zelle zum Einsatz. Die Besonderheit besteht darin, dass über diese Art eines

Probenträgers ein freier Molekularstrahl erzeugt werden kann. Dafür muss die Knudsen-Bedingung erfüllt werden (Formel 6.1). Ist die dimensionslose Größe  $Kn$  (Knudsen-Zahl), welche der Quotient aus der mittleren freien Weglänge der Moleküle  $\lambda$  und dem Austrittsdurchmesser der Messzelle  $D$  ist, größer als 10, so wird die Knudsen-Bedingung erfüllt.

$$Kn = \frac{\lambda}{D} \gg 10 \quad (\text{Formel 6.1})$$

Diese Bedingung steht für eine freie Molekularströmung und wird erfüllt, wenn das Gas ausreichend verdünnt ist. [64] Die genannte Formel zeigt an, welche zwei Parameter variiert werden können, um die Erfüllung der Knudsen-Bedingung zu gewährleisten: zum einen der Druck  $p$ , welcher die mittlere freie Weglänge der Moleküle  $\lambda$  beeinflusst und zum anderen die Größe der Effusionsöffnung  $D$  der verwendeten Zelle. Diese sind entsprechend anzupassen. [66, 67]

Es bestehen keine Wechselwirkungen der austretenden Atome bzw. Moleküle untereinander. Durch die geringe Effusionsrate kann praktisch das vorhandene dynamische Gleichgewicht zwischen gasförmiger und kondensierter Phase gemessen werden.

Die zu messende Probe befindet sich in einem geschlossenen Iridium-Tiegel, welcher mit einer entsprechend kleinen Effusionsöffnung im Deckel versehen ist (**Knudsen-Zelle**). Iridium bietet sich als Material an, da es keinerlei Wechselwirkungen mit den zu messenden Systemen aufweist.

Durch eine weitere Wolfram-Außenzelle, welche die Iridium-Messzelle umschließt, wird die Probe indirekt beheizt. (Abbildung 6.2) Die **Beheizung der Knudsen-Zelle** und der sich darin befindenden Probe kann auf zwei Arten geschehen:

- Im Bereich von RT bis 950 °C wird die Probe ausschließlich über die Erwärmung des Wolframheizdrahtes und eine Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung auf die benötigte Messtemperatur gebracht.
- Im Bereich von 950 °C bis 2000 °C wird mit Elektronenstößen geheizt. Die aus dem Wolframdraht austretenden Elektronen werden über eine Potentialdifferenz zwischen Zelle und Wolframheizdraht beschleunigt und setzen beim Aufprall ihre kinetische Energie in Wärme um.

Der gesamte Aufbau ist durch eine Wärmeabschirmung geschützt. Diese besteht aus drei übereinander gestapelten Bechern aus Tantal-Blech, welche eine Aussparung im Bereich des austretenden Effusionsstroms haben. [68]

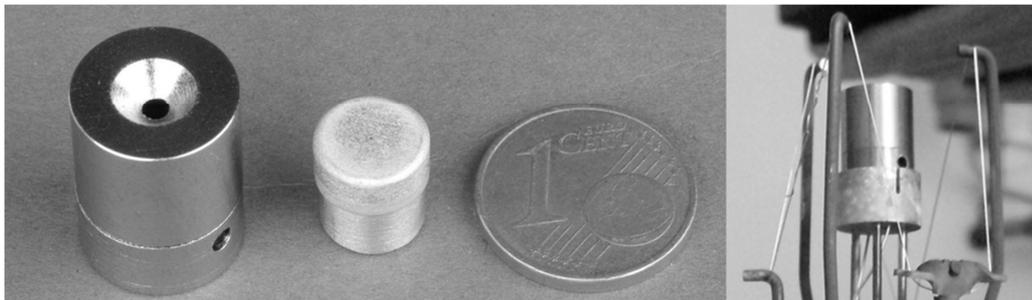


Abbildung 6.2\_Aufbau Knudsen-Zelle (W-Zelle, Ir-Probenziegel); Knudsen-Zellen-Heizung

Die **Messung der Proben temperatur** geschieht auf zwei Arten. Die Kontakttemperatur wird am Boden der Wolfram-Aussenzelle mit Hilfe eines Thermoelementes des Typs C (W5ReW26) erfasst. Eine berührungslose Messung der Wärmestrahlung wird mit Hilfe eines automatischen Pyrometers der Firma Bauer realisiert. Dabei wird der Messstrahl durch eine eigens dafür vorgesehene Bohrung in der Wolfram-Aussenzelle, die als schwarzer Strahler fungiert, erfasst. Eine verlässliche Verwendung dieses Pyromertyps ist bei hohen Temperaturen über 1000 °C gegeben (siehe folgender Abschnitt).

Vor dem Eintritt in die Ionenquelle, besteht die Möglichkeit den Molekularstrahl mit einem sogenannten **Shutter** zu unterbrechen. Dieser dient zum einen zur Unterscheidung von Untergrund- und Messsignal und zum anderen erspart dieser das Belüften und Abschalten des gesamten Massenspektrometers beim Probenwechsel.

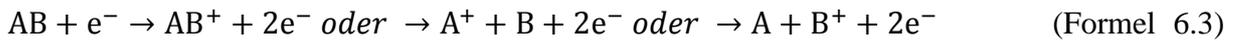
### **Ionenquelle**

Um den aus dem Probenraum austretenden Molekularstrahl analysieren zu können, ist eine Ionisation der Moleküle notwendig. Dies geschieht über eine **Elektronenstoßionisation**. Dabei muss der Molekularstrahl ein waagrecht zur Strömungsrichtung angeordnetes elektrisches Feld kreuzen. In diesem Feld werden aus einer Wolfram-Glühkathode emittierte Elektronen durch eine Potentialdifferenz von 70 V beschleunigt. Die Energie der Elektronen beträgt somit 70 eV und ist ausreichend, um alle bei diesen Messungen auftretenden Moleküle hinreichend zu ionisieren. [66] Dabei ist es erstrebenswert, möglichst viele Moleküle zu ionisieren, um eine Repräsentierbarkeit der Probe zu gewährleisten. Nach Drowart et al. [68] erfolgt die Ionisation von ein- und zweiatomigen Molekülen nach folgendem Schema:

Für eine einatomige Spezies ergibt sich:



Zweiatomige Moleküle können nach folgendem Schema Ionisieren bzw. Fragmentieren:



Es können auch zweifachionisierte Ionen auftreten. Nach den genannten Gleichungen sind neben Fragmentationen (ionisierte Molekülbruchstücke) auch neutrale Molekülfragmente denkbar. Ist dies der Fall, so ist eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Ionenintensitäten zur Mutterspezies in Form eines Fragmentierungsschemas unbedingt notwendig. Um dies richtig durchführen zu können, sind bestimmte Regeln zu beachten, die von Hilpert [69] formuliert werden. Da bei den durchgeführten Messungen die Fragmentierung aufgrund nicht vorhandener Messsignale keine Beachtung findet, wird an dieser Stelle auf die genannte Literatur verwiesen.

Die gebildeten Ionen durchlaufen im Anschluss ein **Beschleunigungsfeld**. Die Beschleunigungsspannung liegt bei 8 kV. Der nicht ionisierte und / oder nicht beschleunigte Rest wird in einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten **Kühlfalle** abgefangen und festgehalten. Der Ionenstrahl wird neben der Beschleunigung noch über ein Blendensystem in x/y Richtung über eine Blendenanordnung fokussiert.

Ziel ist es, vor dem Eintritt in den Massenfilter einen möglichst dichten, gleichmäßigen Ionenstrahl mit konstanter kinetischer Energie zu erzeugen. [70]

### Massenfilter

Die Trennung der Ionen kann auf verschiedene Arten geschehen:

- Sektorfeld (Ionen durchlaufen elektrische oder magnetische Felder),
- Quadrupol (Ionen durchlaufen elektrisches Wechselfeld),
- Flugzeit-Analysatoren (Bestimmung der Flugzeit der Ionen im feldfreien Raum).

Das in dieser Arbeit verwendete Gerät arbeitet mit einem magnetischen Sektorfeld. Die Ionen fliegen in ein senkrecht zur Flugrichtung gerichtetes Magnetfeld und werden aufgrund der wirkenden Lorentz- und Zentrifugalkraft auf eine Kreisbahn gelenkt, deren Radius von ihrem Masse/Ladungsverhältnis  $m/q$  abhängt. Da bei dem verwendeten Gerät der Radius fest ist,

wird die magnetische Flussdichte  $B$  variiert<sup>18</sup>. Nach Verlassen des Sektorfeldes werden die Ionen im Detektorsystem erfasst.

### Detektorsystem

Für die Signalerfassung werden zwei Signalaufnehmertypen verwendet. Der Faraday Cup und der Multiplier (Sekundär-Elektronen-Vervielfacher; kurz SEV; Abbildung 6.3).

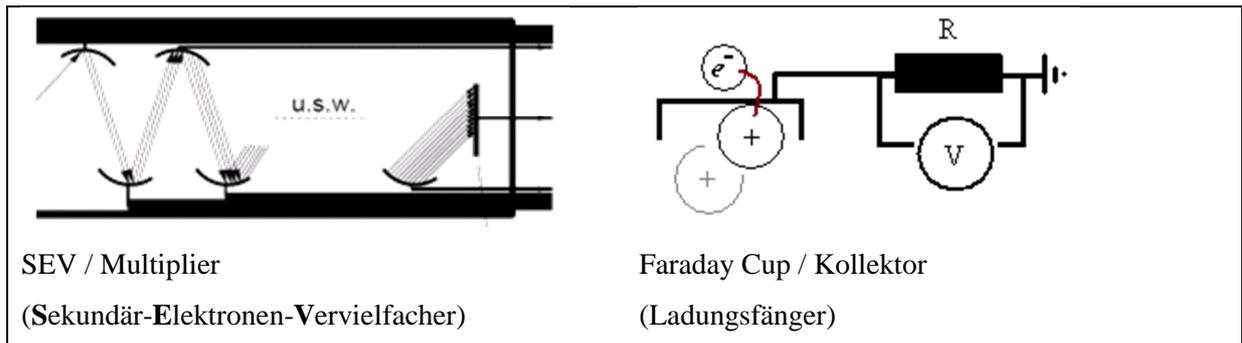


Abbildung 6.3\_Signalaufnehmer KEMS

Der **Faraday Cup** rekombiniert das auftreffende Ion. Die für die Rekombination benötigten Elektronen sind die Messgröße.

Der **Multipler** fungiert als Verstärker des Signals. Dabei schlägt das Ion zuerst auf eine Konversionsdynode und erzeugt durch den Einschlag mindestens ein weiteres Elektron. Über eine Kaskade von zehn aufeinanderfolgenden Dynoden wird mit zunehmender Potentialdifferenz auf die gleiche Weise das Signal verstärkt.

Bei großen Signalstärken wird der Faraday Cup verwendet, bei kleineren der Multiplier. Ausserdem kann bei kleinen Intensitäten der Multiplier als Ionenzähler eingesetzt werden. Massendiskriminierung<sup>19</sup> tritt beim Multiplier auf, bei der Verwendung des Faraday Cups nicht. Daher ist die Signalerfassung, soweit möglich, mit einem Faraday Cup vorzuziehen.

<sup>18</sup> Eine sehenswerte Animation befindet sich auf der website [www.chemgapedia.de](http://www.chemgapedia.de) [71]

<sup>19</sup> Wenn Ionen mit unterschiedlicher Wucht (Impuls  $p$ ) auf die erste Dynode eines Sekundär-Elektronen-Vervielfachers treffen, werden somit unterschiedliche Anzahlen von Sekundärelektronen erzeugt. Das heißt, dass die Konversionsrate („Signalvervielfachungsrate“) massenabhängig ist. Die Massendiskriminierung kann durch eine hohe Beschleunigung der Ionen minimiert werden. [70, 72]

### 6.1.2 Grundlegende Beziehungen zur Bestimmung der Partialdrücke einzelner Komponenten

Die Messgröße bei der Knudsen-Eeffusion-Massen-Spektrometrie ist die Intensität des gemessenen Isotops. Aus dieser Größe lassen sich wichtige thermodynamische Größen ableiten. Die gemessene Intensität  $I$  und Temperatur  $T$  verhalten sich proportional zum Partialdruck  $p$  des gemessenen Ions. (Formel 6.4) Durch die Einführung einer Proportionalitätskonstante, der Apparatekonstante  $k$  (Formel 6.5) und bezogen auf die Messung eines Isotops der betrachteten Spezies, kann der Partialdruck  $p_i$  der gemessenen Spezies  $i$  bestimmt werden. (Formel 6.7) Dabei ist  $\sigma_i$  der Ionisierungsquerschnitt des betrachteten Ions und  $H_i$  die relative Häufigkeit des gemessenen Isotops. Beide Werte können der Literatur entnommen werden.

$$p \sim I \cdot T \quad (\text{Formel 6.4})$$

$$p = k \cdot I \cdot T \quad (\text{Formel 6.5})$$

$$I = I_i \cdot \frac{1}{H_i} \cdot \frac{1}{\sigma_i} \quad (\text{Formel 6.6})$$

$$p_i = k \cdot I_i \cdot \frac{1}{H_i} \cdot \frac{1}{\sigma_i} \cdot T \quad (\text{Formel 6.7})$$

#### 6.1.2.1 Bestimmung der Apparatekonstante $k$

Die Bestimmung der Druckkalibrierungs- bzw. Apparatekonstante  $k$  kann auf drei Arten geschehen.

Unter Verwendung

- einer bekannten Gleichgewichtskonstante einer druckabhängigen Reaktion,
- des Dampfdruckes eines in der Literatur gut bekannten Elementes (z.B. Ag, Au oder Pt) im Verhältnis zum gemessenen Dampfdruck, der sich aus gemessener Intensität und Temperatur ergibt,
- quantitativen Verdampfung.

In dieser Arbeit wurden die zwei letztgenannten Methoden durchgeführt.

Für alle weiteren Berechnungen wird ausschließlich die zweite Kalibrierungsmethode verwendet, die wie folgt angewendet wird.

Um  $k$  bestimmen zu können, wird eine Spezies verdampft, deren Partialdruck über einen definierten Temperaturbereich bekannt ist. Besonders geeignet sind die

Edelmetalle (Au, Ag, Pt), da die vorhandenen Literaturdaten als verlässlich betrachtet werden können. Auch die Neigung zur Oxidation ist gering, was Messwertverfälschung stark minimiert und eine hohe Reproduzierbarkeit der Kalibrationsmessungen gewährleistet. Bei Kalibrationsmessungen ist es üblich, die verwendeten Metalle in einen weiteren Korundinnentiegel zu geben, um ein Legieren mit dem Messtiegelmaterial (Ir) zu verhindern. Die Kalibrierungssubstanz wird dabei in der Nähe des Schmelzpunktes in kleinen Temperaturintervallen bis zum Schmelzpunkt erwärmt. Nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes wird der Messwert zur jeweiligen Temperatur erfasst. Die Druckkalibrierungskonstante erhält man durch die Korrelation des auf das jeweilige Isotop normierten Messwertes und den dazugehörigen Literaturwert (Formel 6.8).

$$k_i = \frac{p_{i,lit} \cdot H_i}{I_i \cdot T_{korr}} \quad (\text{Formel 6.8})$$

Die Druckkalibrierungskonstante sollte für jeden Signalaufnehmertypen (Faraday, Multiplier, Ionenzähler) separat bestimmt werden, um Gamma  $\gamma$  ermitteln zu können. Diese Größe ist nötig, um die einzelnen Signalaufnehmergrößen untereinander umrechnen zu können. Wird nur mit einem Signalaufnehmertypen gemessen, entfällt die Bestimmung dieser Größe.

Um die durchgeführte Kalibration qualitativ einordnen zu können, ist es sinnvoll, die Messwerte in einer Arrhenius-Darstellung abzubilden. Ist diese linear, impliziert dies, dass

- die Messpunkte tatsächlich unter (oder oberhalb) des Schmelzpunktes erfasst wurden,
- aus der Steigung der Geraden die Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie abgelesen werden kann (Formel 5.9 und 5.10).

$$\ln p = -\frac{\Delta H_f^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + c \quad (\text{Formel 5.9})$$

$$y = m \cdot x + c \quad (\text{Formel 5.10})$$

Die Abweichung des so ermittelten Enthalpiewertes gegenüber dem Literaturwert (über dem gleichen Temperaturintervall) kann ebenfalls eine Aussage über die Qualität der durchgeführten Kalibrierung geben.<sup>20</sup>

Idealerweise sollte die Druckkalibrierungskonstante vor jeder Messung oder zumindest in regelmäßigen Abständen erfasst werden. Ist die Messapparatur stabil, so besteht die Möglichkeit, für einen definierten Messzeitraum einen k-Wert als repräsentativ anzunehmen.

---

<sup>20</sup> Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Kalibrationsmessungen lag die Abweichung meist unter 2 %.

### 6.1.2.2 Ionisierungsquerschnitte $\sigma$ der gasförmigen Spezies

Die Ionisierungsquerschnitte sind der entsprechenden Literatur zu entnehmen. Literaturquellen gibt es zahlreiche und die darin genannten Werte variieren mitunter stark. Daher sollte für den jeweiligen Anwendungsfall die geeignete (Berechnungs-)Methode gewählt werden. Übliche Quellen sind: [73, 73–76]. Mit den Ionisierungsquerschnitten nach Gryzinski für Alkali Metalle haben sich [77] et. al. beschäftigt.

Es ist unbedingt zu beachten, dass *die* Ionisierungsquerschnitte der jeweils angewendeten Elektronenstoßenergie verwendet werden sollten. Die hier verwendeten Ionisierungsquerschnitte (Tabelle 6.1) sind nach der in [78] thematisierten Formel von Lotz [75] berechnete Werte für eine angelegte Ionisierungsenergie von 70 eV.

$\sigma_{\text{Ag}}$	4,579
$\sigma_{\text{K}}$	4,813
$\sigma_{\text{Na}}$	2,329

*Tabelle 6.1\_Ionisierungsquerschnitte  $\sigma$  [ $\cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ] nach Lotz [75] bei 70 eV*

### 6.1.2.3 Kalibration der Temperatur

Die Kalibrierung beider Temperaturmesseinheiten geschieht über eine Schmelzpunktkalibration. Die Auswahl der Referenzmaterialien richtet sich nach Reinheit, geringer bis keiner Neigung zur Verbindungsbildung mit Umgebungsmolekülen, gut bekannten Literaturwerten des Dampfdruckes sowie der Abdeckung des Messbereiches der geplanten Versuche.

Die untersuchten Schlackensysteme liegen in einem Messtemperaturbereich zwischen 900 °C und 1800 °C. In regelmäßigen Abständen werden daher die Schmelzpunkte von Silber, Nickel und Platin bestimmt.

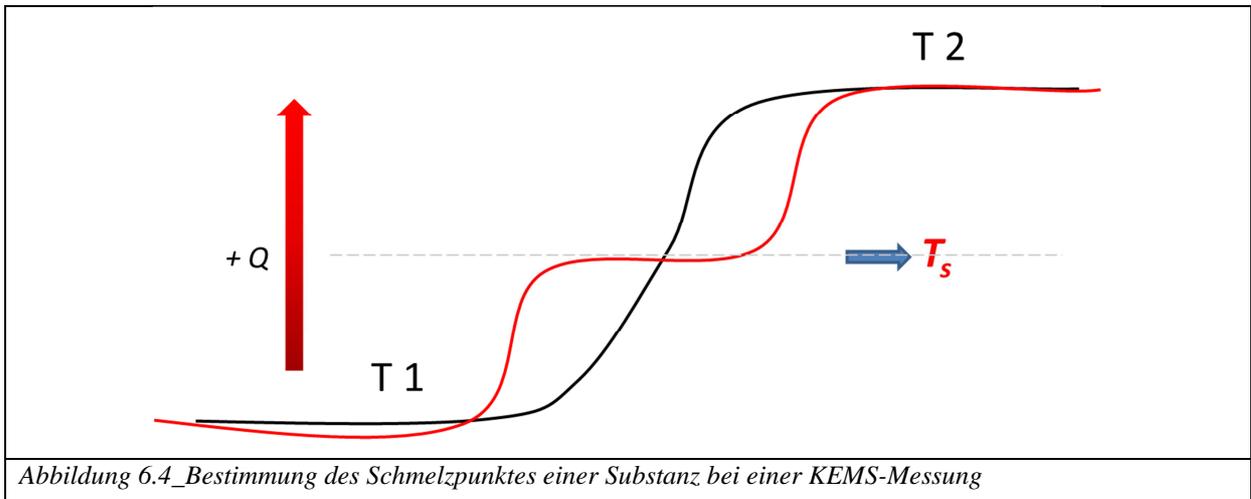
Element	Isotop	H <sub>i</sub> [%]	T[K]	T[°C]
Silber	<sup>107</sup> Ag	51.83	1234	961
Nickel	<sup>58</sup> Ni	68.27	1726	1453
Platin	<sup>195</sup> Pt	33.8	2045	1772

*Tabelle 6.2\_Substanzen zur Schmelzpunktkalibrierung [17, 79]*

Die Erfassung der Schmelzpunkte erfolgt bei jeder durchgeführten Dampfdruckkalibrationsmessung. Dabei wird der Signalverlauf kurz vor dem Schmelzpunkt und über den Schmelzpunkt hinweg erfasst. Das sich ergebende Plateau im Signalverlauf spiegelt das

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

Ausbleiben eines weiteren Temperaturanstieges trotz Energiezugabe wider. Dieser Punkt entspricht dem Schmelzpunkt (Abbildung 6.4).



Die Auswertung und letztendlich Bestimmung des Schmelzpunktes kann auf verschiedene Arten erfolgen:

1. Geometrische Methode [80],
2. Schnittpunkt der Geraden,
3. Bestimmung des Schmelzpunktes aus Clausius-Clapeyron [81],
4. Temperaturbestimmung durch die gemessene Intensität und  $\Delta H_{\text{lit}}(T_{\text{MW}})$  (Iterativ).

Für die beiden erstgenannten Methoden ist eine Messdatenerfassung über den Schmelzpunkt hinaus notwendig. Methode 3 und 4 können ohne Überschreitung des Schmelzpunktes, aber mit schmelzpunktnahen Messpunkten angewendet werden.

Alle vier Methoden wurden durchgeführt und variieren um 10 K bis 20 K. Als gleichwertig und sehr konstant haben sich die Methoden 1 und 4 erwiesen. Aufgrund der Einfachheit in der Auswertung wurde in dieser Arbeit Methode 1 verwendet. An dieser Stelle soll allerdings noch bemerkt werden, dass Methode 4 (erweiterte Methode 2) angewendet werden sollte, wenn die Kalibration des Pyrometers nicht linear ist. Die Methode hat den Vorteil, dass die Messwertabweichung für jeden einzelnen Messpunkt bestimmt werden kann. Somit kann eine nichtlineare Korrekturfunktion beschrieben werden. [82] Als Entscheidungshilfe für die jeweils geeignete Methode, kann Tabelle 6.3 zu Rate gezogen werden.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

Bereich	Bezeichnung Messmethode	Vorteil	Nachteil	zu empfehlen bei.....
<Ts<	I geometrisch	simpel // sofort bestimmbar // ein Messunkt über Smp. genügt	nur mit Schreibermitschnitt durchführbar	Verwendung eines Schreibers // Proben mit geringem bis hohem Dampfdruck in Smp.-Nähe
	II Schnittpunkt	$\Delta H_{sub}$ und $\Delta H_{vap}$ können aus der Steigung einer Arrhenius-Darstellung bestimmt werden	aufwendig // nicht geeignet für Proben mit hohem Dampfdruck über Smp. // nichtlineare Verläufe werden nicht berücksichtigt	Proben mit niedrigen Dampfdruck über Smp. // Proben, bei denen $\Delta H_{sub}$ und $\Delta H_{vap}$ von Interesse ist
<Ts	III Clausius-Clapeyron $T_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \ln \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{R}{\Delta H_{sub}} \right)^{-1}$	simpel // sofort bestimmbar // ein Messunkt unterhalb, aber nahe(!) Smp. genügt// zur Berechnung wird verlässlicher $\Delta H_{sub}$ Wert verwendet	Smp. sollte aus vorherigen Messungen schon relativ gut bekannt sein, um den "letzten" Messpunkt vor Smp. zu treffen// nichtlineare Verläufe werden nicht berücksichtigt	große Messerfahrung mit dem verwendeten Kalibrationsmaterial, schnelle Kalibrierungsmessung ohne Schreiber
	IV $I_{mess}$ und $\Delta H_{lit}$	zur Berechnung werden Naturkonstante $R$ und verlässlicher $\Delta H_{sub}$ Wert verwendet// beliebige Messpunkte können einzeln (!) unterhalb (oder auch oberhalb) des Smp. verwendet werden	iteratives Berechnungsverfahren notwendig	Verdacht auf nichtlinearen Verlauf der Temperaturmesseinheit; insbesondere Pyrometer// vielen Messpunkten, die bei Dampfdruckkalibration ohnehin erfasst werden

Tabelle 6.3\_Übersicht der Temperaturkalibrationsmethoden

### 6.1.3 Bestimmung von Alkalioxidaktivitäten

Unter der Verwendung eines Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometers, gibt es zwei Möglichkeiten, die Alkalioxidaktivitäten ( $a_{Na_2O}$ ,  $a_{K_2O}$ ) in der Vollschnmelze zu berechnen.

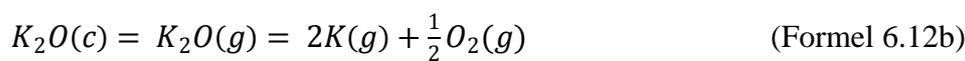
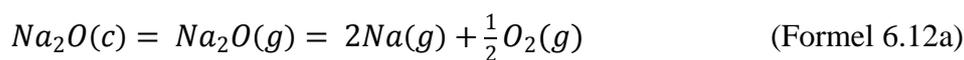
1.) Die Aktivität eines Stoffes in Lösung ist für ein ideales Verhalten der Gasphase das Verhältnis seines tatsächlichen Dampfdruckes zu dem eines gewählten Standardzustandes. Der Standardzustand ist entweder der reine Stoff oder die unendlich verdünnte Lösung. [81] Da sich bei niedrigen Drücken reale Gase wie ideale Gase verhalten, kann bei der ersten Berechnungsmöglichkeit (Formel 5.11) die Aktivität aus dem Quotienten des gemessenen Alkalioxiddampfdruckes über der Schlacke und des Dampfdruckes über dem reinen Alkalioxid berechnet werden.

$$a_{Na_2O} = \frac{p(Na_2O)_{Schlacke}}{p(Na_2O)_{Na_2O\ rein}} \quad (\text{Formel 6.11a})$$

$$a_{K_2O} = \frac{p(K_2O)_{Schlacke}}{p(K_2O)_{K_2O\ rein}} \quad (\text{Formel 6.11b})$$

Um dieses Berechnungsverfahren anwenden zu können, ist es nützlich, wenn eine reine (physikalische) kongruente Verdampfung vorliegt. D.h. dass die verdampfende Substanz sowohl in der Lösung als auch im darüber befindlichen Dampf in der gleichen Verbindung auftritt (siehe Kasten Formel 6.12).

2.) Der zweiten Möglichkeit der Aktivitätsbestimmung liegt die Annahme einer kongruenten stöchiometrischen Verdampfung [83] zu Grunde (Formel 6.12).



Aus der genannten Reaktion lässt sich unter Anwendung des Massen-Wirkungsgesetzes die Alkalioxidaktivität bestimmen.

$$K_p = \frac{p(Na)^2 \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}}}{a_{Na_2O}} \quad (\text{Formel 6.13a})$$

$$K_p = \frac{p(K)^2 \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}}}{a_{K_2O}} \quad (\text{Formel 6.13b})$$

Der zu bestimmende Wert ist der Alkalidampfdruck. Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  der genannten Reaktion ist zum Lösen der Gleichung (Formel

6.15) notwendig. Ebenso ist es notwendig, den Dampfdruck des Sauerstoffs zu kennen. Dieser liegt aufgrund des starken Hintergrundsignals meist nicht als verlässlicher Messwert vor. Daher wird der Sauerstoffdampfdruck berechnet. Da die Partialdrücke stöchiometrisch gekoppelt sind, kann der Sauerstoffpartialdruck über den Alkalipartialdruck beschrieben werden (Formel 6.14).

$$p(O_2) = \frac{p(Na)}{4} \cdot \sqrt{\frac{M(O_2)}{M(Na)}} \quad (\text{Formel 6.14a})$$

$$p(O_2) = \frac{p(K)}{4} \cdot \sqrt{\frac{M(O_2)}{M(K)}} \quad (\text{Formel 6.14b})$$

Hinzu kommt die Einrechnung eines Korrekturfaktors, der sich aus Formel 6.12 ergibt.

$$a_{Na_2O} = \frac{1}{2} \cdot \frac{p(Na)_{Schlacke}^{\frac{5}{2}}}{K_p} \cdot \left(\frac{M(O_2)}{M(Na)}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Formel 6.15a})$$

$$a_{K_2O} = \frac{1}{2} \cdot \frac{p(K)_{Schlacke}^{\frac{5}{2}}}{K_p} \cdot \left(\frac{M(O_2)}{M(K)}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Formel 6.15b})$$

### **Auswahl der geeigneten Berechnungsmethode zur Bestimmung der Alkalioxidaktivität**

Im günstigsten Fall sollte mit beiden Berechnungsmethoden (1 und 2) gearbeitet werden. Dies ist allerdings davon abhängig, ob die zu messenden Dampfdrücke [p(Na<sub>2</sub>O), p(Na), p(K<sub>2</sub>O), p(K)] über der Vollschmelze messtechnisch zufriedenstellend erfasst werden können.

Der Vorteil der ersten Möglichkeit (1) liegt darin, dass keine weitere Fremdgröße, d.h. ein Datenbankwert wie  $K_p$  oder ähnliches eingerechnet werden muss. Der Dampfdruck über der reinen Komponente wird mit der gleichen Apparatur unter den gleichen Bedingungen bestimmt wie der zu messende Dampfdruckwert über der Schlackenschmelze. Dies kommt einer inneren Kalibrierung gleich. In den realen Messungen liegt lediglich p(Na<sub>2</sub>O) teilweise als Messwert vor, bewegt sich allerdings an der untersten Grenze des Erfassbaren und ist damit entsprechend stark fehlerbehaftet. Aufgrund der geringen Anzahl von Messpunkten ist die Glaubwürdigkeit zweifelhaft. Daher findet die erste Methode (1) in dieser Arbeit bedauerlicherweise keine Anwendung, obwohl eine Dampfdruckmessung über dem reinen Oxid vorliegt. Die Einrechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$ , welche nicht selbst bestimmt werden kann, sondern aus Datenbanken wie IVTANTHERMO [84] oder FTOxid (Fact Sage) [45] eingebracht werden muss, ist bei der Berechnungsvariante (2) als nachteilig

zu bewerten. Gleiches gilt für den Korrekturfaktor der Atommassen; wobei diese Größen als gesichert angesehen werden können. Im Gegensatz zum Alkalioxiddampfdruck [ $p(\text{Na}_2\text{O})$ ,  $p(\text{K}_2\text{O})$ ], ist der Dampfdruck der reinen Alkalie [ $p(\text{Na})$ ,  $p(\text{K})$ ] selbst eine sehr gut zu erfassende Messgröße.

Aus den genannten Gründen wird in dieser Arbeit die Bestimmung der Alkalioxidaktivität [ $a(\text{Na}_2\text{O})$ ,  $a(\text{K}_2\text{O})$ ] nach der Möglichkeit (2) durchgeführt (Formeln 6.15 a und b).

### 6.2 Kalibrierungsmessungen für KEMS-Messsysteme

#### 6.2.1 Bestimmung des k-Faktors, der Temperaturkalibrierung und der Ionisierungsquerschnitte

Der für die Umrechnung benötigte k-Faktor wurde aus Silber-Kalibrationsmessungen bestimmt (siehe Abschnitt 6.1.2.1). Für die weiteren Umrechnungen wurde der k-Faktor für den Faraday-Aufnehmer gebraucht, da bei den Messungen in den genannten Systemen der gleiche Signalaufnehmertyp verwendet wurde (siehe Tabelle 6.4). Die angezeigten Werte bilden den Mittelwert über den gesamten Messzeitraum. Dieser Wert kann als sehr konstant angenommen werden, wie man Abbildung 6.5 entnehmen kann. Die Temperaturkalibrierung wurde mit den Schmelzpunkten von Nickel und Platin vorgenommen, da dieses Temperaturintervall dem der durchgeführten Messungen entspricht.

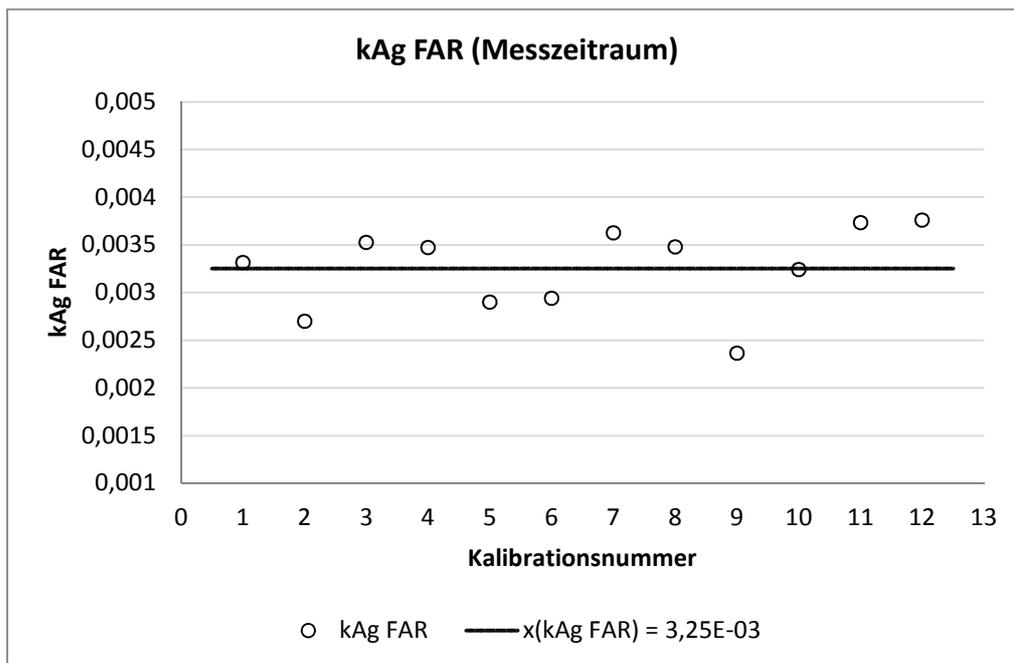


Abbildung 6.5\_k-Faktor über dem Messzeitraum

**k-Faktor k (Ag-Kalibration)**

01.-06.2011	$\bar{x}(k_{AgFAR})$	3,253E-03
01.-06.2011	$\bar{x}(k_{AgSEV})$	9,121E-05
01.-06.2011	$\bar{x}(k_{AgEIZ})$	5,973E-11

**Temperatur (Regression)**

Ni-Pt	$y = 1,1492x - 189.8197$
-------	--------------------------

Tabelle 6.4\_k-Faktor und Temperaturkalibrierung

Die verwendeten Ionisierungsquerschnitte ( $\sigma_{Ag}=4,579$ ;  $\sigma_K=4,813$ ;  $\sigma_{Na}=2,329$ ) sind nach der Formel von Lotz [75] berechnete Werte für eine angelegte Ionisierungsenergie von 70 eV.

Die Messprozedur kann Abschnitt 6.4. entnommen werden.

**6.2.2 Na<sub>2</sub>O-Kalibrierung der verwendeten KEMS-Apparatur**

Die Herstellung des verwendeten Natriumoxids (Na<sub>2</sub>O) wurde bereits in Abschnitt 5.3.2 beschrieben. Neben dem reinen Na<sub>2</sub>O existiert noch die durch Adsorption von Wasser entstandene Verunreinigung Natriumhydroxid (NaOH). Dessen Anteil liegt zwischen 1 und 3 Gew.-% und wird durch eine Dehydratisierungsstufe beim Aufheizen der Probe im Iridium-Innentiegel eliminiert. Über die Bedingungen der Dehydratisierung von NaOH herrscht keine eindeutige Meinung. Nach Yurkinskij [85] findet die Dehydratisierung unter andauernder Evakuierung hauptsächlich zwischen 500 °C bis 550 °C in einem Zeitraum von 2 h bis 8 h statt.

Um eine Kontaminierung mit Wasser zu vermeiden, wurden die Na<sub>2</sub>O-Proben in einer Glove Box unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in die Iridium-Innentiegel eingewogen und mit dem dazugehörigen Iridiumdeckel verschlossen. In einem geschlossenen, mit Argon gefüllten Behältnis wurde die Probe auf schnellstem Weg in den KEMS-Probenträger eingesetzt und währenddessen permanent mit Stickstoff gespült. Nach einer Evakuierungszeit von 3 h und dem Erreichen eines Probenrauminnendruckes von 10<sup>-5</sup> Pa wurde mit dem langsamen Aufheizen der Probe begonnen. Bei Temperaturen zwischen 500 °C bis 550 °C und einer Haltezeit von 3 h bis 5 h wurde der Dehydratationsschritt durchgeführt. Zur Überwachung der Dehydratation wurde die Masse 63 (Dinatriumhydroxid Na<sub>2</sub>OH) beobachtet, da diese unter den aufgelisteten, denkbaren Massen der NaOH-Verunreinigung (siehe Tabelle 7.2) das stärkste Signal aufwies. Die Probe wird als frei von Hydroxidverunreinigungen angesehen, wenn das Signal der Masse 63 nicht mehr messbar ist.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

---

Nach der Entfernung der NaOH-Verunreinigung wird mit der Messung des reinen Na<sub>2</sub>O begonnen. In einem Temperaturbereich zwischen 1111 K bis 1159 K und Temperaturintervallen zwischen 6 K und 16 K, werden die Massen 23 (Na) und 62 (Na<sub>2</sub>O) erfasst. Die restlichen in Tabelle 6.5 aufgelisteten Massen konnten entweder nur schwach oder gar nicht detektiert werden und fallen deshalb aus der weiteren Betrachtung heraus.

### Reine Na<sub>2</sub>O-Probe

Molekül	Masse	detektierbar
O <sub>2</sub>	31.998	ja
<b>Na</b>	<b>22.99</b>	<b>ja</b>
NaO	38.9847	minimal
Na <sub>2</sub>	45.9796	nein
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>61.975</b>	<b>ja</b>

### Verunreinigung

Molekül	Masse	detektierbar
NaOH	39.9927	minimal
Na <sub>2</sub> OH	62.987	ja
Na <sub>2</sub> OH <sub>2</sub>	63.995	nein

Tabelle 6.5 \_denkbare Massen einer Na<sub>2</sub>O-Probe und dessen mögliche Verunreinigungen

Die Umrechnung der gemessenen Intensität in den der jeweiligen Temperatur entsprechenden Na-Partialdruck wurde nach der folgenden Gleichung durchgeführt (siehe hierzu auch Abschnitt 6.1.2):

$$p_{Na} = k_{Ag} \cdot \frac{\sigma_{Ag}}{\sigma_{Na}} \cdot I_{Na}^+ \cdot T \quad (\text{Formel 6.15})$$

Um die Qualität der so ermittelten Dampfdruckwerte beurteilen zu können, ist ein Vergleich mit den Literaturwerten notwendig. Zum Vergleich wurden sowohl Datenbankwerte aus IVTANTHERMO [84] und FACT [45] als auch real gemessene Werte anderer KEMS-Messungen von Hildenbrand [86] und Popovic/Bencze [87] einbezogen. Abbildung 6.6 zeigt, dass die in dieser Arbeit gemessenen Werte eine gute Übereinstimmung mit den Literatur- bzw. Datenbankwerten aufweisen.

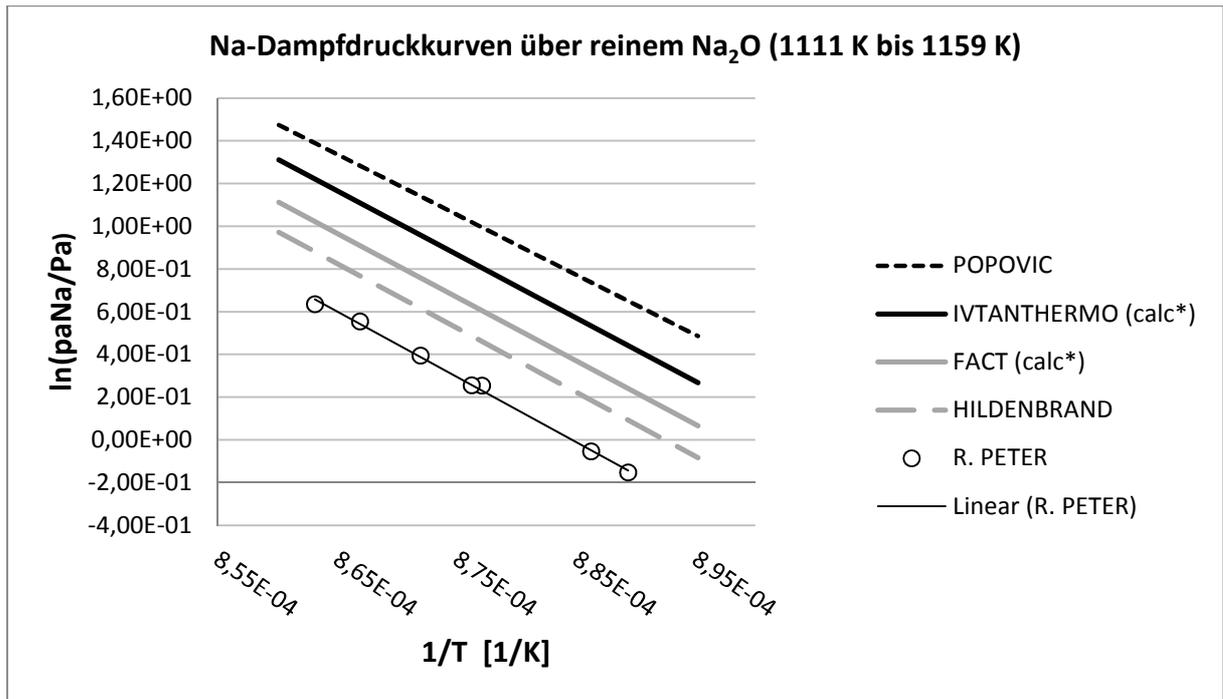


Abbildung 6.6\_Na-Dampfdruckkurven über reinem Na<sub>2</sub>O <sup>21</sup>

Aufgrund der guten Übereinstimmung scheint es sinnvoll, die selbst gemessenen Werte für weitere Umrechnungen zu verwenden. Damit ist insbesondere die Umrechnung der in den synthetischen Schlackenproben gemessenen Na-Partialdrücke in die jeweilige Na-Aktivität über der homogenen Schlackenschmelze gemeint.

<sup>21</sup> Calc\* der Berechnung wurde folgende Reaktionsgleichung zu Grunde gelegt:  $Na_2O(s) \rightarrow 2Na + \frac{1}{2}O_2$

### 6.3 Probenvorbereitung und Präparation – KEMS-Messungen an Schlackensystemen

Für die entstehenden Kohleschlacken ist die Systemgruppe der quasibinären Systeme Alkalifeldspat und Erdalkalisilikat relevant. Dabei ist der Einfluss der Erdalkalioxide auf die Alkalioxidaktivitäten von Interesse. Die folgenden sechs Systeme wurden im Bereich der Vollschmelze (meist um 1600 °C) gemessen:

Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) - Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )      Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) - Mikroklin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )

Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) - Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )      Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) - Mikroklin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )

Enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ ) - Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )      Enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ ) - Mikroklin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )

Mit der Methode der Knudsen-Effusion-Massen-Spektrometrie wurden in diesen Systemen die Alkalidampfdrücke  $p(\text{Na})$  und  $p(\text{K})$  gemessen. Als Tiegelmaterial wurde ein Iridiumtiegel verwendet. Die Effusionsöffnung der Iridium-Knudsen-Messzelle ist  $\leq 0,3$  mm. Als Aussenzelle wurde ein Wolframtiegel verwendet.

Bei der Probenpräparation der genannten sechs Systeme ist die Verwendung der jeweiligen mineralogischen Zusammensetzung an den Systemrändern entgegen dem einfachen Mischen der Oxide ( $\text{Na}_2\text{O}$  bzw.  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) die bessere Vorgehensweise.

Gründe hierfür sind:

- die feste Stöchiometrie der Minerale,
- diese Verbindungen *besitzen* bereits eine Schmelzpunkterniedrigung zwischen zwei meist hochschmelzenden Komponenten<sup>22</sup>.

Eine Einwaage der einzelnen Ausgangsoxide würde eine längere Aufschmelzzeit bedeuten, bei der sich Komponenten wie die Alkalioxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), welche einen relativ hohen Dampfdruck haben, in starkem Maß dezimieren könnten. Gegebenenfalls wäre die Knudsen-Bedingung nicht mehr erfüllt und das Messergebnis würde nicht der Realität entsprechen. Hinzu kommt, dass eine Schmelze aus den reinen Oxiden eine größere Inhomogenität aufweisen würde als eine Schmelze, die aus Mineralien entstanden ist. Als Grund sei hier die hohe Viskosität erwähnt, welche eine zügige Durchmischung hemmt. Die Wartezeit bis zur vollständigen Durchmischung ist somit kontraproduktiv.

---

<sup>22</sup> Bsp: Wollastonit  $\text{CaSiO}_3$  schmilzt bei 1544 °C; hingegen schmelzen  $\text{CaO}$  bei >2500 °C und  $\text{SiO}_2$  bei >1700 °C

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

Bei der Auswahl der Ausgangsstoffe ist zunächst die Verfügbarkeit zu prüfen. Ist diese gegeben und entspricht die Qualität den Anforderungen, dass die Komponente a) eine einwandfreie analytische Zusammensetzung (siehe Datenblatt des jeweiligen Lieferanten) und/oder b) nach einer XRD-Analyse Einphasigkeit aufweist, so kann eine Präparation aus den gewählten Komponenten geschehen. Ist die Verfügbarkeit nicht gegeben oder die Qualität der Komponente unzureichend, ist eine eigene Synthetisierung notwendig.

### 6.3.1 Auswahl der Einsatzstoffe

Zunächst ist die Verfügbarkeit der einzelnen Stoffe auf dem freien Markt zu überprüfen und bezogen auf ihre Verwendbarkeit einzuordnen. Bei unzureichender Qualität wurde eine eigene Synthetisierung durchgeführt. In Tabelle 6.6 sind alle Komponenten, als auch deren qualitative Bewertung aufgeführt.

Verbindung	Formel	Quelle	DB	ZCH	XRD	Note*
Albit (N)	(NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	Jäger	✓	✓	✓	3
Albit (S)		syn. R.Peter	-	-	✓	6
Mikroclin (N)	(KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	Jäger	✓	✓	✓	3
Mikroclin (S)		syn. R.Peter	-	-	✓	6
Wollastonit (N)	(CaSiO <sub>3</sub> )	Sigma Aldrich	✓	✓	✓	3
Wollastonit (S)		syn. R.Peter	-	-	✓	1
Enstatit (N)	(MgSiO <sub>3</sub> )	n.verfügbar	-	-	-	-
Enstatit(S)		syn. R.Peter	-	-	✓	2
Diopsid (N)	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	n.verfügbar	-	-	-	-
Diopsid (S)		syn. R.Peter			✓	1
Natriumaluminat (N)	(NaAlO <sub>2</sub> )	Jäger	✓	✓	✓	2
Natriumaluminat (S)		n.n.	-	-	-	-
Kaliumaluminat (N)	(KAlO <sub>2</sub> )	n.verfügbar	-	-	-	-
Kaliumaluminat (S)		syn. R.Peter	-	-	✓	1

Tabelle 6.6\_Auswahl und Bewertung der Einsatzstoffe für KEMS-Messungen (N Naturstoff; S synthetisiert)

Wie man der Tabelle entnehmen kann, ist eine Synthetisierung aller Feldspate und Erdalkalisilikate notwendig.

### 6.3.2 Präparation der Einsatzstoffe für KEMS-Untersuchungen an Schlackensystemen

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert wurde, ist für die durchzuführenden KEMS-Messungen die Verwendung der mineralogischen Zusammensetzung dem bloßen Mischen der Oxide vorzuziehen. Aus diesem Grund wurden die nicht verfügbaren oder nicht der geforderten Qualität entsprechenden mineralogischen Zusammensetzungen hergestellt.

### 6.3.2.1 Alkalifeldspate

Um die benötigten Alkalifeldspate herzustellen, wurden zwei Präparationswege eingeschlagen.

1. Zum einen über die Einwaage von Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) und alternativ über die Einwaage von Natriummetaaluminat ( $\text{NaAlO}_2$ ) und Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ). Das jeweilige Gemisch wurde über eine Trocknungsstufe in die Schmelzphase überführt ( $T > 1300\text{ °C}$ ), dort zur Homogenisierung gehalten und dann mit der kleinstmöglichen Abkühlrate knapp unterhalb des Schmelzpunktes abgekühlt. An dieser Stelle wurde ein Kristallisationsschritt eingelegt und nochmal um gegebenenfalls entstandene Kristalle zum Wachsen zu bringen, über einen langen Zeitraum gehalten. Bei der Abkühlung von der Vollschmelze wurde versucht mit einer kaskadenförmigen Abkühlmethode noch mehr Kristallbildung zu erzeugen. Alle durchgeführten Versuche fanden über einen Zeitraum von bis zu drei Wochen nach diesem Syntheserezept statt.

Die XRD-Untersuchungen zeigten, dass sich kein mit dieser Methode messbares Albitkörnchen gebildet hat.

2. Aufgrund der großen Viskosität der Schmelze kristallisiert Albit in den meisten Silikatmischungen sehr schwer aus. Durch die Zugabe von Fayalit wird die Viskosität stark reduziert. Nach Schairer und Bowen [71] bilden sich im Albitfeld schon über Nacht gut sichtbare (ca. 0,2 mm große) Albitkristalle. Mit dem Ziel, die Albitkristalle durch manuelle Separation gewinnen zu können, wurden ähnliche Versuche durchgeführt.

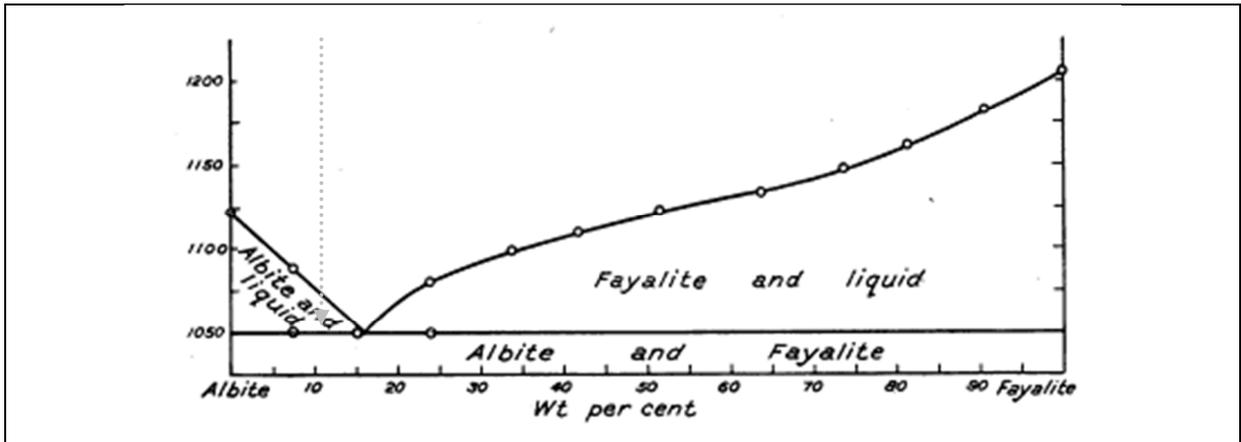


Abbildung 6.7\_Albit-Fayalit [88]

Die ausgewählte Zielzusammensetzung von 95 Gew.-% Albit und 5 Gew.-% Fayalit (siehe Markierung in Abbildung 6.7) wurde mit der Einwaage von Natriumdisilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) umgesetzt. Dabei wurden zwei Kristallisationswege probiert.

1. Der erste Schritt sieht das Erreichen der Homogenisierungsstufe im Bereich der Vollschmelze um 1300 °C vor. Es folgt ein Abkühlen in das Zweiphasengebiet Albit und Schmelze in zwei Kristallisationsschritten (1080 °C und 1060 °C) mit jeweils 3 h Haltezeit. Nachfolgend ein Abkühlschritt in das Zweiphasengebiet Albit-Fayalit bei 1040 °C, um Kristallwachstum zu unterstützen. Das Ergebnis zeigte, dass neben Fayalitkristallen lediglich eine amorphe Phase auftritt.

2. Mit einem modifizierten Temperaturprogramm, bei dem im Zweiphasengebiet von Albit-Fayalit (1070 °C, 48 h) begonnen wurde, gefolgt von einem Abkühlschritt in das Zweiphasengebiet Albit-Fayalit bei 1040 °C, zeigte sich ebenfalls kein zufriedenstellendes Ergebnis. Alle Abkühlschritte wurden mit der kleinstmöglichen Abkühlrate von 0,1 K/min durchgeführt.

Bei der Präparation des Mikroklin wurde ähnlich verfahren. Auch hier stellten sich keine Erfolge ein.

### Konsequenzen / Schlussfolgerungen

Da die Feldspate nicht präpariert werden konnten, wurde entschieden, dass die Feldspate über die Einwaage von Natriummetaaluminat ( $\text{NaAlO}_2$ ) bzw. Kaliummetaaluminat ( $\text{KAlO}_2$ ) und Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) in die zu messenden Systeme eingebracht werden.

Wie in Tabelle 6.6 zu erkennen ist, kann Natriummetaaluminat ( $\text{NaAlO}_2$ ) von Lieferanten bezogen werden. Das bestellte Aluminat wird als rein verkauft, ergab bei der chemischen Analyse jedoch einen  $\text{Na}_2\text{O}$  Überschuss. Das Molverhältnis ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) lag bei 1,3 (sollte eigentlich 1,0 sein).<sup>23</sup>

### **Kaliummetaaluminat ( $\text{KAlO}_2$ )**

Für die Einwaage wurde Kaliumkarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gewählt. Die Karbonatzersetzung soll dabei eine katalytische Wirkung haben. Kaliumoxid und Aluminiumoxid zeigen im Phasendiagramm  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  bei dieser Stöchiometrie eine Schmelzpunkterhöhung um 2260 °C auf. [89] Das aufschmelzende Karbonat verfügt über eine höhere Reaktivität als der Feststoff; obwohl das Karbonat sonst stabil ist, zersetzt es sich unter  $\text{CO}_2$ -Freisetzung, wenn ausreichend viel Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vorhanden ist.

Die verwendeten Einsatzstoffe wurden zunächst getrocknet und im „Trockenzustand“ eingewogen. Entgegen der von Milić [90] vorgeschlagenen Präparation wurde die Mischung weder in Aceton gemischt noch in Pelets gepresst, sondern einfach in einem Achat-Mörser mehrfach gemischt und dann mit der dafür verwendeten Pistille in einem Platintiegel verdichtet. Die erste Probe wurde nach einer Trocknungsstufe um 350 °C bei 700 °C gehalten, mit dem Ergebnis, dass sich das Karbonat nicht zersetzt hat. Nach Milić liegt die Zersetzungstemperatur bei 891 °C. Bei der zweiten Probe wurde die Reaktionsstufe auf 900 °C festgesetzt, mit dem Ergebnis, dass einphasiges Kaliummetaaluminat ( $\text{KAlO}_2$ ) gewonnen werden konnte. (Abbildung 6.8)

---

<sup>23</sup> Da in vorherigen Arbeiten am IEK 2 auf diesem Themengebiet schon mehrere Untersuchungen mit dem gleichen Material durchgeführt wurden, schien eine bedenkenlose Verwendung gerechtfertigt. Das leicht verschobene Molverhältnis konnte durch spätere Korrekturen bei der Einwaage nicht behoben werden, da die Probenmengen für die KEMS-Messungen sehr klein sind.

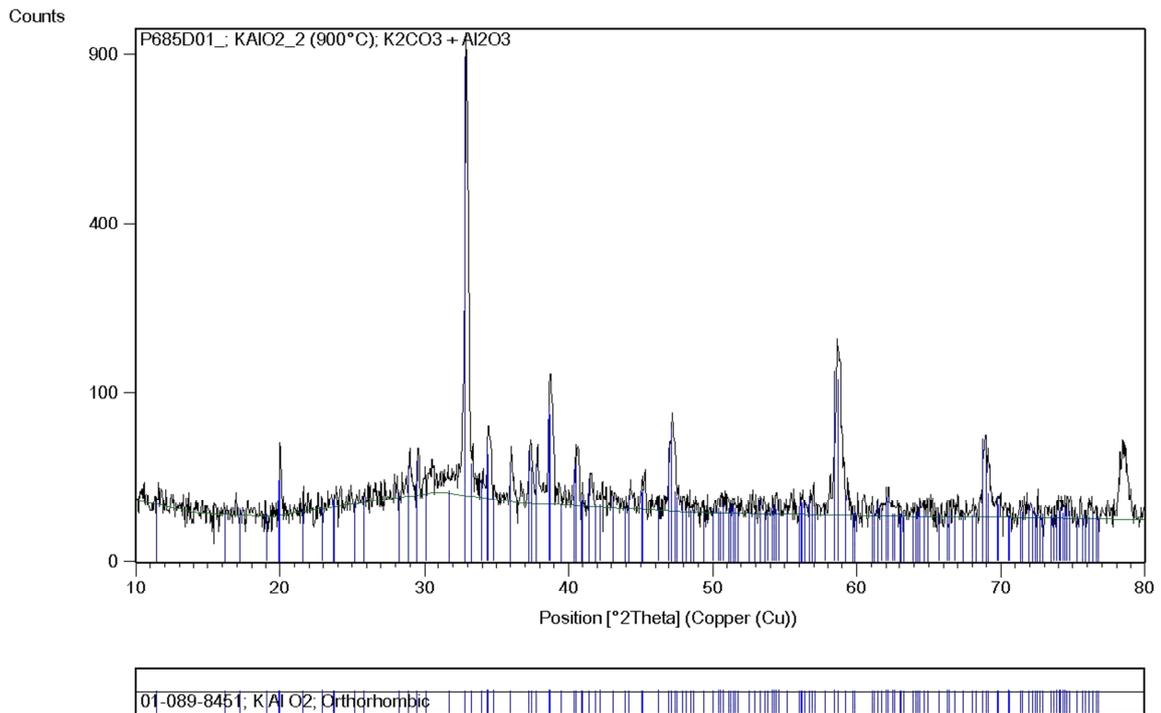


Abbildung 6.8\_XRD-Analyse KAlO<sub>2</sub>-Herstellung

### 6.3.2.2 Erdalkalisilikate

#### 6.3.2.2.1 Wollastonit

Als Präparationsweg wurden verschiedene Ansätze diskutiert und probiert. [91–94] Die einfachsten Wege sind: die Herstellung von Wollastonit aus der Wollastonitreaktion [95] oder die Gewinnung direkt aus der Schmelze. Beide Vorgehensweisen funktionieren gut. Das verwendete Wollastonit für die durchzuführenden KEMS-Messungen wurde aus der Vollschnelze kristallisiert. Dabei wurde Calciumoxid (CaO) und Siliziumoxid (SiO<sub>2</sub>) im Molverhältnis 1:1 eingewogen. Wollastonit bildet sich bei einer Temperatur um 1544 °C, daher wurde die Probe, nach einem Trocknungsschritt bei 350 °C, in den Bereich der Vollschnelze um 1600 °C gebracht. Langsames Abkühlen (0,1 K/min) auf eine Kristallisationsstufe von 1400 °C (2h) erzeugte laut XRD-Untersuchung einphasiges Wollastonit (Abbildung 6.9).

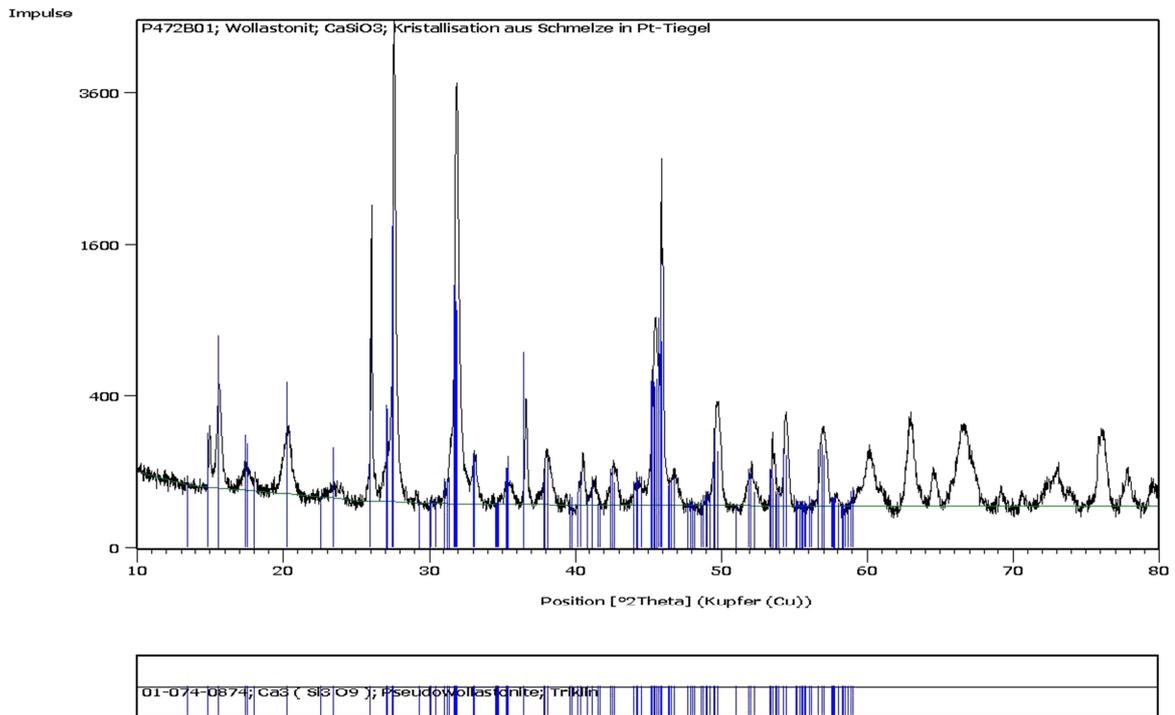


Abbildung 6.9\_XRD-Analyse Wollastonit-Herstellung

An dieser Stelle sei angemerkt, dass nach Zaitsev [93] die Möglichkeit besteht, Wollastonit direkt in der KEMS-Zelle zu synthetisieren. Dies wurde in einem Versuch getestet. Die Probenvorbereitungszeit im Knudseneffusionsmassenspektrometer wurde damit entsprechend länger. Um dies zu vermeiden, wurde die Wollastonit-Herstellung separat durchgeführt, da die Präparation in der KEMS keinerlei Vorteile mit sich bringt.

### 6.3.2.2.2 Diopsid

Diopsid bildet sich bei 1391 °C. [47] Für die Einwaage wurden Forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), Siliziumoxid (SiO<sub>2</sub>) und Calciumkarbonat (CaCO<sub>3</sub>) verwendet. Nach einer Trocknungsstufe um 350 °C wurde die Probe über die Karbonatzersetzung hinaus auf 1450 °C in den Bereich der Vollschmelze gebracht und 2 h gehalten. Die Kristallisationsstufe um 950 °C (2 h) wurde mit einer geringen Abkühlrate von 0,1 K/min erreicht.

Das Ergebnis kann als sehr gut bezeichnet werden. Die XRD-Analyse der so hergestellten Probe zeigt Einphasigkeit (Abbildung 6.10).

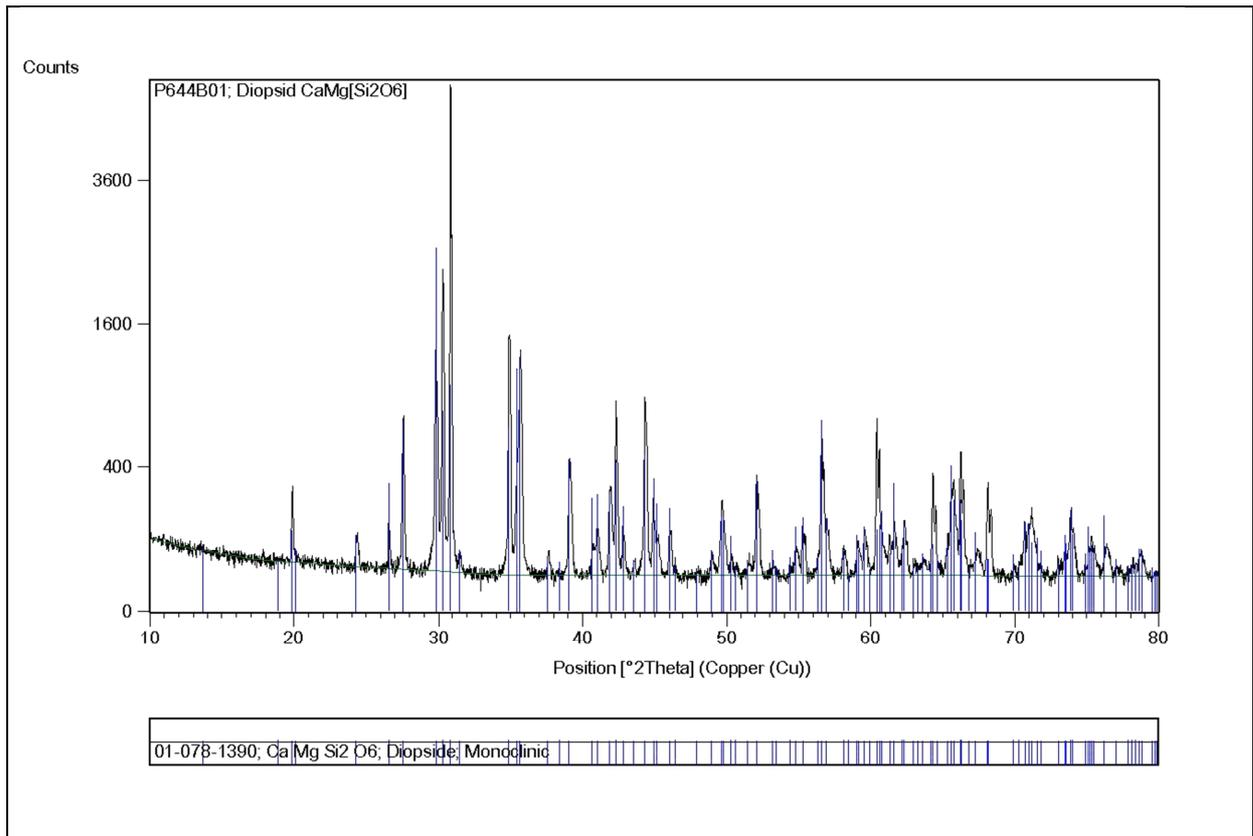


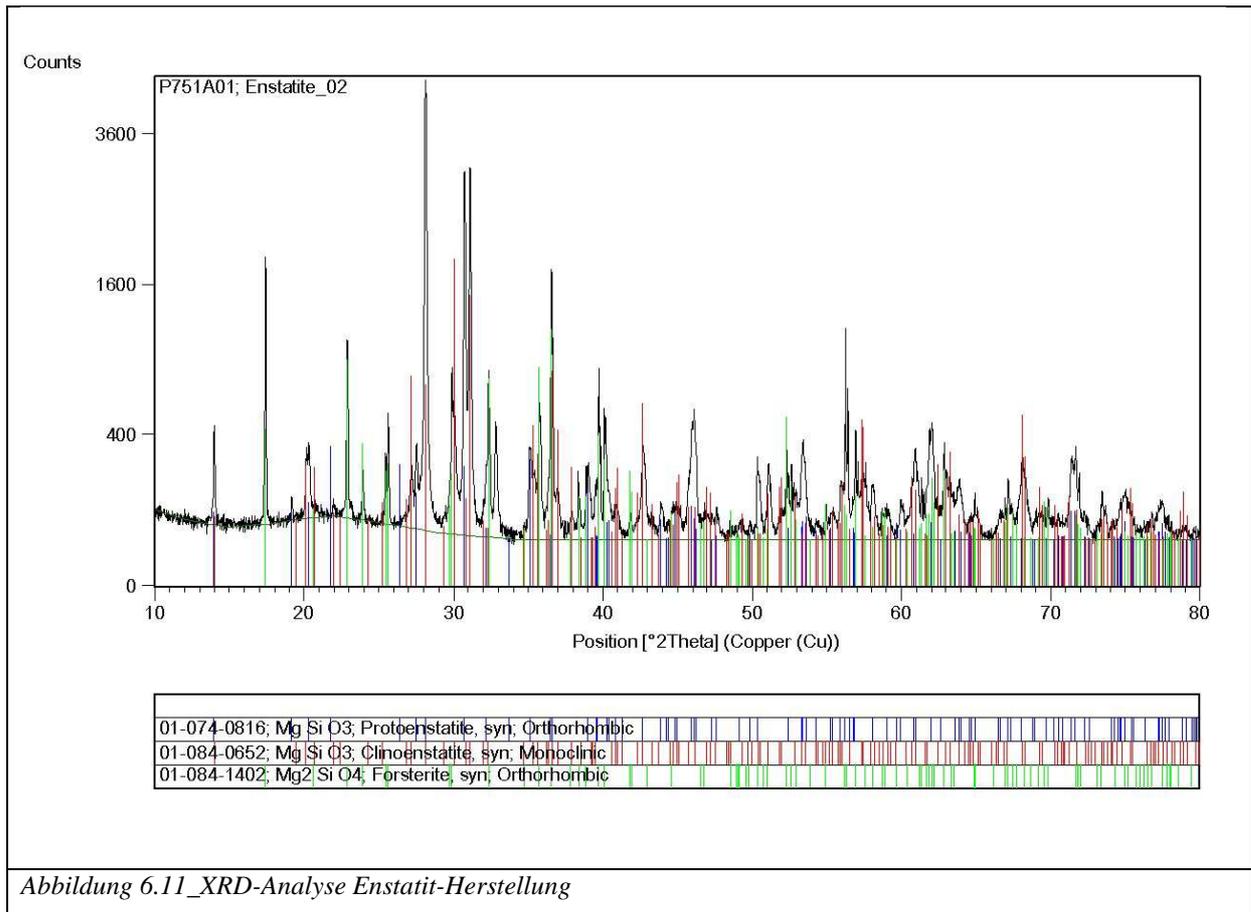
Abbildung 6.10\_XRD-Analyse Diopsid Herstellung

### 6.3.2.2.3 Enstatit

Enstatit bildet sich bei 1560 °C [96] aus dem Zweiphasengebiet von Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) und Schmelze. Die Vollschmelze ist bei dem Molverhältnis  $\text{MgO}/\text{SiO}_2=1$  um rund 1580 °C erreicht. Für die Einwaage wurden Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) und Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) verwendet.

Nach einer Trocknungsstufe (350 °C) wurde die Mischung zunächst mit 5 K/min auf 1400 °C aufgeheizt und dort kurze Zeit gehalten. Mit einer geringeren Aufheizrate von 0,1 K/min wurde die Probe auf 1600 °C erhitzt und zur Homogenisierung 12 h gehalten. Mit einer Abkühlrate von 0,1 K/min auf eine Temperatur von 1400 °C wurde die Kristallisation eingeleitet und, um Kristallwachstum zu erzeugen, einige Stunden gehalten.

Das Ergebnis kann als zufriedenstellend bezeichnet werden. Als Hauptphasen (> 80 %) haben sich die Hoch- und Tieftemperaturphase des Enstatits gebildet. Daneben liegen noch Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) und eine amorphe Phase vor. Die amorphe Phase wird als glasförmig erstarrtes Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) interpretiert (Abbildung 6.11).

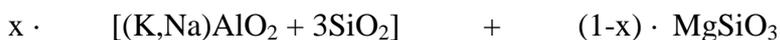
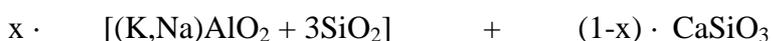


### Konsequenzen / Schlussfolgerungen

Da die Einwaage der Stöchiometrie von Enstatit entspricht, werden der restliche Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) und das glasartig erstarrte Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) in Kauf genommen. Da bei den später durchzuführenden KEMS-Messungen alle Messungen im Bereich der Vollschmelze stattfinden, ist es mehr als wahrscheinlich, dass die geforderten Stöchiometrien eingehalten werden. Durch die weiteren, in den zu messenden Systemen enthaltenen, schmelzpunkterniedrigenden Komponenten wird angenommen, dass sich der restliche Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) und das Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) schnell lösen.

#### 6.3.3 Einwaage in KEMS-Tiegel

Die zu messenden Systeme wurden nach folgendem Schema eingewogen:



## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

---

Hierbei wurden die Systeme in  $x=0,15$  mol Schritte unterteilt, d.h. in sechs Zusammensetzungen pro System. Die Tabellen der dazugehörigen Einwaagen befinden sich im Anhang. Der Einwaagefehler liegt im Fehlerbereich der verwendeten Waage ( $10^{-4}$  g). (rot markiert – 0,0001 g)

Die einzelnen Komponenten (mit ähnlicher Korngröße) wurden einzeln auf einem Wägebapier abgewogen und anschließend in einem kleinen Achat-Mörser ausgiebig vermischt. Das jeweilige Aluminat wurde, aufgrund der leichten Hygroskopizität, immer als letztes beigelegt. Nach der Homogenisierung im Mörser wurde das Probenmaterial mit Hilfe des gleichen Wägebapieres und einem Wägebapier restlos in die Iridium-Messzelle eingefüllt. Durch leichtes Klopfen und Nachdrücken wurde das Material möglichst gut verdichtet, um einen besseren Kontakt der einzelnen, später schmelzpunktniedrigenden Komponenten zu gewährleisten. Die Gesamtmasse der Probe beträgt für jede erste Messung ( $0,1 \pm 0,001$ ) g. Für die Wiederholungsmessungen hat es sich als praktikabel erwiesen, die Hälfte ( $0,05 \pm 0,001$ ) g der ersten Probenmenge beizufügen.

### 6.4 Durchführung der KEMS-Messungen

Nachdem das Probenmaterial in die Iridiumzelle eingefüllt und mit einem Deckel verschlossen worden war, ist die Messzelle schnell in eine Wolframaußenzelle einzusetzen. Der gesamte Probenträger wird in die KEMS eingebracht und es beginnt der erste Evakuierungsschritt. Dieser dauert nur so lange an, bis die Heizung der Knudsen-Zelle in Betrieb genommen werden kann. Über Nacht wird die Probe in der KEMS-Apparatur bei Temperaturen zwischen  $500\text{ °C}$  und  $700\text{ °C}$  getrocknet und evakuiert, bis ein Gleichgewicht zwischen dem Inneren der Zelle und dem äußeren Bereich der Zelle erreicht ist. Es folgt eine bis zu 12 h andauernde Entgasungsstufe, die zwischen  $700$  und  $1000\text{ °C}$  stattfindet. Bei trockenen Proben, bzw. Proben ohne Karbonat- oder Hydroxidverunreinigungen (beispielsweise mit  $\text{KAlO}_2$ ), und bei Proben mit einem hohen Erdalkalisilikatanteil nimmt dieser Schritt deutlich weniger Zeit in Anspruch. Die Probe gilt als entgast, wenn keine Schwankungen an der Druckanzeige<sup>24</sup> beobachtet werden können.

Nach dem ersten Hochfahren auf Messtemperatur ( $T_{\text{max,mess}}$ ) (mindestens  $+100\text{ K}$  über der Liquiduslinie der letzten festen Komponente) folgt der erste Messzyklus. Hier wird das

---

<sup>24</sup> Die Blasenbildung bzw. Entgasung der Probe lässt sich an der Druckanzeige des Probenraumes gut nachvollziehen. Dabei ist es wichtig, den Druckanzeigebereich entsprechend empfindlich zu halten. Erst wenn die Nadel nicht mehr ausschlägt oder vibriert, gilt die Probe als entgast.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

Gleichgewichtssignal in minus 20 K Temperaturschritten aufgezeichnet. Die Gleichgewichtseinschwingzeit zwischen zwei Messpunkten liegt zwischen 4 min und 10 min. Das thermische und chemische Gleichgewicht gilt als erreicht, wenn das Signal mindestens 1 min konstant ist. In der Regel werden vier bis fünf Temperaturschritte erfasst. Dies entspricht einem Temperaturintervall von rund 100 K. Es folgt das zweite Hochfahren auf eine Temperatur, die 10 K unterhalb der ersten Messtemperatur liegt ( $T_{\max, \text{mess}} - 10 \text{ K}$ ). Beim darauf folgenden zweiten Messzyklus wird das Signal mit der gleichen Vorgehensweise detektiert.

Nach Ende der Signalerfassung wird die Probe abgekühlt, ausgebaut und gegengewogen, um gegebenenfalls einen Massenverlust zu dokumentieren. Bei allen gemessenen Proben lag der Masseverlust unter 3 %. Der gesamte Messvorgang kann anhand von Abbildung 6.12 nachvollzogen werden.

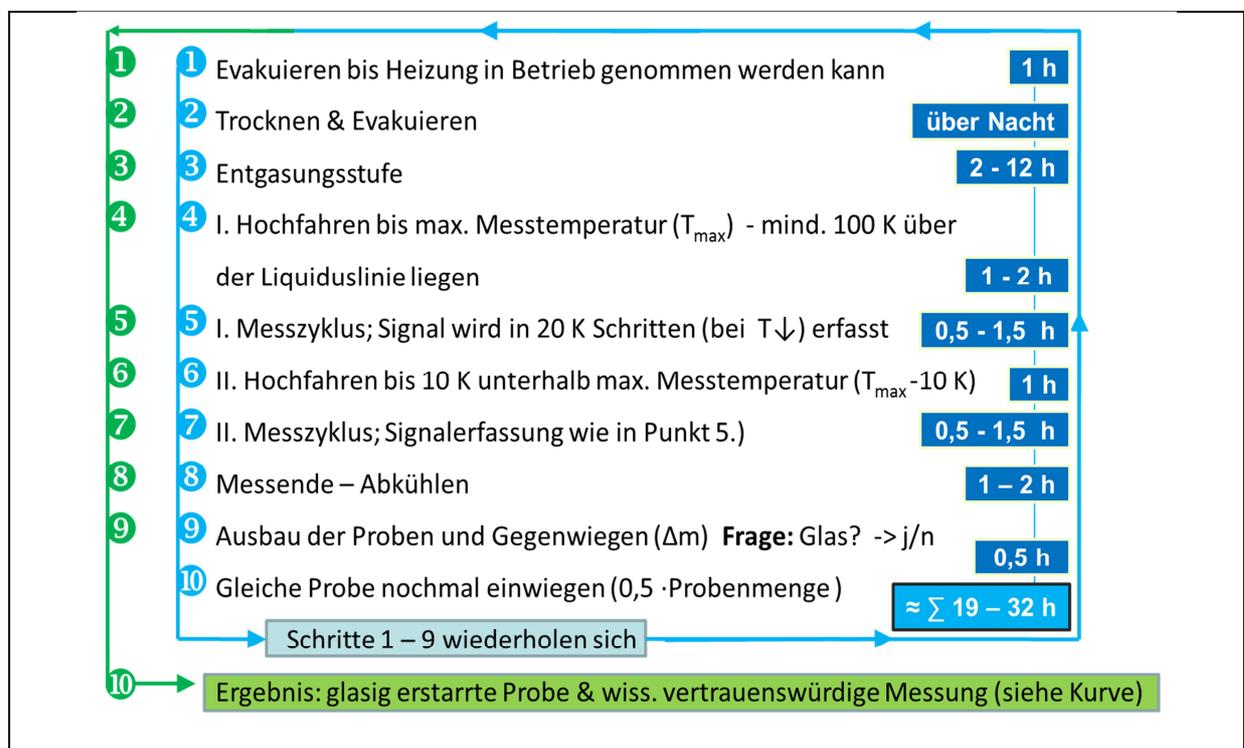


Abbildung 6.12\_Vorgehensweise KEMS-Messungen

### 6.5 Beschreibung der Messergebnisse

Wie bereits in Abschnitt 6.1.2.3 angedeutet, wurden alle Messpunkte beim Abkühlen der Probe detektiert. Ziel war es, alle Messpunkte im Bereich der Vollschmelze zu erfassen. Das Kriterium für das Erreichen der Vollschmelze ist eine glasartig erstarrte Probe ohne erkennbare Reste der Ausgangssubstanzen. Alle Messungen, die dieses Kriterium erfüllen,

werden für die weiteren Darstellungen verwendet.<sup>25</sup> In den folgenden Punkten wird jedes gemessene System ausführlich diskutiert. Die dargestellten Messpunkte werden in zwei Zyklen erfasst, um zu gewährleisten, dass die Probe im Gleichgewichtszustand gemessen wird.

Als Messgröße wurde ausschließlich die Intensität von Natrium<sup>26</sup> in den natriumhaltigen Systemen bzw. Kalium<sup>27</sup> in den kaliumhaltigen Systemen erfasst. Wie bereits in Abschnitt 6.1.3 und 6.2 erwähnt wurde, waren keine weiteren Messgrößen detektierbar. Lediglich sehr schwache, aber nicht ausreichend auswertbare Signale für das Na<sub>2</sub>O Hauptisotop (Masse 62) traten gelegentlich in Erscheinung. Die Umrechnung der gemessenen Intensitäten geschieht nach der folgenden Beziehung, die aus Formel 6.7 in Abschnitt 6.1.2 abgeleitet ist:

$$p_{Na} = k_{Ag} \cdot \frac{\sigma_{Ag}}{\sigma_{Na}} \cdot I_{Na}^+ \cdot T \quad (\text{Formel 6.16})$$

Die Umrechnung des Natrium- bzw. Kaliumdampfdruckes in die jeweilige Aktivität erfolgt mit den in Abschnitt 6.1.3 genannten Formeln 6.13 a und b.

$$a_{Na_2O} = \frac{1}{2} \cdot \frac{p(Na)_{Schlacke}^{\frac{5}{2}}}{K_p} \cdot \left( \frac{M(O_2)}{M(Na)} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Formel 6.17 a})$$

$$a_{K_2O} = \frac{1}{2} \cdot \frac{p(K)_{Schlacke}^{\frac{5}{2}}}{K_p} \cdot \left( \frac{M(O_2)}{M(K)} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Formel 6.17 b})$$

### 6.5.1 (WA) Wollastonit CaSiO<sub>3</sub> - Albit NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

In Abbildung 6.13 sind alle nach den oben genannten Kriterien ausgewählten Messpunkte gezeigt. Für die weitere Auswertung wird jede Messung mit Hilfe einer linearen Regression formell ausgedrückt. Der Korrelationskoeffizient ( $R^2$ ) des so gewonnenen formellen Zusammenhanges kann als Qualitätsmerkmal verstanden werden. Alle Messreihen, die einen Wert  $R^2 < 0,8$  haben, werden als nicht relevant erachtet und scheiden für weitere Auswertungen aus. In Tabelle 6.7 sind die so gewonnenen Zusammenhänge aufgeführt.

Die Messungen dieses Systems werden als gut bewertet; der Korrelationskoeffizient liegt bei  $R^2 > 0,99$ . Die optische Begutachtung zeigte, dass alle Proben glasartig erstarrt sind.

---

<sup>25</sup> Eine Gesamtübersicht über alle durchgeführten Messungen befindet sich im Anhang ab Seite 122.

<sup>26</sup> Natriumisotop: Masse 23 Isotopenhäufigkeit (stabiles Isotop) 100 %

<sup>27</sup> Kaliumisotop: Masse 39 Isotopenhäufigkeit (stabiles Isotop) ≈ 93 %

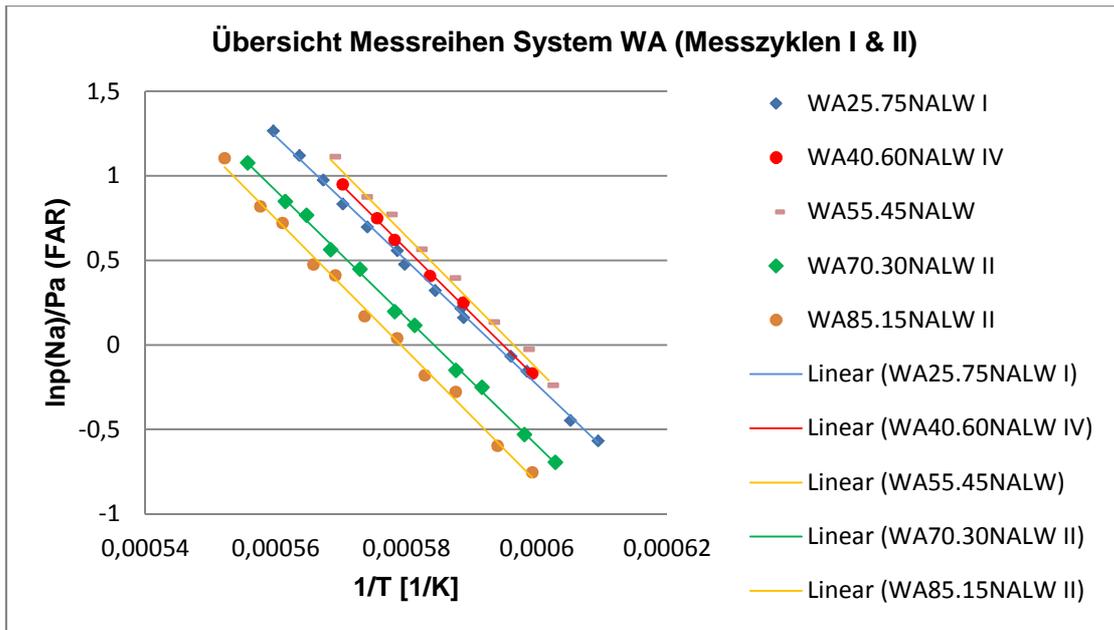


Abbildung 6.13\_Messpunkte  $\ln p_{Na}$  vs.  $1/T$  im System WA

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>
WA25.75NALW I	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(25.75_I) = -36674x + 21,769	R <sup>2</sup> = 0,9987
WA40.60NALW IV	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(40.60_IV) = -38239x + 22,745	R <sup>2</sup> = 0,9986
WA55.45NALW I	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(55.45) = -39105x + 23,323	R <sup>2</sup> = 0,9973
WA70.30NALW II	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(70.30_II) = -37646x + 21,992	R <sup>2</sup> = 0,9985
WA85.15NALW II	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(85.15_II) = -38922x + 22,542	R <sup>2</sup> = 0,9962

Tabelle 6.7\_Lineare Regression der ausgewählten WA Messungen

Unter der Annahme einer stöchiometrischen Verdampfung (Formel 6.12) wird der gemessene Dampfdruck des Natriums  $p(\text{Na})$  in die Aktivität des Natriumoxids  $a(\text{Na}_2\text{O})$  nach Formel 6.13 mit zwei verschiedenen  $K_p$  Werten aus der FACT-Datenbank im Programm Fact Sage [45] und IVTANTHERMO [84] umgerechnet. Für den Temperaturbereich der durchgeführten Messungen erhält man die in Abbildung 6.14a und 6.14b dargestellten Kurvenverläufe.

Die Kurvenverläufe sollten im gleichen Phasenbereich, hier im Bereich der Vollschmelze, parallel verlaufen. Die Parallelität ist mit kleinen Abweichungen gegeben. Unterschiede werden bei der Verwendung verschiedener  $K_p$ -Werte deutlich. Die mit FACT berechneten Aktivitätswerte liegen höher als die mit IVTANTHERMO berechneten. In beiden Darstellungen (Abbildungen 6.14a und 6.14b ist ein isothermer Schnitt bei 1600 °C angedeutet.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

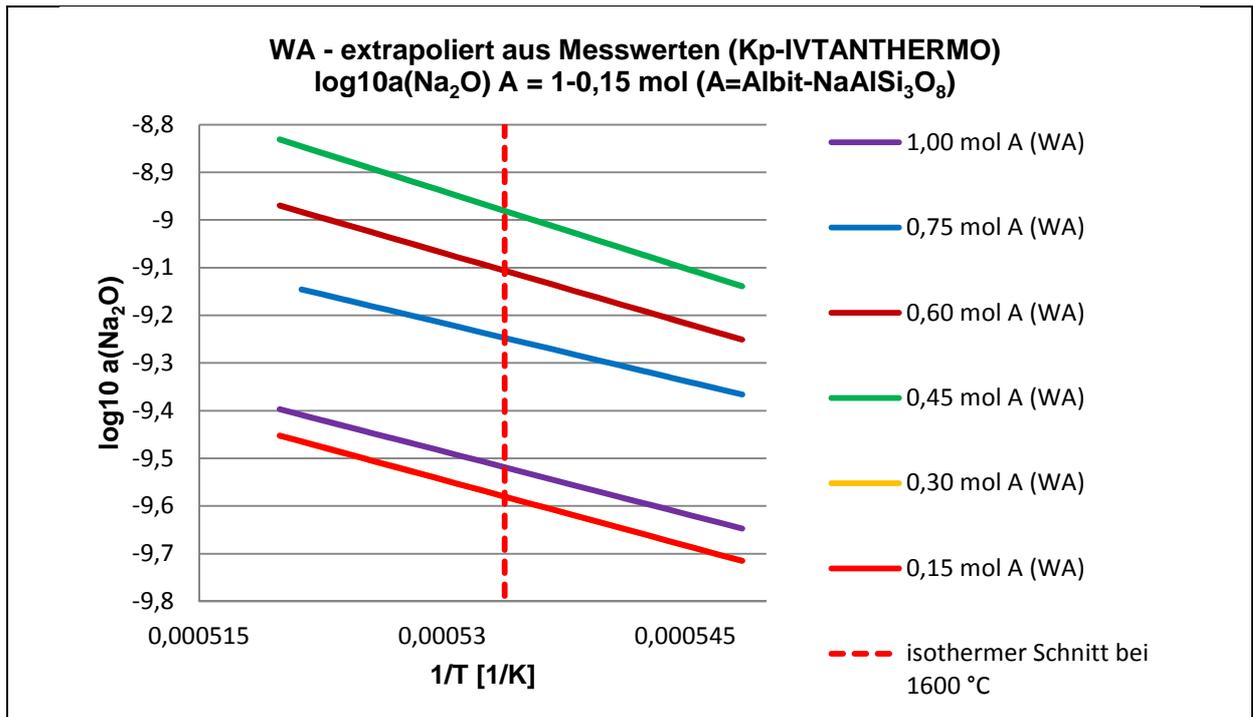


Abbildung 6.14a\_a(Na<sub>2</sub>O) vs. 1/T mit Kp aus IVTANTHERMO im System WA

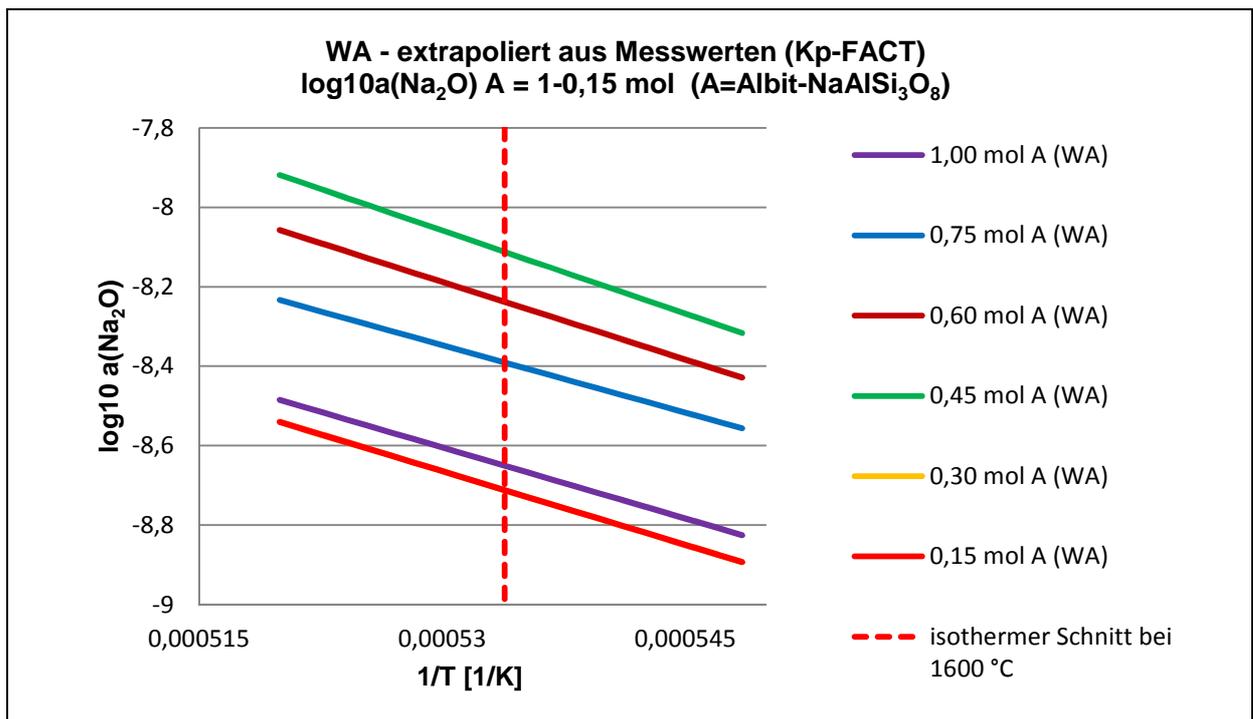


Abbildung 6.14b\_a(Na<sub>2</sub>O) vs. 1/T mit Kp aus FACT im System WA

Bei dieser Temperatur wird auf Grundlage der in Abschnitt 4.3.2.1 vorgestellten Phasendiagramme für alle Mischungen dieses Systems der Bereich der Vollschmelze angenommen. In Abbildung 6.15 sind die aus den Messungen berechneten Aktivitätsverläufe bei einer Temperatur von 1600 °C über alle Mischungen im System Wollastonit-Albit

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

dargestellt. Des Weiteren sind die Kurvenverläufe der mit Fact Sage berechneten Aktivitätswerte unter der Verwendung der Datenbanken FTOxid und FZJ-GTT dargestellt.

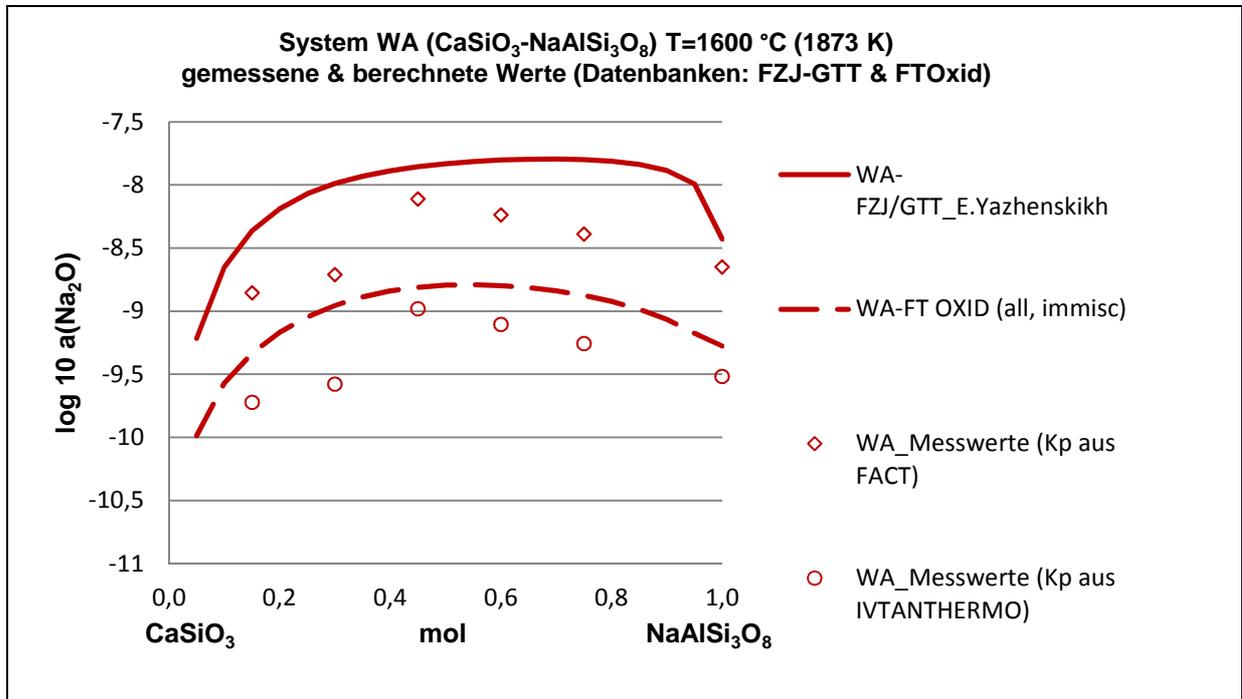


Abbildung 6.15\_a(Na<sub>2</sub>O) vs. mol NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> im System WA bei 1600 °C

Die in Abbildung 6.15 dargestellten Kurvenverläufe sind nicht linear und zeigen alle einen ähnlichen Verlauf mit einem Maximum bei > 50 mol % Albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Bei den gemessenen Werten sind die mit Kp(FACT) umgerechneten Aktivitätswerte um rund eine Zehnerpotenz höher als die mit Kp(IVTANTHERMO) umgerechneten Werte.

Auch die rein aus den Datenbanken berechneten Werte zeigen Unterschiede. Die mit der FZJ/GTT-Datenbank berechneten Aktivitäten sind um circa eine Zehnerpotenz höher als die Aktivitätswerte, die mit FTOxid bestimmt wurden.

### 6.5.2 (DA) Diopsid CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - Albit NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

In Abbildung 6.16 sind alle ausgewählten Messpunkte der Messungen im System Diopsid-Albit gezeigt. In Tabelle 6.8 sind die Regressionsgeraden und deren Korrelationskoeffizienten aufgelistet. Die Messungen werden als gut bewertet; der Korrelationskoeffizient liegt bei  $R^2 > 0,98$  und die optische Begutachtung der Proben zeigte, dass alle glasartig erstarrt sind.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

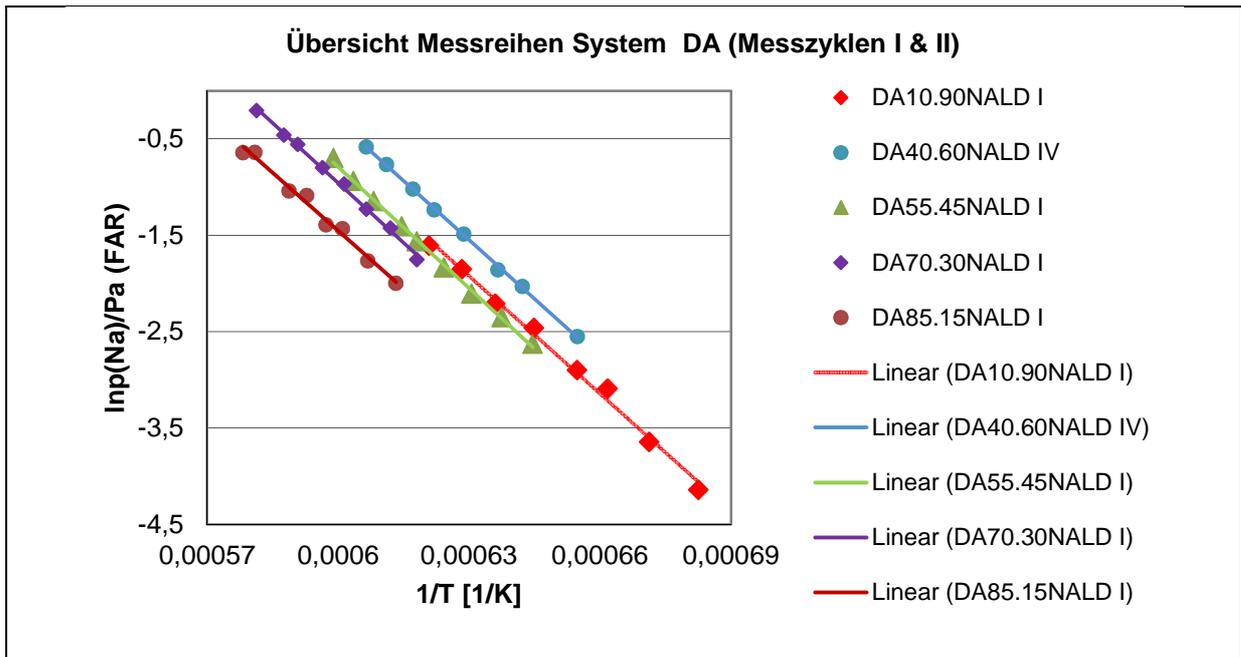


Abbildung 6.16\_Messpunkte  $\ln p_{Na}$  vs.  $1/T$  im System DA

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>
DA10.90NALD I	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(10.90) = -40690x + 23,712	R <sup>2</sup> = 0,9938
DA40.60NALD IV	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(40.60_IV) = -40853x + 24,19	R <sup>2</sup> = 0,9991
DA55.45NALD I	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(55.45_I) = -41961x + 24,386	R <sup>2</sup> = 0,9983
DA55.45NALD II	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(55.45_II) = -42867x + 24,954	R <sup>2</sup> = 0,9986
DA70.30NALD I	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(70.30) = -41496x + 23,942	R <sup>2</sup> = 0,9965
DA85.15NALD I	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(85.15) = -40080x + 22,593	R <sup>2</sup> = 0,9872

Tabelle 6.8\_Lineare Regression der ausgewählten DA-Messungen

Wie bereits im vorherigen System beschrieben, wird unter der Annahme einer stöchiometrischen Verdampfung der gemessene Dampfdruck des Natriums  $p(\text{Na})$  in die Aktivität des Natriumoxids ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) umgerechnet. (Abbildung 6.17a und 6.17b)

Die Parallelität ist mit minimalen Abweichungen gegeben. Auch in diesem System liegen die mit dem  $K_p$ -Wert aus FACT berechneten Aktivitätswerte höher als die mit dem  $K_p$ -Wert aus IVTANTHERMO errechneten.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

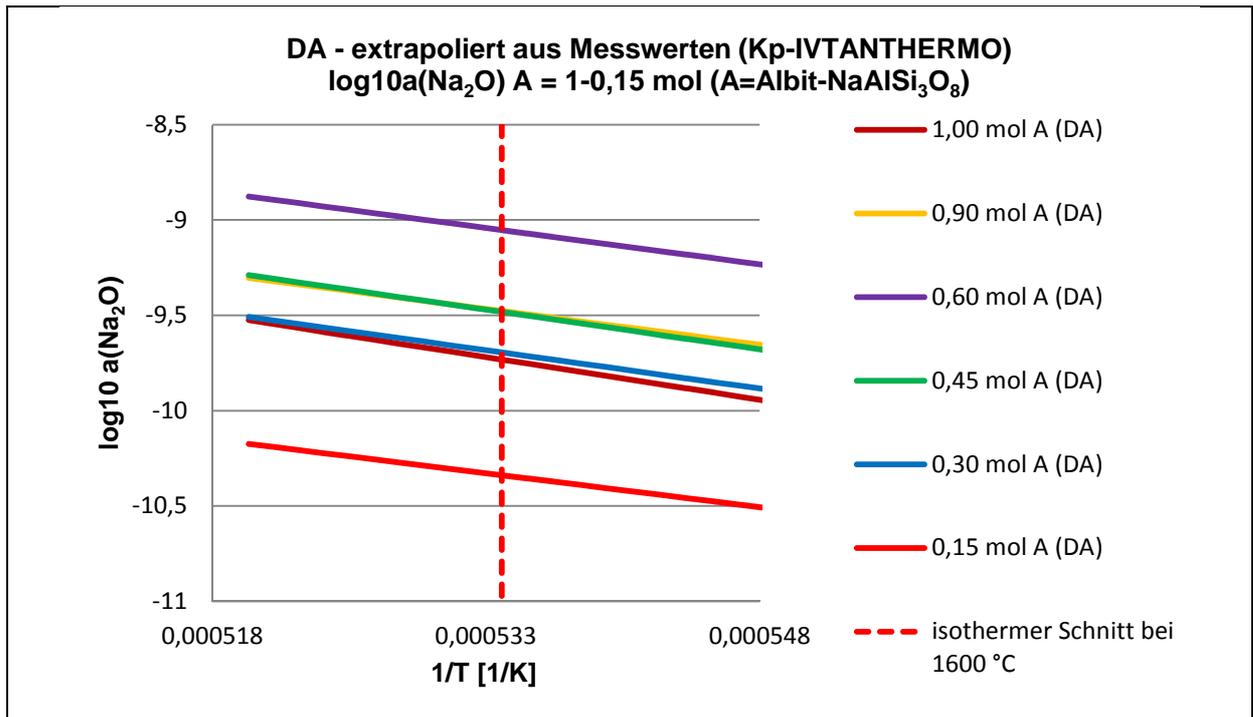


Abbildung 6.17a\_a(Na<sub>2</sub>O) vs. 1/T mit Kp aus IVTANTHERMO im System DA

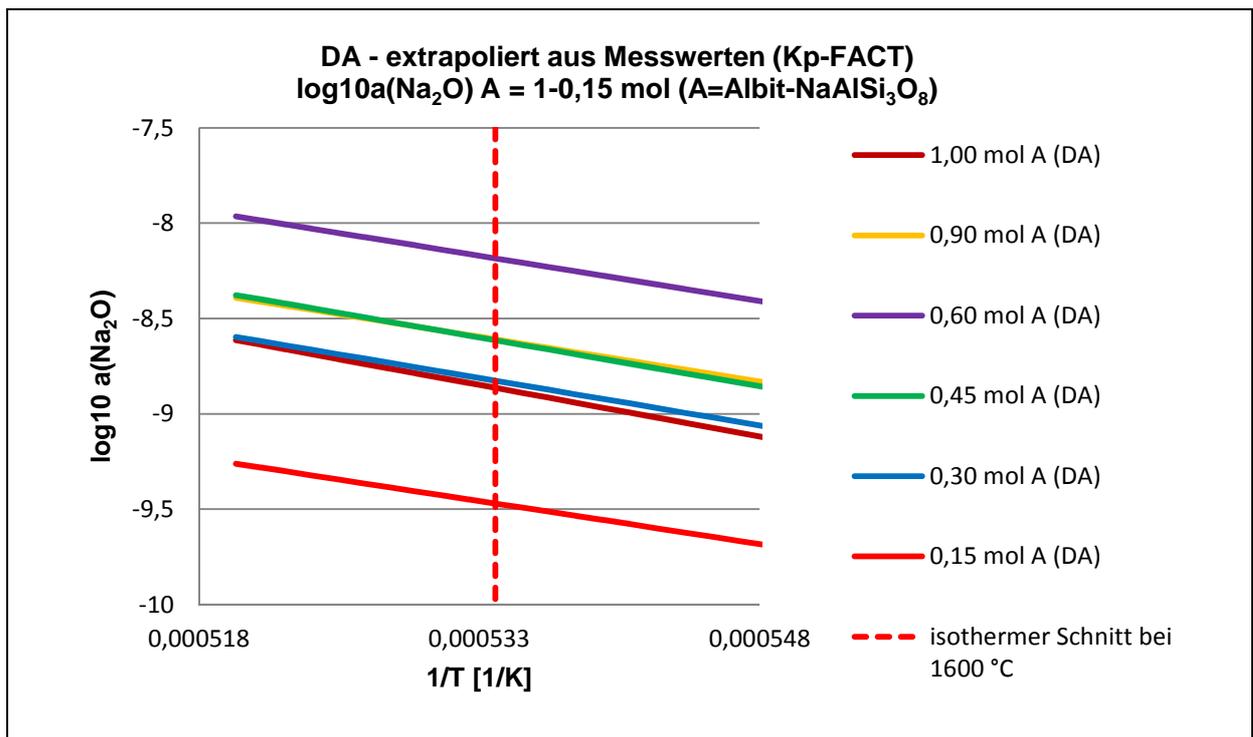


Abbildung 6.17b\_a(Na<sub>2</sub>O) vs. 1/T mit Kp aus FACT im System DA

Die Aktivitätsverläufe, welche sich aus den Messungen ergeben, sind für einen isothermen Schnitt bei 1600 °C in Abbildung 6.18 dargestellt. Die Kurvenverläufe der mit Fact Sage berechneten Aktivitätswerte, unter der Verwendung der Datenbanken FTOxid und FZJ-GTT, sind ebenfalls abgebildet.

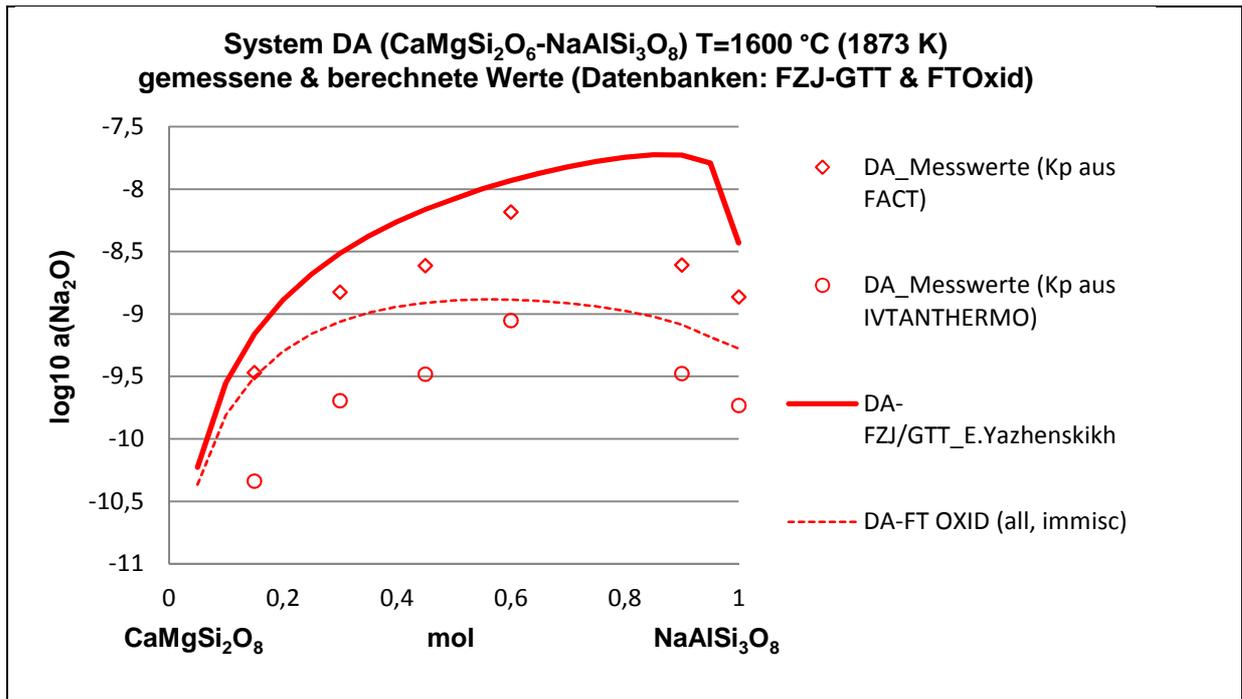


Abbildung 6.18\_a( $\text{Na}_2\text{O}$ ) vs. mol  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  im System DA bei 1600 °C

Die in Abbildung 6.18 dargestellten Kurvenverläufe sind nicht linear. Das Maximum liegt bei den Messkurven bei ungefähr 70 mol % Albit. Bei den berechneten Kurven gibt es unterschiedliche Verläufe. Während die Werte der FACT-Datenbank ein Maximum bei 50 mol % Albit zeigen, ist das der FZJ/GTT-Datenbank stark nach rechts verschoben und liegt bei > 90 mol % Albit.

Bei den gemessenen Werten sind die mit  $K_p(\text{FACT})$  umgerechneten Aktivitätswerte wieder um rund eine Zehnerpotenz höher als die mit  $K_p(\text{IVTANTHERMO})$  umgerechneten Werte.

Die aus den Datenbanken berechneten Werte zeigen zunächst einen ähnlichen Verlauf; mit steigendem Albitanteil wächst der Unterschied um eine Zehnerpotenz.

### 6.5.3 (EA) Enstatit $\text{MgSiO}_3$ - Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

In Abbildung 6.19 sind alle ausgewählten Messpunkte der Messungen im System Enstatit-Albit gezeigt. In Tabelle 6.9 sind die Regressionsgeraden und deren Korrelationskoeffizient aufgelistet. Die Messungen werden als gut bewertet; der Korrelationskoeffizient liegt bei  $R^2 > 0,95$  und die optische Begutachtung der Proben zeigte, dass alle glasartig erstarrt sind.

Die Proben EA10.90NALE I und EA25.75NALE I zeigen eine leichte braune Verfärbung.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

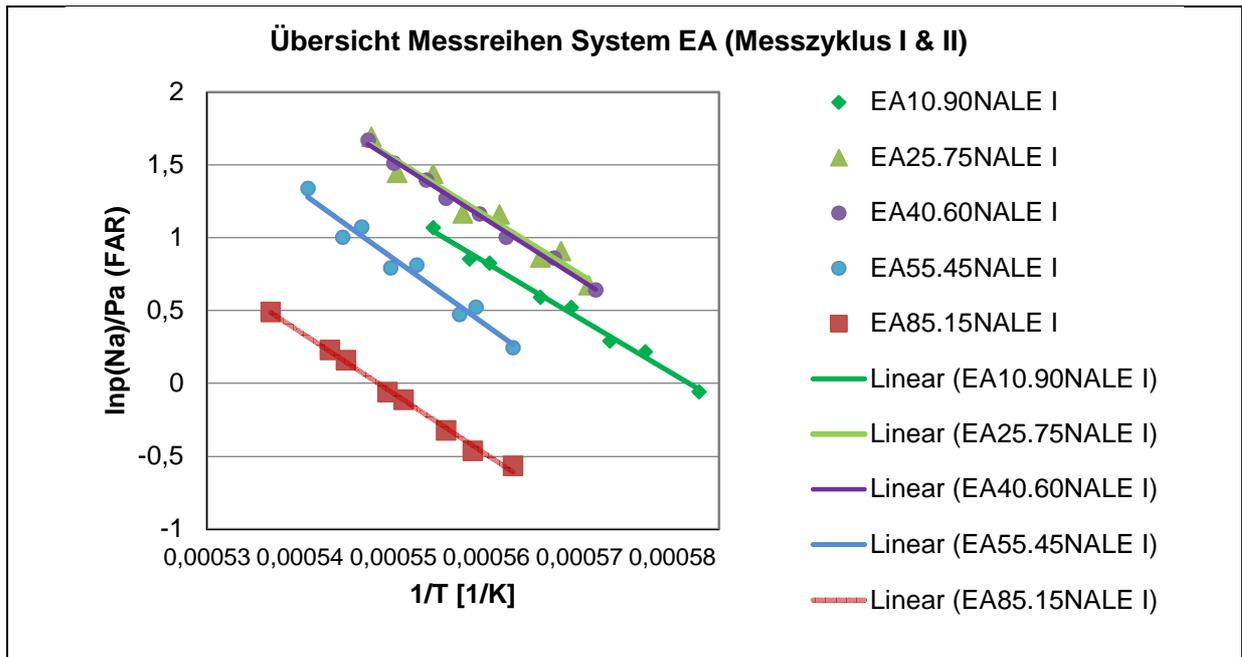


Abbildung 6.19\_Messpunkte  $\ln p_{Na}$  vs.  $1/T$  im System EA

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>
EA10.90NALE_I	I (T↓) & II(T↓)	EA_y(10.90) = -37997x + 22,107	R <sup>2</sup> = 0,9928
EA25.75NALE_I	I (T↓) & II(T↓)	EA_y(25.75) = -39735x + 23,4	R <sup>2</sup> = 0,9573
EA40.60NALE_II	I (T↓) & II(T↓)	EA_y(40.60) = -40748x + 23,943	R <sup>2</sup> = 0,9947
EA55.45NALE_I	I (T↓) & II(T↓)	EA_y(55.45) = -45960x + 26,136	R <sup>2</sup> = 0,9574
EA85.15NALE_I	I (T↓) & II(T↓)	EA_y(85.15) = -42089x + 23,082	R <sup>2</sup> = 0,9956

Tabelle 6.9\_Lineare Regression der ausgewählten EA-Messungen

Die Aktivitätsverläufe des Natriumoxids ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) über den Messtemperaturbereich sind in Abbildung 6.20a und 6.20b dargestellt.

Die Parallelität ist mit einer Abweichung gegeben. Die mit dem  $K_p$ -Wert aus FACT berechneten Aktivitätswerte liegen höher als die mit dem  $K_p$ -Wert aus IVTANTHERMO errechneten.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

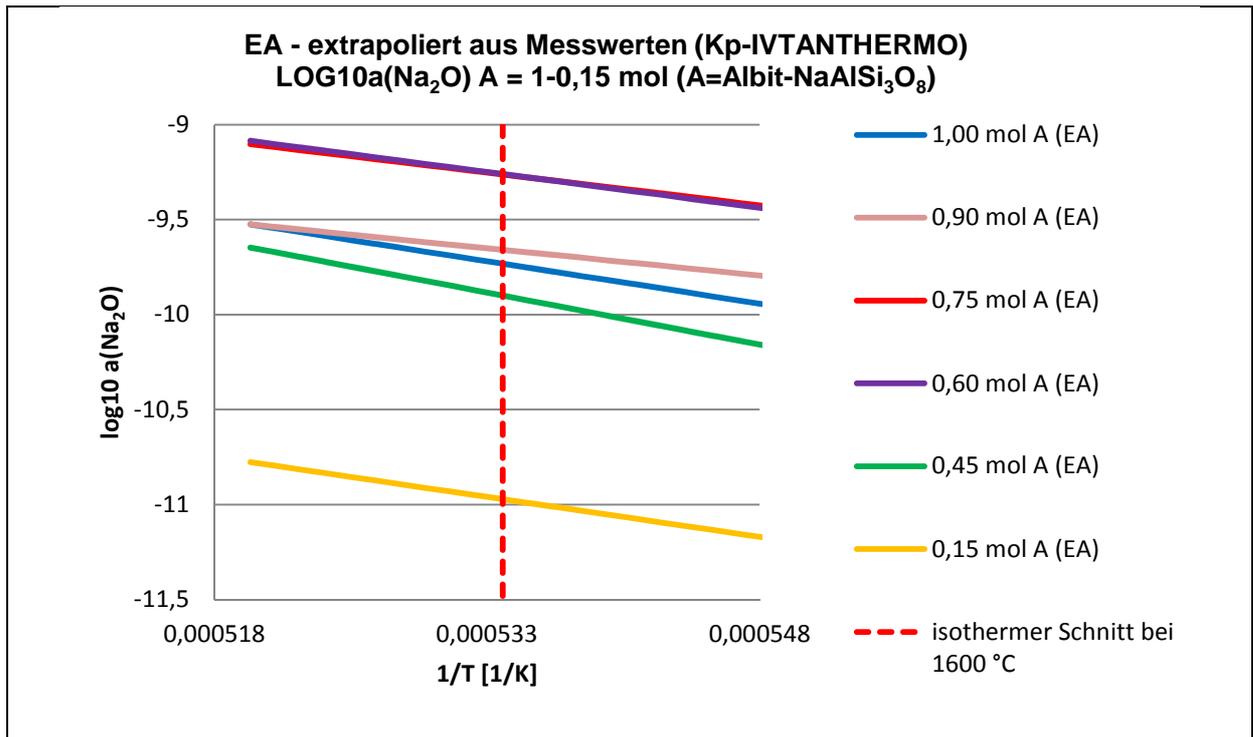


Abbildung 6.20 a<sub>a</sub>(Na<sub>2</sub>O) vs. 1/T mit K<sub>p</sub> aus IVTANTHERMO im System EA

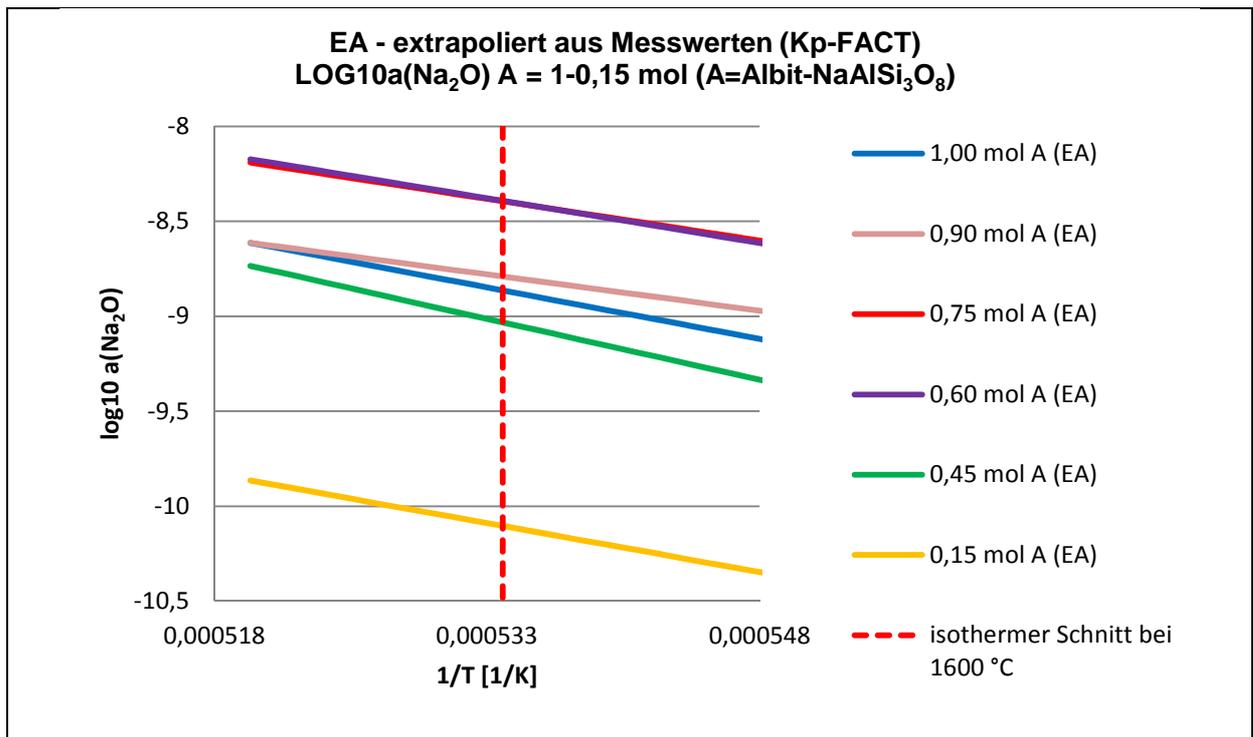


Abbildung 6.20 b<sub>a</sub>(Na<sub>2</sub>O) vs. 1/T mit K<sub>p</sub> aus FACT im System EA

Die Aktivitätsverläufe bei einem isothermen Schnitt nahe 1600 °C sind in Abbildung 6.21 dargestellt. Neben den Messwerten sind wieder die genannten Datenbankwerte aufgeführt.

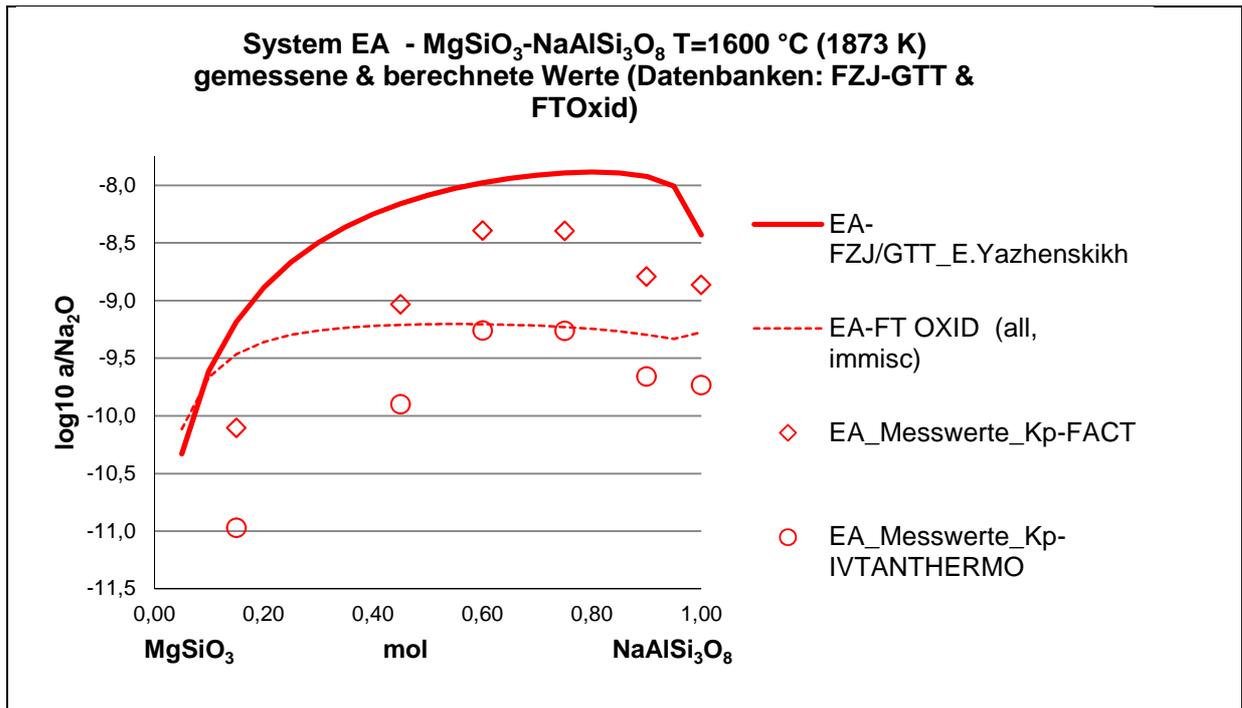


Abbildung 6.21\_a( $\text{Na}_2\text{O}$ ) vs. mol  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  im System EA bei 1600 °C

Auch die in Abbildung 6.21 dargestellten Kurvenverläufe sind nicht linear. Die Messkurven, die aus zwei verschiedenen Kp-Werten berechnet sind, zeigen ein Maximum bei 70 mol % Albit und liegen wieder um eine Zehnerpotenz auseinander. Bei den berechneten Kurven gibt es Unterschiede im Verlauf. Das Maximum der aus der FZJ/GTT-Datenbank berechneten Kurven ist, ähnlich wie in Abbildung 6.18 (System DA), stark nach rechts verschoben und liegt bei ungefähr 90 mol % Albit. Die mit der FTOxid berechnete Kurve zeigt einen anderen Verlauf: nach einem vorerst identischen Anstieg im enstatitnahen Bereich flacht die Kurve mit steigendem Albitanteil so weit ab, dass die Steigung gleich Null wird. Zwischen 30 und 80 mol % Albit ist die Aktivität fast gleich.

#### 6.5.4 (WM) Wollastonit $\text{CaSiO}_3$ - Mikroklin $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

Für das gemessene System Wollastonit-Mikroklin geben Abbildung 6.22 und Tabelle 6.10 einen Überblick. Der Korrelationskoeffizient liegt bei  $R^2 > 0,97$ . Die optische Begutachtung der Proben zeigte, dass alle glasartig erstarrt sind.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

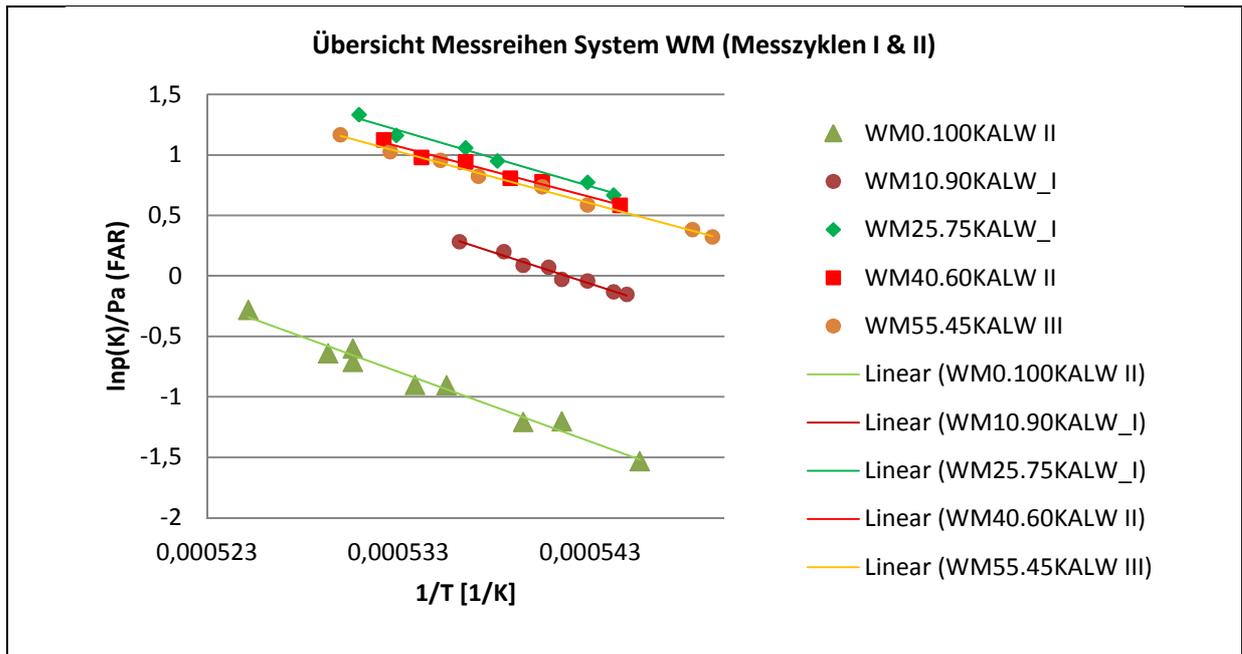


Abbildung 6.22\_Messpunkte  $\ln p_K$  vs.  $1/T$  im System WM

WM0.100KALW II	I (T↓) & II(T↓)	$WM\_y(0.100\_II) = -57604x + 29,908$	$R^2 = 0,9772$
WM10.90KALW I	I (T↓) & II(T↓)	$WM\_y(10.90\_I) = -51484x + 27,891$	$R^2 = 0,973$
WM25.75KALW I	I (T↓) & II(T↓)	$WM\_y(25.75\_I) = -46317x + 25,89$	$R^2 = 0,9841$
WM40.60KALW II	I (T↓) & II(T↓)	$WM\_y(40.60\_II) = -41870x + 23,387$	$R^2 = 0,9811$
WM55.45KALW III	I (T↓) & II(T↓)	$WM\_y(55.45\_III) = -42671x + 23,77$	$R^2 = 0,995$

Tabelle 6.10\_Lineare Regression der ausgewählten WM-Messungen

Die Aktivitätsverläufe des Kaliumoxids ( $K_2O$ ) über den Messtemperaturbereich sind in Abbildung 6.23a und 6.23b dargestellt. Alle Kurven verlaufen nahezu parallel. Die mit dem  $K_p$ -Wert aus IVTANTHERMO berechneten Aktivitätswerte liegen etwas höher als die mit dem  $K_p$ -Wert aus FACT errechneten.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

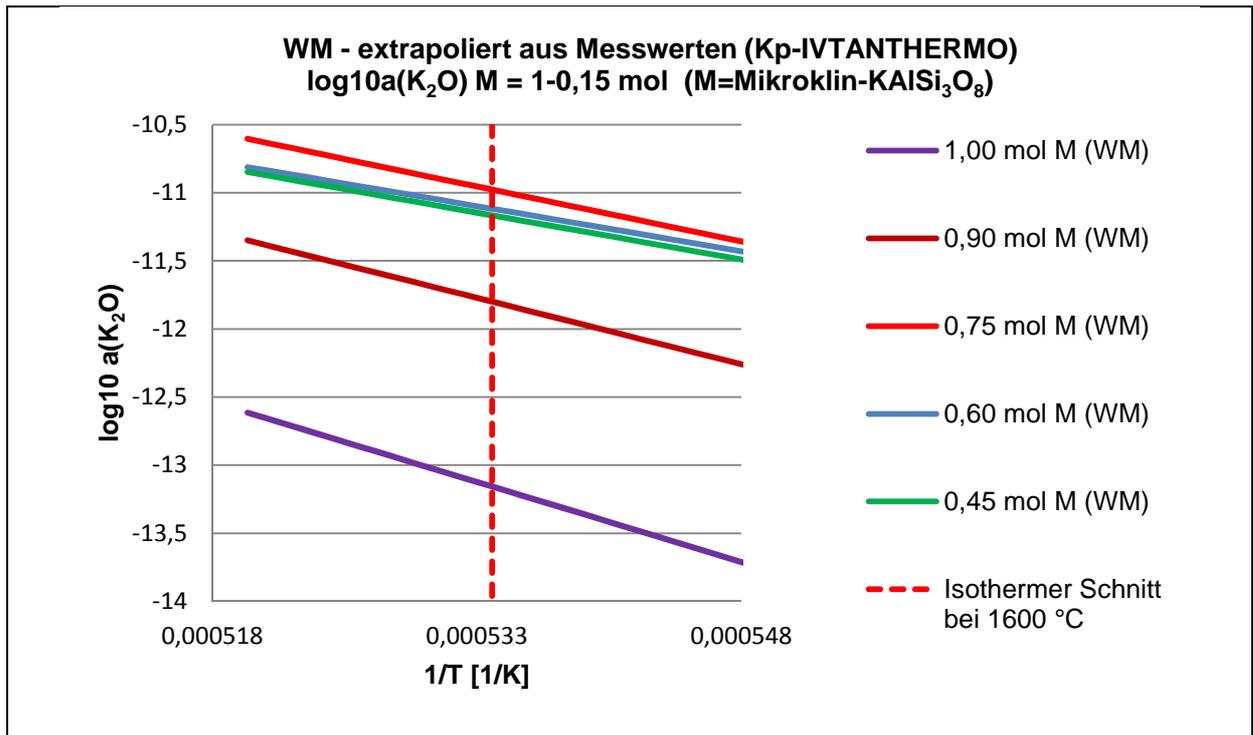


Abbildung 6.23a\_  $a(\text{K}_2\text{O})$  vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus IVTANTHERMO im System WM

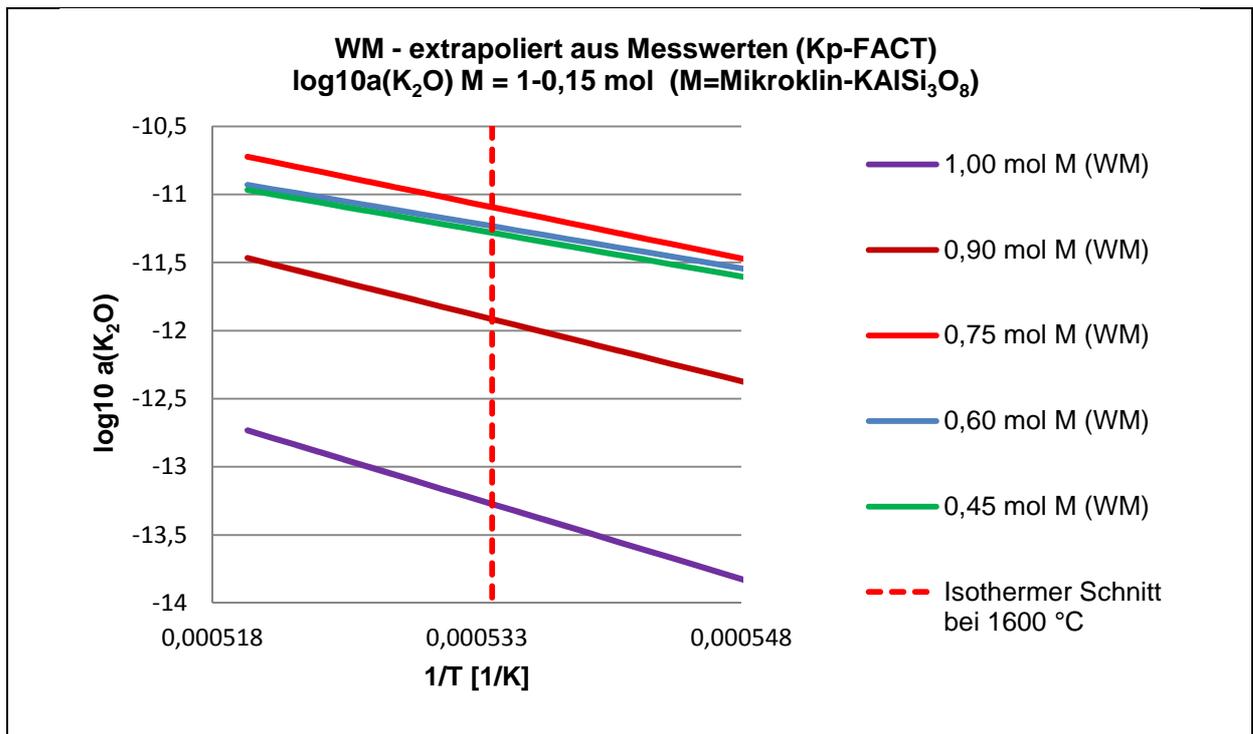


Abbildung 6.23b\_  $a(\text{K}_2\text{O})$  vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus FACT im System WM

Die Aktivitätsverläufe, welche sich aus den Messwerten und aus Datenbankberechnungen ergeben sind bei einem isothermen Schnitt nahe 1600 °C in Abbildung 6.24 dargestellt.

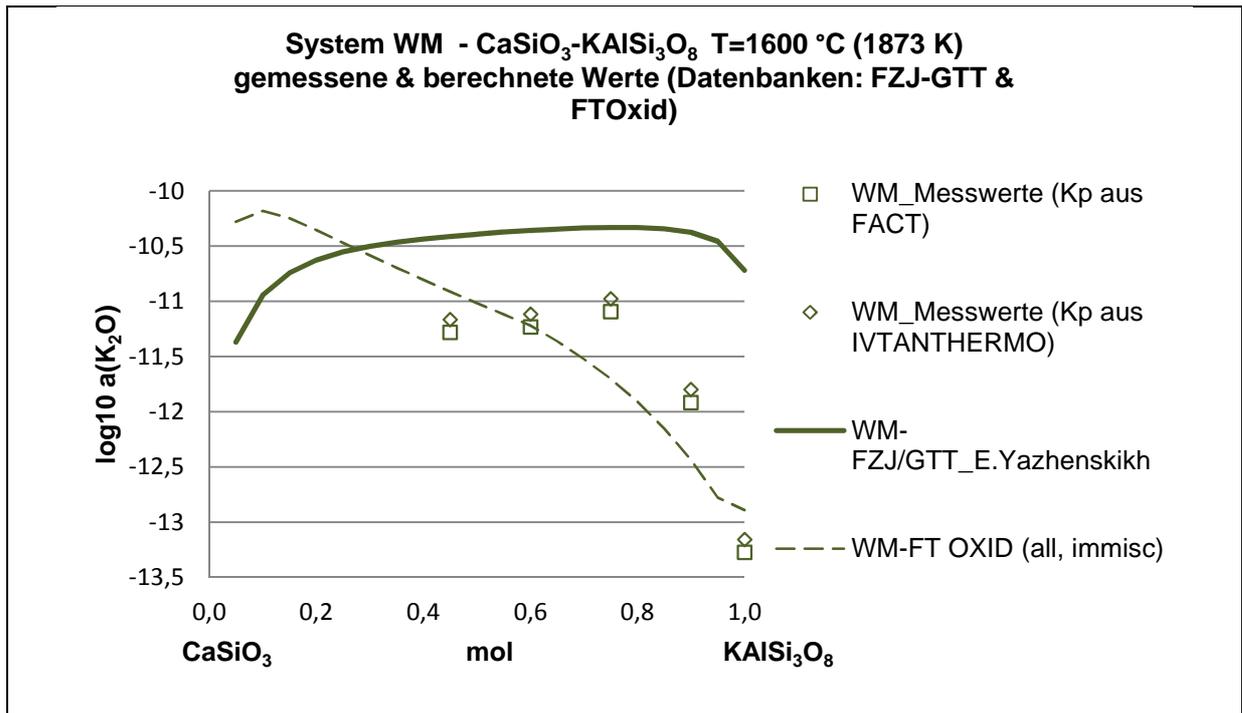


Abbildung 6.24\_a(K<sub>2</sub>O) vs. mol KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> im System WM bei 1600 °C

Entgegen den in den letzten drei Abschnitten besprochenen Albit-Systemen, sticht bei den Mikroklin-Systemen ein gravierender Unterschied ins Auge: die mit den genannten Datenbanken errechneten Kurven zeigen einen fast gegensätzlichen Verlauf. Während die mit der FTOxid berechneten Werte mit steigendem Mikroklin-Anteil fast linear fallen, steigen die mit der FZJ/GTT-Datenbank errechneten Werte, ähnlich denen der Albit-Systeme, nicht linear. Das Maximum liegt bei >70 mol % Mikroklin. Zwischen 50 und 80 mol % Mikroklin ist die Aktivität nahezu konstant.

Ein weiterer Unterschied zu den vorher besprochenen Albit-Systemen ist bei den aus Messungen errechneten Aktivitätswerten zu erkennen. Die mit einem K<sub>p</sub>-Wert aus IVTANTHERMO und einem K<sub>p</sub>-Wert aus FACT berechneten Kaliumoxidaktivitäten sind fast gleich; wobei die letztgenannten knapp unterhalb der erstgenannten liegen. Der Verlauf dieser Kurven zeigt eine ähnliche Tendenz wie die mit FZJ/GTT berechnete. Auch hier liegt das Maximum bei >70 mol % Mikroklin.

### 6.5.5 (DM) Diopsid CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - Mikroklin KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Abbildung 6.25 und Tabelle 6.10 zeigen einen Überblick der durchgeführten Messungen im System Diopsid-Mikroklin. Der Korrelationskoeffizient liegt bei  $R^2 > 0,84$  mit einer Ausnahme bei 0,68. Entgegen der bisher vorgestellten Messergebnisse in Abschnitt 6.5.1 bis

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

6.5.4 streuen die hier gewonnen Messwerte stärker. Dies blieb bei Kontrollmessungen bestehen und wird daher als spezifisch erachtet. Alle Proben sind glasartig erstarrt.

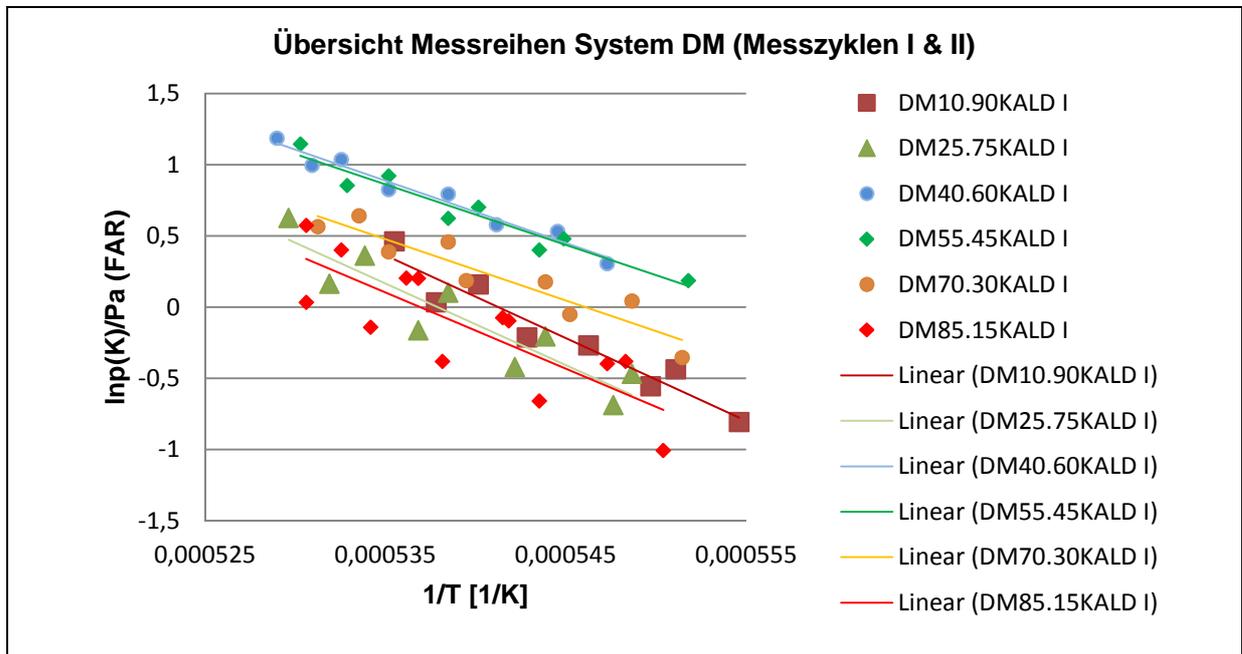


Abbildung 6.25\_Messpunkte  $\ln p_K$  vs.  $1/T$  im System DM

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>
DM10.90KALD I	I (T↓) & II(T↓)	DM_y(10.90_I) = -58089x + 31,442	R <sup>2</sup> = 0,9231
DM25.75KALD I	I (T↓) & II(T↓)	DM_y(25.75_I) = -57222x + 30,779	R <sup>2</sup> = 0,8415
DM40.60KALD I	I (T↓) & II(T↓)	DM_y(40.60_I) = -43757x + 24,297	R <sup>2</sup> = 0,9644
DM55.45KALD I	I (T↓) & II(T↓)	DM_y55.45_I) = -42515x + 23,609	R <sup>2</sup> = 0,9321
DM70.30KALD I	I (T↓) & II(T↓)	DM_y(70.30_I) = -43053x + 23,511	R <sup>2</sup> = 0,8755
DM85.15KALD II&I	I (T↓) & II(T↓) & II (T↓)	DM_y(85.15_I.II) = -53638x + 28,8	R <sup>2</sup> = 0,6789

Tabelle 6.11\_Lineare Regression der ausgewählten DM-Messungen

Die sich aus der Umrechnung des Kaliumpartialdruckes ergebenden Aktivitätsverläufe des Kaliumoxids ( $K_2O$ ) über dem Messtemperaturbereich sind in Abbildung 6.26a und 6.26b dargestellt. Alle Kurven verlaufen nahezu parallel. Die mit dem  $K_p$ -Wert aus FACT berechneten Aktivitätswerte liegen knapp unterhalb der mit dem  $K_p$  aus IVTANTHERMO errechneten.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

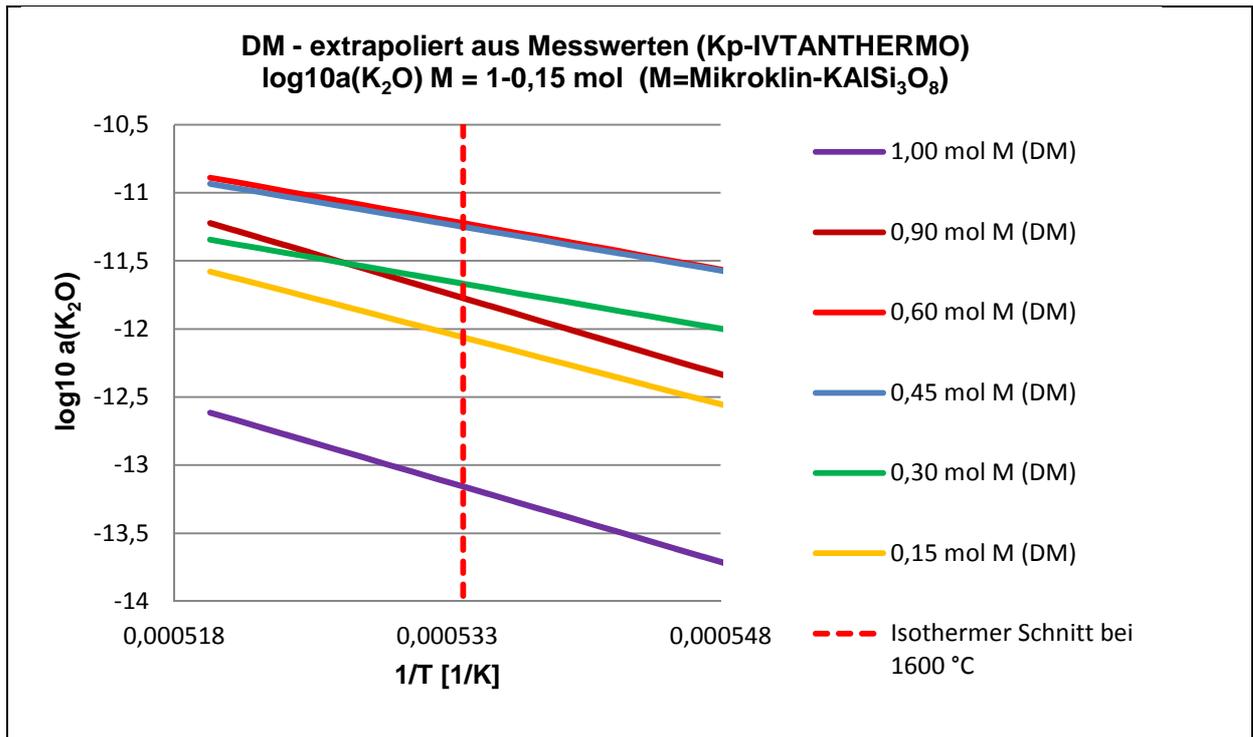


Abbildung 6.26a\_a(K<sub>2</sub>O) vs. 1/T mit Kp aus IVTANTHERMO im System DM

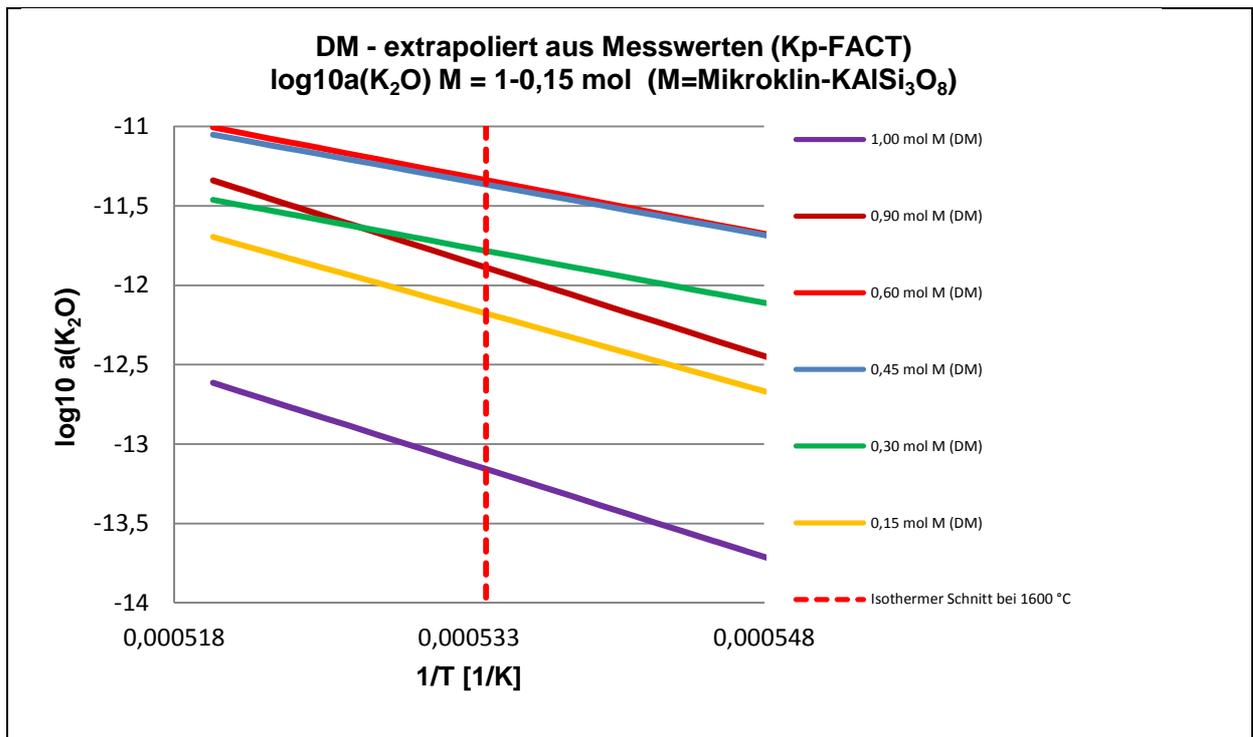


Abbildung 6.26b\_a(K<sub>2</sub>O) vs. 1/T mit Kp aus FACT im System DM

Die Kurvenverläufe der Kaliumoxidaktivitäten bei einem isothermen Schnitt um 1600 °C sind mit steigendem Mikroclin-Anteil in Abbildung 6.27 zu sehen.

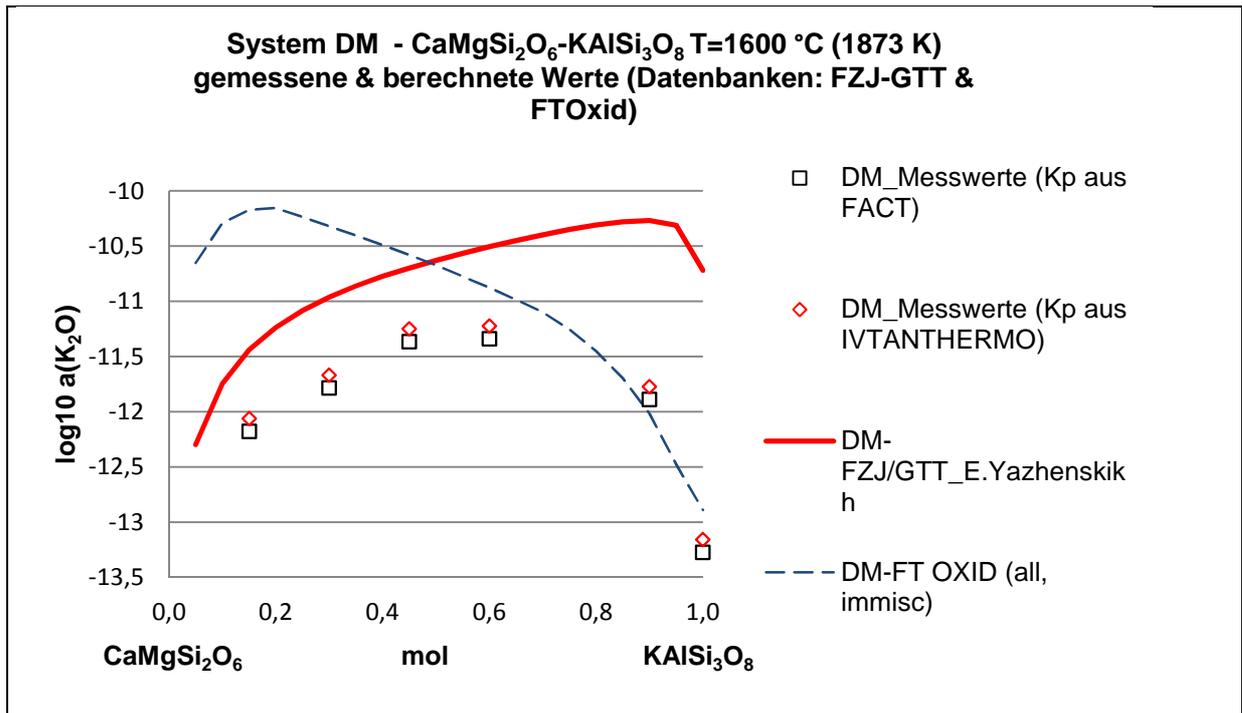


Abbildung 6.27\_a(K<sub>2</sub>O) vs. mol KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> im System DM bei 1600 °C

Ähnlich wie in Abschnitt 6.5.4 fallen die mit FTOxid berechneten Werte mit steigendem Mikroklin-Anteil ab. Das Maximum liegt nahe 15 mol % Mikroklin und zwischen 20 mol % und 80 mol % Mikroklin ist der Abfall fast linear. Die mit der FZJ/GTT-Datenbank errechneten Werte stehen dem buchstäblich wie ein Spiegelbild gegenüber.<sup>28</sup> Im Bereich von 30 mol % bis 80 mol % Mikroklin ist der Anstieg linear. Das Maximum liegt bei >70 mol % Mikroklin.

Die mit dem K<sub>p</sub>-Wert aus IVTANTHERMO und dem K<sub>p</sub>-Wert aus FACT berechneten Kaliumoxidaktivitäten sind fast identisch. Erstere sind minimal größer. Der Verlauf dieser Kurven zeigt eine ähnliche Tendenz wie die mit FZJ/GTT berechnete. Das Maximum liegt hingegen nicht so stark im Bereich der hohen Mikroklinkonzentration, sondern mittig bei ungefähr 60 mol % Mikroklin.

### 6.5.6 (EM) Enstatit MgSiO<sub>3</sub> - Mikroklin KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Eine Übersicht der durchgeführten Messungen im System Diopsid-Mikroklin ist in Abbildung 6.28 und Tabelle 6.12 gegeben. Der Korrelationskoeffizient liegt bei  $R^2 > 0,88$ .

<sup>28</sup> Nach mehrfacher Kontrolle kann ein Fehler in der Rechnung, beispielsweise durch das Vertauschen der Achsen, ausgeschlossen werden

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

Die mikroklinreiche Probe EM10.90 ist glasartig erstarrt. Die Proben EM25.75 und EM40.60 sind ebenfalls glasig erstarrt mit einer leicht bräunlichen Verfärbung. Die verbleibenden drei Proben (EM55.45; EM70.30 und EM85.15) bilden nach der Erstarrung in einer glasartig, durchsichtigen Probe weiße lamellenförmige, fast zwillingsförmige Kristallite aus.

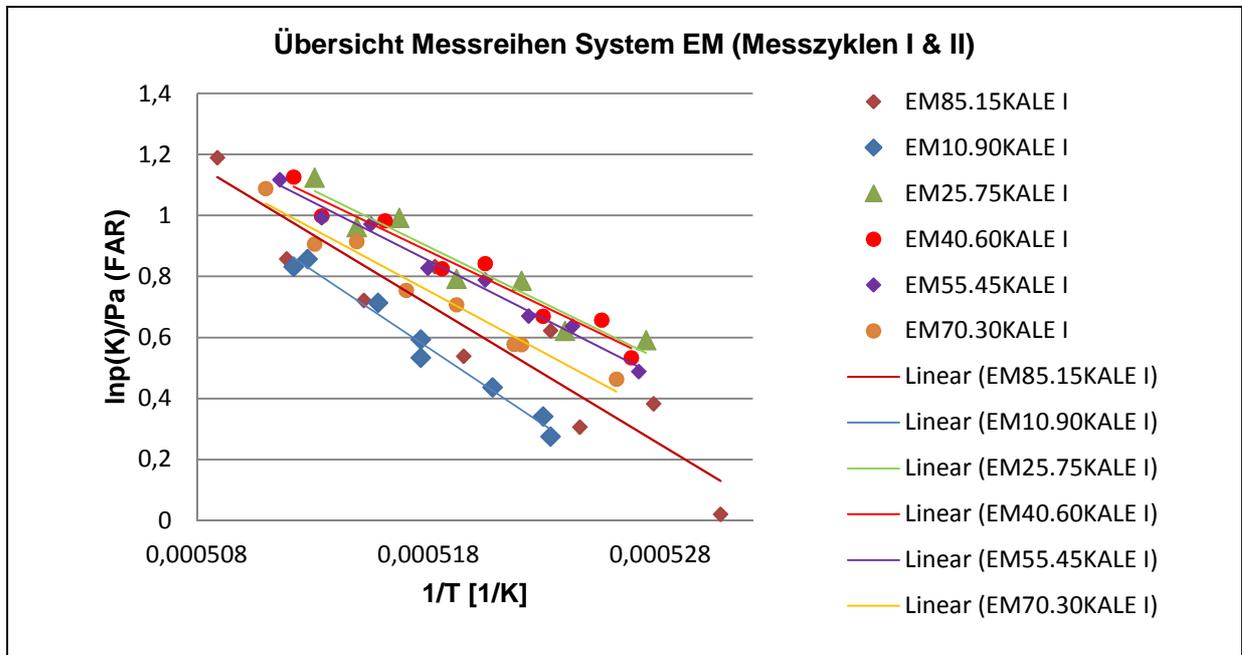


Abbildung 6.28\_Messpunkte  $\ln p_K$  vs.  $1/T$  im System EM

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>
EM10.90KALE I	I (T↓) & II(T↓)	EM_y(10.90_I) = -50714x + 26,836	R <sup>2</sup> = 0,9794
EM25.75KALE I	I (T↓) & II(T↓)	EM_y(25.75_I) = -37070x + 20,1	R <sup>2</sup> = 0,9274
EM40.60KALE I	I (T↓) & II(T↓)	EM_y(40.60_I) = -36366x + 19,721	R <sup>2</sup> = 0,9559
EM55.45KALE I	I (T↓) & II(T↓)	EM_y(55.45_I) = -38392x + 20,739	R <sup>2</sup> = 0,9841
EM70.30KALE I	I (T↓) & II(T↓)	EM_y(70.30_I) = -40744x + 21,859	R <sup>2</sup> = 0,9684
EM85.15KALE I	I (T↓) & II(T↓)	EM_y(85.15_I) = -45844x + 24,455	R <sup>2</sup> = 0,8805

Tabelle 6.12\_Lineare Regression der ausgewählten EM-Messungen

Die sich aus der Umrechnung des Kaliumpartialdruckes ergebenden Aktivitätsverläufe des Kaliumoxids (K<sub>2</sub>O) über dem Messtemperaturbereich sind in Abbildung 6.29a und 6.29b dargestellt. Die mit dem K<sub>p</sub>-Wert aus FACT berechneten Aktivitätswerte liegen knapp unterhalb der mit dem K<sub>p</sub>-Wert aus IVTANTHERMO errechneten.

## 6. Bestimmung der Alkalioxidaktivitäten mittels KEMS-Messungen

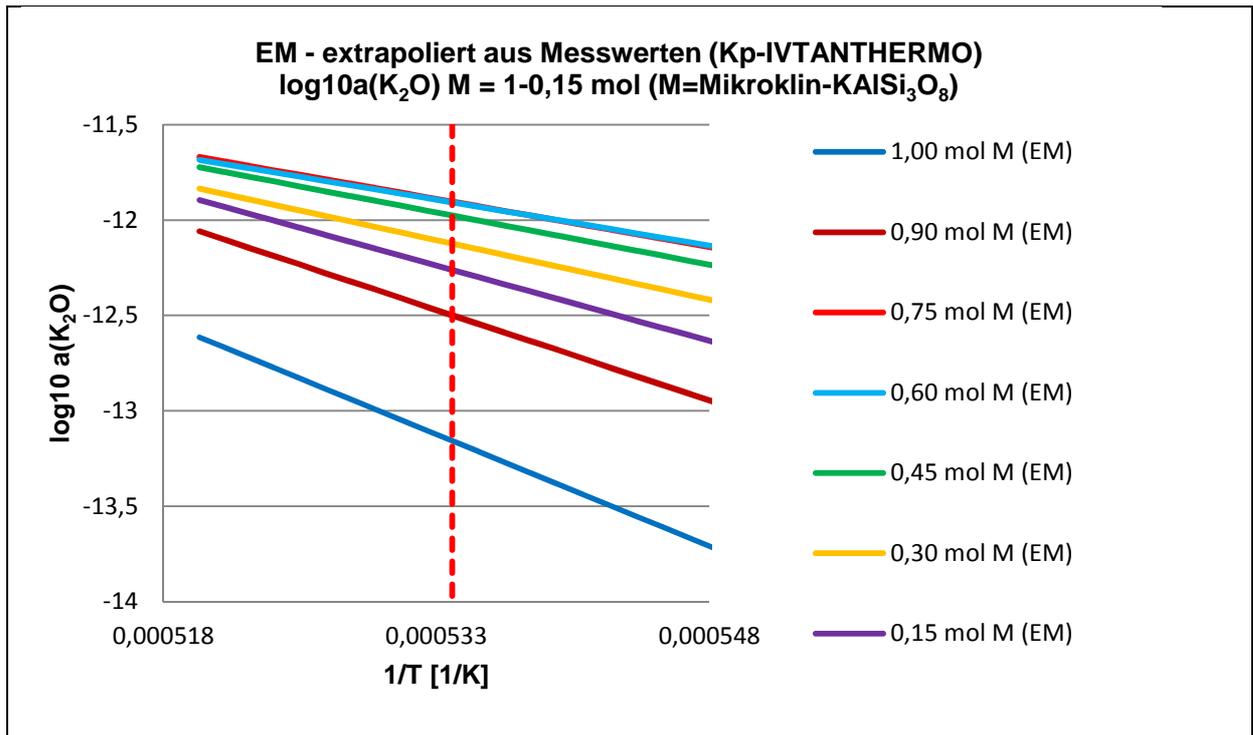


Abbildung 6.29  $a_a(\text{K}_2\text{O})$  vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus IVTANTHERMO im System EM

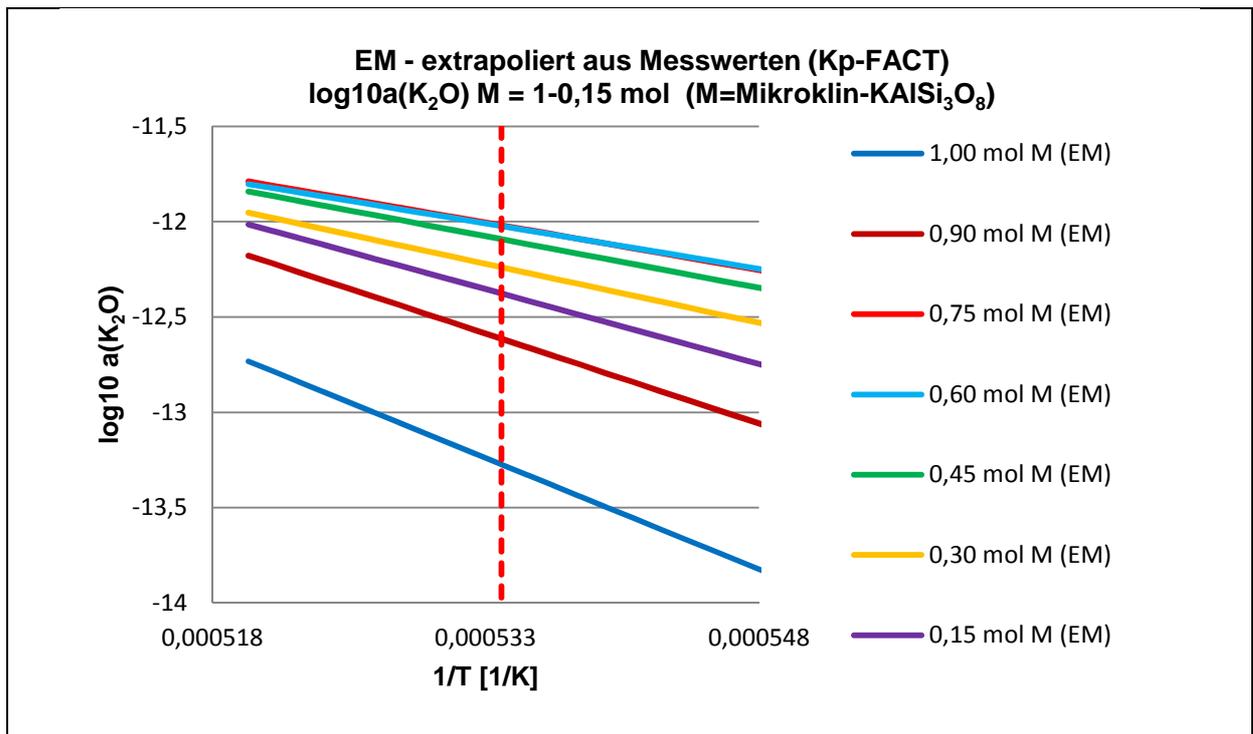


Abbildung 6.29  $b_a(\text{K}_2\text{O})$  vs.  $1/T$  mit  $K_p$  aus FACT im System EM

Die Kurvenverläufe der Kaliumoxidaktivitäten über einem steigenden Mikroclin-Anteil bei einer Temperatur von 1600 °C sind in Abbildung 6.30 dargestellt.

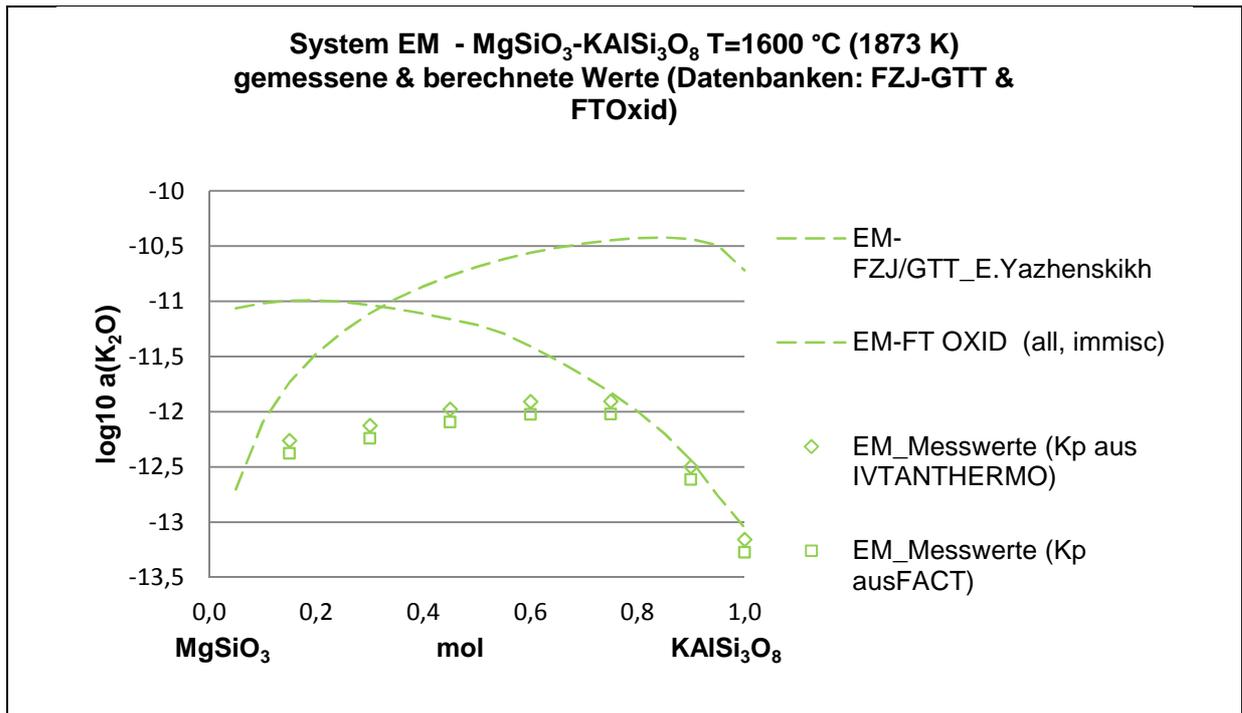


Abbildung 6.30\_  $a(\text{K}_2\text{O})$  vs. mol  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  im System EM bei 1600 °C

Auch in diesem Mikroklin-System fallen die mit FTOxid berechneten Werte mit steigendem Mikroklin-Anteil ab. Das Maximum liegt zwischen 10 mol % und 30 mol % Mikroklin und fällt danach nicht linear ab. Die mit der FZJ/GTT-Datenbank errechneten Werte steigen hingegen nicht linear bis zu einem Maximum um 90 mol % Mikroklin. Die mit dem Kp-Wert aus IVTANTHERMO berechneten Messwerte liegen knapp über den aus FACT berechneten Kaliumoxidaktivitäten. Der Verlauf dieser Kurven zeigt eine ähnliche Tendenz wie die mit FZJ/GTT berechnete. Das Maximum liegt bei > 60 mol % Mikroklin.

## 7. Zusammenfassung und Diskussion der KEMS-Messungen

### 7.1 Albit-Systeme

Der Begriff der Aktivität einer Komponente in einer Substanz steht für deren *aktive* Konzentration. Betrachtet man die Aktivität aus diesem Blickwinkel, so wird schnell deutlich, dass diese mit fallender Konzentration der Komponente im Gesamtsystem fallen muss. Im Bereich der vollständigen Schmelze wäre ein linearer Abfall dieser Komponente, hier die Natriumoxidaktivität, über eine fallende Konzentration des Natriumfeldspates zu erwarten. In Abbildung 7.1 ist zu erkennen, dass dies in den hier vorgestellten Systemen nicht der Fall ist.

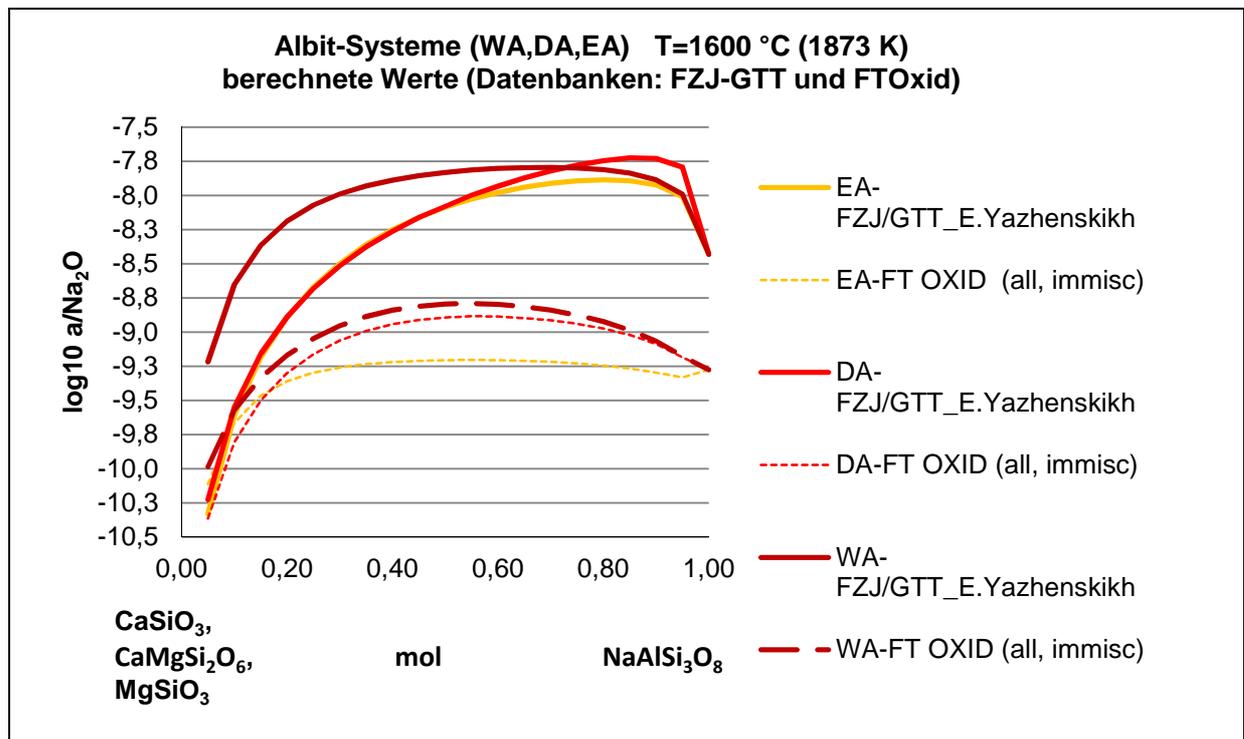


Abbildung 7.1\_a( $\text{Na}_2\text{O}$ ) bei 1600 °C berechnete Werte in Albit-Systemen

Silikatische Schmelzen, zu der die betrachteten Schlacken zählen, stellen hier eine Besonderheit dar. In Abschnitt 3 wurde deutlich gemacht, dass es sich bei silikatischen Schlacken nicht um einfache ideale Flüssigkeiten im klassischen Sinne handelt. Dieser Flüssigkeitstyp verfügt im flüssigen Aggregatzustand über eine Netzwerkstruktur, in der die sich darin befindlichen Komponenten unterschiedlich stark gebunden sind. Die Aktivität bestimmter Oxide ist damit stark von der Struktur bzw. von dem Einbindungsverhalten des

Oxides in diese Silikatstruktur abhängig. Mit abnehmender Basizität des Oxids nimmt der Aktivitätskoeffizient der freien Sauerstoffionen ab, was auf die geringere elektrolytische Dissoziation bzw. eine stärkere dielektrische Polarisierung der schwächer basischen Oxide zurückzuführen ist [15].

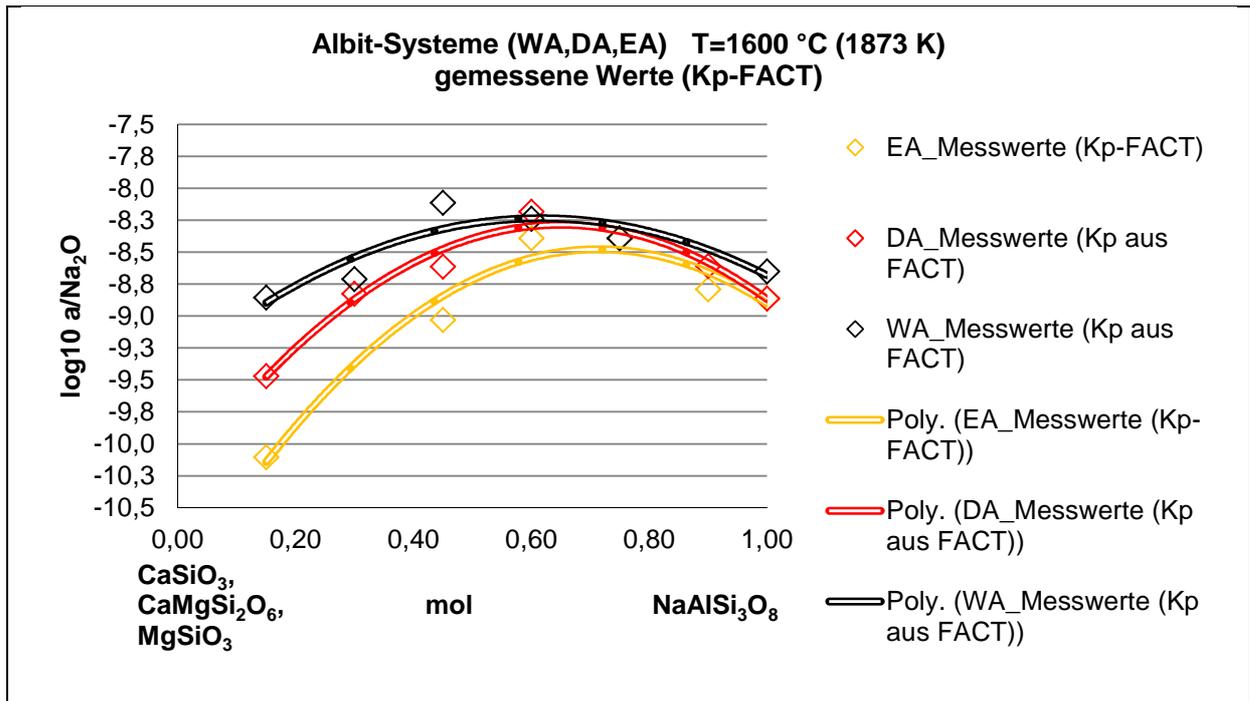
Bei allen betrachteten Systemen wird das Wechselspiel zwischen Alkalifeldspaten ( $x$ ) und Erdalkalioxiden ( $1-x$ ), in Form von Silikaten betrachtet. Der Alkalifeldspat allgemein ist ein Gerüstsilikat aus  $[(Al, Si)O_4]$ -Tetraedern mit einem Ladungsausgleich durch  $K^+$  oder  $Na^+$ . Die kleinsten Baueinheiten der Feldspatstrukturen sind pseudotetragonale Ringe aus  $[(Al, Si)O_4]$ -Tetraedern, welche über gemeinsame  $O^{2-}$ -Ionen verknüpft sind. Die Ringe haben die Zusammensetzung  $(Al_1, Si_3)O_{12}$ . Wird dieser Feldspatstruktur (siehe Abbildungen 3.3 bis 3.5) ein Erdalkalioxid zugefügt, so bricht das Netzwerk auf; die vorher im Netzwerk eingebundenen Alkalien bekommen Platz, da die Erdalkalien als Netzwerkwandler agieren. Dieser netzwerkaufbrechende Effekt scheint dem der abfallenden Konzentration in gewissem Maße entgegenzuwirken. Bei der Betrachtung des Kurvenverlaufes in Abbildung 7.1, wird nun klar, warum der Verlauf der Aktivitätslinie mit fallender Feldspatkonzentration nicht linear abfällt, sondern ein leichtes Maximum durchläuft und dann erst abfällt.

In Abbildung 7.1 sind Kurven aus Modellrechnungen aufgeführt. Die Berechnungen für alle Phasendiagramme und deren Aktivitätsverläufe bei  $1600\text{ °C}$  wurden mit dem Programm FactSage auf Grundlage zweier Datenbanken durchgeführt. Die erste Datenbank wird standardgemäß bei der Berechnung oxydischer Systeme in FactSage verwendet und nennt sich „FTOxid“. Die Berechnungen dieser Datenbank basieren auf der Annahme des Quasi-Chemischen-Modells.

Die zweite Datenbank kann als hauseigene Datenbank bezeichnet werden und wird in Zusammenarbeit mit der Firma GTT fortwährend am IEF 2 von Frau Dr. Elena Yazhenskikh erweitert. Die Datenbank wird in dieser Arbeit mit dem Kürzel „FZJ/GTT“ bezeichnet. Diese arbeitet nach dem Assoziatenmodell.

### **7.1.1 Beschreibung und Diskussion der gemessenen Punkte (mit extrapolierten Kurven – K<sub>p</sub> aus FACT)**

In Abbildung 7.2 ist zu erkennen, dass sich bei den gemessenen Werten die gleiche Tendenz wie bei den berechneten Werten ergibt (siehe Abbildung 7.1).


 Abbildung 7.2\_a(Na<sub>2</sub>O) bei 1600 °C gemessene Werte in Albit-Systemen

Die Aktivitätsverläufe für das Wollastonit-System (CaO·SiO<sub>2</sub>) [Kurve: WA\_Messwerte (Kp-aus Fact)] liegen über denen des Enstatit-Systems (MgO·SiO<sub>2</sub>) [Kurve: EA\_Messwerte (Kp-aus Fact)]. Das heißt, dass auch hier Calciumoxid stärker das Netzwerk aufbricht als Magnesiumoxid. Die Messwerte des mit Diopsid versetzten Systems (CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>) [Kurve: DA\_Messwerte (Kp-aus Fact)] liegen zwischen den Verläufen der beiden erstgenannten Systeme. Die Maxima liegen, wie bei den mit der FZJ/GTT-Datenbank berechneten Kurven, nicht in der Mitte bei x=0.5 mol Albit, sondern tendieren zur Albitreicheren Seite – damit entspricht die Tendenz eher den mit FZJ/GTT-Datenbank berechneten Kurven, allerdings nicht in so einer starken Form. Die gefundenen Maxima sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Eine Gegenüberstellung der Maxima aus den Datenbankrechnungen und den gemessenen Werten ist in Abbildung 7.3 zu finden.

<b>x<sub>Albit</sub> [mol]</b>	<b>System</b>	
0.6/0.45	WA	CaO·SiO <sub>2</sub>
0.65/0.6	EA	MgO·SiO <sub>2</sub>
0.7/0.6	DA	CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub>

 Tabelle 7.1 \_Maxima in den log<sub>10</sub> a(Na<sub>2</sub>O) Verläufen<sup>29</sup> der gemessenen Albit-Systeme

<sup>29</sup> Schwarz: Maxima der extrapolierten Kurven / Rot: Maxima der gemessenen Punkte

Entgegen der beiden berechneten Kurvenverläufe scheint der Kurvenverlauf des Diopsid-Systems anfangs mehr dem des Enstatit-Systems zu folgen. Mit abnehmendem Albitanteil ( $x \approx 0.65$  mol) tendiert diese mehr zur Wollastonitkurve und verläuft ab  $x < 0.65$  mol Albit genau zwischen den Kurven des calciumoxidhaltigen und magnesiumoxidhaltigen Systems. Der Verlauf der Maxima entspricht tendenziell denen der mit FZJ/GTT-Datenbank berechneten Kurvenmaxima. (siehe Abbildung 7.1)

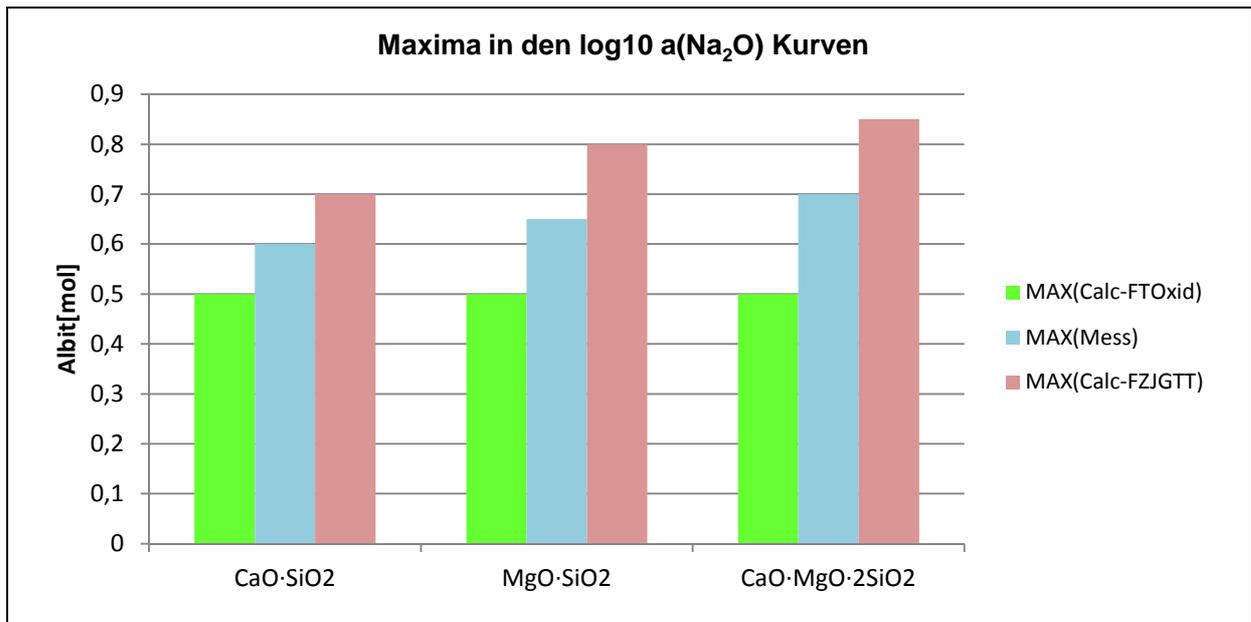


Abbildung 7.3\_Maxima der  $\log a(\text{Na}_2\text{O})$  Verläufe gemessenen & berechnet in Albit-Systemen

### 7.1.2 Beschreibung und Diskussion der Kurven berechnet mit FTOxid-Datenbank

Betrachtet man die Verläufe der mit FTOxid berechneten Kurven, ist ein nichtlinearer Verlauf mit einem leichten Maximum in der Mitte ( $x=0.5$  mol) zu erkennen. Bei dem genannten Maximum liegt die berechnete Alkalioxidaktivität bei einer Calciumoxidzugabe (CaO) in Form von Wollastonit ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) [Kurve: WA-FT OXID (all, immisc)] höher als bei einer Magnesiumoxidzugabe (MgO) in Form des Enstatits ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) [Kurve: EA-FT OXID (all, immisc)].

Die Kurven implizieren, dass Calciumoxid das Netzwerk in einem stärkeren Maße lockert als das Magnesiumoxid.

Zwischen dem Calcium- und Magnesiumsilikat befindet sich der Kurvenverlauf des Diopsids ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), welches eine Mischung der beiden Oxide in gleichen Molanteilen darstellt [Kurve: DA-FT OXID (all, immisc)]. Da die Kurve mehr zum Kurvenverlauf des Wollastonits (WA) als zum Enstatit (EA) tendiert, wird angenommen, dass das Calciumoxid

anteilig mehr Einfluss auf das Netzwerk ausübt als das Magnesiumoxid – trotz gleicher Molanteile.

### 7.1.3 Beschreibung und Diskussion der Kurven berechnet mit FZJ/GTT-Datenbank

Die Verläufe der mit der FZJ/GTT-Datenbank berechneten Kurven weisen ebenfalls einen nichtlinearen Verlauf auf. Entgegen der FTOxid-Kurven liegen hier die Maxima nicht bei  $x=0.5$  mol, sondern stark verzogen auf der albitreichen Seite des Systems (siehe Tabelle 7.2).

$x_{\text{Albit}}$ [mol]	System	
0.7	WA	CaO·SiO <sub>2</sub>
0.8	EA	MgO·SiO <sub>2</sub>
0.85	DA	CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub>

Tabelle 7.2\_Maxima in den  $\log_{10} a(\text{Na}_2\text{O})$  Verläufen der berechneten Albit-Systeme

In den genannten Maxima liegt die berechnete Alkalioxidaktivität bei einer Calciumoxidzugabe (CaO) in Form von Wollastonit (CaO·SiO<sub>2</sub>) [Kurve: WA-FZJ/GTT\_E.Yazhenskikh] höher als bei einer Magnesiumoxidzugabe (MgO) in Form des Enstatits (MgO·SiO<sub>2</sub>) [Kurve: EA-FZJ/GTT\_E. Yazhenskikh].

Auch hier implizieren die Kurven, dass Calciumoxid das Netzwerk in einem stärkeren Maße lockert als das Magnesiumoxid. Dies wird in der Mitte des Systems ( $x=0,5$  mol) besonders deutlich. Auf der albitreichen Seite hingegen ( $x=0.9-1\text{mol}$ ) scheint die Wirkung fast die gleiche zu sein.

Der Kurvenverlauf des Diopsids (CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>) [Kurve: DA-FZJ/GTT\_E. Yazhenskikh] verläuft nicht wie bei FTOxid (siehe oben), zwischen den beiden WA- und EA-Kurven, sondern durchläuft auf der albitreichen Seite zuerst ein Maximum, welches über den anderen beiden Kurven liegt, und fällt dann stark ab und folgt im weiteren Kurvenverlauf stark dem der Enstatit-Kurve.

Im Gegensatz zu den mit FTOxid berechneten Aktivitätsverläufen implizieren diese zwar auch, dass das Calciumoxid eine stärkere netzwerkandelnde Wirkung hat als das Magnesiumoxid, dieses allerdings anteilig mehr Mole benötigt, um das Maximum der Netzwerklockerung zu erreichen als das Magnesiumoxid. Auch der Kurvenverlauf des Diopsids, also der Kombination aus beiden Oxiden, ist anders. Auf der albitreichen Seite scheint sich die Wirkung der beiden Oxide, bezogen auf die Alkalioxidaktivitätssteigerung

(Netzwerklockerung) additiv zu erhöhen. Das Maximum verschiebt sich dabei stark auf die albitreiche Seite und liegt bei 0,85 mol Albit.

### 7.1.4 Zusammenfassung

In Abbildung 7.4 sind die Kurven für die gemessenen und berechneten Aktivitäten bei einer Temperatur von 1600 °C dargestellt. Bei den Messwerten wurden lediglich die mit Kp aus FACT umgerechneten Werte dargestellt. Die mit Kp aus IVTANTHERMO berechneten Werte werden in dieser Darstellung ausgelassen. Diese liegen um eine Potenz niedriger und wurden in den vorangegangenen Kapiteln lediglich benutzt, um deutlich zu machen, dass die Auswahl des Kp einen wesentlichen Beitrag zur Umrechnung der Dampfdruckmesswerte in die dazugehörigen Aktivitätswerte leistet und deren Größenordnung maßgeblich beeinflussen kann. Ebenfalls nicht dargestellt ist die Umrechnung mit Kp aus dem Programm HSC Chemistry [97]. Die Größenordnung der damit berechneten Werte kommt den IVTANTHERMO Werten sehr nahe; die Datenbasis scheint gleich zu sein.

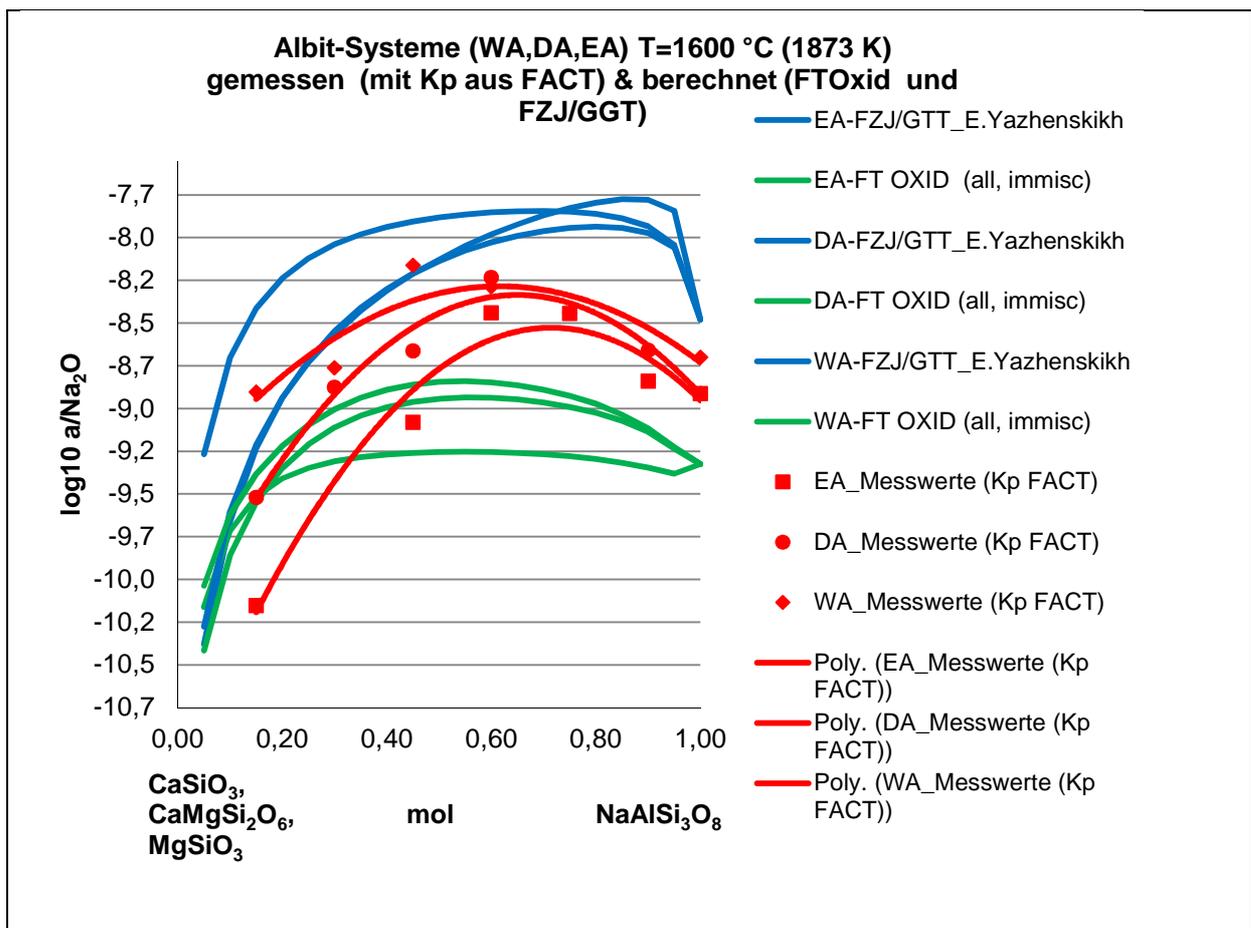


Abbildung 7.4\_Vergleich der gemessenen mit den berechneten Aktivitäten ( $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ ) bei 1600 °C in allen drei Albit-Systemen (WA, DA, EA)

Bei den **gemessenen Systemen** ist zu beobachten, dass die Mischungen welche mit Calcium versehen sind, die höchsten Aktivitätswerte erzeugen. Die magnesiumenthaltenden Mischungen zeigen in dieser Systemreihe die geringsten Aktivitäten; die Mischung aus beiden Erdalkalien liegt dazwischen.

Im direkten Vergleich zwischen Calcium und Magnesium scheint also das Calcium, das Netzwerk am stärksten zu lockern; das Natrium bzw. Natriumoxid wird „aktiver“ – die Natriumoxidaktivität steigt.

Wie in Abschnitt 3 bereits erläutert wurde, lässt sich die Abhängigkeit einiger Eigenschaften von Schlacken am besten mit der Feldstärke nach Dietzel deuten. In Tabelle 3.2 sind alle relevanten Größen aufgelistet. Demnach hat Calcium (in Form eines Oxids im silikatischen Netzwerk) eine geringere Feldstärke als Magnesium.<sup>30</sup> Das heißt, dass Calcium ein stärkerer Netzwerkwandler als Magnesium ist. Dies stimmt mit dem aus den Messungen gefundenen Zusammenhang überein.

Bei den berechneten Aktivitätsverläufen mit der **FZJ/GTT-Datenbank** zeigt sich, dass auf der albitreichen Seite Calcium (aus Wollastonit) und Magnesium (aus Enstatit) in nahezu gleicher Weise das Netzwerk lockern. Treten beide Erdalkalien auf (aus Diopsid) so scheint sich die Wirkung zu potenzieren. Im restlichen albitärmeren Bereich (0.7 mol Albit) wirkt das Calcium am stärksten. Magnesium und die Mischung aus Calcium und Magnesium (Diopsid) verlaufen fast gleich, d.h. Magnesium scheint hier den entscheidenden Einfluss zu haben.

Die mit der **FTOxid-Datenbank** berechneten Kurvenverläufe zeigen, dass die Mischungen welche mit Calcium versehen sind, die höchsten Aktivitätswerte erzeugen. Die magnesiumenthaltenden Mischungen zeigen in dieser Systemreihe die geringsten Aktivitäten; die Mischung aus beiden Erdalkalien liegt dazwischen.

### 7.2 Mikroklin-Systeme

Die Annahme, dass mit fallender Konzentration der Komponente im Gesamtsystem die Aktivität dieser im Bereich der vollständigen Schmelze linear fallen muss, wird auch bei den Mikroklin-Systemen nicht erfüllt.

---

<sup>30</sup> Feldstärke nach Dietzel (aus Tabelle 3.2):

Ca(KZ8) = 32,5 – Ca(KZ6)=35,3  
Mg(KZ6)=45,4 – Mg(KZ4) =51,5

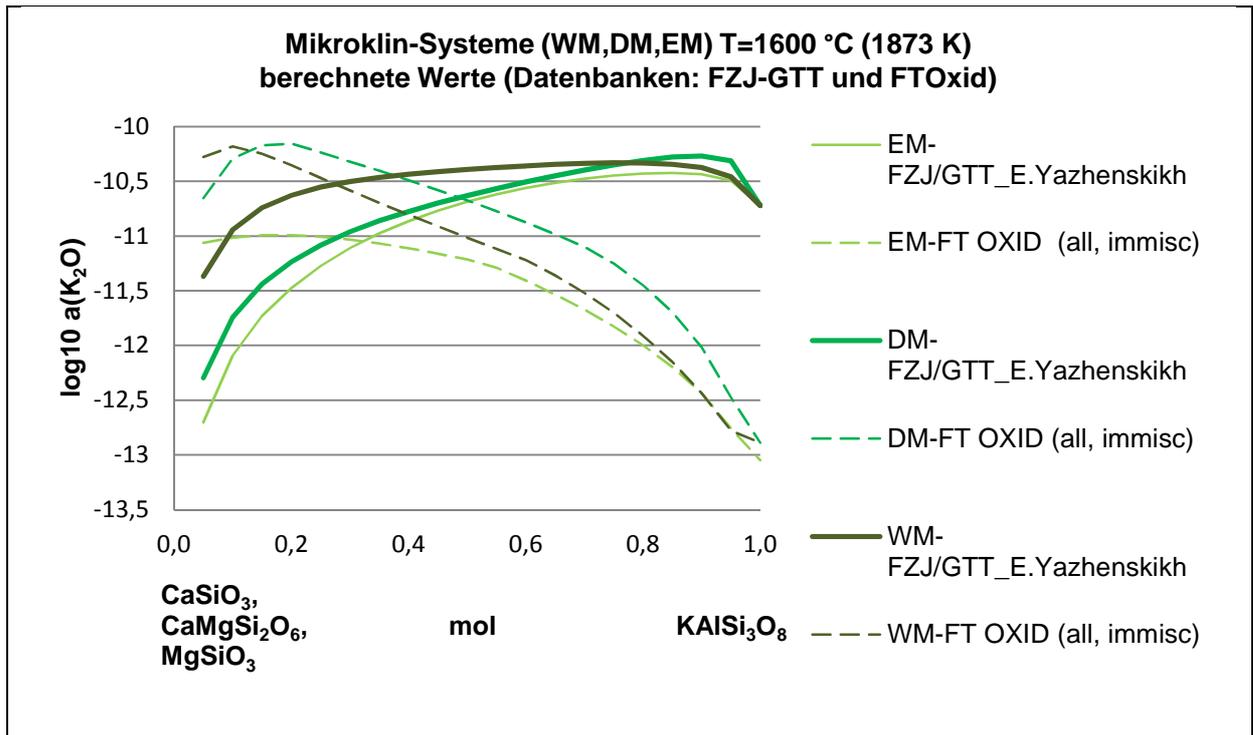


Abbildung 7.5\_  $a(K_2O)$  bei 1600 °C berechnete Werte in Mikroclin-Systemen

In Abbildung 7.5 sind Kurven aus Modellrechnungen aufgeführt. Die Berechnungen für alle Phasendiagramme und deren Aktivitätsverläufe bei 1600 °C wurden mit dem Programm FactSage mit den bereits im vorherigen Abschnitt genannten Datenbanken durchgeführt.

### 7.2.1 Beschreibung und Diskussion der gemessenen Punkte (mit extrapolierten Kurven – Kp aus FACT)

In Abbildung 7.6 ist zu erkennen, dass sich bei den gemessenen Werten eine ähnlich Tendenz wie bei den mit der FZJ/GTT-Datenbank berechneten Werten ergibt (siehe Abbildung 7.5). Wie bei den Albit-Systemen liegen die Aktivitätsverläufe für das Wollastonit-System ( $CaO \cdot SiO_2$ ) [Kurve: WA\_Messwerte (Kp-aus Fact)] über den des Enstatit-Systems ( $MgO \cdot SiO_2$ ) [Kurve: EA\_Messwerte (Kp-aus Fact)]. Das heißt, dass auch hier Calciumoxid stärker das Netzwerk aufbricht als Magnesiumoxid. Die Messwerte des mit Diopsid versetzten Systems ( $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ) [Kurve: DA\_ Messwerte (Kp-aus Fact)] liegen zwischen den Verläufen der beiden erstgenannten Systeme.

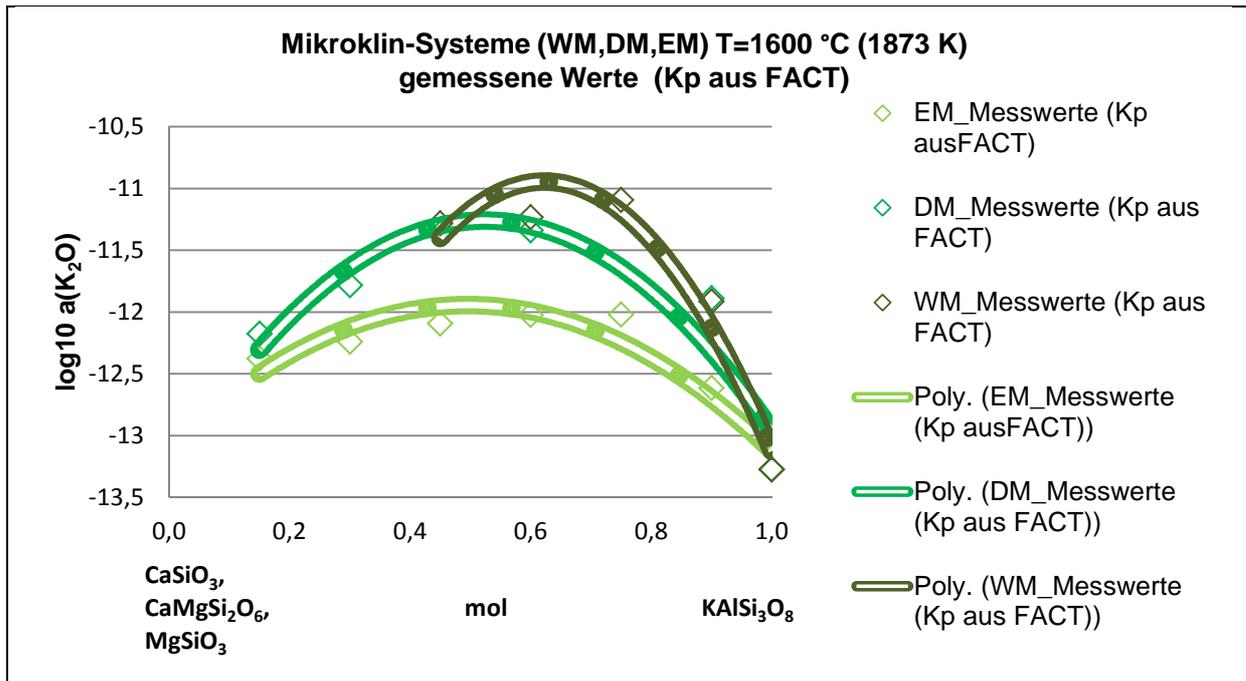


Abbildung 7.6\_a(K<sub>2</sub>O) bei 1600 °C gemessene Werte in Mikroclin-Systemen

Die Maxima liegen auf der mikroclinreicheren Seite; allerdings nicht so stark wie bei den mit FZJ/GTT-Datenbank berechneten Kurven. Die gefundenen Maxima sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Eine Gegenüberstellung der Maxima aus den Datenbankrechnungen und den gemessenen Werten ist in Abbildung 7.7 zu finden.

x <sub>Mikroclin</sub> [mol]	System	
0.7/0.75	WM	CaO·SiO <sub>2</sub>
0.55/0.75	EM	MgO·SiO <sub>2</sub>
0.6/0.6	DM	CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub>

Tabelle 7.3 \_\_\_\_\_Maxima in den log10 a(K<sub>2</sub>O) Verläufen<sup>31</sup> der gemessenen Mikroclin-Systeme

Wie bei den berechneten Kurvenverläufen scheint der Kurvenverlauf des Diopsid-Systems auf der mikroclinreichen Seite mehr dem des Wollastonit-Systems zu folgen. Leider fehlen der Wollastonitkurve zwei Messpunkte, um die Aussage für den gesamten Kurvenbereich gelten zu lassen, denn mit abnehmendem Mikroclinanteil scheint sich die Diopsidkurve der Enstatitkurve anzunähern. Das heißt, dass in diesem Bereich die Wirkung des Magnesiumoxids die treibende Kraft bei der Aufspaltung des Netzwerkes ist.

<sup>31</sup> Schwarz: Maxima der extrapolierten Kurven / Rot: Maxima der gemessenen Punkte

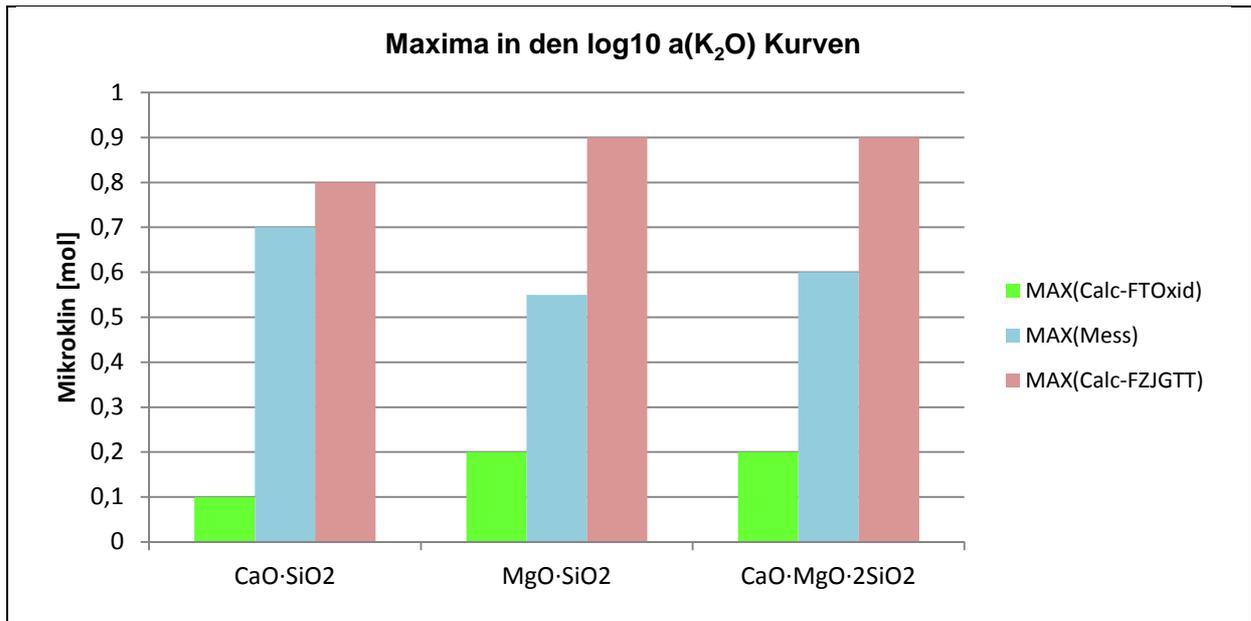


Abbildung 7.7\_Maxima der  $\log_{10} a(K_2O)$  Verläufe gemessen & berechnet in Mikroklin-Systemen

### 7.2.2 Beschreibung und Diskussion der Kurven berechnet mit FTOxid-Datenbank

Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Albit-Systemen, liegen hier die Maxima der Alkalioxidaktivitätskurven auf der erdalkalireichen Seite. Die Kurvenverläufe des Wollastonit- und Diopsid-Systems ähneln sich im Verlauf: zunächst gibt es einen kurzen steilen Anstieg auf ein Maximum bei 10 mol % bzw. 20 mol % Mikrokin, wobei das Wollastonit-System eine etwas höhere Kaliumoxidaktivität anzeigt. Nahe der Maxima kreuzen sich die Kurvenverläufe; die Aktivität des Diopsid-Systems verläuft oberhalb des Wollastonit-Systems. Die Kurven fallen fast linear und parallel im Verlauf ab. Bei 70 (Diopsid) mol % und 60 (Wollastonit) mol % Mikrokin tritt ein Knick auf; die Aktivität fällt dann bis zur alkalireichen Seite noch stärker ab als im ersten Teil. Der Verlauf der Kaliumoxidaktivität im Enstatit-System ähnelt nach einem Knick nahe 60 mol % Mikrokin dem Verlauf der erstgenannten Systeme. Die Enstatitkurve liegt zunächst knapp unterhalb der Wollastonitkurve und gleicht sich dieser mit steigendem Mikrokinanteil immer mehr an. Im ersten Teil des Kurvenverlaufes gibt es nur einen leichten Anstieg der Aktivität. Diese liegt im Maximum um fast eine Zehnerpotenz niedriger und bleibt im Bereich zwischen 10 mol % und 30 mol % Mikrokin nahezu konstant. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Kaliumoxidaktivität mit steigendem Alkalioxidanteil fällt und im calcium- und magnesiumoxidenthaltenden System (Diopsid) am höchsten und im magnesiumenthaltenden System (Enstatit) am geringsten ist. Das calciumenthaltende System (Wollastonit) liegt dazwischen.

### 7.2.3 Beschreibung und Diskussion der Kurven berechnet mit FZJ/GTT-Datenbank

Die mit der FZJ/GTT-Datenbank berechneten Kurven zeigen einen komplett gegensätzlichen Verlauf. Auf den ersten Blick wirken die Kurven fast gespiegelt. Die Maxima (Tabelle 7.4) liegen auf der mikroklinreichen Seite. Die Kaliumoxidaktivität ist in diesem Bereich beim Diopsid-System (CaO, MgO) am höchsten, gefolgt vom Wollastonit-System (CaO) und dem Enstatit-System (MgO). Nach dem Maximum fallen die Kaliumoxidaktivitätslinien mit fallendem Mikroklinanteil ab. Die Diopsid- und Enstatitkurve zeigen einen ähnlichen Verlauf und implizieren, dass das Calciumoxid im Diopsid-System den stärksten Anteil hat. Im Bereich zwischen 80 mol % und 30 mol % Mikroklin fallen die Kurven fast linear bis zu einem Knick bei etwa 20 mol % Mikroklin. Nach diesem fällt die Aktivität noch stärker gegen Null ab. Die Aktivitätslinie des Wollastonit-Systems fällt bis zu dem Knick um 20 mol % mit geringerer Steigung ab und liegt um eine halbe Zehnerpotenz über dem Diopsid- und Enstatit-System.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Kaliumoxidaktivität mit steigendem Mikroklinanteil ansteigt. Im Kurvenabschnitt vor den Maxima ist die Aktivität im Calciumoxid enthaltenden System (Wollastonit) am höchsten, gefolgt vom Calcium- und Magnesiumoxid enthaltenden System (Diopsid) gefolgt vom fast identisch verlaufenden Magnesiumoxid enthaltenden System (Enstatit).

$x_{\text{Mikroklin}}$ [mol]	System	
0.8	WM	CaO·SiO <sub>2</sub>
0.9	EM	MgO·SiO <sub>2</sub>
0.9	DM	CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub>

Tabelle 7.4\_Maxima in den  $\log_{10} a(K_2O)$  Verläufen der berechneten Mikroklin-Systeme

### 7.2.4 Zusammenfassung

In Abbildung 7.8 sind die Kurven für die gemessenen und berechneten Kaliumoxidaktivitäten bei einer Temperatur von 1600 °C dargestellt. Wie bei den bereits erläuterten Albit-Systemen (Abschnitt 7.1.4) wurden auch hier bei den Messwerten lediglich die mit  $K_p$  aus FACT umgerechneten Werte dargestellt. Die mit  $K_p$  aus IVTANTHERMO und aus HSC Chemistry berechneten Werte werden in dieser Darstellung aus den bereits genannten Gründen weggelassen.

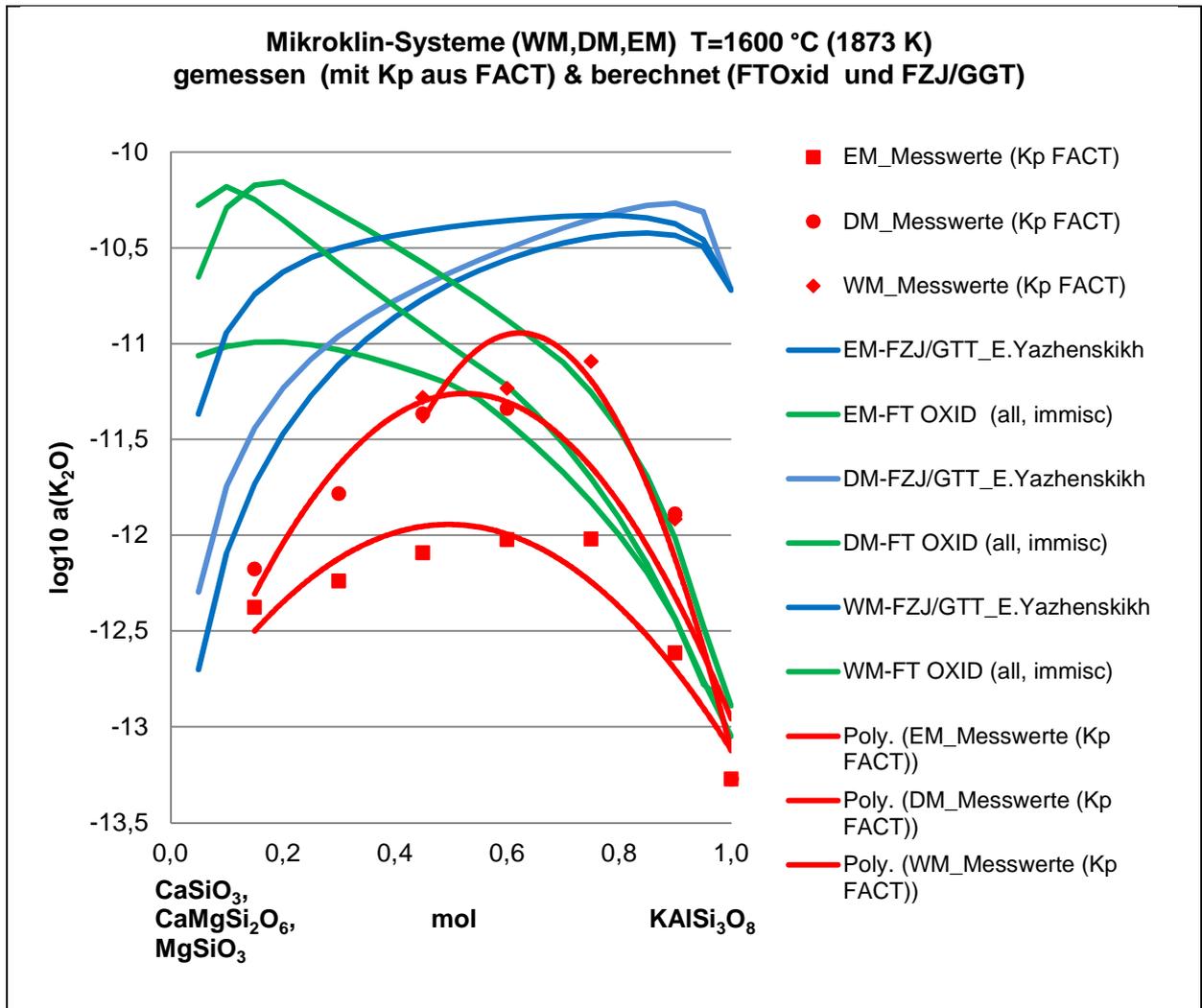


Abbildung 7.8\_Vergleich der gemessenen mit den berechneten Aktivitäten ( $a_{K_2O}$ ) bei 1600 °C in allen drei Mikroclin Systemen (WM, DM, EM)

Bei den **gemessenen Systemen** ist ein ähnlicher Zusammenhang wie bei den mit der FZJ/GGT-Datenbank berechneten Kurven zu beobachten. Im direkten Vergleich zwischen Calcium und Magnesium scheint auch hier das Calcium das Netzwerk am stärksten zu lockern; das Natrium bzw. Natriumoxid wird „aktiver“ – die Natriumoxidaktivität steigt. Die Diopsidkurve (Calcium und Magnesium) liegt wieder zwischen den beiden Calcium enthaltenden (Wollastonit) und Magnesium enthaltenden (Enstatit) Verbindungen.

Auch bei den Mikroclin-Systemen, in denen der Kaliumdampfdruck gemessen und die Kaliumoxidaktivität bestimmt wurde, zeigt sich der in Abschnitt 3 bereits erläuterte Zusammenhang. Demnach lässt sich die Abhängigkeit einiger Eigenschaften von Schlacken am besten mit der Feldstärke nach Dietzel deuten (Tabelle 3.2). Calcium hat (in Form eines Oxids im silikatischen Netzwerk) eine geringere Feldstärke als Magnesium. Das heißt, dass

Calcium ein stärkerer Netzwerkwandler als Magnesium ist. Dies stimmt mit dem aus den Messungen gefundenen Zusammenhang überein.

Interessant ist, dass sich, entgegen der mit FToxid-Datenbank berechneten Kurvenverläufe, bei den Messungen keine potenzierende Wirkung beim Auftreten beider Erdalkali(oxide) auf die Netzwerklockerung einstellt, sondern diese stets dazwischen liegen. Die mit der FZJ/GTT-Datenbank berechneten Kurven zeigen, dass beim Auftreten beider Erdalkalioxide das Magnesium(oxid) den bestimmenden Einfluss hat, da die Kurven stets nah aneinander liegen bzw. im mikroklinreichen Bereich fast identisch sind.

Bei den berechneten Aktivitätsverläufen mit der **FZJ/GTT-Datenbank** zeigt sich, dass auf der mikroklinreichen Seite Calcium (aus Wollastonit) und Magnesium (aus Enstatit) in nahezu gleicher Weise das Netzwerk lockern. Wie bei den berechneten Albit-Systemen (siehe Diagramm 7.1) scheint sich die Wirkung beim Auftreten beider Alkalien (aus Diopsid) zu potenzieren. Im restlichen mikroklinärmeren Bereich ( $<0.7$  mol Mikroklin) wirkt das Calcium (Wollastonit) am stärksten. Magnesium (Enstatit) und die Mischung aus Calcium und Magnesium (Diopsid) verlaufen fast gleich. Wobei die Diopsidkurve etwas über der Enstatitkurve liegt. Mit steigendem Mikroklinanteil gleichen sich die Kurvenverläufe mehr und mehr an, d.h. Magnesium scheint hier den entscheidenden Einfluss zu haben.

Die mit der **FToxid-Datenbank** berechneten Kurvenverläufe zeigen einen gänzlich gegensätzlichen Verlauf. Erstens liegt das Maximum auf der entgegengesetzten Seite, im mikroklinärmeren Bereich; zweitens liegt die Diopsid- über der Wollastonit- und Enstatitkurve, was bedeuten würde, dass sich die Wirkungen der beiden Erdalkalien Calcium und Magnesium über das gesamte System um einen gewissen Faktor steigert.

### 8. Zusammenfassung und Ausblick

Für entstehende Schlacken in der Kohlevergasung wurde in dieser Arbeit stellvertretend das Quasisechsstoffsystem  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  als Untersuchungsgrundlage definiert.

Zunächst wurde eine Literaturrecherche über die verfügbaren Phasendiagramme bis zu den quasibinären Systemen durchgeführt. Die Recherche zeigte, dass bereits Lücken in der Verfügbarkeit quasibinärer Systeme existieren. Betrachtet man die sich daraus ergebenden Mehrstoffsysteme (bis hin zu dem definierten Quasisechsstoffsystem), wird deutlich, dass die Lücken aus den quasibinären Systemen mit jedem Schritt in ein nächsthöheres System mitgezogen werden.

Um auf Basis der quasibinären Systeme höherwertige Systeme modellieren zu können, ist eine Kenntnis dieser unabdingbar. Für das repräsentative Sechsstoffsystem der üblichen Kohleschlacken existieren nach Tabelle 4.4 bislang die folgenden vier quasibinären Alkali- und Erdalkalimetalloxidsysteme nicht:

- I)  $\text{CaO-Na}_2\text{O}$
- II)  $\text{MgO-Na}_2\text{O}$
- III)  $\text{CaO-K}_2\text{O}$
- IV)  $\text{MgO-K}_2\text{O}$

Aufgrund dieser bestehenden Lücken wird eine Bestimmung der Phasendiagramme mittels thermischer Analyse-Verfahren als Ziel definiert.

Mit Hilfe der Differenz-Thermo-Analyse (DTA) wurde begonnen, das erstgenannte quasibinäre Phasendiagramm  $\text{CaO-Na}_2\text{O}$  zu ermitteln. Zunächst galt es, die dafür notwendigen Ausgangsstoffe (Calciumoxid  $\text{CaO}$  und Natriumoxid  $\text{Na}_2\text{O}$ ) zur Verfügung zu stellen. Da Natriumoxid eine sehr empfindliche, stark hygroskopische Substanz ist, kann die Verwendung von handelsüblichem Natriumoxid als nicht ausreichend bezeichnet werden. Für die Bestimmung des Phasendiagrammes ist die Verwendung von reinem  $\text{Na}_2\text{O}$  essentiell, da es sich sonst nicht mehr ein quasibinäres, sondern um ein höherwertiges System handeln würde.

Für die Herstellung von  $\text{Na}_2\text{O}$  wurde eigens eine Apparatur gebaut, mit der es gelang durch die Umsetzung von Natriumazid mit Natriumnitrit unter Stickstofffreigabe reines (einphasiges) Natriumoxid zu erzeugen. Das Calciumoxid wurde lediglich getrocknet und weist ebenfalls Einphasigkeit auf. In einer Glove Box wurden die Mischungen aus  $\text{CaO-Na}_2\text{O}$  in einseitig verschlossenen Platinröhrchen eingewogen und im Anschluss durch Verschweißen gänzlich geschlossen.

In der DTA-Messapparatur wurden die Proben unter atmosphärischen Bedingungen mit einer Aufheizrate von 5 K/min zunächst einmalig auf eine maximale Temperatur von 1600 °C gebracht. Ziel war es, mit dieser ersten Messung, die Temperatur der letzten (hier messbaren) Phasenumwandlung (im besten Fall Schmelztemperatur) zu bestimmen, um die Probe im Anschluss bei einer um 50 K höheren Temperatur auszulagern. Dies dient der Homogenisierung und dem (schnelleren) Erreichen des Gleichgewichtszustandes. Um diesen Prozess zu beschleunigen, wurden die Proben in regelmäßigen Abständen über eine Dauer von mehreren Tagen immer wieder in Bewegung gebracht (drehen, schütteln).

Erst nach diesem Auslagerungsschritt wurden die Proben ein weiteres Mal gemessen. Die jeweilige Probe gilt als sich im Gleichgewicht befindend, wenn die detektierten Peaks in der gemessenen DTA-Kurve nicht mehr wandern, d.h. stabil auf einer Temperatur ( $\pm 3$  K) bleiben.

Begonnen wurde zunächst mit einer reinen Natriumoxid-Probe ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), um alle Phasenumwandlungen und eventuell auftretender Verunreinigung, insbesondere Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ), nachweisen zu können. Gleiches geschah mit einer reinen Calciumoxid-Probe ( $\text{CaO}$ ). Die hier ermittelten Peaks in den DTA-Kurven erleichtern indessen die Deutung der entstehenden Peaks der später gemessenen Mischungen, da hier klar wird, welche Phasenumwandlungen von den Systemrändern bzw. von eventuell vorhandenen Verunreinigungen rühren. Nach der Messung der Systemränder wurde mit der natriumoxidreichen Seite des Systems begonnen, da hier das Erreichen der Liquiduslinie erwartet werden kann.

Bei Proben, die mit  $\text{NaOH}$  verunreinigt sind, zeigten sich zwei Phasenumwandlungen im Bereich zwischen 750 °C und 980 °C ( $\uparrow$ ). Diese könnten von Seiten der Temperatur den aus der Literatur bekannten Phasenumwandlungen des  $\text{Na}_2\text{O}$  zugesprochen werden.

Da aber die beiden Peaks nur detektierbar sind, wenn  $\text{NaOH}$  in den Proben als Verunreinigung vorliegt und ein Zusammenhang zwischen dem Grad der Verunreinigung und der damit deutlicher werdenden Ausprägung der Peaks besteht, können die

Phasenumwandlungspunkte des Natriumoxids **nicht** eindeutig zugeordnet werden. Zwei Szenarien sind denkbar: zum einen kann es sein, dass durch Unterkühlung und/oder dem Ausbleiben von Impfkristallen (hier vermutlich das NaOH) die Phasenumwandlungen ausbleiben. Zum anderen ist es durchaus möglich, dass die Literaturangaben fragwürdig sind.

Eine Wiederholungsmessung mit mehreren von NaOH-Verunreinigungen freien Na<sub>2</sub>O-Proben sollte hier Klarheit bringen.

Des Weiteren wurden in abgegrenzten synthetischen Modellschlacken des genannten Quasisechsstoffsystems SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O die Alkalioxidpartialdrücke gemessen und aus diesen deren Aktivitäten berechnet. Die Messungen wurden im Siliziumoxidreicheren Teil des genannten Systems durchgeführt. Alle Messungen fanden im Bereich der Vollschmelze statt. Die sechs betrachteten Systeme sind:

[WA] Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>) - Albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>);

[WM] Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>) - Mikroklin (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>);

[DA] Diopsid (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) - Albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>);

[DM] Diopsid (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)– Mikroklin (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>);

[EA] Enstatit (MgSiO<sub>3</sub>)– Albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>);

[EM] Enstatit (MgSiO<sub>3</sub>)– Mikroklin (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>).

Die Messungen des Natriumpartialdruckes in den genannten sechs Systemen wurden mit der Methode der Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometrie (KEMS) durchgeführt. Anfänglich wurden die Messungen sowohl im Handbetrieb als auch automatisch mit der in unserem Hause mitentwickelten Steuerungs- und Messsoftware durchgeführt; die in dieser Arbeit vorgestellten Endergebnisse wurden hingegen ausschließlich im Handbetrieb generiert.

Zunächst galt es, die Ausgangsmaterialien in entsprechend guter Qualität zur Verfügung zu stellen. Für die Präparation wurde mit Alkalimetallaluminaten und Siliziumoxidbeimischungen [(K,Na)AlO<sub>2</sub> + 3SiO<sub>2</sub>] gearbeitet. Hierfür war es notwendig Kaliummetaaluminat zu präparieren. Durch die Einwaage von Kaliumkarbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und einer Reaktionstemperatur von 900 °C konnte nach der Karbonatzersetzung einphasiges Kaliummetaaluminat hergestellt werden.

Die drei benötigten Erdalkalisilikate, Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>); Diopsid (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) und Enstatit (MgSiO<sub>3</sub>) konnten ebenfalls einphasig hergestellt werden.

Generell können die Mischungen auch mit den reinen Oxiden präpariert werden. Die Verwendung von Mineralien bringt den großen Vorteil mit sich, dass diese niedriger schmelzen als manches Oxid und damit der Gleichgewichtszustand bei den KEMS-Messungen schneller erreicht ist. Komponenten mit einem hohen Dampfdruck, wie es bei  $\text{Na}_2\text{O}$  der Fall ist, sind außerdem eingebunden und bleiben somit bis zum eigentlichen Versuchsbeginn erhalten.

Die Mischung der Proben in den sechs Systemen geschah in 0,15 mol Schritten. Die Gesamtprobenmenge in der Iridium Messzelle lag bei 0,1 g und wurde zuvor in einem Achat-Mörser vorsichtig gemischt. Verschluss mit einem Deckel aus gleichem Material und einer Effusionsöffnung  $<0,3$  mm wurde die Messzelle in eine Wolframaussenzelle eingesetzt und in die KEMS-Messapparatur eingebracht. Nach einem Trocknungs- und Entgasungsschritt (-Natriumhydroxid-Zersetzungsschritt) wurde die Probe auf die maximale Temperatur gebracht um von diesem Punkt aus in Abkühlritten (zwischen 15 K und 30 K) die Messwerte im Bereich der Vollschmelze zu erfassen. Im Anschluss wurde ein Wiederholungszyklus gemessen. Bei jeder zweiten, mindestens bei jeder dritten, Probenmischung wurde die KEMS-Messung zweimalig (mit mindestens zwei Zyklen) wiederholt.

Albit-Systeme:

Der Begriff der Aktivität einer Komponente in einer Substanz steht für deren *aktive* Konzentration. Betrachtet man die Aktivität aus diesem Blickwinkel, so wird schnell deutlich, dass diese mit fallender Konzentration der Komponente im Gesamtsystem fallen muss. Im Bereich der vollständigen Schmelze wäre ein linearer Abfall der Natriumoxidaktivität über eine fallende Konzentration des Natriumfeldspates zu erwarten; dies ist in den hier gemessenen Systemen nicht der Fall. Die Aktivität durchläuft ein Maximum.

Bei den **gemessenen Systemen** ist zu beobachten, dass die mit Calcium versehenen Mischungen die höchsten Aktivitätswerte erzeugen. Im direkten Vergleich zwischen Calcium und Magnesium scheint also das Calcium das Netzwerk am stärksten zu lockern; das Natrium bzw. Natriumoxid wird „aktiver“ – die Natriumoxidaktivität steigt. Dies deckt sich mit dem Feldstärkekriterium nach Dietzel. Demnach hat Calcium (in Form eines Oxids im silikatischen Netzwerk) eine geringere Feldstärke als Magnesium. Das heißt, dass Calcium ein stärkerer Netzwerkwandler als Magnesium ist. Dies stimmt mit dem aus den Messungen gefundenen Zusammenhang überein.

Die mit dem Programm Fact Sage durchgeführten Berechnungen, unter der Verwendung der **FZJ/GTT-Datenbank** zeigen, dass auf der albitreichen Seite Calcium (aus Wollastonit) und Magnesium (aus Enstatit) in nahezu gleicher Weise das Netzwerk lockern. Treten beide Erdalkalien auf (aus Diopsid), so scheint sich die Wirkung zu potenzieren. Im restlichen albitäreren Bereich (0.7 mol Albit) wirkt das Calcium am stärksten. Magnesium und die Mischung aus Calcium und Magnesium (Diopsid) verlaufen fast gleich, d.h. Magnesium scheint hier den entscheidenden Einfluss zu haben. Generell stimmen die so berechneten Werte recht gut mit den Messwerten überein. Im Verlauf sind sich die Kurven qualitativ sehr ähnlich, die Größenordnung differiert um lediglich eine Zehnerpotenz.

Die mit der **FTOxid-Datenbank** berechneten Kurvenverläufe zeigen, dass die Mischungen, welche mit Calcium versehen sind, die höchsten Aktivitätswerte erzeugen. Die Magnesiumenthaltenden Mischungen zeigen in dieser Systemreihe die geringsten Aktivitäten; die Mischung aus beiden Erdalkalien liegt dazwischen.

### Mikroclin-Systeme

Bei den **gemessenen Systemen** ist ein ähnlicher Zusammenhang wie bei den mit der **FZJ/GGT-Datenbank** berechneten Kurven zu beobachten. Im direkten Vergleich zwischen Calcium und Magnesium scheint auch hier das Calcium das Netzwerk am stärksten zu lockern; das Natrium bzw. Natriumoxid wird „aktiver“ – die Natriumoxidaktivität steigt. Die Diopsidkurve (Calcium und Magnesium) liegt wieder zwischen den beiden calciumenthaltenden (Wollastonit) und magnesiumenthaltenden (Enstatit) Verbindungen. Die mit der **FTOxid-Datenbank** berechneten Kurvenverläufe zeigen hingegen einen gänzlich gegensätzlichen Verlauf. Erstens liegt das Maximum auf der entgegengesetzten Seite, im mikroclinäreren Bereich; zweitens liegt die Diopsid- über der Wollastonit- und Enstatitkurve, was bedeuten würde, dass sich die Wirkungen der beiden Erdalkalien Calcium und Magnesium über das gesamte System um einen gewissen Faktor steigern.

Auch bei den Mikroclin-Systemen, in denen der Kaliumdampfdruck gemessen und die Kaliumoxidaktivität bestimmt wurde, zeigt sich dass eine Deutung mit den Feldstärken nach Dietzel geschehen sollte. Calcium hat (in Form eines Oxids im silikatischen Netzwerk) eine geringere Feldstärke als Magnesium. Das heißt, dass Calcium ein stärkerer Netzwerkwandler als Magnesium ist. Dies stimmt mit dem aus den Messungen gefundenen Zusammenhang überein.

Interessant ist, dass sich, entgegen der mit FTOxid-Datenbank berechneten Kurvenverläufe, bei den Messungen keine potenzierende Wirkung beim Auftreten beider Erdalkalioxide auf die Netzwerklockerung einstellt, sondern diese stets dazwischen liegen. Die mit der FZJ/GTT-Datenbank berechneten Kurven zeigen, dass beim Auftreten beider Erdalkalioxide das Magnesium(oxid) den bestimmenden Einfluss hat, da die Kurven stets nah aneinander liegen bzw. im mikroklinreichen Bereich fast identisch sind.

### Fazit

Generell zeigten die Messungen gute Übereinstimmungen mit den Kurven, welche auf Grundlage der FZJ/GTT-Datenbank von Frau Dr. Elena Yazhenskikh berechnet wurden. Die Werte liegen zwar um eine halbe bis ganze Zehnerpotenz niedriger, verlaufen aber in der Form ähnlich. Ersteres kann sehr stark durch die Wahl des für die Umrechnung des gemessenen Partialdruckes in die Oxidaktivität notwendigen  $K_p$ 's beeinflusst werden. Anhand der erstellten Diagramme (Abschnitt 8) ist zu erkennen, dass zwischen dem  $K_p$  aus IVTANTHERMO [84] und dem  $K_p$  aus der FACT-Datenbank in Fact Sage [45] eine ganze Zehnerpotenz liegen kann. Dieser Unterschied tritt allerdings nur so stark bei der Umrechnung von  $p(\text{Na})$  in  $a(\text{Na}_2\text{O})$  auf; die analoge Rechnung mit Kalium zeigt einen geringeren Unterschied. Nicht in dieser Arbeit dargestellt, aber durchgeführt, wurde ebenfalls die Umrechnung mit einem  $K_p$  aus HSC Chemistry [98]. Da der Unterschied zu den mit  $K_p(\text{FACT})$  berechneten Werten sehr gering ausfiel, wurde auf eine Darstellung verzichtet.

Es existieren viele mögliche Quellen für  $K_p$ , hier sind die in unserem Hause geläufigsten Quellen in Form einer thermodynamischen Software genannt. Es wird daher empfohlen bei allen Messungen stets verschiedene  $K_p$  zu verwenden und sich bei allen weiteren Umrechnungen auf *eine* Datenquelle festzulegen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die gute Übereinstimmung mit der FZJ/GTT-Datenbank zeigt, dass die Verbesserungen der Datenbank anhand dieser Messungen sichtbar werden. Ebenso wurde für das Teilprojekt 2 im Rahmen von HotVeGas (I) die Datenbasis um die hier ermittelten Werte, die sich in tabellarischer Form im Anhang befinden, erweitert. Durch die bereits genannte Gegenüberstellung der Messwerte mit den FZJ/GTT-Datenbankwerten ist ebenfalls die Schnittstelle zum Teilprojekt 3 gegeben.

---

## Literaturverzeichnis

- 1 Mills K. The estimation of slag properties. In: Southern African Pyrometallurgy 2011.
- 2 Schulz W. Die Entwicklung der Energiemärkte bis zum Jahr 2030: Energiewirtschaftliche Referenzprognose. München: Oldenbourg Industrieverlag 2005.
- 3 International Energy Agency. World energy outlook 2010. Paris: International Energy Agency 2010.
- 4 Bundes Ministerium für Wirtschaft und Energie 2011. Available at: <http://www.bmwi.de/DE/Themen/energie.html>.
- 5 Spliethoff H, Meyer B, Müller M, et al. Vorhabensbeschreibung zum Verbundforschungsvorhaben HotVeGas: Grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung zukünftiger Hochtemperaturvergasungs- und -gasreinigungsprozesse für IGCC-Kraftwerke mit CO<sub>2</sub>-Abtrennung und zur Herstellung synthetischer Energieträger 2007.
- 6 Müller M, Pavone D, Rieger M, et al. Hot Fuel Gas Cleaning in IGCC at Gasification Temperature. In: Proceedings of the 4th International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden, Germany, 2009.
- 7 Müller M. Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuerten Kombikraftwerken. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek 2009. ISBN 3893365680
- 8 Kröger F. Materielle Kultur und traditionelles Handwerk bei den Balsa (Nordghana). Münster: LIT 2001.
- 9 Hinz W. Silikat-Lexikon. Berlin: Akademie Verlag Berlin 1985.
- 10 Illig H. ABC Glas: Mit ... 38 Tabellen und Anhang I bis V, 2nd edn. Leipzig: Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie 1991.
- 11 Hasse S. Gießereilexikon. Berlin: Schiele & Schön 2008.
- 12 Rowell DL. Bodenkunde: Untersuchungsmethoden und ihre Anwendungen. Berlin: Springer 1997.
- 13 Petzold A, Hinz W. Silikatchemie: Einf. in d. Grundlagen. Stuttgart: Enke 1979.
- 14 Voß P. Elementzusammensetzung der RWE-Einsatzkohlen: Projekt HotVeGas. Aschezusammensetzung Bezug: 450 °C Asche 2009.
- 15 Oeters F. Metallurgy of steelmaking. Düsseldorf: Verlag Stahleisen 1994.
- 16 Schröcke H. Die Entstehung der endogenen Erzlagerstätten. Berlin; New York: Walter de Gruyter 1986.
- 17 Riedel E. Anorganische Chemie, 6th edn. Berlin; New York: W. de Gruyter 2004.
- 18 Petzold A. Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen: Mit 30 Tabellen, 1st edn. Leipzig, [Weinheim: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie; Wiley-VCH 2001.
- 19 Temkin M (1945). Mixtures of Fused Salts as Ionic Solutions. Acta phys.-chim. URSS (Acta physico-chimica URSS. Moscow), 1945: 411–420.
- 20 Lindemann F. Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen. Physikalische Zeitschrift 11: 609–612.
- 21 Schairer J., Bowen N. (1956). The system Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. American Journal of Science 254, 1956:129–195.
- 22 Boettcher A., Burnham C. The structure of silicate liquids. Journal of Geology 91: 607f.

- 
- 23 Navrotsky A, Capobianco C, Stebbins J. Some Thermodynamic and Experimental Constraints on the Melting of Albite at Atmospheric and High Pressure. *Journal Geology* 90: 679–698.
  - 24 Greenwood JP, Hess PC. Congruent melting kinetics of albite: Theory and experiment. *J. Geophys. Res.* 1998; 103(B12): 29815–29828. doi: 10.1029/98JB02300.
  - 25 Burghardt H. *Stahlerzeugung*, 1st edn. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1982.
  - 26 Endell K, Hellbrügge J (1942). Über den Einfluß des Ionenradius und der Wertigkeit der Kationen auf die elektrische Leitfähigkeit von Silikatschmelzen. *Naturwissenschaften*, 1942.
  - 27 Bockris JO, Mackenzie JD, Kitchener JA. Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Trans. Faraday Soc.* 1955; 51: 1734. doi: 10.1039/TF9555101734.
  - 28 Bockris JO, Tomlinson JW, White JL. The structure of the liquid silicates: partial molar volumes and expansivities. *Trans. Faraday Soc.* 1956; 52: 299. doi: 10.1039/TF9565200299.
  - 29 Froberg MG (1968). Die elektrolytische Dissoziation flüssiger Schlacken und ihre Bedeutung für metallurgische Reaktionen: 1. Aufbau und thermodynamische Behandlung flüssiger Schlacken. *Archiv Eisenhüttenwesen*, 1968: 651–656.
  - 30 Allibert M. *Slag atlas*, 2nd edn. Düsseldorf: Verlag Stahleisen 1995.
  - 31 Mysen BO, Richet P. *Silicate glasses and melts: Properties and structure*. Amsterdam ;, Paris: Elsevier op. 2005.
  - 32 Scholze H. *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*, 2nd edn. Berlin, Heidelberg: Springer 1977.
  - 33 Koch K, Janke D. *Schlacken in der Metallurgie*. Düsseldorf: Stahleisen 1984.
  - 34 Winegartner EC. *Coal Fouling and Slagging Parameters* 1974.
  - 35 Nowok JW, Hurley J, Steadman EN. The impact of ash deposition on coal fired plants. In: *Proceedings of the Engineering Foundation* 1994: 21–25.
  - 36 Schenck H. *Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse*. Die Stahlerzeugung: Julius Springer 1934.
  - 37 Froberg MG (1971). Die Anwendung eines neuen Basizitätsmaßes auf metallurgische Reaktionen. *Stahl und Eisen*, 1971: 182–188.
  - 38 Duffy JA. A review of optical basicity and its applications to oxidic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1993; 57(16): 3961–3970. doi: 10.1016/0016-7037(93)90346-X.
  - 39 Mills K. Measurement and estimation of physical properties of metals at high temperatures. In: *Fundamentals of metallurgy*: 109–177.
  - 40 American Ceramic Society NIST. *Phase Equilibria Diagrams*: online database Nutzungszeitraum 2008-2011.
  - 41 Schröcke H, Weiner K. *Mineralogie: Ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage*. Berlin: Walter de Gruyter 1981.
  - 42 Schairer J, Bowen N (1948). The system anorthite-leucite-silica. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 1948: 67–87.
  - 43 Schumann W. *Mineralien, Gesteine: Merkmale, Vorkommen und Verwendung*, 12th edn. München: Blv 2005.
  - 44 Kambayashi S, Kato E. A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry at 1973 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 1984; 16(3): 241–248. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021961484900855>.
  - 45 Bale C., Chartrand P., Degterov S., et al. Fact Sage thermochemical software and databases. *Calphad* 2002;26(2):189–228. doi: 10.1016/S0364-5916(02)00035-4.

- 
- 46 Foster WR. (1942). The System  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSiO}_3\text{-NaAlSiO}_4$ . The Journal of Geology 50 (2), 1942: 152–173.
- 47 Schairer J., Yoder H. (1960). The nature of residual liquids from crystallization, with data on the system nepheline-diopside-silica. The American journal of science 258-A, 1960: 273–283.
- 48 Thermische Analysen (TA) - Thermogravimetry (TG) - Principles(51006). Berlin: Beuth Verlag 2005.
- 49 Skoog DA, Leary JJ. Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen ; mit 86 Tabellen. Berlin [u.a.]: Springer 1996.
- 50 Näther C. Auswertung einer DTA-TG-Kurve: Versuch 6. www.uni-kiel.de 2011.
- 51 Masberg S. Differentialkalorimetrie(DSC) und Differentialthermoanalyse (DTA) bei hohen Drücken: Untersuchungen zum Phasenverhalten ausgewählter Triacylglycerine, Flüssigkristalle und Anthrachinonfarbstoffe bis 200 MPa 1999.
- 52 Kobertz D. Funktionsweise der Thermoanalyse 2011.
- 53 www.omega.de. Referenztabellen für Thermoelemente 2011.
- 54 Kobertz D. Thermodynamical study of the  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$  phase diagram in the opened system and under equilibrium conditions. MSc thesis. Breslau 2004.
- 55 Institut für Arbeitsschutz. IFA Gestis Stoffdatenbank. Available at: <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp>.
- 56 Zintl E, Baumbach HH v. Über Natriumoxyd. Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie) 1931; 198(1): 88–101. doi: 10.1002/zaac.19311980109.
- 57 Trinschek D, Jansen M. Ein neuer, einfacher Zugang zu Alkalimetalloxometallaten. Angewandte Chemie 1999; 111(1-2): 234–235. doi: 10.1002/(SICI)1521-3757(19990115)111:1/2<234:AID-ANGE234>3.0.CO;2-Z.
- 58 Torkar K, Isenberg A. Über die Druckabhängigkeit der Natriumazidzerlegung. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly 1964; 95(4): 1129–1134. doi: 10.1007/BF00904706.
- 59 The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®). Powder Diffraction File™ (PDF®): The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®).
- 60 Zaitsev AI, Shelkova NE, Lyakishev NP, et al. Thermodynamic properties and phase equilibria in the  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  system. Phys. Chem. Chem. Phys. 1999; 1(8): 1899–1907. doi: 10.1039/A809003C.
- 61 Bunzel EG, Kohlmeyer EJ. Über das thermische Verhalten von Natriumverbindungen, im besonderen von Natriumoxyd und Natriumsulfid und ihre Reaktionen mit Metallen. Z. Anorg. Chem. (Zeitschrift für anorganische Chemie) 1947;254(1-2):1–30. doi:10.1002/zaac.19472540101.
- 62 Bouaziz R, Papin G, Rollet A. System  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ . C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1968; 266(21): 1530–1533.
- 63 Bouaziz R, Papin G, Rollet A. System  $\text{NaOH-Na}_2\text{O}$ . C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1966; 262(13): 1051–1054.
- 64 Knudsen M. Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. Ann. Phys. 1909; 333(1): 75–130. doi: 10.1002/andp.19093330106.
- 65 Hilpert K. Potential of mass spectrometry for the analysis of inorganic high-temperature vapors. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 2001; 370(5): 471–478. doi: 10.1007/s002160100835.
- 66 Margrave J. The Characterisation of High-Temperature Vapours: John Wiley&Sons INC. 1967.

- 
- 67 Hänel D. Molekulare Gasdynamik: Einführung in die kinetische Theorie der Gase und Lattice-Boltzmann-Methoden. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004.
- 68 Drowart J, Goldfinger P. Die Massenspektrometrie anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen. *Angew. Chem.* 1967; 79(13): 589–604. doi: 10.1002/ange.19670791302.
- 69 Hilpert K. Chemistry of inorganic vapors. In: Clarke MJ, Goodenough JB, Ibers JA, et al., eds. *Structure and Bonding*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 1990: 97–198.
- 70 FIZ CHEMIE Berlin. [http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/vlu/Chemie/Analytische\\_00032Chemie/Massenspektrometrie/index.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/vlu/Chemie/Analytische_00032Chemie/Massenspektrometrie/index.html) 2010. Available at: <http://www.chemgapedia.de>.
- 71 FIZ CHEMIE Berlin. MS Massenanalysator 2010.
- 72 Vorteile der Pfeiffer Vacuum Massenspektrometer - Massendiskriminierung 2012. Available at: <http://www.pfeiffer-vacuum.de/know-how/massenspektrometer-und-restgasanalyse/einleitung-funktionsprinzip/portfolio/vorteile-der-pfeiffer-vacuum-massenspektrometer/technology.action?chapter=tec4.1.4.1>.
- 73 Mann JB (1970). Recent Developments in Mass Spectroscopy. *Proceedings of the Conference on Mass Spectroscopy*, K. Ogata and T. Hayakawa, 1970: 814–819.
- 74 Bell KL. Recommended data on the electron impact ionization of light atoms and ions. New York ;;Washington D.C: American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards 1983.
- 75 Lotz W. Electron-impact ionization cross-sections for atoms up to  $Z=108$ . *Z. Physik* 1970;232(2): 101–107. doi: 10.1007/BF01393132.
- 76 Gryzinski M (1965). Classical theory of atomic collisions (I. Theory of inelastic collisions). *Physival review*, 1965: 336–358.
- 77 McFarland RH. Gryziński Electron-Impact Ionization Cross-Section Computations for the Alkali Metals. *Phys. Rev.* 1965; 139(1A): A40. doi: 10.1103/PhysRev.139.A40.
- 78 Drowart J, Chatillon C, Hastie J, et al. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2005; 77(4): 683–737. doi: 10.1351/pac200577040683.
- 79 <http://www.periodensystem.info/> 1995-2011. Available at: <http://www.periodensystem.info/>.
- 80 Kobertz D. Temperaturkalibrierung. *Besprechung, Notiz. IEF 2 Forschungszentrum Jülich GmbH* 2008.
- 81 Froberg MG. *Thermodynamik für Werkstoffwissenschaftler, -ingenieure und Metallurgen: [eine Einführung]*, 2nd edn. Weinheim: Wiley-VCH-Verl. 2009.
- 82 Bencze L. Temperaturkalibrierung Pyrometer. *Besprechung und Notiz. IEK 2 Forschungszentrum Jülich GmbH* 2010.
- 83 Witthohn A. Bestimmung chemischer Aktivitäten in Werkstoffen von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) durch massenspektrometrische Verdampfungsuntersuchungen. *Dissertation* 2002.
- 84 Chekhovskoi DV, Ivanisov AV, Proskurnev AY. *IVTANTHERMO: Database on thermodynamic properties of individual substances*, 1st edn. Boca Raton: CRC Press 1993.
- 85 Yurkinskii VP, Firsova EG, Proskura SA. Thermal Dissociation of Sodium Hydroxide upon Evacuation. *Russ J Appl Chem* 2005;78(3):360–362. doi:10.1007/s11167-005-0296-x.

- 
- 86 Hildenbrand DL, Lau KH. Mass spectrum and sublimation pressure of sodium oxide vapor: Stability of the superoxide molecule NaO<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* 1993; 98(5): 4076. doi: 10.1063/1.465043.
- 87 Popovič A, Bencze L, Koruza J, et al. Knudsen effusion mass spectrometric approach to the thermodynamics of Na<sub>2</sub>O–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *International Journal of Mass Spectrometry* 2011. doi: 10.1016/j.ijms.2011.08.028.
- 88 Bowen N., Schairer J. The System Albite-Fayalite. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 1936 June; 22(6): 345–350 1936; 22(6): 345–350.
- 89 Roth R. Phase Equilibria Research in Portions of the System K<sub>2</sub>O-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. In: Holt SL, Milstein JB, Robbins M, eds. *Advances in Chemistry: Phase Equilibria Research in Portions of the System K<sub>2</sub>O-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*. Washington D.C.: American Chemical Society 1980: 391–408.
- 90 Milić S, Colović N, Antonijević M, et al. A Thermoanalytical Study of the Solid State Reactions in the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2000; 61(1): 229–238. doi: 10.1023/A:1010145615439.
- 91 Galperina MK, Lykhina NS. Study of optimum conditions of synthesizing wollastonite. *Glass Ceram* 1976; 33(3): 172–175. doi: 10.1007/BF00700957.
- 92 Huang X, Chang J. Synthesis of nanocrystalline wollastonite powders by citrate–nitrate gel combustion method. *Materials Chemistry and Physics* 2009; 115(1): 1–4. doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.066.
- 93 Zaitsev A, Mogutnov B. Thermodynamics of CaO-SiO<sub>2</sub> and MnO-SiO<sub>2</sub> melts: 1. Experimental study. *Inorganic Materials* 1997; 33(7): 707–714.
- 94 Huang CM, Kuo DH, Kim YJ, et al. Phase Stability of Chemically Derived Enstatite (MgSiO<sub>3</sub>) Powders. *J American Ceramic Society* 1994; 77(10): 2625–2631. doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04653.x.
- 95 Matthes S. *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde ; mit 42 Tabellen*, 5th edn. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, Hong Kong London, Mailand, Paris, Santa Clara, Singapur, Tokio: Springer 1996.
- 96 Kambayashi S, Kato E. A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry. *The Journal of Chemical Thermodynamics. The Journal of Chemical Thermodynamics* 1983; 15(8): 701–707. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021961483901362>.
- 97 HSC Chemistry for Windows: Outokumpu 2002.
- 98 Adam H., Thermodynamik-Software. *Chem. Unserer Zeit* 1996;30(4):199. doi:10.1002/ciuz.19960300410.
- 99 .C O O R E T E C - CO<sub>2</sub>-Reduktions-Technologien - Forschungs- und Entwicklungskonzept für emissionsarme fossil befeuerte Kraftwerke; Kurzfassung Verfügbar unter: <http://www.coorettec.de/publikationen>

## **ANHANG**

## Gesamtübersicht der durchgeführten KEMS-Messungen

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>	Zustand	Bewertung
WA0.100NALW I	I (T↓)	x	x	Zelle zu	Fehlmessung
WA0.100NALW II	I (T↓)	WA_y(0.100_II) = -37244x + 21,834	R <sup>2</sup> = 0,9999	glasig	gut, verwendbar
WA10.90NALW I	I (T↓)	x	x	Zelle zu	Fehlmessung
WA25.75NALW I	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(25.75_I) = -36674x + 21,769	R <sup>2</sup> = 0,9987	glasig	gut, verwendbar
WA40.60NALW I	I (T↓)	WA_y(40.60_I) = -42625x + 24,592	R <sup>2</sup> = 0,9971	glasig	falsche Mischung
WA40.60NALW II	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(40.60_II) = -37176x + 21,246	R <sup>2</sup> = 0,9956	glasig	falsche Mischung
WA40.60NALW III	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(40.60_III) = -38893x + 23,13	R <sup>2</sup> = 0,997	glasig	gut, verwendbar
WA40.60NALW IV	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(40.60_IV) = -38239x + 22,745	R <sup>2</sup> = 0,9986	glasig	gut, verwendbar
WA55.45NALW I	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(55.45) = -39105x + 23,323	R <sup>2</sup> = 0,9973	glasig	gut, verwendbar
WA70.30NALW I	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(70.30_I) = -38262x + 22,099	R <sup>2</sup> = 0,9247	glasig	inhomogen
WA70.30NALW II	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(70.30_II) = -37646x + 21,992	R <sup>2</sup> = 0,9985	glasig	gut, verwendbar
WA85.15NALW I	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(85.15_I) = -39216x + 22,682	R <sup>2</sup> = 0,9976	glasig	gut, verwendbar
WA85.15NALW II	I (T↓) & II(T↓)	WA_y(85.15_II) = -38922x + 22,542	R <sup>2</sup> = 0,9962	glasig	gut, verwendbar

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>	Zustand	Bewertung
DA10.90NALD I	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(10.90) = -40690x + 23,712	R <sup>2</sup> = 0,9938	glasig	gut, verwendbar
DA10.90NALD II	I (T↓) & II(T↓)	x	x	Zelle zu	Fehlmessung
DA25.75NALD I	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(25.75_I) = -29768x + 17,947	R <sup>2</sup> = 0,99	glasig	Fehlmessung *
DA25.75NALD II	I (T↓)	DA_y(25.75_II) = -44485x + 26,142	R <sup>2</sup> = 0,9994	glasig	Fehlmessung *
DA40.60NALD I	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(40.60_I) = -39567x + 23,485	R <sup>2</sup> = 0,9979	inhomogen	Fehlmessung
DA40.60NALD II	I (T↓)	x	x	glasig	Fehlmessung*
DA40.60NALD III	I (T↓)	x	x	glasig	Fehlmessung*
DA40.60NALD IV	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(40.60_IV) = -40853x + 24,19	R <sup>2</sup> = 0,9991	glasig	gut, verwendbar
DA55.45NALD I	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(55.45_I) = -41961x + 24,386	R <sup>2</sup> = 0,9983	glasig	gut, verwendbar
DA55.45NALD II	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(55.45_II) = -42867x + 24,954	R <sup>2</sup> = 0,9986	glasig	gut, verwendbar
DA70.30NALD I	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(70.30) = -41496x + 23,942	R <sup>2</sup> = 0,9965	glasig	gut, verwendbar
DA85.15NALD I	I (T↓) & II(T↓)	DA_y(85.15) = -40080x + 22,593	R <sup>2</sup> = 0,9872	glasig	gut, verwendbar

## Gesamtübersicht der durchgeführten KEMS-Messungen

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>	Zustand	Bewertung
EA10.90NALE_I	I (T↓) & II(T↓)	$EA_y(10.90) = -37997x + 22,107$	R <sup>2</sup> = 0,9928	glasig, leicht braun	unter Vorbehalt (LECK?!)
EA25.75NALE_I	I (T↓) & II(T↓)	$EA_y(25.75) = -39735x + 23,4$	R <sup>2</sup> = 0,9573	glasig, leicht braun	gut, verwendbar
EA40.60NALE_I	I (T↓) & II(T↓)	$EA_y(40.60) = -40449x + 23,773$	R <sup>2</sup> = 0,9686	glasig	nicht relevant
EA40.60NALE_II	I (T↓) & II(T↓)	$EA_y(40.60) = -40748x + 23,943$	R <sup>2</sup> = 0,9947	glasig	gut, verwendbar
EA55.45NALE_I	I (T↓) & II(T↓)	$EA_y(55.45) = -45960x + 26,136$	R <sup>2</sup> = 0,9574	glasig	gut, verwendbar
EA70.30NALE_I	I (T↓) & II(T↓)	$EA_y(70.30) = -31328x + 17,992$	R <sup>2</sup> = 0,9757	nicht glasig, inhomogen	Fehlmessung
EA85.15NALE_I	I (T↓) & II(T↓)	$EA_y(85.15) = -42089x + 23,082$	R <sup>2</sup> = 0,9956	glasig	gut, verwendbar

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>	Zustand	Bewertung
WM0.100KALW I	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(0.100_I) = -57324x + 29,407$	R <sup>2</sup> = 0,9667	glasig	nicht relevant
WM0.100KALW II	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(0.100_{II}) = -57604x + 29,908$	R <sup>2</sup> = 0,9772	glasig	gut, verwendbar
WM10.90KALW I	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(10.90_I) = -51484x + 27,891$	R <sup>2</sup> = 0,973	glasig	gut, verwendbar
WM25.75KALW I	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(25.75_I) = -46317x + 25,89$	R <sup>2</sup> = 0,9841	glasig	gut, verwendbar
WM40.60KALW I	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(40.60_I) = -50948x + 28,488$	R <sup>2</sup> = 0,8662	glasig	nicht relevant
WM40.60KALW II	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(40.60_{II}) = -41870x + 23,387$	R <sup>2</sup> = 0,9811	glasig	gut, verwendbar
WM55.45KALW I	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(55.45_I) = -50603x + 28,354$	R <sup>2</sup> = 0,8787	glasig	zu wenig Probe
WM55.45KALW II	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(55.45_{II}) = -52663x + 29,151$	R <sup>2</sup> = 0,8038	glasig	nicht relevant
WM55.45KALW III	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(55.45_{III}) = -42671x + 23,77$	R <sup>2</sup> = 0,995	glasig	gut, verwendbar
WM70.30KALW I	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(70.30_I) = -35230x + 19,827$	R <sup>2</sup> = 0,8576	glasig/kristallin	keine Vollschmelze
WM85.15KALW I	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(85.15_I) = -47707x + 26,591$	R <sup>2</sup> = 0,9022	glasig/kristallin	keine Vollschmelze
WM85.15KALW II	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(85.15_{II}) = -71298x + 39,877$	R <sup>2</sup> = 0,7741	glasig/kristallin	keine Vollschmelze
WM85.15KALW III	I (T↓) & II(T↓)	$WM_y(85.15_{III}) = -51381x + 28,723$	R <sup>2</sup> = 0,9247	glasig/kristallin	keine Vollschmelze

## Gesamtübersicht der durchgeführten KEMS-Messungen

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>	Zustand	Bewertung
DM10.90KALD I	I (T↓) & II(T↓)	$DM_y(10.90_I) = -58089x + 31,442$	R <sup>2</sup> = 0,9231	glasig	gut, verwendbar
DM25.75KALD I	I (T↓) & II(T↓)	$DM_y(25.75_I) = -57222x + 30,779$	R <sup>2</sup> = 0,8415	glasig	gut, verwendbar
DM40.60KALD I	I (T↓) & II(T↓)	$DM_y(40.60_I) = -43757x + 24,297$	R <sup>2</sup> = 0,9644	glasig	gut, verwendbar
DM55.45KALD I	I (T↓) & II(T↓)	$DM_y55.45_I) = -42515x + 23,609$	R <sup>2</sup> = 0,9321	glasig	gut, verwendbar
DM70.30KALD I	I (T↓) & II(T↓)	$DM_y(70.30_I) = -43053x + 23,511$	R <sup>2</sup> = 0,8755	glasig	gut, verwendbar
DM85.15KALD I	I (T↓) & II(T↓)	$DM_y(85.15_I) = -55721x + 29,842$	R <sup>2</sup> = 0,6976	glasig	starke Streuung
DM85.15KALD II	I (T↓) & II(T↓)	$DM_y(85.15_{II}) = -54273x + 29,49$	R <sup>2</sup> = 0,8035	glasig	starke Streuung
DM85.15KALD II&I	I (T↓) & II(T↓) & II (T↓)	$DM_y(85.15_{I,II}) = -53638x + 28,8$	R <sup>2</sup> = 0,6789	glasig	ausreichend, verwendbar

Messung	Zyklen	Lineare Regression	R <sup>2</sup>	Zustand	Bewertung
EM10.90KALE I	I (T↓) & II(T↓)	$EM_y(10.90_I) = -50714x + 26,836$	R <sup>2</sup> = 0,9794	glasig	gut, verwendbar
EM25.75KALE I	I (T↓) & II(T↓)	$EM_y(25.75_I) = -37070x + 20,1$	R <sup>2</sup> = 0,9274	glasig, leicht bräunlich	gut, verwendbar
EM40.60KALE I	I (T↓) & II(T↓)	$EM_y(40.60_I) = -36366x + 19,721$	R <sup>2</sup> = 0,9559	glasig, leicht bräunlich	gut, verwendbar
EM55.45KALE I	I (T↓) & II(T↓)	$EM_y(55.45_I) = -38392x + 20,739$	R <sup>2</sup> = 0,9841	glasig mit weißen Kristalliten*	gut, verwendbar
EM70.30KALE I	I (T↓) & II(T↓)	$EM_y(70.30_I) = -40744x + 21,859$	R <sup>2</sup> = 0,9684	glasig mit weißen Kristalliten*	gut, verwendbar
EM85.15KALE I	I (T↓) & II(T↓)	$EM_y(85.15_I) = -45844x + 24,455$	R <sup>2</sup> = 0,8805	glasig mit weißen Kristalliten*	gut, verwendbar



## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Wollastonit - Albit

Umrechnungsfaktoren aus Ag Kalibrationsmessungen			Temperatur (Ausgleichsgerade)		Ionisierungsquerschnitte
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgFAR)$	3,253E-03	Ni-Pt	$y = 1,1492x - 189.8197$	LOTZ
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgSEV)$	9,121E-05	m	1,149	$\sigma Ag/\sigma Na$
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgEIZ)$	5,973E-11	yAA	-189,8	1,96607986

WA0.100NALW I	geschlossene Zelle
WA0.100NALW II	

MP	$T_{korr}$ [°C]	Emission [A]	Pyrometer $\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	FAR S [mV]	FAR Signal [Kä]	FAR [V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1296	0,09	1257	1569	20	74	0,015	0,000638	0,148	-1,907
2	1255	0,08	1222	1528	20	40	0,008	0,000654	0,078	-2,548
3	1211	0,07	1183	1484	10	40,5	0,004	0,000674	0,038	-3,259
4	1167	0,06	1145	1440	10	19,5	0,002	0,000694	0,018	-4,020
5	1136	0,055	1118	1409	10	11	0,001	0,000710	0,010	-4,614

WA10.90NALW I	geschlossene Zelle
WA25.75NALW I	

MP	$T_{korr}$ [°C]	Emission [A]	Pyrometer $\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	FAR S [mV]	FAR Signal [Kä]	FAR [V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1514	0,165	1447	1787	500	62	0,310	0,000560	3,543	1,265
2	1490	0,155	1426	1763	500	47	0,235	0,000567	2,650	0,974
3	1455	0,145	1396	1728	200	79	0,158	0,000579	1,747	0,558
4	1427	0,135	1371	1700	200	57	0,114	0,000588	1,239	0,215
5	1398	0,125	1346	1671	200	40	0,080	0,000598	0,855	-0,157
6	1368	0,115	1320	1641	100	54	0,054	0,000609	0,567	-0,568
1 W	1501	0,165	1436	1774	500	54	0,270	0,000564	3,064	1,120
2 W	1481	0,155	1418	1754	500	41	0,205	0,000570	2,300	0,833
3 W	1469	0,15	1408	1742	500	36	0,180	0,000574	2,006	0,696
4 W	1452	0,145	1393	1725	200	73	0,146	0,000580	1,611	0,477
5 W	1425	0,135	1370	1698	200	54	0,108	0,000589	1,173	0,160
6 W	1438	0,14	1381	1711	200	63	0,126	0,000584	1,379	0,321
7 W	1405	0,13	1352	1678	200	43,5	0,087	0,000596	0,934	-0,069
8 W	1380	0,12	1330	1653	100	60,5	0,061	0,000605	0,639	-0,447

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Wollastonit - Albit

		WA40.60NALW I			falsche Mischung, inhomogen					
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1539	0,175	1469	1812	500	52,5	0,263	0,000552	3,043	1,113
2	1528	0,17	1459	1801	500	45	0,225	0,000555	2,592	0,952
3	1516	0,165	1449	1789	500	37	0,185	0,000559	2,117	0,750
4	1505	0,16	1439	1778	200	81,5	0,163	0,000563	1,854	0,617
5	1491	0,155	1427	1764	200	69	0,138	0,000567	1,557	0,443
6	1479	0,15	1417	1752	200	54,5	0,109	0,000571	1,222	0,200
7	1466	0,145	1405	1739	200	48	0,096	0,000575	1,068	0,065
8	1452	0,14	1393	1725	100	75	0,075	0,000580	0,827	-0,189
9	1435	0,135	1378	1708	100	65	0,065	0,000586	0,710	-0,342
10	1420	0,13	1365	1693	100	52	0,052	0,000591	0,563	-0,574
11	1408	0,125	1355	1681	50	87,5	0,044	0,000595	0,470	-0,754
12	1393	0,12	1342	1666	50	72	0,036	0,000600	0,384	-0,958
		WA40.60NALW II			falsche Mischung, inhomogen					
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1528	0,17	1459	1801	500	33	0,165	0,000555	1,901	0,642
2	1515	0,165	1448	1788	500	27	0,135	0,000559	1,544	0,434
3	1490	0,155	1426	1763	200	53	0,106	0,000567	1,195	0,178
4	1448	0,14	1390	1721	100	65,5	0,066	0,000581	0,721	-0,327
5	1529	0,17	1460	1802	500	31,5	0,158	0,000555	1,815	0,596
6	1500	0,16	1435	1773	200	58	0,116	0,000564	1,316	0,274
7	1478	0,15	1416	1751	200	44	0,088	0,000571	0,986	-0,014
8	1448	0,14	1390	1721	100	63,5	0,064	0,000581	0,699	-0,358

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Wollastonit - Albit

WA40.60NALW III										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1478	0,155	1416	1751	500	45,5	0,228	0,000571	2,549	0,936
2	1451	0,145	1392	1724	200	82	0,164	0,000580	1,808	0,592
3	1422	0,135	1367	1695	200	56,5	0,113	0,000590	1,225	0,203
4	1394	0,125	1343	1667	100	77,5	0,078	0,000600	0,827	-0,190
1 W	1462	0,15	1402	1735	500	36	0,180	0,000576	1,998	0,692
2 W	1437	0,14	1380	1710	200	65	0,130	0,000585	1,422	0,352
3 W		0,13	1355	1681	200	46	0,092	0,000595	0,989	-0,011
WA40.60NALW IV										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1481	0,155	1418	1754	500	46	0,230	0,000570	2,580	0,948
2	1456	0,145	1397	1729	200	84	0,168	0,000578	1,859	0,620
3	1425	0,135	1370	1698	200	59	0,118	0,000589	1,282	0,248
4	1396	0,125	1344	1669	100	79	0,079	0,000599	0,843	-0,171
1 W	1465	0,15	1404	1738	500	38	0,190	0,000576	2,112	0,747
2 W	1440	0,14	1383	1713	200	68,5	0,137	0,000584	1,501	0,406
WA55.45NALW I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1486	0,155	1423	1759	500	54	0,270	0,000568	3,039	1,111
2	1460	0,145	1400	1733	500	39	0,195	0,000577	2,162	0,771
3	1431	0,135	1375	1704	200	68	0,136	0,000587	1,483	0,394
4	1399	0,125	1347	1672	200	45,5	0,091	0,000598	0,973	-0,027
1 W	1471	0,15	1410	1744	500	43	0,215	0,000573	2,399	0,875
2 W	1446	0,14	1388	1719	200	80	0,160	0,000582	1,759	0,565
3 W	1414	0,13	1360	1687	200	53	0,106	0,000593	1,144	0,134
4 W	1389	0,12	1338	1662	200	37	0,074	0,000602	0,787	-0,240

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Wollastonit - Albit

WA70.30NALW I										
inhomogen, Signalverlauf wie m-Velust										
	Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR				
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1525	0,17	1457	1798	500	54,5	0,273	0,000556	3,135	1,143
2	1504	0,16	1438	1777	500	37,5	0,188	0,000563	2,131	0,756
3	1478	0,15	1416	1751	200	64,5	0,129	0,000571	1,445	0,368
4	1448	0,14	1390	1721	200	45	0,090	0,000581	0,991	-0,009
1 W	1512	0,165	1445	1785	500	31,5	0,158	0,000560	1,798	0,587
2 W	1488	0,155	1424	1761	200	58	0,116	0,000568	1,306	0,267
3 W	1461	0,145	1401	1734	200	42	0,084	0,000577	0,932	-0,071
4 W	1434	0,135	1377	1707	100	60	0,060	0,000586	0,655	-0,423
1 W''	1450	0,141	1391	1723	200	36	0,072	0,000581	0,793	-0,232
2 W''	1474	0,15	1412	1747	200	48,5	0,097	0,000572	1,084	0,080
3 W''	1499	0,16	1434	1772	200	66	0,132	0,000564	1,496	0,403
4 W''	1525	0,165	1457	1798	500	34	0,170	0,000556	1,956	0,671
1 W'''	1376	0,125	1327	1649	50	71,5	0,036	0,000606	0,377	-0,975
WA70.30NAL II										
	Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR				
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1527	0,17	1458	1800	500	51	0,255	0,000556	2,935	1,077
2	1498	0,16	1433	1771	500	38	0,190	0,000565	2,152	0,766
3	1473	0,15	1411	1746	200	70	0,140	0,000573	1,563	0,447
4	1447	0,14	1389	1720	200	51	0,102	0,000581	1,122	0,115
5	1417	0,13	1363	1690	100	72	0,072	0,000592	0,779	-0,250
6	1386	0,12	1335,5	1659	100	47	0,047	0,000603	0,499	-0,696
1 W	1508	0,165	1442	1781	500	41	0,205	0,000561	2,336	0,848
2 W	1486	0,155	1423	1759	200	78	0,156	0,000568	1,756	0,563
3 W	1456	0,145	1397	1729	200	55	0,110	0,000578	1,217	0,196
4 W	1429	0,135	1373	1702	200	39,5	0,079	0,000588	0,860	-0,151
5 W	1399	0,125	1347	1672	100	55	0,055	0,000598	0,588	-0,531

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Wollastonit - Albit

WA85.15NALW I										
MP	$T_{korr}$ [°C]	Emission [A]	Pyrometer $\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	FAR S [mV]	FAR Signal [Kä]	FAR [V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1515	0,17	1448	1788	500	37,5	0,188	0,000559	2,145	0,763
2	1493	0,16	1429	1766	200	73	0,146	0,000566	1,650	0,500
3	1465	0,15	1404	1738	200	52	0,104	0,000576	1,156	0,145
4	1440	0,14	1383	1713	100	76,5	0,077	0,000584	0,838	-0,176
5	1406	0,13	1353	1679	100	49,5	0,050	0,000596	0,532	-0,632
6	1382	0,12	1332	1655	50	68,5	0,034	0,000604	0,363	-1,015
1 W	1504	0,165	1438	1777	200	79	0,158	0,000563	1,796	0,585
2 W	1475	0,155	1413	1748	200	55	0,110	0,000572	1,230	0,207
3 W	1448	0,145	1390	1721	100	80	0,080	0,000581	0,881	-0,127
4 W	1421	0,135	1366	1694	100	56,5	0,057	0,000590	0,612	-0,491
5 W	1392	0,125	1341	1665	50	76,5	0,038	0,000601	0,407	-0,898
WA85.15NALW II										
MP	$T_{korr}$ [°C]	Emission [A]	Pyrometer $\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	FAR S [mV]	FAR Signal [Kä]	FAR [V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1538	0,177	1468	1811	500	52	0,260	0,000552	3,012	1,103
2	1509	0,165	1443	1782	500	36	0,180	0,000561	2,052	0,719
3	1484	0,155	1421	1757	200	67	0,134	0,000569	1,506	0,409
4	1455	0,145	1396	1728	200	47	0,094	0,000579	1,039	0,038
5	1429	0,135	1373	1702	100	69,5	0,070	0,000588	0,757	-0,279
6	1396	0,125	1344	1669	100	44	0,044	0,000599	0,470	-0,756
1 W	1520	0,17	1452,5	1793	500	39,5	0,198	0,000558	2,265	0,818
2 W	1494	0,16	1430	1767	200	71	0,142	0,000566	1,605	0,473
3 W	1470	0,15	1409	1743	200	53	0,106	0,000574	1,182	0,167
4 W	1443	0,14	1385	1716	100	76	0,076	0,000583	0,834	-0,181
5 W	1411	0,13	1357	1684	100	51	0,051	0,000594	0,549	-0,599

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Diopsid- Albit

Umrechnungsfaktoren aus Ag Kalibrationsmessungen				Temperatur (Ausgleichsgerade)		Ionisierungsquerschnitte	
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgFAR)$	3,253E-03		Ni-Pt	$y = 1,1492x -$ 189,8197	LOTZ	
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgSEV)$	9,121E-05		m	1,14919	$\sigma_{Ag}/\sigma_{Na}$	
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgEIZ)$	5,973E-11		yAA	-189,82	1,966079863	

		DA10.90NALD I								
		Emission	Pyrometer	FAR			FAR	FAR		
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1308	0,095	1268	1581	50	56	0,0280	0,000632	0,2832	-1,2616
2	1319	0,085	1231	1592	20	77	0,0154	0,000628	0,1568	-1,8529
3	1278	0,075	1193	1551	20	43	0,0086	0,000645	0,0853	-2,4615
4	1238	0,065	1156	1511	10	47	0,0047	0,000662	0,0454	-3,0915
1 W	1338	0,09	1249	1611	50	39	0,0195	0,000621	0,2009	-1,6049
2 W	1299	0,08	1213	1572	20	54,5	0,0109	0,000636	0,1096	-2,2107
3 W	1254	0,07	1171	1527	10	56,5	0,0057	0,000655	0,0552	-2,8969
4 W	1217	0,06	1136	1490	10	27,5	0,0028	0,000671	0,0262	-3,6418
5 W	1192	0,055	1113	1465	10	17	0,0017	0,000683	0,0159	-4,1394
		DA10.90NALD II *								
		DA25.75NALD I *								
		Emission	Pyrometer	FAR			FAR	FAR		
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1376	0,115	1327	1649	100	84	0,0840	0,000606	0,8860	-0,1210
2	1347	0,105	1302	1620	100	55	0,0550	0,000617	0,5700	-0,5620
3	1308	0,095	1268	1581	50	77	0,0385	0,000632	0,3894	-0,9431
4	1273	0,085	1237	1546	50	53	0,0265	0,000647	0,2620	-1,3394
1 W	1361	0,11	1314	1634	100	77	0,0770	0,000612	0,8049	-0,2171
2 W	1330	0,1	1287	1603	100	51,5	0,0515	0,000624	0,5281	-0,6385
3 W	1296	0,09	1257	1569	50	71	0,0355	0,000638	0,3562	-1,0323
4 W	1252	0,08	1219	1525	50	45	0,0225	0,000656	0,2195	-1,5165

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Diopsid- Albit

DA25.75NALD II										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1366	0,115	1318	1639	100	35,5	0,0355	0,000610	0,3721	-0,9886
2	1340	0,105	1296	1613	100	23	0,0230	0,000620	0,2374	-1,4381
3	1311	0,095	1270	1584	50	27,5	0,0138	0,000631	0,1393	-1,9713
4	1267	0,085	1232	1540	20	33	0,0066	0,000649	0,0650	-2,7332
DA40.60NALD I größeres Diopsidkorn ist nicht aufgeschmolzen, daher Probe inhomogen										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1363	0,115	1316	1636	100	46	0,0460	0,000611	0,4815	-0,7309
2	1337	0,105	1293	1610	50	64	0,0320	0,000621	0,3295	-1,1100
3	1303	0,095	1263	1576	50	37,5	0,0188	0,000635	0,1890	-1,6662
4	1263	0,085	1229	1536	20	53,5	0,0107	0,000651	0,1052	-2,2523
1 W	1377	0,12	1328	1650	100	60	0,0600	0,000606	0,6333	-0,4568
2 W	1354	0,11	1308	1627	100	43	0,0430	0,000615	0,4476	-0,8039
3 W	1320	0,1	1278	1593	50	50,5	0,0253	0,000628	0,2572	-1,3577
4 W	1286	0,09	1249	1559	20	77,5	0,0155	0,000641	0,1546	-1,8669
DA40.60NALD II *										
DA40.60NALD III *										
DA40.60NALD IV										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1363	0,115	1316	1636	100	44,5	0,0445	0,000611	0,4658	-0,7640
2	1335	0,105	1291	1608	50	56,5	0,0283	0,000622	0,2905	-1,2361
3	1298	0,095	1259	1571	20	77,5	0,0155	0,000637	0,1557	-1,8595
4	1254	0,085	1221	1527	20	40	0,0080	0,000655	0,0782	-2,5491
1 W	1376	0,12	1327	1649	100	53	0,0530	0,000606	0,5591	-0,5815
2 W	1347	0,11	1302	1620	50	69,5	0,0348	0,000617	0,3602	-1,0212
3 W	1317	0,1	1276	1590	50	44,5	0,0223	0,000629	0,2264	-1,4856
4 W	1284	0,09	1247	1557	20	66	0,0132	0,000642	0,1315	-2,0290

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Diopsid- Albit

DA55.45NALD I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1397	0,13	1345	1670	100	46,5	0,0465	0,000599	0,4966	-0,6999
2	1371	0,12	1323	1644	50	60,5	0,0303	0,000608	0,3182	-1,1451
3	1345	0,11	1300	1618	50	40,5	0,0203	0,000618	0,2096	-1,5626
4	1313	0,1	1272	1586	20	60	0,0120	0,000631	0,1217	-2,1060
5	1278	0,09	1242	1551	20	36,5	0,0073	0,000645	0,0724	-2,6250
1 W	1384	0,125	1334	1657	50	74	0,0370	0,000603	0,3922	-0,9360
2 W	1354	0,115	1308	1627	50	47	0,0235	0,000615	0,2446	-1,4081
3 W	1329	0,105	1286	1602	20	78	0,0156	0,000624	0,1598	-1,8335
4 W	1296	0,095	1257	1569	20	47,5	0,0095	0,000638	0,0953	-2,3505
DA55.45NALD II										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1399	0,13	1347	1672	100	47,5	0,0475	0,000598	0,5080	-0,6772
2	1374	0,12	1325	1647	50	65	0,0325	0,000607	0,3423	-1,0720
3	1346	0,11	1301	1619	50	41	0,0205	0,000618	0,2123	-1,5497
4	1313	0,1	1272	1586	20	62	0,0124	0,000631	0,1258	-2,0732
1 W	1388	0,125	1337	1661	50	80	0,0400	0,000602	0,4249	-0,8560
2 W	1358	0,115	1311	1631	50	52	0,0260	0,000613	0,2712	-1,3049
3 W	1354	0,105	1308	1627	50	47	0,0235	0,000615	0,2446	-1,4081
4 W	1329	0,105	1286	1602	20	78	0,0156	0,000624	0,1598	-1,8335
5 W	1296	0,095	1257	1569	20	47,5	0,0095	0,000638	0,0953	-2,3505

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Diopsid- Albit

DA70.30NALD I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korrr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korrr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1447	0,14	1389	1720	100	74	0,0740	0,000581	0,8143	-0,2054
2	1420	0,13	1365	1693	100	53	0,0530	0,000591	0,5739	-0,5554
3	1390	0,12	1339	1663	50	71,5	0,0358	0,000601	0,3803	-0,9669
4	1361	0,11	1314	1634	50	46	0,0230	0,000612	0,2404	-1,4254
1 W	1429	0,135	1373	1702	100	58	0,0580	0,000588	0,6314	-0,4598
2 W	1404	0,125	1351	1677	100	42	0,0420	0,000596	0,4504	-0,7975
3 W	1376	0,115	1327	1649	50	55,5	0,0278	0,000606	0,2927	-1,2286
4 W	1345	0,105	1300	1618	50	33,5	0,0168	0,000618	0,1734	-1,7524
DA85.15NALD I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korrr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korrr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1448	0,14	1390	1721	100	48	0,0480	0,000581	0,5285	-0,6376
2	1414	0,13	1360	1687	50	62,5	0,0313	0,000593	0,3372	-1,0870
3	1391	0,12	1340	1664	50	45	0,0225	0,000601	0,2395	-1,4293
4	1358	0,11	1311	1631	50	26	0,0130	0,000613	0,1356	-1,9981
1 W	1456	0,145	1397	1729	100	47,5	0,0475	0,000578	0,5255	-0,6434
2 W	1425	0,135	1370	1698	50	65	0,0325	0,000589	0,3531	-1,0410
3 W	1401	0,125	1349	1674	50	46,5	0,0233	0,000597	0,2490	-1,3903
4 W	1375	0,115	1326	1648	50	32,5	0,0163	0,000607	0,1713	-1,7644

\* Signalverläufe waren nicht konstant, nach Ausheizen (14. März auf 15. März) des Rezipienten wieder normal

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Enstatit - Albit

Umrechnungsfaktoren aus Ag Kalibrationsmessungen				Temperatur (Ausgleichsgerade)		Ionisierungsquerschnitte	
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgFAR)$	3,253E-03		Ni-Pt	$y = 1,1492x - 189.8197$	LOTZ	
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgSEV)$	9,121E-05		m	1,14919	$\sigma_{Ag}/\sigma_{Na}$	
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgEIZ)$	5,973E-11		yAA	-189,82	1,966079863	

EA10.90NALE_I										
LECK???										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1531	0,185	1462	1804	500	50,5	0,253	0,000554	2,914	1,070
2	1512	0,175	1445	1785	500	40	0,200	0,000560	2,283	0,826
3	1484	0,165	1421	1757	500	30	0,150	0,000569	1,686	0,522
4	1460	0,155	1400	1733	200	56	0,112	0,000577	1,241	0,216
1 W	1519	0,18	1451	1792	500	41	0,205	0,000558	2,349	0,854
2 W	1494	0,17	1430	1767	500	32	0,160	0,000566	1,809	0,593
3 W	1471	0,16	1410	1744	200	60	0,120	0,000573	1,339	0,292
4 W	1443	0,15	1385	1716	200	43	0,086	0,000583	0,944	-0,058

EA25.75NALE_I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1553	0,195	1481	1826	1000	46,5	0,465	0,000548	5,431	1,692
2	1531	0,185	1462	1804	1000	36,5	0,365	0,000554	4,212	1,438
3	1508	0,175	1442	1781	1000	28	0,280	0,000561	3,190	1,160
4	1488	0,165	1424	1761	1000	22	0,220	0,000568	2,477	0,907
1 W	1544	0,155	1473	1817	1000	36,5	0,365	0,000550	4,242	1,445
2 W	1521	0,19	1453	1794	1000	28	0,280	0,000557	3,213	1,167
3 W	1494	0,18	1430	1767	1000	21	0,210	0,000566	2,374	0,865
4 W	1478	0,17	1416	1751	1000	17,5	0,175	0,000571	1,960	0,673

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Enstatit - Albit

EA40.60NALE_I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1565	0,2	1491	1838	1000	52	0,520	0,000544	6,112	1,810
2	1546	0,19	1475	1819	1000	42	0,420	0,000550	4,887	1,587
3	1523	0,18	1455	1796	1000	33	0,330	0,000557	3,791	1,333
4	1489	0,165	1425	1762	1000	22	0,220	0,000568	2,479	0,908
1 W	1556	0,195	1484	1829	1000	42	0,420	0,000547	4,915	1,592
2 W	1533	0,185	1464	1806	1000	32,5	0,325	0,000554	3,755	1,323
3 W	1513	0,175	1446	1786	1000	25,5	0,255	0,000560	2,913	1,069
4 W	1505	0,17	1439	1778	1000	23	0,230	0,000563	2,615	0,961
5 W	1478	0,16	1416	1751	1000	17	0,170	0,000571	1,904	0,644
EA40.60NALE_II										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1554	0,195	1482	1827	1000	45,5	0,455	0,000547	5,318	1,671
2	1533	0,185	1464	1806	1000	35	0,350	0,000554	4,044	1,397
3	1515	0,175	1448	1788	1000	28	0,280	0,000559	3,203	1,164
4	1490	0,165	1426	1763	1000	21	0,210	0,000567	2,368	0,862
1 W	1545	0,19	1474	1818	1000	39	0,390	0,000550	4,535	1,512
2 W	1527	0,18	1458	1800	1000	31	0,310	0,000556	3,568	1,272
3 W	1506	0,17	1440	1779	1000	24	0,240	0,000562	2,731	1,005
4 W	1476	0,16	1414	1749	1000	17	0,170	0,000572	1,902	0,643

## Dampfdruckwerte $p_{Na}/Pa$ - Messdaten im System: Enstatit - Albit

EA55.45NALE_I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1576	0,205	1501	1849	500	64,5	0,323	0,000541	3,814	1,339
2	1556	0,195	1484	1829	500	50	0,250	0,000547	2,926	1,073
3	1537	0,185	1467	1810	500	39	0,195	0,000553	2,258	0,814
4	1516	0,175	1449	1789	500	29,5	0,148	0,000559	1,688	0,524
1 W	1563	0,2	1490	1836	500	46,5	0,233	0,000545	2,731	1,005
2 W	1546	0,19	1475	1819	500	38	0,190	0,000550	2,211	0,793
3 W	1522	0,18	1454	1795	500	28	0,140	0,000557	1,607	0,475
4 W	1504	0,17	1438	1777	500	22,5	0,113	0,000563	1,278	0,246

EA70.30NALE_I nicht glasig, keine Vollschmelze										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1469	0,185	1408	1742	200	44	0,088	0,000574	0,981	-0,020
2	1444	0,175	1386	1717	200	33	0,066	0,000582	0,725	-0,322
3	1415	0,165	1361	1688	100	50,5	0,051	0,000592	0,545	-0,606
4	1470	0,155	1409	1743	200	46,5	0,093	0,000574	1,037	0,036
5	1458	0,15	1398	1731	200	43	0,086	0,000578	0,952	-0,049
6	1429	0,14	1373	1702	200	31,5	0,063	0,000588	0,686	-0,377
7	1399	0,13	1347	1672	100	45,5	0,046	0,000598	0,487	-0,720
8	1370	0,12	1322	1643	100	35,5	0,036	0,000609	0,373	-0,986

EA85.15NALE_I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1590	0,21	1513	1863	200	68,5	0,137	0,000537	1,632	0,490
2	1562	0,195	1489	1835	200	50	0,100	0,000545	1,174	0,160
3	1542	0,185	1471	1815	200	38,5	0,077	0,000551	0,894	-0,112
4	1504	0,17	1438	1777	200	25	0,050	0,000563	0,568	-0,565
1 W	1568	0,2	1494	1841	200	53,5	0,107	0,000543	1,260	0,231
2 W	1547	0,19	1476	1820	200	40,5	0,081	0,000549	0,943	-0,059
3 W	1527	0,18	1458	1800	200	31,5	0,063	0,000556	0,725	-0,321
4 W	1517	0,175	1450	1790	200	27,5	0,055	0,000559	0,630	-0,462

## Dampfdruckwerte $p_K$ /Pa - Messdaten im System: Wollastonit - Mikroklin

Umrechnungsfaktoren aus Ag Kalib.			Temperatur (Ausgleichsgerade)		Ionisierungsquerschnitte	Isotopenhäufigkeit
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgFAR)$	3,253E-03	Ni-Pt	$y = 1,1492x - 189.8197$	LOTZ	H(K)%
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgSEV)$	9,121E-05	m	1,14918778	$\sigma_{Ag}/\sigma_K$	93,2581
01.-06.2011	$\bar{x}(kAgEIZ)$	5,973E-11	yAA	-189,8196775	0,95138167	

### WM0.100KALW I Blasenbildung

		Emission	Pyrometer			FAR	FAR	FAR		
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1607	0,225	1528	1880	100	77	0,077	0,000532	0,480	-0,733
2	1599	0,22	1521	1872	100	67	0,067	0,000534	0,416	-0,876
3	1589	0,215	1512	1862	100	55,5	0,056	0,000537	0,343	-1,070
4	1578	0,209	1503	1851	100	44,5	0,045	0,000540	0,273	-1,297
5	1575	0,206	1500	1848	100	39,5	0,040	0,000541	0,242	-1,418
6	1563	0,2	1490	1836	50	65	0,033	0,000545	0,198	-1,619
7	1553	0,196	1481	1826	50	53,5	0,027	0,000548	0,162	-1,819
8	1545	0,19	1474	1818	50	45,5	0,023	0,000550	0,137	-1,986
1 W	1604	0,22	1525	1877	100	58	0,058	0,000533	0,361	-1,018
2 W	1584	0,21	1508	1857	100	42	0,042	0,000538	0,259	-1,351
3 W	1567	0,2	1493	1840	50	64	0,032	0,000544	0,195	-1,633
4 W	1550	0,192	1478	1823	50	48,5	0,024	0,000549	0,147	-1,919
1 W'	1593	0,215	1516	1866	100	44	0,044	0,000536	0,273	-1,300
2 W'	1575	0,205	1500	1848	50	64	0,032	0,000541	0,196	-1,628
3 W'	1554	0,195	1482	1827	50	47	0,024	0,000547	0,143	-1,948

### WM0.100KALW II

		Emission	Pyrometer			FAR	FAR	FAR		
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1631	0,227	1549	1904	200	64	0,128	0,000525	0,809	-0,212
2	1612	0,215	1532	1885	200	47	0,094	0,000531	0,588	-0,531
3	1594	0,205	1517	1867	200	35	0,070	0,000536	0,434	-0,835
4	1574	0,196	1499	1847	100	52,5	0,053	0,000542	0,322	-1,134
1 W	1616	0,22	1536	1889	200	45	0,090	0,000529	0,564	-0,572
2 W	1600	0,21	1522	1873	200	35	0,070	0,000534	0,435	-0,832
3 W	1581	0,2	1505	1854	100	52	0,052	0,000539	0,320	-1,140
4 W	1560	0,19	1487	1833	100	38	0,038	0,000546	0,231	-1,465
1 W'	1612	0,22	1532	1885	200	42	0,084	0,000531	0,525	-0,644

## Dampfdruckwerte $p_K$ /Pa - Messdaten im System: Wollastonit - Mikroklin

WM10.90KALW I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1584	0,22	1508	1857	500	42,5	0,213	0,000538	1,310	0,270
2	1576	0,21	1501	1849	500	37,5	0,188	0,000541	1,151	0,140
3	1569	0,21	1495	1842	200	84	0,168	0,000543	1,027	0,027
4	1562	0,21	1489	1835	200	75,5	0,151	0,000545	0,920	-0,084
1 W	1592	0,21	1515	1865	500	46	0,230	0,000536	1,424	0,353
2 W	1581	0,21	1505	1854	500	38	0,190	0,000539	1,169	0,156
3 W	1574	0,21	1499	1847	500	34	0,170	0,000542	1,042	0,041
4 W	1565	0,21	1491	1838	200	77	0,154	0,000544	0,939	-0,063
WM25.75KALW I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1610	0,225	1531	1883	1000	65	0,650	0,000531	4,063	1,402
2	1591	0,215	1514	1864	1000	50	0,500	0,000536	3,093	1,129
3	1569	0,205	1495	1842	1000	38	0,380	0,000543	2,323	0,843
1 W	1604	0,22	1525	1877	1000	55	0,550	0,000533	3,426	1,231
2 W	1585	0,21	1509	1858	1000	45	0,450	0,000538	2,775	1,021
3 W	1565	0,2	1491	1838	500	68,5	0,343	0,000544	2,089	0,737
WM40.60KALW I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1602	0,22	1524	1875	1000	69	0,690	0,000533	4,295	1,457
2	1586	0,21	1510	1859	1000	55	0,550	0,000538	3,394	1,222
3	1566	0,2	1492	1839	1000	43	0,430	0,000544	2,624	0,965
1 W	1593	0,215	1516	1866	1000	51	0,510	0,000536	3,159	1,150
2 W	1577	0,205	1502	1850	1000	41,5	0,415	0,000540	2,548	0,935
3 W	1561	0,195	1488	1834	500	68	0,340	0,000545	2,070	0,727

## Dampfdruckwerte $p_K$ /Pa - Messdaten im System: Wollastonit - Mikroklin

WM40.60KALW II										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1606	0,225	1527	1879	1000	53	0,530	0,000532	3,305	1,195
2	1591	0,215	1514	1864	1000	44,5	0,445	0,000536	2,753	1,013
3	1577	0,205	1502	1850	1000	38	0,380	0,000540	2,333	0,847
1 W	1599	0,22	1521	1872	1000	46	0,460	0,000534	2,858	1,050
2 W	1583	0,21	1507	1856	1000	39	0,390	0,000539	2,402	0,876
3 W	1563	0,2	1490	1836	500	63	0,315	0,000545	1,920	0,652
WM55.45KALW I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1602	0,22	1524	1875	1000	55	0,550	0,000533	3,424	1,231
2	1578	0,21	1503	1851	500	79,5	0,398	0,000540	2,442	0,893
3	1560	0,2	1487	1833	500	57	0,285	0,000546	1,734	0,550
1 W	1591	0,215	1514	1864	500	74	0,370	0,000536	2,289	0,828
2 W	1573	0,205	1498	1846	500	57	0,285	0,000542	1,746	0,557
WM55.45KALW II										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1604	0,22	1525	1877	1000	73	0,730	0,000533	4,547	1,514
2	1585	0,21	1509	1858	1000	57	0,570	0,000538	3,515	1,257
3	1567	0,2	1493	1840	1000	43	0,430	0,000544	2,626	0,965
1 W	1592	0,215	1515	1865	1000	52,5	0,525	0,000536	3,250	1,179
2 W	1574	0,205	1499	1847	1000	43	0,430	0,000542	2,636	0,969

## Dampfdruckwerte $p_K$ /Pa - Messdaten im System: Wollastonit - Mikroclin

WM55.45KALW III										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1614	0,22	1534	1887	1000	55	0,550	0,000530	3,445	1,237
2	1596	0,21	1518	1869	1000	45	0,450	0,000535	2,791	1,026
3	1577	0,2	1502	1850	500	73	0,365	0,000540	2,241	0,807
4	1551	0,19	1479	1824	500	52	0,260	0,000548	1,574	0,453
1 W	1605	0,215	1526	1878	1000	48	0,480	0,000533	2,991	1,096
2 W	1589	0,205	1512	1862	500	79	0,395	0,000537	2,441	0,892
3 W	1569	0,195	1495	1842	500	63	0,315	0,000543	1,926	0,655
4 W	1547	0,185	1476	1820	500	49	0,245	0,000549	1,480	0,392
1 W'	1612	0,22	1532	1885	1000	49	0,490	0,000531	3,065	1,120
2 W'	1596	0,21	1518	1869	1000	41	0,410	0,000535	2,543	0,933
3 W'	1576	0,2	1501	1849	500	66	0,330	0,000541	2,025	0,706
4 W'	1555	0,19	1483	1828	500	52	0,260	0,000547	1,578	0,456

WM70.30KALW I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1501	0,17	1436	1774	500	45,5	0,228	0,000564	1,340	0,292
2	1475	0,16	1413	1748	500	31	0,155	0,000572	0,899	-0,106
3	1451	0,15	1392	1724	200	57,5	0,115	0,000580	0,658	-0,419
4	1427	0,14	1371	1700	200	41,5	0,083	0,000588	0,468	-0,759
1 W	1513	0,175	1446	1786	500	41	0,205	0,000560	1,215	0,195
2 W	1485	0,165	1422	1758	200	73,5	0,147	0,000569	0,858	-0,153
3 W	1459	0,155	1399	1732	200	52,5	0,105	0,000577	0,604	-0,505
1 W'	1523	0,18	1455	1796	500	41,5	0,208	0,000557	1,237	0,213
2 W'	1500	0,17	1435	1773	200	77,8	0,156	0,000564	0,916	-0,088
3 W'	1481	0,16	1418	1754	200	60,8	0,122	0,000570	0,708	-0,346
4 W'	1450	0,15	1391	1723	100	81,5	0,082	0,000581	0,466	-0,764

## Dampfdruckwerte $p_K$ /Pa - Messdaten im System: Wollastonit - Mikroclin

WM85.15KALW I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1567	0,19	1493	1840	500	72	0,360	0,000544	2,198	0,788
2	1547	0,18	1476	1820	500	55,5	0,278	0,000549	1,677	0,517
3	1521	0,17	1453	1794	500	38,5	0,193	0,000557	1,146	0,136
1 W	1554	0,185	1482	1827	500	51,5	0,258	0,000547	1,562	0,446
2 W	1530	0,175	1461	1803	500	37,5	0,188	0,000555	1,122	0,115
WM85.15KALW II										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1555	0,19	1483	1828	1000	46	0,460	0,000547	2,791	1,027
2	1532	0,18	1463	1805	500	64,5	0,323	0,000554	1,932	0,659
3	1509	0,17	1443	1782	500	47,5	0,238	0,000561	1,405	0,340
4	1484	0,16	1421	1757	200	85	0,170	0,000569	0,991	-0,009
1 W	1539	0,185	1469	1812	500	59	0,295	0,000552	1,774	0,573
2 W	1517	0,175	1450	1790	500	42,5	0,213	0,000559	1,263	0,233
3 W	1489	0,165	1425	1762	200	73	0,146	0,000568	0,854	-0,158
4 W	1467	0,155	1406	1740	200	53	0,106	0,000575	0,612	-0,491
WM85.15KALW III										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1563	0,195	1490	1836	500	75,5	0,378	0,000545	2,301	0,833
2	1539	0,185	1469	1812	500	56	0,280	0,000552	1,684	0,521
3	1522	0,175	1454	1795	500	42	0,210	0,000557	1,251	0,224
1 W	1545	0,19	1474	1818	500	51,5	0,258	0,000550	1,554	0,441
2 W	1524	0,18	1456	1797	500	38,5	0,193	0,000556	1,148	0,138
WM85.15KALW IV										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1579	0,21	1504	1852	1000	36	0,360	0,000540	2,213	0,795
2	1562	0,2	1489	1835	500	56,5	0,283	0,000545	1,721	0,543
3	1546	0,19	1475	1819	500	45,5	0,228	0,000550	1,374	0,317
1 W	1591	0,215	1514	1864	1000	38,5	0,385	0,000536	2,382	0,868
2 W	1575	0,205	1500	1848	1000	31,5	0,315	0,000541	1,932	0,659
3 W	1552	0,195	1480	1825	500	47	0,235	0,000548	1,423	0,353

## Dampfdruckwerte $p_K/\text{Pa}$ - Messdaten im System: Diopsid - Mikroklin

Umrechnungsfaktoren aus Ag Kalib.			Temperatur (Ausgleichsgerade)		Ionisierungsquerschnitte	Isotopenhäufigkeit
01.-06.2011	$\bar{x}(\text{kAgFAR})$	3,253E-03	Ni-Pt	$y = 1,1492x - 189,8197$	LOTZ	H(K)%
01.-06.2011	$\bar{x}(\text{kAgSEV})$	9,121E-05	m	1,14918778	$\sigma_{\text{Ag}}/\sigma_{\text{K}}$	93,2581
01.-06.2011	$\bar{x}(\text{kAgEIZ})$	5,973E-11	yAA	-189,819678	0,95138167	

DM10.90KALD I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{\text{korr}} [^{\circ}\text{C}]$	[A]	$\Theta_{\text{Mess}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{korr}} [\text{K}]$	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1594	0,225	1517	1867	500	55	0,275	0,000536	1,704	0,533
2	1578	0,215	1503	1851	500	41	0,205	0,000540	1,260	0,231
3	1558	0,205	1485	1831	200	67,5	0,135	0,000546	0,820	-0,198
4	1542	0,195	1471	1815	200	57,5	0,115	0,000551	0,693	-0,367
1 W	1586	0,22	1510	1859	500	36	0,180	0,000538	1,111	0,105
2 W	1569	0,21	1495	1842	200	71	0,142	0,000543	0,868	-0,141
3 W	1546	0,2	1475	1819	200	51	0,102	0,000550	0,616	-0,485
4 W	1530	0,19	1461	1803	200	40	0,080	0,000555	0,479	-0,737

DM25.75KALD I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{\text{korr}} [^{\circ}\text{C}]$	[A]	$\Theta_{\text{Mess}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{korr}} [\text{K}]$	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1615	0,23	1535	1888	500	64	0,320	0,000530	2,005	0,696
2	1600	0,22	1522	1873	500	49,5	0,248	0,000534	1,539	0,431
3	1584	0,21	1508	1857	500	38,5	0,193	0,000538	1,186	0,171
4	1566	0,2	1492	1839	200	71,5	0,143	0,000544	0,873	-0,136
5	1550	0,19	1478	1823	200	55,5	0,111	0,000549	0,671	-0,398
1 W	1607	0,225	1528	1880	500	40,5	0,203	0,000532	1,264	0,234
2 W	1590	0,215	1513	1863	500	29,5	0,148	0,000537	0,912	-0,092
3 W	1571	0,205	1497	1844	200	57,5	0,115	0,000542	0,704	-0,351
4 W	1553	0,195	1481	1826	200	44,5	0,089	0,000548	0,539	-0,617

## Dampfdruckwerte $p_K$ /Pa - Messdaten im System: Diopsid - Mikroklin

DM40.60KALD I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1617	0,225	1537	1890	1000	56	0,560	0,000529	3,514	1,257
2	1605	0,215	1526	1878	1000	48,5	0,485	0,000533	3,023	1,106
3	1584	0,205	1508	1857	1000	38,5	0,385	0,000538	2,373	0,864
4	1563	0,195	1490	1836	500	60	0,300	0,000545	1,828	0,603
1 W	1610	0,22	1531	1883	1000	46,5	0,465	0,000531	2,907	1,067
2 W	1596	0,21	1518	1869	1000	39,5	0,395	0,000535	2,450	0,896
3 W	1575	0,2	1500	1848	500	62,5	0,313	0,000541	1,917	0,651
4 W	1554	0,19	1482	1827	500	48	0,240	0,000547	1,455	0,375
DM55.45KALD I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1613	0,23	1533	1886	1000	54	0,540	0,000530	3,380	1,218
2	1596	0,22	1518	1869	1000	43,5	0,435	0,000535	2,698	0,992
3	1578	0,21	1503	1851	500	70,5	0,353	0,000540	2,166	0,773
4	1562	0,2	1489	1835	500	57	0,285	0,000545	1,736	0,552
5	1539	0,19	1469	1812	500	43	0,215	0,000552	1,293	0,257
1 W	1604	0,225	1525	1877	500	81	0,405	0,000533	2,523	0,925
2 W	1584	0,215	1508	1857	500	65	0,325	0,000538	2,003	0,695
3 W	1567	0,205	1493	1840	500	52,5	0,263	0,000544	1,603	0,472
4 W	1544	0,195	1473	1817	500	39,5	0,198	0,000550	1,191	0,175
DM70.30KALD I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{korr}$ [°C]	[A]	$\Theta_{Mess}$ [°C]	$T_{korr}$ [K]	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1601	0,225	1523	1874	500	65,5	0,328	0,000534	2,037	0,712
2	1584	0,215	1508	1857	500	55	0,275	0,000538	1,695	0,528
3	1566	0,205	1492	1839	500	42	0,210	0,000544	1,282	0,248
4	1550	0,195	1478	1823	500	37	0,185	0,000549	1,119	0,113
1 W	1609	0,23	1530	1882	500	60,5	0,303	0,000531	1,890	0,637
2 W	1596	0,22	1518	1869	500	51	0,255	0,000535	1,581	0,458
3 W	1581	0,21	1505	1854	500	42	0,210	0,000539	1,292	0,256
4 W	1561	0,2	1488	1834	500	33,5	0,168	0,000545	1,020	0,019

## Dampfdruckwerte $p_K/\text{Pa}$ - Messdaten im System: Diopsid - Mikroklin

		DM85.15KALD I			Blasenbildung					
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{\text{korr}} [^{\circ}\text{C}]$	[A]	$\Theta_{\text{Mess}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{korr}} [\text{K}]$	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1612	0,22	1532	1885	500	61	0,305	0,000531	1,908	0,646
2	1590	0,21	1513	1863	500	42,5	0,213	0,000537	1,314	0,273
3	1573	0,2	1498	1846	200	79,5	0,159	0,000542	0,974	-0,026
4	1554	0,19	1482	1827	200	59,5	0,119	0,000547	0,722	-0,326
1 W	1612	0,22	1532	1885	500	35,5	0,178	0,000531	1,110	0,105
2 W	1599	0,215	1521	1872	500	30	0,150	0,000534	0,932	-0,070
3 W	1585	0,205	1509	1858	200	59,5	0,119	0,000538	0,734	-0,309
4 W	1567	0,195	1493	1840	200	45,5	0,091	0,000544	0,556	-0,588
5 W	1544	0,185	1473	1817	200	32,5	0,065	0,000550	0,392	-0,937
		DM85.15KALD II			starke Blasenbildung					
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{\text{korr}} [^{\circ}\text{C}]$	[A]	$\Theta_{\text{Mess}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{korr}} [\text{K}]$	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1614	0,225	1534	1887	500	81,5	0,408	0,000530	3,452	1,239
2	1599	0,215	1521	1872	500	65,5	0,328	0,000534	2,970	1,089
3	1582	0,205	1506	1855	500	51,5	0,258	0,000539	2,551	0,936
4	1555	0,195	1483	1828	500	36	0,180	0,000547	2,091	0,738
1 W	1605	0,22	1526	1878	500	51,5	0,258	0,000533	2,569	0,943
2 W	1592	0,21	1515	1865	500	42,5	0,213	0,000536	2,299	0,832
3 W	1574	0,2	1499	1847	500	32,5	0,163	0,000542	2,001	0,694
4 W	1551	0,19	1479	1824	200	60,5	0,121	0,000548	1,755	0,563

## Dampfdruckwerte $p_K/\text{Pa}$ - Messdaten im System: Enstatit - Mikroklin

Umrechnungsfaktoren aus Ag Kalib.			Temperatur (Ausgleichsgerade)		Ionisierungsquerschnitte	Isotopenhäufigkeit
01.-06.2011	$\bar{x}(\text{kAgFAR})$	3,253E-03	Ni-Pt	$y = 1,1492x - 189,8197$	LOTZ	H(K)%
01.-06.2011	$\bar{x}(\text{kAgSEV})$	9,121E-05	m	1,14918778	$\sigma_{\text{Ag}}/\sigma_{\text{K}}$	93,2581
01.-06.2011	$\bar{x}(\text{kAgEIZ})$	5,973E-11	yAA	-189,819678	0,95138167	

### EM10.90KALE I

MP	$T_{\text{korr}} [^{\circ}\text{C}]$	Emission	Pyrometer	$T_{\text{korr}} [\text{K}]$	FAR	FAR	FAR	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
		[A]	$\Theta_{\text{Mess}} [^{\circ}\text{C}]$		S [mV]	Signal [Kä]	[V]			
1	1677	0,26	1589	1950	1000	39	0,390	0,000513	2,524	0,926
2	1666	0,255	1579	1939	1000	34	0,340	0,000516	2,188	0,783
3	1659	0,25	1573	1932	500	60,5	0,303	0,000518	1,939	0,662
4	1647	0,245	1563	1920	500	52	0,260	0,000521	1,657	0,505
5	1639	0,24	1556	1912	500	47,5	0,238	0,000523	1,507	0,410
1 W	1679	0,265	1591	1952	1000	38	0,380	0,000512	2,462	0,901
2 W	1659	0,25	1573	1932	1000	28,5	0,285	0,000518	1,827	0,603
3 W	1638	0,24	1555	1911	500	44,5	0,223	0,000523	1,411	0,345

### EM25.75KALE I

MP	$T_{\text{korr}} [^{\circ}\text{C}]$	Emission	Pyrometer	$T_{\text{korr}} [\text{K}]$	FAR	FAR	FAR	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
		[A]	$\Theta_{\text{Mess}} [^{\circ}\text{C}]$		S [mV]	Signal [Kä]	[V]			
1	1676	0,27	1588	1949	1000	51	0,510	0,000513	3,299	1,194
2	1662	0,26	1576	1935	1000	45	0,450	0,000517	2,890	1,061
3	1643	0,25	1559	1916	1000	37	0,370	0,000522	2,353	0,855
4	1623	0,24	1542	1896	500	61,5	0,308	0,000527	1,935	0,660
1 W	1669	0,265	1582	1942	1000	43,5	0,435	0,000515	2,804	1,031
2 W	1653	0,255	1568	1926	1000	37	0,370	0,000519	2,365	0,861
3 W	1636	0,245	1553	1909	500	63	0,315	0,000524	1,996	0,691

### EM40.60KALE I

MP	$T_{\text{korr}} [^{\circ}\text{C}]$	Emission	Pyrometer	$T_{\text{korr}} [\text{K}]$	FAR	FAR	FAR	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
		[A]	$\Theta_{\text{Mess}} [^{\circ}\text{C}]$		S [mV]	Signal [Kä]	[V]			
1	1679	0,27	1591	1952	1000	51	0,510	0,000512	3,305	1,195
2	1664	0,26	1578	1937	1000	44,5	0,445	0,000516	2,862	1,051
3	1648	0,25	1564	1921	1000	39	0,390	0,000520	2,487	0,911
4	1630	0,24	1548	1903	500	65,5	0,328	0,000525	2,069	0,727
1 W	1675	0,265	1587	1948	1000	45	0,450	0,000513	2,909	1,068
2 W	1655	0,255	1570	1928	500	76,5	0,383	0,000519	2,448	0,895
3 W	1639	0,245	1556	1912	500	66	0,330	0,000523	2,094	0,739
4 W	1625	0,235	1544	1898	500	58	0,290	0,000527	1,827	0,603

## Dampfdruckwerte $p_K/\text{Pa}$ - Messdaten im System: Enstatit - Mikroklin

EM55.45KALE I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{\text{kor}} [^{\circ}\text{C}]$	[A]	$\Theta_{\text{Mess}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{kor}} [\text{K}]$	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1682	0,275	1593	1955	1000	50,5	0,505	0,000512	3,276	1,187
2	1667	0,265	1580	1940	1000	44	0,440	0,000516	2,833	1,041
3	1648	0,255	1564	1921	500	74	0,370	0,000520	2,360	0,858
4	1635	0,245	1552	1908	500	64	0,320	0,000524	2,026	0,706
1 W	1675	0,27	1587	1948	500	89,5	0,448	0,000513	2,893	1,062
2 W	1658	0,26	1572	1931	500	76,5	0,383	0,000518	2,451	0,896
3 W	1642	0,25	1558	1915	500	66	0,330	0,000522	2,097	0,740
4 W	1624	0,24	1543	1897	500	55,5	0,278	0,000527	1,747	0,558
EM70.30KALE I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{\text{kor}} [^{\circ}\text{C}]$	[A]	$\Theta_{\text{Mess}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{kor}} [\text{K}]$	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1684	0,275	1595	1957	1000	49	0,490	0,000511	3,183	1,158
2	1669	0,265	1582	1942	1000	41,5	0,415	0,000515	2,675	0,984
3	1653	0,255	1568	1926	1000	34	0,340	0,000519	2,173	0,776
4	1643	0,245	1559	1916	1000	30	0,300	0,000522	1,907	0,646
1 W	1676	0,27	1588	1949	1000	41	0,410	0,000513	2,652	0,975
2 W	1661	0,26	1575	1934	1000	35,5	0,355	0,000517	2,279	0,824
3 W	1644	0,25	1560	1917	1000	30	0,300	0,000522	1,909	0,646
4 W	1628	0,24	1546	1901	1000	27	0,270	0,000526	1,703	0,533
EM85.15KALE I										
		Emission	Pyrometer		FAR	FAR	FAR			
MP	$T_{\text{kor}} [^{\circ}\text{C}]$	[A]	$\Theta_{\text{Mess}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{kor}} [\text{K}]$	S [mV]	Signal [Kä]	[V]	1/T	p/Pa (FAR)	LNp/Pa (FAR)
1	1692	0,275	1602	1965	1000	54	0,540	0,000509	3,522	1,259
2	1675	0,265	1587	1948	1000	45	0,450	0,000513	2,909	1,068
3	1656	0,255	1571	1929	1000	38,5	0,385	0,000518	2,466	0,902
4	1638	0,245	1555	1911	500	63	0,315	0,000523	1,998	0,692
5	1622	0,235	1541	1895	500	50	0,250	0,000528	1,572	0,453
1 W	1681	0,27	1592	1954	1000	39	0,390	0,000512	2,529	0,928
2 W	1668	0,26	1581	1941	500	68,5	0,343	0,000515	2,206	0,791
3 W	1652	0,25	1567	1925	500	57,5	0,288	0,000520	1,837	0,608
4 W	1633	0,24	1551	1906	500	46	0,230	0,000525	1,455	0,375

## Alkalioxidaktivitäten a(Na<sub>2</sub>O) im System: Wollastonit - Albit

[M(O <sub>2</sub> )/M(Na)] <sup>1/4</sup> 1,08606				Probe WA0.100 Wollastonit (mol %) 0 Albit (mol %) 100			Probe WA25.75 Wollastonit (mol %) 25 Albit (mol %) 75			Probe WA40.60 Wollastonit (mol %) 40 Albit (mol %) 60		
T(°C)	T(K)	K <sub>p</sub>	K <sub>p</sub>	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	2,5E-02	3,7E-03	4,08	2,25E-10	1,50E-09	5,22	4,18E-10	2,78E-09	5,88	5,61E-10	3,73E-09
1555	1828,15	2,8E-02	4,1E-03	4,31	2,32E-10	1,56E-09	5,52	4,30E-10	2,89E-09	6,22	5,81E-10	3,90E-09
1560	1833,15	3,1E-02	4,5E-03	4,56	2,39E-10	1,62E-09	5,83	4,43E-10	3,00E-09	6,59	6,01E-10	4,08E-09
1565	1838,15	3,4E-02	5,0E-03	4,82	2,47E-10	1,69E-09	6,16	4,55E-10	3,12E-09	6,97	6,21E-10	4,26E-09
1570	1843,15	3,8E-02	5,5E-03	5,09	2,54E-10	1,76E-09	6,50	4,68E-10	3,24E-09	7,38	6,43E-10	4,45E-09
1575	1848,15	4,3E-02	6,1E-03	5,38	2,62E-10	1,83E-09	6,86	4,81E-10	3,37E-09	7,80	6,64E-10	4,65E-09
1580	1853,15	4,7E-02	6,7E-03	5,68	2,70E-10	1,91E-09	7,23	4,94E-10	3,50E-09	8,25	6,87E-10	4,86E-09
1585	1858,15	5,3E-02	7,4E-03	5,99	2,78E-10	1,99E-09	7,63	5,08E-10	3,64E-09	8,72	7,10E-10	5,08E-09
1590	1863,15	5,8E-02	8,1E-03	6,32	2,86E-10	2,07E-09	8,05	5,22E-10	3,77E-09	9,22	7,33E-10	5,30E-09
1595	1868,15	6,5E-02	8,9E-03	6,67	2,94E-10	2,15E-09	8,48	5,36E-10	3,92E-09	9,74	7,58E-10	5,54E-09
1600	1873,15	7,2E-02	9,8E-03	7,04	3,03E-10	2,24E-09	8,94	5,51E-10	4,07E-09	10,29	7,83E-10	5,78E-09
1605	1878,15	8,0E-02	1,1E-02	7,42	3,12E-10	2,33E-09	9,42	5,66E-10	4,22E-09	10,86	8,08E-10	6,03E-09
1610	1883,15	8,9E-02	1,2E-02	7,82	3,21E-10	2,42E-09	9,92	5,81E-10	4,38E-09	11,46	8,35E-10	6,29E-09
1615	1888,15	9,8E-02	1,3E-02	8,24	3,30E-10	2,51E-09	10,44	5,97E-10	4,54E-09	12,10	8,62E-10	6,56E-09
1620	1893,15	1,1E-01	1,4E-02	8,68	3,39E-10	2,61E-09	10,99	6,13E-10	4,71E-09	12,76	8,90E-10	6,84E-09
1625	1898,15	1,2E-01	1,5E-02	9,14	3,49E-10	2,71E-09	11,57	6,29E-10	4,89E-09	13,46	9,18E-10	7,14E-09
1630	1903,15	1,3E-01	1,7E-02	9,62	3,59E-10	2,82E-09	12,17	6,45E-10	5,07E-09	14,19	9,48E-10	7,44E-09
1635	1908,15	1,5E-01	1,9E-02	10,13	3,69E-10	2,93E-09	12,80	6,62E-10	5,25E-09	14,96	9,78E-10	7,75E-09
1640	1913,15	1,6E-01	2,0E-02	10,66	3,80E-10	3,04E-09	13,46	6,80E-10	5,44E-09	15,76	1,01E-09	8,08E-09
1645	1918,15	1,8E-01	2,2E-02	11,22	3,90E-10	3,16E-09	14,15	6,97E-10	5,64E-09	16,60	1,04E-09	8,41E-09
1650	1923,15	2,0E-01	2,4E-02	11,80	4,01E-10	3,28E-09	14,87	7,15E-10	5,84E-09	17,49	1,07E-09	8,76E-09

## Alkalioxidaktivitäten a(Na<sub>2</sub>O) im System: Wollastonit - Albit

[M(O <sub>2</sub> )/M(Na)] <sup>1/4</sup> 1,08606				Probe WA55.45			Probe WA70.30			Probe WA85.15		
				Wollastonit (mol %)		55	Wollastonit (mol %)		70	Wollastonit (mol %)		85
				Albit (mol %)		45	Albit (mol %)		30	Albit (mol %)		15
T(°C)	T(K)	Kp	Kp	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	2,5E-02	3,7E-03	6,51	7,26E-10	4,82E-09	3,83	1,93E-10	1,28E-09	3,30	1,32E-10	8,79E-10
1555	1828,15	2,8E-02	4,1E-03	6,91	7,54E-10	5,06E-09	4,05	1,99E-10	1,33E-09	3,50	1,37E-10	9,22E-10
1560	1833,15	3,1E-02	4,5E-03	7,32	7,82E-10	5,31E-09	4,29	2,05E-10	1,39E-09	3,71	1,43E-10	9,67E-10
1565	1838,15	3,4E-02	5,0E-03	7,76	8,12E-10	5,57E-09	4,53	2,12E-10	1,45E-09	3,93	1,48E-10	1,01E-09
1570	1843,15	3,8E-02	5,5E-03	8,22	8,42E-10	5,84E-09	4,79	2,19E-10	1,52E-09	4,16	1,53E-10	1,06E-09
1575	1848,15	4,3E-02	6,1E-03	8,71	8,73E-10	6,12E-09	5,07	2,26E-10	1,58E-09	4,40	1,59E-10	1,11E-09
1580	1853,15	4,7E-02	6,7E-03	9,22	9,06E-10	6,41E-09	5,35	2,33E-10	1,65E-09	4,66	1,65E-10	1,16E-09
1585	1858,15	5,3E-02	7,4E-03	9,76	9,39E-10	6,72E-09	5,65	2,40E-10	1,72E-09	4,93	1,70E-10	1,22E-09
1590	1863,15	5,8E-02	8,1E-03	10,32	9,73E-10	7,04E-09	5,97	2,47E-10	1,79E-09	5,22	1,77E-10	1,28E-09
1595	1868,15	6,5E-02	8,9E-03	10,92	1,01E-09	7,37E-09	6,30	2,55E-10	1,86E-09	5,52	1,83E-10	1,34E-09
1600	1873,15	7,2E-02	9,8E-03	11,55	1,05E-09	7,72E-09	6,65	2,63E-10	1,94E-09	5,83	1,89E-10	1,40E-09
1605	1878,15	8,0E-02	1,1E-02	12,21	1,08E-09	8,08E-09	7,01	2,71E-10	2,02E-09	6,16	1,96E-10	1,46E-09
1610	1883,15	8,9E-02	1,2E-02	12,90	1,12E-09	8,45E-09	7,40	2,79E-10	2,10E-09	6,51	2,03E-10	1,53E-09
1615	1888,15	9,8E-02	1,3E-02	13,63	1,16E-09	8,84E-09	7,80	2,88E-10	2,19E-09	6,88	2,10E-10	1,60E-09
1620	1893,15	1,1E-01	1,4E-02	14,40	1,20E-09	9,25E-09	8,22	2,96E-10	2,28E-09	7,26	2,17E-10	1,67E-09
1625	1898,15	1,2E-01	1,5E-02	15,20	1,25E-09	9,67E-09	8,66	3,05E-10	2,37E-09	7,67	2,25E-10	1,75E-09
1630	1903,15	1,3E-01	1,7E-02	16,05	1,29E-09	1,01E-08	9,13	3,14E-10	2,47E-09	8,09	2,33E-10	1,83E-09
1635	1908,15	1,5E-01	1,9E-02	16,93	1,33E-09	1,06E-08	9,61	3,24E-10	2,57E-09	8,54	2,41E-10	1,91E-09
1640	1913,15	1,6E-01	2,0E-02	17,87	1,38E-09	1,10E-08	10,12	3,33E-10	2,67E-09	9,00	2,49E-10	1,99E-09
1645	1918,15	1,8E-01	2,2E-02	18,84	1,43E-09	1,15E-08	10,65	3,43E-10	2,77E-09	9,49	2,57E-10	2,08E-09
1650	1923,15	2,0E-01	2,4E-02	19,87	1,48E-09	1,21E-08	11,21	3,53E-10	2,88E-09	10,01	2,66E-10	2,17E-09

## Alkalioxidaktivitäten a(Na<sub>2</sub>O) im System: Diopsid - Albit

$[M(O_2)/M(Na)]^{1/4}$ 1,08606				Probe DA0.100 Diopsid (mol %) 0 Albit (mol %) 100			Probe DA10.90 Diopsid (mol %) 10 Albit (mol %) 90			Probe DA40.60 Diopsid (mol %) 40 Albit (mol %) 60		
T(°C)	T(K)	K <sub>p</sub>	K <sub>p</sub>	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	2,5E-02	3,7E-03	3,08	1,12E-10	7,44E-10	4,03	2,19E-10	1,45E-09	5,94	5,77E-10	3,83E-09
1555	1828,15	2,8E-02	4,1E-03	3,29	1,18E-10	7,92E-10	4,28	2,28E-10	1,53E-09	6,32	6,03E-10	4,05E-09
1560	1833,15	3,1E-02	4,5E-03	3,51	1,24E-10	8,43E-10	4,55	2,38E-10	1,62E-09	6,71	6,30E-10	4,27E-09
1565	1838,15	3,4E-02	5,0E-03	3,74	1,31E-10	8,96E-10	4,83	2,49E-10	1,70E-09	7,13	6,58E-10	4,51E-09
1570	1843,15	3,8E-02	5,5E-03	3,98	1,38E-10	9,53E-10	5,13	2,59E-10	1,80E-09	7,58	6,87E-10	4,76E-09
1575	1848,15	4,3E-02	6,1E-03	4,24	1,45E-10	1,01E-09	5,45	2,71E-10	1,90E-09	8,05	7,17E-10	5,02E-09
1580	1853,15	4,7E-02	6,7E-03	4,51	1,52E-10	1,08E-09	5,78	2,82E-10	2,00E-09	8,54	7,49E-10	5,30E-09
1585	1858,15	5,3E-02	7,4E-03	4,80	1,60E-10	1,14E-09	6,13	2,94E-10	2,11E-09	9,06	7,81E-10	5,59E-09
1590	1863,15	5,8E-02	8,1E-03	5,11	1,68E-10	1,21E-09	6,51	3,07E-10	2,22E-09	9,61	8,15E-10	5,89E-09
1595	1868,15	6,5E-02	8,9E-03	5,44	1,76E-10	1,29E-09	6,90	3,20E-10	2,34E-09	10,19	8,50E-10	6,21E-09
1600	1873,15	7,2E-02	9,8E-03	5,78	1,85E-10	1,37E-09	7,31	3,33E-10	2,46E-09	10,81	8,86E-10	6,54E-09
1605	1878,15	8,0E-02	1,1E-02	6,14	1,95E-10	1,45E-09	7,75	3,47E-10	2,59E-09	11,45	9,23E-10	6,89E-09
1610	1883,15	8,9E-02	1,2E-02	6,53	2,04E-10	1,54E-09	8,20	3,62E-10	2,73E-09	12,13	9,62E-10	7,25E-09
1615	1888,15	9,8E-02	1,3E-02	6,93	2,14E-10	1,63E-09	8,69	3,77E-10	2,87E-09	12,85	1,00E-09	7,64E-09
1620	1893,15	1,1E-01	1,4E-02	7,36	2,25E-10	1,73E-09	9,20	3,92E-10	3,02E-09	13,61	1,04E-09	8,04E-09
1625	1898,15	1,2E-01	1,5E-02	7,81	2,36E-10	1,83E-09	9,73	4,08E-10	3,17E-09	14,40	1,09E-09	8,46E-09
1630	1903,15	1,3E-01	1,7E-02	8,29	2,47E-10	1,94E-09	10,29	4,25E-10	3,33E-09	15,24	1,13E-09	8,89E-09
1635	1908,15	1,5E-01	1,9E-02	8,80	2,59E-10	2,06E-09	10,89	4,42E-10	3,50E-09	16,12	1,18E-09	9,35E-09
1640	1913,15	1,6E-01	2,0E-02	9,33	2,72E-10	2,18E-09	11,51	4,60E-10	3,68E-09	17,05	1,23E-09	9,83E-09
1645	1918,15	1,8E-01	2,2E-02	9,89	2,85E-10	2,30E-09	12,17	4,78E-10	3,87E-09	18,03	1,28E-09	1,03E-08
1650	1923,15	2,0E-01	2,4E-02	10,48	2,98E-10	2,44E-09	12,86	4,97E-10	4,06E-09	19,05	1,33E-09	1,09E-08
1655	1928,15	2,2E-01	2,6E-02	11,11	3,13E-10	2,58E-09	13,58	5,17E-10	4,27E-09	20,13	1,38E-09	1,14E-08

## Alkalioxidaktivitäten a(Na<sub>2</sub>O) im System: Diopsid - Albit

[M(O <sub>2</sub> )/M(Na)] <sup>1/4</sup> 1,08606				Probe DA55.45			Probe DA70.30			Probe DA85.15		
				Diopsid (mol %)		55	Diopsid (mol %)		70	Diopsid (mol %)		85
				Albit (mol %)		45	Albit (mol %)		30	Albit (mol %)		15
T(°C)	T(K)	Kp	Kp	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	2,5E-02	3,7E-03	3,94	2,06E-10	1,37E-09	3,26	1,29E-10	8,54E-10	1,84	3,08E-11	2,04E-10
1555	1828,15	2,8E-02	4,1E-03	4,19	2,16E-10	1,45E-09	3,47	1,35E-10	9,04E-10	1,95	3,20E-11	2,15E-10
1560	1833,15	3,1E-02	4,5E-03	4,46	2,27E-10	1,54E-09	3,69	1,41E-10	9,57E-10	2,07	3,34E-11	2,26E-10
1565	1838,15	3,4E-02	5,0E-03	4,75	2,38E-10	1,63E-09	3,92	1,48E-10	1,01E-09	2,20	3,47E-11	2,38E-10
1570	1843,15	3,8E-02	5,5E-03	5,05	2,50E-10	1,73E-09	4,17	1,55E-10	1,07E-09	2,33	3,62E-11	2,51E-10
1575	1848,15	4,3E-02	6,1E-03	5,37	2,62E-10	1,83E-09	4,43	1,62E-10	1,13E-09	2,48	3,77E-11	2,64E-10
1580	1853,15	4,7E-02	6,7E-03	5,71	2,74E-10	1,94E-09	4,71	1,69E-10	1,20E-09	2,62	3,92E-11	2,77E-10
1585	1858,15	5,3E-02	7,4E-03	6,07	2,87E-10	2,05E-09	5,00	1,77E-10	1,27E-09	2,78	4,08E-11	2,92E-10
1590	1863,15	5,8E-02	8,1E-03	6,45	3,01E-10	2,17E-09	5,31	1,85E-10	1,34E-09	2,95	4,24E-11	3,07E-10
1595	1868,15	6,5E-02	8,9E-03	6,85	3,15E-10	2,30E-09	5,64	1,93E-10	1,41E-09	3,12	4,41E-11	3,22E-10
1600	1873,15	7,2E-02	9,8E-03	7,28	3,30E-10	2,43E-09	5,98	2,02E-10	1,49E-09	3,31	4,59E-11	3,39E-10
1605	1878,15	8,0E-02	1,1E-02	7,72	3,45E-10	2,57E-09	6,35	2,11E-10	1,57E-09	3,50	4,77E-11	3,56E-10
1610	1883,15	8,9E-02	1,2E-02	8,20	3,61E-10	2,72E-09	6,73	2,20E-10	1,66E-09	3,70	4,96E-11	3,74E-10
1615	1888,15	9,8E-02	1,3E-02	8,69	3,77E-10	2,87E-09	7,13	2,30E-10	1,75E-09	3,92	5,15E-11	3,92E-10
1620	1893,15	1,1E-01	1,4E-02	9,22	3,95E-10	3,04E-09	7,56	2,40E-10	1,85E-09	4,15	5,35E-11	4,12E-10
1625	1898,15	1,2E-01	1,5E-02	9,77	4,13E-10	3,21E-09	8,01	2,51E-10	1,95E-09	4,38	5,56E-11	4,32E-10
1630	1903,15	1,3E-01	1,7E-02	10,36	4,31E-10	3,39E-09	8,48	2,62E-10	2,06E-09	4,63	5,77E-11	4,53E-10
1635	1908,15	1,5E-01	1,9E-02	10,97	4,51E-10	3,57E-09	8,98	2,73E-10	2,17E-09	4,90	5,99E-11	4,75E-10
1640	1913,15	1,6E-01	2,0E-02	11,62	4,71E-10	3,77E-09	9,51	2,85E-10	2,28E-09	5,17	6,22E-11	4,98E-10
1645	1918,15	1,8E-01	2,2E-02	12,31	4,92E-10	3,98E-09	10,06	2,97E-10	2,40E-09	5,46	6,46E-11	5,22E-10
1650	1923,15	2,0E-01	2,4E-02	13,03	5,14E-10	4,20E-09	10,64	3,10E-10	2,53E-09	5,77	6,70E-11	5,47E-10
1655	1928,15	2,2E-01	2,6E-02	13,79	5,37E-10	4,43E-09	11,26	3,23E-10	2,67E-09	6,09	6,95E-11	5,73E-10

## Alkalioxidaktivitäten $a(\text{Na}_2\text{O})$ im System: Enstatit - Albit

[M(O <sub>2</sub> )/M(Na)] <sup>1/4</sup> 1,08606				Probe EA0.100			Probe EA10.90			Probe EA25.75		
				Enstatit (mol %)		0	Enstatit (mol %)		10	Enstatit (mol %)		25
				Albit (mol %)		100	Albit (mol %)		90	Albit (mol %)		75
T(°C)	T(K)	K <sub>p</sub>	K <sub>p</sub>	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	2,5E-02	3,7E-03	3,08	1,12E-10	7,44E-10	3,55	1,59E-10	1,05E-09	4,98	3,71E-10	2,46E-09
1555	1828,15	2,8E-02	4,1E-03	3,29	1,18E-10	7,92E-10	3,75	1,64E-10	1,10E-09	5,29	3,86E-10	2,59E-09
1560	1833,15	3,1E-02	4,5E-03	3,51	1,24E-10	8,43E-10	3,97	1,70E-10	1,15E-09	5,61	4,02E-10	2,72E-09
1565	1838,15	3,4E-02	5,0E-03	3,74	1,31E-10	8,96E-10	4,20	1,75E-10	1,20E-09	5,95	4,18E-10	2,86E-09
1570	1843,15	3,8E-02	5,5E-03	3,98	1,38E-10	9,53E-10	4,44	1,81E-10	1,25E-09	6,31	4,34E-10	3,01E-09
1575	1848,15	4,3E-02	6,1E-03	4,24	1,45E-10	1,01E-09	4,70	1,87E-10	1,31E-09	6,69	4,52E-10	3,16E-09
1580	1853,15	4,7E-02	6,7E-03	4,51	1,52E-10	1,08E-09	4,97	1,93E-10	1,37E-09	7,09	4,69E-10	3,32E-09
1585	1858,15	5,3E-02	7,4E-03	4,80	1,60E-10	1,14E-09	5,25	1,99E-10	1,43E-09	7,51	4,88E-10	3,49E-09
1590	1863,15	5,8E-02	8,1E-03	5,11	1,68E-10	1,21E-09	5,55	2,06E-10	1,49E-09	7,95	5,07E-10	3,66E-09
1595	1868,15	6,5E-02	8,9E-03	5,44	1,76E-10	1,29E-09	5,86	2,13E-10	1,55E-09	8,42	5,26E-10	3,85E-09
1600	1873,15	7,2E-02	9,8E-03	5,78	1,85E-10	1,37E-09	6,18	2,19E-10	1,62E-09	8,91	5,47E-10	4,04E-09
1605	1878,15	8,0E-02	1,1E-02	6,14	1,95E-10	1,45E-09	6,53	2,26E-10	1,69E-09	9,43	5,68E-10	4,23E-09
1610	1883,15	8,9E-02	1,2E-02	6,53	2,04E-10	1,54E-09	6,89	2,34E-10	1,76E-09	9,97	5,89E-10	4,44E-09
1615	1888,15	9,8E-02	1,3E-02	6,93	2,14E-10	1,63E-09	7,27	2,41E-10	1,83E-09	10,54	6,11E-10	4,66E-09
1620	1893,15	1,1E-01	1,4E-02	7,36	2,25E-10	1,73E-09	7,66	2,49E-10	1,91E-09	11,15	6,35E-10	4,88E-09
1625	1898,15	1,2E-01	1,5E-02	7,81	2,36E-10	1,83E-09	8,08	2,56E-10	1,99E-09	11,78	6,58E-10	5,12E-09
1630	1903,15	1,3E-01	1,7E-02	8,29	2,47E-10	1,94E-09	8,51	2,64E-10	2,07E-09	12,45	6,83E-10	5,36E-09
1635	1908,15	1,5E-01	1,9E-02	8,80	2,59E-10	2,06E-09	8,97	2,72E-10	2,16E-09	13,15	7,08E-10	5,61E-09
1640	1913,15	1,6E-01	2,0E-02	9,33	2,72E-10	2,18E-09	9,45	2,81E-10	2,25E-09	13,88	7,34E-10	5,88E-09
1645	1918,15	1,8E-01	2,2E-02	9,89	2,85E-10	2,30E-09	9,95	2,89E-10	2,34E-09	14,65	7,61E-10	6,16E-09
1650	1923,15	2,0E-01	2,4E-02	10,48	2,98E-10	2,44E-09	10,48	2,98E-10	2,44E-09	15,47	7,89E-10	6,44E-09

## Alkalioxidaktivitäten a(Na<sub>2</sub>O) im System: Enstatit - Albit

[M(O<sub>2</sub>)/M(Na)]<sup>1/4</sup>  
1,08606

				Probe EA40.60			Probe EA55.45			Probe EA85.15		
				Enstatit (mol %)		40	Enstatit (mol %)		55	Enstatit (mol %)		85
				Albit (mol %)		60	Albit (mol %)		45	Albit (mol %)		15
T(°C)	T(K)	K <sub>p</sub>	K <sub>p</sub>	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)	p(Na)/Pa	a(Na <sub>2</sub> O)	a(Na <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	2,5E-02	3,7E-03	4,92	3,60E-10	2,39E-09	2,53	6,81E-11	4,52E-10	1,00	6,64E-12	4,41E-11
1555	1828,15	2,8E-02	4,1E-03	5,23	3,76E-10	2,52E-09	2,71	7,25E-11	4,86E-10	1,06	6,97E-12	4,68E-11
1560	1833,15	3,1E-02	4,5E-03	5,55	3,92E-10	2,66E-09	2,90	7,72E-11	5,24E-10	1,13	7,32E-12	4,96E-11
1565	1838,15	3,4E-02	5,0E-03	5,90	4,09E-10	2,81E-09	3,10	8,21E-11	5,63E-10	1,20	7,68E-12	5,26E-11
1570	1843,15	3,8E-02	5,5E-03	6,27	4,27E-10	2,96E-09	3,32	8,74E-11	6,06E-10	1,28	8,05E-12	5,58E-11
1575	1848,15	4,3E-02	6,1E-03	6,65	4,46E-10	3,12E-09	3,55	9,30E-11	6,51E-10	1,36	8,44E-12	5,92E-11
1580	1853,15	4,7E-02	6,7E-03	7,06	4,65E-10	3,29E-09	3,80	9,88E-11	7,00E-10	1,45	8,85E-12	6,27E-11
1585	1858,15	5,3E-02	7,4E-03	7,49	4,85E-10	3,47E-09	4,06	1,05E-10	7,52E-10	1,54	9,28E-12	6,64E-11
1590	1863,15	5,8E-02	8,1E-03	7,94	5,06E-10	3,66E-09	4,34	1,12E-10	8,07E-10	1,64	9,72E-12	7,03E-11
1595	1868,15	6,5E-02	8,9E-03	8,42	5,27E-10	3,85E-09	4,64	1,19E-10	8,66E-10	1,74	1,02E-11	7,44E-11
1600	1873,15	7,2E-02	9,8E-03	8,93	5,50E-10	4,06E-09	4,95	1,26E-10	9,30E-10	1,84	1,07E-11	7,87E-11
1605	1878,15	8,0E-02	1,1E-02	9,46	5,73E-10	4,27E-09	5,29	1,34E-10	9,97E-10	1,96	1,12E-11	8,33E-11
1610	1883,15	8,9E-02	1,2E-02	10,02	5,97E-10	4,50E-09	5,64	1,42E-10	1,07E-09	2,08	1,17E-11	8,81E-11
1615	1888,15	9,8E-02	1,3E-02	10,61	6,21E-10	4,73E-09	6,02	1,50E-10	1,15E-09	2,21	1,22E-11	9,31E-11
1620	1893,15	1,1E-01	1,4E-02	11,24	6,47E-10	4,98E-09	6,42	1,60E-10	1,23E-09	2,34	1,28E-11	9,84E-11
1625	1898,15	1,2E-01	1,5E-02	11,89	6,74E-10	5,24E-09	6,84	1,69E-10	1,31E-09	2,48	1,34E-11	1,04E-10
1630	1903,15	1,3E-01	1,7E-02	12,58	7,01E-10	5,51E-09	7,29	1,79E-10	1,41E-09	2,63	1,40E-11	1,10E-10
1635	1908,15	1,5E-01	1,9E-02	13,31	7,30E-10	5,79E-09	7,77	1,90E-10	1,51E-09	2,79	1,46E-11	1,16E-10
1640	1913,15	1,6E-01	2,0E-02	14,07	7,60E-10	6,08E-09	8,27	2,01E-10	1,61E-09	2,95	1,53E-11	1,23E-10
1645	1918,15	1,8E-01	2,2E-02	14,87	7,90E-10	6,39E-09	8,81	2,13E-10	1,72E-09	3,13	1,60E-11	1,29E-10
1650	1923,15	2,0E-01	2,4E-02	15,72	8,22E-10	6,71E-09	9,37	2,26E-10	1,84E-09	3,31	1,67E-11	1,36E-10

## Alkalioxidaktivitäten $a(\text{K}_2\text{O})$ im System: Wollastonit - Mikroklin

$[\text{M}(\text{O}_2)/\text{M}(\text{K})]^{1/4}$ 0,95175				Probe WM0.100 Wollastonit (mol %) 0 Mikroklin (mol %) 100			Probe WM10.90 Wollastonit (mol %) 10 Mikroklin (mol %) 90			Probe WM25.75 Wollastonit (mol %) 25 Mikroklin (mol %) 75		
T(°C)	T(K)	Kp	Kp	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	0,13	0,17	0,18	1,63E-14	1,26E-14	0,71	4,65E-13	3,59E-13	1,62	3,74E-12	2,88E-12
1555	1828,15	0,14	0,18	0,20	1,87E-14	1,44E-14	0,76	5,21E-13	4,01E-13	1,74	4,10E-12	3,16E-12
1560	1833,15	0,15	0,20	0,22	2,14E-14	1,65E-14	0,82	5,82E-13	4,48E-13	1,87	4,50E-12	3,46E-12
1565	1838,15	0,17	0,22	0,24	2,44E-14	1,88E-14	0,89	6,50E-13	5,01E-13	2,00	4,93E-12	3,79E-12
1570	1843,15	0,18	0,23	0,26	2,79E-14	2,15E-14	0,96	7,26E-13	5,59E-13	2,14	5,40E-12	4,15E-12
1575	1848,15	0,20	0,25	0,28	3,19E-14	2,45E-14	1,03	8,11E-13	6,23E-13	2,29	5,91E-12	4,54E-12
1580	1853,15	0,21	0,28	0,31	3,63E-14	2,79E-14	1,12	9,04E-13	6,94E-13	2,45	6,47E-12	4,97E-12
1585	1858,15	0,23	0,30	0,34	4,14E-14	3,18E-14	1,20	1,01E-12	7,73E-13	2,62	7,08E-12	5,43E-12
1590	1863,15	0,25	0,32	0,36	4,72E-14	3,62E-14	1,29	1,12E-12	8,61E-13	2,80	7,74E-12	5,94E-12
1595	1868,15	0,27	0,35	0,40	5,37E-14	4,12E-14	1,39	1,25E-12	9,58E-13	3,00	8,46E-12	6,48E-12
1600	1873,15	0,29	0,38	0,43	6,11E-14	4,68E-14	1,50	1,39E-12	1,07E-12	3,20	9,24E-12	7,08E-12
1605	1878,15	0,31	0,41	0,47	6,94E-14	5,31E-14	1,61	1,55E-12	1,18E-12	3,42	1,01E-11	7,72E-12
1610	1883,15	0,34	0,44	0,51	7,88E-14	6,03E-14	1,74	1,72E-12	1,32E-12	3,65	1,10E-11	8,42E-12
1615	1888,15	0,36	0,47	0,55	8,95E-14	6,84E-14	1,87	1,91E-12	1,46E-12	3,89	1,20E-11	9,18E-12
1620	1893,15	0,39	0,51	0,59	1,01E-13	7,75E-14	2,01	2,12E-12	1,62E-12	4,16	1,31E-11	1,00E-11
1625	1898,15	0,42	0,55	0,64	1,15E-13	8,78E-14	2,15	2,35E-12	1,80E-12	4,43	1,43E-11	1,09E-11
1630	1903,15	0,45	0,60	0,70	1,30E-13	9,94E-14	2,31	2,61E-12	1,99E-12	4,73	1,55E-11	1,19E-11
1635	1908,15	0,49	0,64	0,76	1,48E-13	1,13E-13	2,48	2,89E-12	2,21E-12	5,04	1,69E-11	1,29E-11
1640	1913,15	0,53	0,69	0,82	1,67E-13	1,27E-13	2,67	3,20E-12	2,44E-12	5,37	1,84E-11	1,40E-11
1645	1918,15	0,57	0,74	0,88	1,89E-13	1,44E-13	2,86	3,55E-12	2,70E-12	5,72	2,00E-11	1,53E-11
1650	1923,15	0,61	0,80	0,96	2,13E-13	1,62E-13	3,07	3,93E-12	2,99E-12	6,09	2,18E-11	1,66E-11

## Alkalioxidaktivitäten a(K<sub>2</sub>O) im System: Wollastonit - Mikroklin

[M(O<sub>2</sub>)/M(K)]<sup>1/4</sup>  
0,95175

				Probe WM40.60			Probe WM55.45		
				Wollastonit (mol %) 40			Wollastonit (mol %) 55		
				Mikroklin (mol %) 60			Mikroklin (mol %) 45		
T(°C)	T(K)	Kp	Kp	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	0,13	0,17	1,52	3,19E-12	2,46E-12	1,44	2,77E-12	2,13E-12
1555	1828,15	0,14	0,18	1,62	3,44E-12	2,65E-12	1,54	2,99E-12	2,31E-12
1560	1833,15	0,15	0,20	1,73	3,71E-12	2,85E-12	1,64	3,24E-12	2,49E-12
1565	1838,15	0,17	0,22	1,84	4,00E-12	3,08E-12	1,74	3,50E-12	2,70E-12
1570	1843,15	0,18	0,23	1,96	4,31E-12	3,31E-12	1,86	3,79E-12	2,91E-12
1575	1848,15	0,20	0,25	2,08	4,64E-12	3,57E-12	1,98	4,09E-12	3,14E-12
1580	1853,15	0,21	0,28	2,21	5,00E-12	3,84E-12	2,10	4,42E-12	3,39E-12
1585	1858,15	0,23	0,30	2,35	5,38E-12	4,13E-12	2,24	4,77E-12	3,66E-12
1590	1863,15	0,25	0,32	2,50	5,79E-12	4,44E-12	2,38	5,15E-12	3,95E-12
1595	1868,15	0,27	0,35	2,65	6,23E-12	4,77E-12	2,53	5,55E-12	4,26E-12
1600	1873,15	0,29	0,38	2,81	6,69E-12	5,13E-12	2,69	5,99E-12	4,59E-12
1605	1878,15	0,31	0,41	2,99	7,19E-12	5,51E-12	2,86	6,45E-12	4,94E-12
1610	1883,15	0,34	0,44	3,17	7,73E-12	5,91E-12	3,04	6,95E-12	5,32E-12
1615	1888,15	0,36	0,47	3,36	8,30E-12	6,35E-12	3,22	7,49E-12	5,72E-12
1620	1893,15	0,39	0,51	3,56	8,91E-12	6,81E-12	3,42	8,06E-12	6,16E-12
1625	1898,15	0,42	0,55	3,78	9,56E-12	7,30E-12	3,63	8,67E-12	6,62E-12
1630	1903,15	0,45	0,60	4,00	1,03E-11	7,83E-12	3,85	9,33E-12	7,12E-12
1635	1908,15	0,49	0,64	4,24	1,10E-11	8,39E-12	4,09	1,00E-11	7,65E-12
1640	1913,15	0,53	0,69	4,49	1,18E-11	8,99E-12	4,33	1,08E-11	8,22E-12
1645	1918,15	0,57	0,74	4,75	1,26E-11	9,62E-12	4,59	1,16E-11	8,83E-12
1650	1923,15	0,61	0,80	5,03	1,35E-11	1,03E-11	4,86	1,24E-11	9,47E-12

## Alkalioxidaktivitäten $a(\text{K}_2\text{O})$ im System: Diopsid - Mikroklin

$$\frac{[\text{M}(\text{O}_2)/\text{M}(\text{K})]^{1/4}}{0,95175}$$

				Probe DM0.100			Probe DM10.90			Probe DM40.60		
				Diopsid (mol %)		0	Diopsid (mol %)		10	Diopsid (mol %)		40
				Mikroklin (mol %)		100	Mikroklin (mol %)		90	Mikroklin (mol %)		60
T(°C)	T(K)	Kp	Kp	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	0,13	0,17	0,18	1,63E-14	1,26E-14	0,66	3,89E-13	3,00E-13	1,34	2,33E-12	1,80E-12
1555	1828,15	0,14	0,18	0,20	1,87E-14	1,44E-14	0,72	4,46E-13	3,44E-13	1,44	2,53E-12	1,95E-12
1560	1833,15	0,15	0,20	0,22	2,14E-14	1,65E-14	0,78	5,11E-13	3,94E-13	1,53	2,75E-12	2,12E-12
1565	1838,15	0,17	0,22	0,24	2,44E-14	1,88E-14	0,85	5,85E-13	4,50E-13	1,64	2,99E-12	2,30E-12
1570	1843,15	0,18	0,23	0,26	2,79E-14	2,15E-14	0,93	6,70E-13	5,15E-13	1,74	3,24E-12	2,49E-12
1575	1848,15	0,20	0,25	0,28	3,19E-14	2,45E-14	1,01	7,66E-13	5,88E-13	1,86	3,52E-12	2,70E-12
1580	1853,15	0,21	0,28	0,31	3,63E-14	2,79E-14	1,10	8,75E-13	6,72E-13	1,98	3,81E-12	2,93E-12
1585	1858,15	0,23	0,30	0,34	4,14E-14	3,18E-14	1,20	9,99E-13	7,66E-13	2,11	4,13E-12	3,17E-12
1590	1863,15	0,25	0,32	0,36	4,72E-14	3,62E-14	1,30	1,14E-12	8,74E-13	2,25	4,48E-12	3,43E-12
1595	1868,15	0,27	0,35	0,40	5,37E-14	4,12E-14	1,42	1,30E-12	9,96E-13	2,40	4,85E-12	3,72E-12
1600	1873,15	0,29	0,38	0,43	6,11E-14	4,68E-14	1,54	1,48E-12	1,13E-12	2,55	5,25E-12	4,02E-12
1605	1878,15	0,31	0,41	0,47	6,94E-14	5,31E-14	1,67	1,68E-12	1,29E-12	2,72	5,68E-12	4,35E-12
1610	1883,15	0,34	0,44	0,51	7,88E-14	6,03E-14	1,81	1,92E-12	1,47E-12	2,89	6,14E-12	4,70E-12
1615	1888,15	0,36	0,47	0,55	8,95E-14	6,84E-14	1,97	2,18E-12	1,67E-12	3,07	6,64E-12	5,08E-12
1620	1893,15	0,39	0,51	0,59	1,01E-13	7,75E-14	2,13	2,48E-12	1,89E-12	3,27	7,17E-12	5,48E-12
1625	1898,15	0,42	0,55	0,64	1,15E-13	8,78E-14	2,31	2,81E-12	2,15E-12	3,47	7,75E-12	5,92E-12
1630	1903,15	0,45	0,60	0,70	1,30E-13	9,94E-14	2,51	3,19E-12	2,43E-12	3,69	8,37E-12	6,38E-12
1635	1908,15	0,49	0,64	0,76	1,48E-13	1,13E-13	2,72	3,62E-12	2,76E-12	3,92	9,03E-12	6,89E-12
1640	1913,15	0,53	0,69	0,82	1,67E-13	1,27E-13	2,94	4,10E-12	3,12E-12	4,16	9,74E-12	7,43E-12
1645	1918,15	0,57	0,74	0,88	1,89E-13	1,44E-13	3,18	4,64E-12	3,54E-12	4,41	1,05E-11	8,00E-12
1650	1923,15	0,61	0,80	0,96	2,13E-13	1,62E-13	3,44	5,25E-12	4,00E-12	4,68	1,13E-11	8,62E-12

## Alkalioxidaktivitäten a(K<sub>2</sub>O) im System: Diopsid - Mikroklin

$[M(O_2)/M(K)]^{1/4}$ 0,95175
----------------------------------

				Probe DM55.45			Probe DM70.30			Probe DM85.15		
				Diopsid (mol %)		55	Diopsid (mol %)		70	Diopsid (mol %)		85
				Mikroklin (mol %)		45	Mikroklin (mol %)		30	Mikroklin (mol %)		15
T(°C)	T(K)	Kp	Kp	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	0,13	0,17	1,34	2,29E-12	1,77E-12	0,90	8,58E-13	6,61E-13	0,54	2,36E-13	1,82E-13
1555	1828,15	0,14	0,18	1,42	2,48E-12	1,91E-12	0,96	9,29E-13	7,16E-13	0,58	2,66E-13	2,05E-13
1560	1833,15	0,15	0,20	1,52	2,68E-12	2,06E-12	1,03	1,01E-12	7,75E-13	0,63	2,99E-13	2,31E-13
1565	1838,15	0,17	0,22	1,62	2,90E-12	2,23E-12	1,09	1,09E-12	8,39E-13	0,68	3,37E-13	2,59E-13
1570	1843,15	0,18	0,23	1,72	3,13E-12	2,41E-12	1,16	1,18E-12	9,08E-13	0,74	3,79E-13	2,92E-13
1575	1848,15	0,20	0,25	1,83	3,38E-12	2,60E-12	1,24	1,28E-12	9,82E-13	0,80	4,27E-13	3,28E-13
1580	1853,15	0,21	0,28	1,95	3,65E-12	2,80E-12	1,32	1,38E-12	1,06E-12	0,87	4,80E-13	3,69E-13
1585	1858,15	0,23	0,30	2,07	3,93E-12	3,02E-12	1,41	1,49E-12	1,15E-12	0,94	5,39E-13	4,14E-13
1590	1863,15	0,25	0,32	2,20	4,24E-12	3,25E-12	1,50	1,61E-12	1,24E-12	1,01	6,05E-13	4,64E-13
1595	1868,15	0,27	0,35	2,34	4,57E-12	3,51E-12	1,59	1,74E-12	1,34E-12	1,09	6,79E-13	5,21E-13
1600	1873,15	0,29	0,38	2,49	4,93E-12	3,78E-12	1,69	1,88E-12	1,44E-12	1,18	7,61E-13	5,83E-13
1605	1878,15	0,31	0,41	2,64	5,31E-12	4,07E-12	1,80	2,03E-12	1,55E-12	1,27	8,53E-13	6,53E-13
1610	1883,15	0,34	0,44	2,81	5,72E-12	4,37E-12	1,91	2,19E-12	1,68E-12	1,37	9,56E-13	7,31E-13
1615	1888,15	0,36	0,47	2,98	6,15E-12	4,71E-12	2,03	2,36E-12	1,81E-12	1,48	1,07E-12	8,18E-13
1620	1893,15	0,39	0,51	3,16	6,62E-12	5,06E-12	2,16	2,55E-12	1,95E-12	1,60	1,20E-12	9,14E-13
1625	1898,15	0,42	0,55	3,36	7,12E-12	5,44E-12	2,29	2,74E-12	2,10E-12	1,72	1,34E-12	1,02E-12
1630	1903,15	0,45	0,60	3,56	7,66E-12	5,84E-12	2,43	2,96E-12	2,26E-12	1,85	1,49E-12	1,14E-12
1635	1908,15	0,49	0,64	3,77	8,23E-12	6,28E-12	2,58	3,18E-12	2,43E-12	1,99	1,67E-12	1,27E-12
1640	1913,15	0,53	0,69	4,00	8,84E-12	6,74E-12	2,74	3,43E-12	2,61E-12	2,15	1,86E-12	1,42E-12
1645	1918,15	0,57	0,74	4,24	9,49E-12	7,23E-12	2,90	3,69E-12	2,81E-12	2,31	2,08E-12	1,58E-12
1650	1923,15	0,61	0,80	4,49	1,02E-11	7,76E-12	3,08	3,96E-12	3,02E-12	2,48	2,32E-12	1,76E-12

## Alkalioxidaktivitäten a(K<sub>2</sub>O) im System: Enstatit - Mikroclin

[M(O <sub>2</sub> )/M(K)] <sup>1/4</sup> 0,95175				Probe EM0.100 Enstatit (mol %) 0 Mikroclin (mol %) 100			Probe EM10.90 Enstatit (mol %) 10 Mikroclin (mol %) 90			Probe EM25.75 Enstatit (mol %) 25 Mikroclin (mol %) 75			Probe EM40.60 Enstatit (mol %) 40 Mikroclin (mol %) 60		
T(°C)	T(K)	Kp	Kp	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	0,13	0,17	0,18	1,63E-14	1,26E-14	0,38	9,57E-14	7,38E-14	0,79	6,21E-13	4,79E-13	0,80	6,32E-13	4,87E-13
1555	1828,15	0,14	0,18	0,20	1,87E-14	1,44E-14	0,40	1,07E-13	8,23E-14	0,84	6,58E-13	5,07E-13	0,84	6,68E-13	5,15E-13
1560	1833,15	0,15	0,20	0,22	2,14E-14	1,65E-14	0,44	1,19E-13	9,17E-14	0,89	6,97E-13	5,37E-13	0,89	7,06E-13	5,43E-13
1565	1838,15	0,17	0,22	0,24	2,44E-14	1,88E-14	0,47	1,33E-13	1,02E-13	0,94	7,38E-13	5,68E-13	0,94	7,46E-13	5,74E-13
1570	1843,15	0,18	0,23	0,26	2,79E-14	2,15E-14	0,51	1,48E-13	1,14E-13	0,99	7,82E-13	6,01E-13	0,99	7,87E-13	6,05E-13
1575	1848,15	0,20	0,25	0,28	3,19E-14	2,45E-14	0,55	1,64E-13	1,26E-13	1,04	8,27E-13	6,36E-13	1,05	8,31E-13	6,39E-13
1580	1853,15	0,21	0,28	0,31	3,63E-14	2,79E-14	0,59	1,83E-13	1,40E-13	1,10	8,75E-13	6,72E-13	1,10	8,77E-13	6,74E-13
1585	1858,15	0,23	0,30	0,34	4,14E-14	3,18E-14	0,63	2,03E-13	1,56E-13	1,16	9,26E-13	7,11E-13	1,16	9,26E-13	7,10E-13
1590	1863,15	0,25	0,32	0,36	4,72E-14	3,62E-14	0,68	2,26E-13	1,73E-13	1,23	9,79E-13	7,51E-13	1,22	9,76E-13	7,49E-13
1595	1868,15	0,27	0,35	0,40	5,37E-14	4,12E-14	0,73	2,51E-13	1,92E-13	1,29	1,04E-12	7,94E-13	1,29	1,03E-12	7,89E-13
1600	1873,15	0,29	0,38	0,43	6,11E-14	4,68E-14	0,79	2,78E-13	2,13E-13	1,36	1,09E-12	8,38E-13	1,36	1,09E-12	8,32E-13
1605	1878,15	0,31	0,41	0,47	6,94E-14	5,31E-14	0,85	3,08E-13	2,36E-13	1,44	1,16E-12	8,85E-13	1,43	1,14E-12	8,76E-13
1610	1883,15	0,34	0,44	0,51	7,88E-14	6,03E-14	0,91	3,42E-13	2,62E-13	1,51	1,22E-12	9,34E-13	1,51	1,21E-12	9,22E-13
1615	1888,15	0,36	0,47	0,55	8,95E-14	6,84E-14	0,98	3,79E-13	2,90E-13	1,60	1,29E-12	9,86E-13	1,59	1,27E-12	9,71E-13
1620	1893,15	0,39	0,51	0,59	1,01E-13	7,75E-14	1,05	4,19E-13	3,20E-13	1,68	1,36E-12	1,04E-12	1,67	1,34E-12	1,02E-12
1625	1898,15	0,42	0,55	0,64	1,15E-13	8,78E-14	1,13	4,64E-13	3,54E-13	1,77	1,44E-12	1,10E-12	1,75	1,41E-12	1,07E-12
1630	1903,15	0,45	0,60	0,70	1,30E-13	9,94E-14	1,21	5,13E-13	3,92E-13	1,86	1,52E-12	1,16E-12	1,85	1,48E-12	1,13E-12
1635	1908,15	0,49	0,64	0,76	1,48E-13	1,13E-13	1,29	5,67E-13	4,33E-13	1,96	1,60E-12	1,22E-12	1,94	1,56E-12	1,19E-12
1640	1913,15	0,53	0,69	0,82	1,67E-13	1,27E-13	1,39	6,27E-13	4,78E-13	2,06	1,69E-12	1,28E-12	2,04	1,64E-12	1,25E-12
1645	1918,15	0,57	0,74	0,88	1,89E-13	1,44E-13	1,49	6,92E-13	5,27E-13	2,17	1,78E-12	1,35E-12	2,14	1,72E-12	1,31E-12
1650	1923,15	0,61	0,80	0,96	2,13E-13	1,62E-13	1,59	7,64E-13	5,82E-13	2,28	1,87E-12	1,43E-12	2,25	1,81E-12	1,38E-12

## Alkalioxidaktivitäten a(K<sub>2</sub>O) im System: Enstatit - Mikroclin

$[M(O_2)/M(K)]^{1/4}$ 0,95175
----------------------------------

				Probe EM55.45			Probe EM70.30			Probe EM85.15		
				Enstatit (mol %) 55			Enstatit (mol %) 70			Enstatit (mol %) 85		
				Mikroclin (mol %) 45			Mikroclin (mol %) 30			Mikroclin (mol %) 15		
T(°C)	T(K)	Kp	Kp	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)	p(K)/Pa	a(K <sub>2</sub> O)	a(K <sub>2</sub> O)
		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT		IVTAN	FACT
1550	1823,15	0,13	0,17	0,73	5,00E-13	3,86E-13	0,61	3,27E-13	2,52E-13	0,50	1,98E-13	1,52E-13
1555	1828,15	0,14	0,18	0,77	5,33E-13	4,11E-13	0,65	3,51E-13	2,71E-13	0,54	2,17E-13	1,67E-13
1560	1833,15	0,15	0,20	0,82	5,67E-13	4,37E-13	0,69	3,78E-13	2,91E-13	0,58	2,37E-13	1,83E-13
1565	1838,15	0,17	0,22	0,86	6,04E-13	4,65E-13	0,74	4,05E-13	3,12E-13	0,62	2,59E-13	2,00E-13
1570	1843,15	0,18	0,23	0,91	6,43E-13	4,94E-13	0,78	4,35E-13	3,35E-13	0,66	2,84E-13	2,18E-13
1575	1848,15	0,20	0,25	0,97	6,84E-13	5,25E-13	0,83	4,67E-13	3,59E-13	0,70	3,10E-13	2,38E-13
1580	1853,15	0,21	0,28	1,02	7,27E-13	5,58E-13	0,88	5,01E-13	3,84E-13	0,75	3,39E-13	2,60E-13
1585	1858,15	0,23	0,30	1,08	7,73E-13	5,93E-13	0,93	5,37E-13	4,12E-13	0,81	3,70E-13	2,84E-13
1590	1863,15	0,25	0,32	1,14	8,21E-13	6,30E-13	0,99	5,75E-13	4,41E-13	0,86	4,04E-13	3,10E-13
1595	1868,15	0,27	0,35	1,21	8,72E-13	6,68E-13	1,05	6,16E-13	4,72E-13	0,92	4,41E-13	3,38E-13
1600	1873,15	0,29	0,38	1,28	9,26E-13	7,09E-13	1,11	6,60E-13	5,05E-13	0,98	4,81E-13	3,68E-13
1605	1878,15	0,31	0,41	1,35	9,83E-13	7,52E-13	1,18	7,06E-13	5,41E-13	1,05	5,24E-13	4,01E-13
1610	1883,15	0,34	0,44	1,42	1,04E-12	7,98E-13	1,25	7,56E-13	5,78E-13	1,12	5,71E-13	4,37E-13
1615	1888,15	0,36	0,47	1,50	1,11E-12	8,46E-13	1,32	8,08E-13	6,18E-13	1,19	6,22E-13	4,75E-13
1620	1893,15	0,39	0,51	1,58	1,17E-12	8,97E-13	1,40	8,64E-13	6,60E-13	1,27	6,77E-13	5,17E-13
1625	1898,15	0,42	0,55	1,67	1,24E-12	9,50E-13	1,48	9,24E-13	7,05E-13	1,35	7,36E-13	5,62E-13
1630	1903,15	0,45	0,60	1,76	1,32E-12	1,01E-12	1,57	9,87E-13	7,53E-13	1,44	8,01E-13	6,11E-13
1635	1908,15	0,49	0,64	1,86	1,40E-12	1,07E-12	1,66	1,05E-12	8,04E-13	1,54	8,70E-13	6,64E-13
1640	1913,15	0,53	0,69	1,96	1,48E-12	1,13E-12	1,75	1,13E-12	8,58E-13	1,64	9,46E-13	7,21E-13
1645	1918,15	0,57	0,74	2,06	1,57E-12	1,19E-12	1,85	1,20E-12	9,16E-13	1,74	1,03E-12	7,83E-13
1650	1923,15	0,61	0,80	2,17	1,66E-12	1,26E-12	1,96	1,28E-12	9,76E-13	1,85	1,12E-12	8,49E-13



## Danksagung

Herrn Professor Dr.-Ing. L. Singheiser danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-2) zu erstellen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Privatdozent Dr. rer. nat. Michael Müller für die Bereitstellung der interessanten Aufgabe und vor allem für seine Unterstützung in vielerlei Hinsicht. Die Kombination aus geförderter, selbstständiger Arbeit und an Angelpunkten mir zuteil gewordener, notwendiger Unterstützung haben mich persönlich wachsen lassen. Auch seine sehr fortschrittliche Einstellung bezüglich Familie & Beruf hat mir die Möglichkeit gegeben, meine Familie während der Promotionszeit ebenfalls wachsen zu lassen. Ohne seine Unterstützung und sein Verständnis wäre *beides* sicherlich nie möglich gewesen.

Herrn Dr. Laszlo Bencze danke ich besonders für die sehr nützlichen Diskussionen bezüglich der Auswertungen von KEMS-Messungen, aber auch für das viele Wissen über KEMS-Messungen, welches er mir hat zu Teil werden lassen. Er war und ist in dieser Hinsicht, mit all seiner Erfahrung, wie ein Leuchtturm für mich im großen KEMS-Meer.

Frau Dr. Elena Yazhenskikhj möchte ich für die Berechnungen mit Fact Sage danken. Sie hat mir überdies immer Hilfestellung gegeben, wenn es Fragen zum Umgang mit Fact Sage oder der Auswahl der geeigneten Datenbanken ging.

Für die Arbeiten mit der KEMS danke ich:

Herrn Dieter Kath für seine große Unterstützung. Mit seiner unkonventionellen und pragmatischen Art, die Dinge anzugehen, hat er mir wirklich außerordentlich geholfen.

Herrn Günther Pütz danke ich für seine goldenen Hände und seine bemerkenswerte Eigenwilligkeit, die mir stets einen großen Gewinn gebracht hat.

Herrn Selbach, der die KEMS-Apparaturen in unserem Hause nicht nur am Leben erhält, sondern stetig verbessert. Überdies danke ich ihm sehr für jede Form der Hilfestellung - seien es Gespräche zu bestimmten Fragestellungen gewesen oder schnelle Reparaturarbeiten an der KEMS.

Frau Kirsten Pedroza danke ich für das Teilen des Leids und für die Hilfestellung und den Austausch bei der Präparation der Silikate.

Für die Arbeiten an der DTA danke ich:

Herrn MSc. Dietmar Kobertz für die große Hilfe bei der Auswertung der DTA-Messkurven. Mit seinem kaum vergleichbaren Wissen im Bereich thermodynamischer Untersuchungen hat er mir ein Rüstzeug mitgegeben, von dem ich sehr profitiert habe.

Herrn Serdar Yogun für die große Unterstützung bei der Präparation von Natriumoxid und der Bereitstellung der Proben für das Messsystem  $\text{Na}_2\text{O}$ -CaO. Besonders hervorheben möchte ich, dass er sogar am Wochenende nicht müde geworden ist, mir seine Unterstützung zu Teil werden zu lassen.

Außerdem danke ich Frau Inge Dreger für ihre Hilfe in allen Belangen und für ihre Freundschaft, die wie ein Licht in dunklen Zeiten der Arbeit war.

Überdies gilt mein Dank:

Frau Figge, Frau Felden, Frau Fix, Herrn Jöcken, Herrn Dank, Herrn Ziegner und allen anderen die in irgendeiner Form einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.