

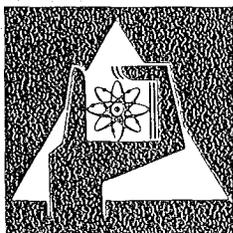
**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

August 1976

KFK 2302

Zum analytischen Einsatz von Festelektrolyt-Sonden

H. Sundermann



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

KFK 2302

ZUM ANALYTISCHEN EINSATZ VON FESTELEKTROLYT-SONDEN

H. Sundermann

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden Messprinzip und Potential-Abweichungen erörtert. Aktivitäts- und Verteilungskoeffizienten werden im multinären Zusammenhang dargestellt und zur Einschränkung chemischer Eichungen die zugehörigen elektrochemisch-thermodynamischen Beziehungen für EMK–Temperatur–, EMK–Konzentrations– sowie EMK–T–C–Darstellungen erbracht. Zur chemischen Fixierung der EMK–T–Felder wurde ein potentio–coulometrisches Verfahren sowie elektronische Entwicklungen zur automatischen Messwerterfassung mit direkter analytischer Messwertwandlung erstellt. –

SUMMARY

Analytic- Metallurgical Application of Solid-Electrolyts

The measurement principle and deviations are discussed. The activity and distribution coefficients are represented in multinary systems and the appropriate electrochemical–thermodynamical relationships are given of the EMF vs temperature, EMF vs concentration and EMF vs T–C plots in order to restrict the number of chemical calibrations. To define chemically the EMF–T–fields a potentio–coulometric method was established and electronic systems were developed allowing automatic recording of measured values with direct transformation into required analytical data.

RESUME

Le principe de la mesure et les écarts de potentiel sont examinés. Les coefficients d'activité et de distribution sont représentés dans un contexte multinaire; pour limiter le nombre d'étalonnages chimiques. On donne les relations électrochimiques-thermodynamiques correspondant aux diagrammes FEM-température, FEM-concentration et FEM-température-concentration. Pour définir chimiquement les champs FEM-température, on a mis au point un procédé potentio-coulombmétrique, ainsi que des systèmes électroniques pour l'enregistrement automatique des valeurs mesurées et leur transformation directe en données analytiques.

Der Autor, Doz. Dr. H. Sundermann, ist zur Zeit von der GfK zur IAEA in Wien delegiert.

EINLEITUNG.

EMK- Bestimmungen über Ionen leitende Festelektrolyte finden in Thermodynamik, chemischer Analytik und vor allem im metallurgischen Bereich zunehmend Bedeutung. — Die Zuordnung der gemessenen Potentiale zu den interessierenden thermodynamischen oder analytischen Grössen, insbesondere zu gesuchten Konzentrationswerten, geschieht meistens noch durch aufwendige chemische Analysenreihen für Eichkurven, Tabellen oder Schablone.

Die vorliegenden Untersuchungen haben diesem Stand gegenüber zum Ziel, einerseits durch Darstellung der thermodynamisch-elektrochemischen Korrelationen den erforderlichen chemischen Analysenaufwand einzuschränken und zum anderen die Messwerte über thermodynamische und elektrochemische Beziehungen in einer elektronischen Messwertwandlung unmittelbar in die für das jeweilige Bestimmungsmedium gesuchten Konzentrationswerte zu überführen.*—

In der Darstellung wird ohne Einschränkung der Zusammenhänge von Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten ausgegangen, da gerade der Sauerstoffbestimmung im technischen, analytischen und metallurgischen Bereich eine besondere Bedeutung zukommt. Die verschiedenen Anwendungsbereiche sind in *Tabelle 1* aufgeführt.

1. ZUM MESSPRINZIP

Am Beispiel eines Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten ist in *Abb. 1* das Messprinzip vereinfachend dargestellt. Der Elektrolyt trennt zwei Räume unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke bzw. unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen.

Die beiden metallisierten, meist platinieren Grenzflächen des Elektrolyten bilden Anode und Kathode. Links sei ein Sauerstoff- Bezugspartialdruck p_0 vorgegeben, der Druck p_1 sei zu bestimmen. Im Beispiel sei $p_0 > p_1$. Beim Durchgang der Ionen eines Mols Sauerstoff O_2 von links nach rechts wird dabei im Druckgefälle die Arbeit $A_p = RT \ln p_1/p_0$ gewonnen, andererseits aber müssen die Ionen gegen die sich ausbildende Potentialdifferenz $E = \varphi_1 - \varphi_0$ die Arbeit $A_e = (\varphi_1 - \varphi_0) \cdot z \cdot F$ leisten. ($F =$ Faradaykonstante, $z =$ Wertigkeit, gleich 4 bezogen auf O_2). Im Gleichgewicht kompensieren sich die Arbeitsanteile: $A_p + A_e = 0$.

Für die EMK ergibt sich somit

$$1.1. \quad E = \frac{RT}{4F} \ln p_0/p_1$$

Wenn die Zelle mit dem Ionenwiderstand R_i über einen externen Widerstand R_e belastet wird, reduziert sich die EMK auf die Klemmenspannung E^*

$$1.2. \quad E^* = E \frac{R_e}{R_e + R_i}$$

Besitzt der Elektrolyt auch eine Elektronenleitung, so sei der zugehörige Elektronenwiderstand R_e nun anstelle des vorherigen Aussenwiderstandes zusammen mit R_i parallel als eine die Ionenleitfähigkeit σ_i überlagernde Elektronenleitfähigkeit σ_e gesetzt.

Mit $\frac{R_e}{R_e + R_i} = \frac{\sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \equiv t_i$ wobei t_i gleich der Ionenüberführungszahl, folgt gemäss Gl. 1.2

$$1.3. \quad E^* = E \cdot t_i$$

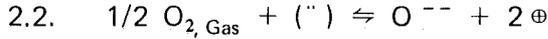
Setzt man $p_1 = p$ bzw. $p_0 = p + dp$ und führt t_i als druckabhängig in Gleichung 1.2 ein, so erhält man schliesslich die bekannte Gleichung^{1,2}

$$1.4. \quad E^* = \frac{RT}{4F} \int_{p_1}^{p_0} t_i \frac{dp}{p} = \frac{1}{4F} \int_{\mu_1}^{\mu_0} t_i d\mu$$

* Vorgetragen: Kernforschungszentrum Rossendorf, 9.9.1975

2. POTENTIALABWEICHUNGEN

Die durch Festelektrolyt-Sonden (*Abb. 2*)^{3,4} gemessenen Zellspannungen können aus verschiedenen Gründen gegenüber der nach Gleichung 1.1 erwarteten EMK abweichen. Eine der wesentlichen Ursachen ist gegeben, wenn über Reaktionen⁵ wie



im Elektrolyten bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken neben der Ionenleitung infolge Überschusselektronen n-Leitung oder bei höheren Drücken infolge Defektelektronen p-Leitung auftritt. Solange im Elektrolyten die Konzentrationen $[\text{O}^{--}]$ und $[(\cdot\cdot)]$ hinreichend hoch und damit relativ konstant bleiben, resultiert aus obigen Reaktionsgleichungen mit den Verteilungskonstanten k_- und k_+

$$2.3. \quad k_- = c_-^2 p^{1/2} \quad \text{wobei } c_- = [\ominus]$$

$$2.4. \quad k_+ = c_+^2 p^{-1/2} \quad \text{wobei } c_+ = [\oplus]$$

Mit der Ionenleitfähigkeit σ_i und der Elektronenleitfähigkeit $\sigma_e = \sigma_- + \sigma_+$ gilt für die Überföhrungszahl $t_i = 1/(1 + \sigma_-/\sigma_i + \sigma_+/\sigma_i)$.

Setzt man nach H. Schmalzried⁶ $\sigma_-/\sigma_i = \alpha_- c_-$ und $\sigma_+/\sigma_i = \alpha_+ c_+$ und definiert $\alpha_- \cdot \sqrt{k_-} \equiv p_-^{1/4}$ sowie $\alpha_+ \cdot \sqrt{k_+} \equiv p_+^{-1/4}$, so erhält man nach Integration der Gleichung 1.4.

$$2.5. \quad E^* = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{p_+^{1/4} + p_1^{1/4}}{p_+^{1/4} + p_0^{1/4}} - \ln \frac{p_-^{1/4} + p_1^{1/4}}{p_-^{1/4} + p_0^{1/4}} \right]$$

Daraus ergibt sich, dass

$$t_i(p) = 1/2 \quad \text{für } p_- = p \ll p_+ \text{ oder } p_+ = p \gg p_-$$

Für $p_+ \gg (p_0, p_1)$ verschwindet in Gl. 2.5 der erste Term;

ist ferner $p_- \ll (p_1, p_0)$, dann geht Gl. 2.5 in 1.1 über. –

Wie aus der Herleitung hervorgeht, gilt Gleichung 2.5 nur dann, wenn auch im Inneren des Elektrolyten gegenüber den an seinen äusseren Grenzen vorliegenden Partialdrücken Gleichgewicht herrscht, d.h., wenn im Elektrolyten entsprechend den Gleichungen 2.1. bzw. 2.2 in Abhängigkeit der äusseren Partialdrücke Sauerstoff solange aus- bzw. eingebaut wird, bis die Verteilungen zu Gleichungen 2.3 bzw. 2.4 vorliegen.

In *Abb. 3* ist der Potentialverlauf zwischen den Elektroden im Inneren des Elektrolyten in Abhängigkeit von der Ortskoordinate x schematisch dargestellt für den Fall, dass die Elektrolytflächen parallel zum Feldverlauf gegen Sauerstoffaustausch isoliert sind. – Solange $t_i = 1$ bleibt, ändert sich das Potential linear mit x bzw. mit $\ln p$, wobei $p = p(x)$ den dem Inneren zugeordnete Gleichgewichtspartialdruck $p_0 \leq p(x) \leq p_1$ darstellt. Wird $t_i(x) < 1$, so bleibt das Potential gegenüber dem sonst vorliegenden linearen Zusammenhang zurück.

Die Einstellung der Gleichgewichte 2.3 bzw. 2.4 längs der Ortskoordinate x kann als Austauschreaktion nach 2.1 bzw. 2.2 natürlich nicht spontan erfolgen. Je grösser der räumliche Abstand $x(p_1) - x(p_0)$ ist, desto länger wird die Übergangszeit für die Einstellung des Gleichgewichtes im Inneren des Elektrolyten dauern. – Während Kurzzeitmessungen liegt daher u.U. gar nicht die zum Gleichgewicht sondern die zur Vorgeschichte des Elektrolyten gehörende Verteilung für $t_i(x)$ vor.

Durch geeignete Vorbehandlung, z.B. durch isobares Tempern entsprechend der Messtemperatur sollte daher für Kurzzeitmessungen u.U. eine zu (p_0, p_1) im Gleichgewicht gehörige Elektronenleitung zu unterlaufen sein.

Messabweichungen gegenüber der eigentlichen EMK können auch im Zusammenhang mit der thermischen Ansprechempfindlichkeit des Festelektrolyten auftreten. Bei Temperatursenkungen um ca. 100°K steigt der Innenwiderstand von Elektrolyten wie ZrO_2 oder ThO_2 um ca. eine Größenordnung³. Dies kann bei zu geringem Widerstand des äusseren Messkreises zu einer Abweichung gemäss Gleichung 1.2 führen. Ferner kann bei zu niedrigen Temperaturen die Einstellung des Gleichgewichtes an den Elektrodenflächen gestört sein.

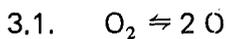
Ein in der Wirkung ähnlicher Effekt kann auftreten, wenn durch den Festelektrolyten infolge galvanischer Überlastung ein zu starker Ionenstrom oder infolge Porosität^{7,8} ein so starker Molekularstrom fliesst, dass das chemische Potential des Sauerstoffs in der Elektrode mit dem im Messmedium nicht mehr übereinstimmt. –

Im nachfolgenden wird stets von Gleichung 1.1 ausgegangen, also t_i gleich 1 angenommen. Dies ist keine Einschränkung, da E^* stets über Gl. 2.5 oder eine entsprechende Näherung auszuwerten ist. –

3. VERTEILUNGS- UND AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN

In *Abb. 1* wurde schematisch die Bestimmung eines unbekanntes Partialdruckes p_1 gegenüber einem Referenzdruck p_0 dargestellt. Steht nun der Partialdruck p_1 im Gleichgewicht mit der ebenfalls unbekanntes Sauerstoffkonzentration c , z.B. in einer Schmelze, dann würde die Einführung einer Messsonde in die Schmelze die gleiche EMK wie die zur Gasphase gehörigen liefern. Gleichung 1.1 würde den zur Schmelze zugehörigen Gleichgewichtspartialdruck p_1 liefern, die zugehörige Konzentration c bliebe jedoch zunächst weiter unbekannt. Es gilt demnach, den Zusammenhang zwischen Gleichgewichtspartialdruck p und der Löslichkeit bzw. der Konzentration des Sauerstoffs in der Schmelze darzustellen.

Für den Übergang von Sauerstoff aus der Gasphase in eine Metallschmelze gilt die Reaktionsgleichung



Im Gleichgewicht muss die Differenz der chemischen Potentiale μ zu den beiden Phasen verschwinden, somit gilt:

$$3.2. \quad 2 \mu_{\text{O}}^0 + 2 \cdot RT \ln f c_{\text{O}} - \mu_{\text{O}_2}^0 - RT \ln p_{\text{O}_2} = 0$$

Der Standardzustand des gelösten Sauerstoffs μ_{O}^0 bezieht sich auf den Zustand idealer Verdünnung in der jeweiligen Schmelze. Für die Normierung des Aktivitätskoeffizienten f gilt somit $f = 1$ für $c \rightarrow 0$.

Da im flüssigen Metallsystem die Sättigungskonzentration des Sauerstoffs $c_{\text{O},s} \ll 1$ bleibt, gilt $f = 1$ für alle c_{O} . – Aus 3.2. folgt

$$3.3. \quad [2 \mu_{\text{O}}^0 - \mu_{\text{O}_2}^0] / RT = \Delta G / RT = - \ln k = \ln p / c^2$$

Es gilt somit die Henry'sche Verteilung

$$3.4. \quad c^2 / p = c_s^2 / p_s = k$$

Wird dem reinen geschmolzenen Metall M_1 ein zweites Metall M_2 zugegeben, dann liegt zusammen mit dem gelösten Sauerstoff eine ternäre Schmelze (0,1,2) vor.

Anstelle des Standardpotentials $\mu_{\text{O}}^0 \equiv \mu_{\text{O},1}^0$ in Gleichung 3.3. muss nun auf den neuen Standardzustand $\mu_{\text{O},1,2}^0$ bezogen werden. Anstelle $k \equiv k_{0,1}$ tritt dementsprechend die ternäre Verteilungskonstante $k_t \equiv k_{0,1,2}$ auf. –

Setzt man

$$3.5. \quad k_{0,1,2} = \gamma_{0,1,2}^2 \cdot k_{0,1} \quad \text{dann folgt}$$

$$3.6. \quad k_{0,1,2} = \gamma_{0,1,2}^2 \cdot c_{0,1,2}^2 / p_{0,1,2} = \gamma_{0,1,2}^2 \cdot c_{0,1,2,s}^2 / p_{0,1,2,s}$$

Der Koeffizient $\gamma_{0,1,2}$ tritt somit in Anwesenheit einer ternären Komponente als Aktivitätskoeffizient des gelösten Sauerstoffs auf, wenn man seinen Standardzustand weiter auf das binäre System (0,1) bezieht. Zu beachten ist, dass $\gamma_{0,1,2} \neq \gamma_{0,2,1}$ ist!

Der Koeffizient γ ist wie vorher für $c_{0,s} \ll 1$ unabhängig von c_0 , aber nunmehr abhängig von der Konzentration der zugefügten ternären Komponente!

Diesen Einfluss der ternären Komponente auf die formal auf das Metall 1 bezogene Aktivität des Sauerstoffs kann man durch einen Wechselwirkungskoeffizienten ϵ charakterisieren:

$$3.7. \quad \epsilon_{0,1,2} = \partial \ln \gamma_{0,1,2} / \partial c_2 \quad \text{bzw.} \quad \epsilon_{0,2,1} = \partial \ln \gamma_{0,2,1} / \partial c_1$$

Es ist zu beachten, dass oft auch anstelle von Gl. 1.1 direkt von Gl.

$$E = RT/2F [1/2 \ln p_0 - \ln \gamma^* - \ln c],$$

ausgegangen wird, wobei γ^* als Aktivitätskoeffizient bezeichnet wird, obwohl dann $\gamma^* \equiv k_t^{-1/2}$ ist. Beim Vergleich mit Gl. 3.7 ist dann zu beachten, $\delta \ln \gamma^* = -\delta \ln \gamma$.

Im Realfall metallischer Schmelzen liegen meist multinäre Systeme (0,1,...,n) vor. Würde man n binäre Schmelzen (0,i), die alle unter dem gleichen Gleichgewichtspartialdruck $p_{0,i} = p_{0,v}$ stehen, zu einer multinären Schmelze zusammenfügen, so würde auch für diese der ursprüngliche Partialdruck $p_{0,v}$ als nunmehr multinärer Gleichgewichtspartialdruck unverändert bleiben, wenn zwischen den n metallischen Schmelzkomponenten keine unterschiedlichen Wechselwirkungen bestehen würden. In diesem idealisierten Fall würde mit $c_{0,i} \ll 1$ für alle i gelten:

$$3.8. \quad c_{0,m} - \text{ideal} = \sum_{i=1}^n c_{0,i} \cdot c_{i,m}$$

Der Index m steht für multinär, z.B., $c_{0,m} \equiv c_{0,1,2,\dots,n}$.

Für die multinäre Verteilungskonstante $k_{0,m} = c_{0,m}^2 / p_{0,m}$ würde gelten:

$$3.9. \quad \sqrt{k_{0,m} - \text{ideal}} = \sum_i c_{i,m} \sqrt{k_{0,i}}$$

Im Realfall sind die $c_{i,m}$ in diesem thermodynamischen Modell durch die zugehörigen multinären Aktivitäten $a_{i,m}$ zu ersetzen. Damit folgt:

$$3.10. \quad c_{0,m} = \sum_i a_{i,m} c_{0,i} \quad \text{oder} \quad c_{0,t} = c_{0,1} \cdot a_{1,2} + c_{0,2} \cdot a_{2,1} \quad \text{im ternären Fall,}$$

$$3.11. \quad \sqrt{k_{0,m}} = \sum_i a_{i,m} \sqrt{k_{0,i}} \quad \text{oder} \quad \sqrt{k_{0,t}} = a_{1,2} \sqrt{k_{0,1}} + a_{2,1} \sqrt{k_{0,2}} \quad \text{im ternären Fall.}$$

Für den Verteilungskoeffizienten gilt analog zu 3.5

$$3.12. \quad c_{0,m}^2 / p_{0,m} = k_{0,m} = k_{0,i} \cdot \gamma_{0,i,\dots,i-1, i+1,\dots,n}^2 \quad \text{daraus folgt weiter:}$$

$$3.13. \quad \gamma_{0,i} = \sum_{\nu=1}^n a_{\nu,m} [k_{0,\nu} / k_{0,i}]^{1/2}.$$

Im allgemeinen sind die benötigten multinären Aktivitäten kaum zugänglich und höchstens für spezielle ternäre Systeme bekannt, in denen sie wegen $c_{0,t} \ll 1$ mit den binären Aktivitäten übereinstimmen.

Da nun aber die in den Systemen je nach Löslichkeit in Größenordnungen unterschiedlich auftretende $c_{0,i}$ als binäre Konzentration zugänglich sind und andererseits die multinären

Aktivitäten $a_{i,m}$ eng in der Grössenordnung der Konzentration bleiben, stellen die obigen Beziehungen auch noch gute orientierende Näherungen dar, wenn anstelle der Aktivitäten einfach die Konzentrationen eingesetzt werden.—

Für den ternären Fall sind in *Abb. 4 die Zusammenhänge geometrisch dargestellt:*

Ausgehend vom ternären Dreieck (0,1,2) wird zunächst die Ecke (0) senkrecht zu (1,2) nach ∞ verschoben. Damit sind die Konzentrationen $c_0 \ll 1$ nach rechts im beliebigen Masstab auftragbar. —

Im Punkte $c_{0,1}$ bzw. $c_{0,2} = 0$ werden über den Rand (0,1) bzw. (0,2) die Schenkel der Winkel $\alpha_{0,1}$ bzw. $\alpha_{0,2}$ aufgetragen, wobei $\text{ctg } \alpha_{0,1} = \sqrt{k_{0,1}}$. Für einen beliebigen Wert $\sqrt{p} = \text{constant}$ werden die zugehörigen Punkte $c_{0,1}(p)$ bzw. $c_{0,2}(p)$ verbunden. Auf dieser Verbindungslinie liegen dann die ternären Werte für $c_{0,t} - \text{ideal}$, zugeordnet jeweils $c_{1,2}$ bzw. $c_{2,1}$. Verbindet man $c_{0,2}(p)$ mit $c_{0,1} = 0$, so liegen auf dieser Verbindungslinie die Werte $c_{2,1} \cdot c_{0,2}$. Die Indices 1 und 2 sind vertauschbar. —

Damit ist gemäss 3.8. $c_{0,t} - \text{ideal}$ in seinen beiden Termen bestimmt. — Trägt man nun links über den Rand (1,2) die zugehörigen Aktivitäten des Systems (1,2) auf, so sind auf dem Rand (1,2) die Werte $c_{2,1}$ bzw.

$c_{1,2}$ durch $a_{2,1}$ bzw. $a_{1,2}$ zu ersetzen und mit Hilfe der zuvor beschriebenen Verbindungslinie [$c_{0,2}(p)$, $c_{0,1} = 0$] die sich ergebenden Teilkonzentrationen als $a_{1,2} \cdot c_{0,1}$ plus $a_{2,1} \cdot c_{0,2}$ über $c_{0,t} - \text{ideal}$ hinaus als $c_{0,t} - \text{real}$ aufzutragen.

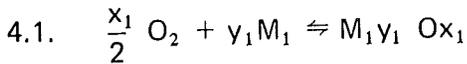
Damit entsteht die Kurve $c_{0,t} - \text{real}$ für $p = \text{constant}$.

Aus $\text{ctg } \alpha_t = c_{0,t} \cdot p^{-1/2} = \sqrt{k_{0,t}}$ ergibt sich die ternäre Verteilungskonstante $k_{0,t}$.

Die Bestimmung der ternären Löslichkeitslinie $c_{0,t,s}$ setzt die Bestimmung von $p_{0,t,s}$ als Funktion von $c_{1,t}$ bzw. $c_{2,t}$ voraus.

4. BESTIMMUNG DER TERNÄREN LÖSLICHKEIT

Zur Bestimmung der ternären Löslichkeit $c_{0,t,s}$ und des zugehörigen Sättigungspartialdruckes $p_{t,s}$ wird von der Bildung eines Oxides ausgegangen nach der Reaktionsgleichung



Ausser M_1 sei noch ein weiteres Metall M_2 in der Schmelze, von dem zunächst angenommen wird, dass es kein Oxid bildet. Berücksichtigt man, dass

$$4.2. \quad \mu_{\text{oxid}} = \mu_{\text{oxid}}^0(c_{0,t} = c_{0,t,s}) + RT \ln a_{\text{oxid}}/a_{\text{oxid},s} \text{ wobei } a_{\text{oxid}} \text{ die Aktivität des } \textit{gelösten}$$

Oxids darstellt, dann folgt aus 4.1.

$$4.3. \quad \Delta G_{\text{oxid}}/RT = - \ln k_{\text{oxid}} = \ln [a_{\text{M}_1}^{y_1} p^{x_1/2} a_{\text{oxid},s}/a_{\text{oxid}}]$$

für $c_{0,t} = c_{0,t,s}$ mit $a_{\text{oxid}} = a_{\text{oxid},s}$ folgt

$$4.4. \quad k_{\text{ox},1} = p_{t,s,1}^{-x_1/2} \cdot a_{\text{M}_1}^{-y_1} \quad \text{oder} \quad p_{t,s,1} = [k_{\text{ox},1} \cdot a_{\text{M}_1}^{y_1}]^{-2/x_1}$$

Eine entsprechende Gleichung gilt mit dem Index 2, wenn auch das Metall M_2 ein Oxid₂ bildet. (Bei Mischoxidbildung ist von der jeweils zugehörigen Reaktionsgleichung auszugehen.) Von den Oxiden 1 bzw. 2 bildet sich dasjenige, welches den kleineren Gleichgewichtspartialdruck $p_{t,s}$ besitzt.

Dieser ternäre Sättigungspartialdruck ist gegenüber dem zugehörigen binären um den Faktor

a^{-2y_1/x_1} erhöht, es gilt:

$$4.5. \quad p_{s,\text{binär}} = p_{s,t} \cdot a^{2y_1/x_1} = k_{\text{ox},1}^{-2/x_1}$$

In Gleichung 4.3. wurde formal zulässig von der Existenz eines *gelösten* Oxids ausgegangen. Tatsächlich jedoch ist das Oxid im flüssigen Metall elementar gelöst. Dies bedeutet, dass a_{ox} quantitativ durch c_0^x zu ersetzen ist. — Für den binären Fall mit $a_{\text{M}} = 1$ folgt somit aus

Gleichung 4.3

$$4.6. \quad k_{\text{ox}}^{-1} = p^{x/2} \cdot c_{\text{O}_2}^x / c_0^x = p_s^{x/2} \quad (\text{binär}), \text{ sowie}$$

$$4.7. \quad k_{0, \text{binär}} = c_{\text{O}_2}^{-2} \cdot k_{\text{ox}}^{-2/x}$$

(Dies ergibt sich auch, wenn man in Gl. 3.4 $p_{s, \text{binär}} = k_{\text{ox}}^{-2/x}$ einsetzt.)
Für den ternären Fall gilt:

$$4.8. \quad k_{0,t} [c_{\text{O}_2,t}^{-2} \cdot k_{\text{ox}}^{-2/x}] a_M^{-2y/x}$$

Aus den Gleichungen 3,5, 4.7 und 4.8 folgt die weitere Beziehung:

$$4.9. \quad \gamma_{0,1,2} = a_{M_1}^{-y_1/x_1} c_{\text{O}_2,t} / c_{\text{O}_2,1,2,s}; \text{ die Indices 1 und 2 sind vertauschbar.}$$

Anmerkung:

Ausgehend von einem festkörperphysikalischen Modell kam C. Wagner¹⁰ für die ternäre Löslichkeit zu der Beziehung $\ln c_{\text{O}_2,t,s} = c_1 \ln c_{\text{O}_2,1,s} + c_2 \ln c_{\text{O}_2,2,s}$, die für $p_{\text{O}_2,1,s} = p_{\text{O}_2,2,s} = p_{\text{O}_2,t,s}$ sowie $c_{\text{O}_2,1,s} = c_{\text{O}_2,2,s}$ und $a_1 = c_1$ sowie $a_2 = c_2$ in Gl. 3.10 übergeht.

Für die ternäre Verteilung ergibt sich dann anstelle von Gl. 3.11 $k_{0,t} = k_{\text{O}_2,1}^c \cdot k_{\text{O}_2,2}^c$

Beide Beziehungen werden in Abschnitt 7 experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

5. ELEKTROCHEMISCH-THERMODYNAMISCHE BEZIEHUNGEN *

Über den Verlauf von EMK–T–Kurven (vergl. Abb. 5) ergibt sich aus Messungen:

- 1.) In einer Schmelze mit überschüssigem, nicht gelöstem Oxid, wenn also $c(T) = c_s(T)$, fällt die EMK linear mit der Temperatur ab, bis bei einer Temperatur $T = T^*$ alles Oxid gelöst ist.
- 2.) Bei weiterer Temperaturerhöhung, $T > T^*$, wenn also in der untersättigten Schmelze $c = c_u = c_s(T^*)$ ist, verläuft die EMK weiterhin linear mit der Temperatur, jedoch unter anderem Neigungswinkel.

Unter Berücksichtigung von 1.) und Gl. 1.1. gilt also:

$$5.1. \quad E_s = RT/4F \cdot \ln p_0/p_s = E_s(T^*) + m_s[T-T^*] \quad , \text{ Analog folgt mit 2.) oben:}$$

$$5.2. \quad E_u = RT/4F \cdot \ln p_0/p_u = E_s(T^*) + m_u[T-T^*]$$

Aus Gl. 5.1. folgt, dass $\ln p_s$ eine lineare Funktion von $1/T$ ist. Es kann daher gesetzt werden

$$5.3. \quad \lg p_s = \alpha - \beta/T$$

Gl. 5.3 steht im Einklang damit, dass die ΔG_{ox} –Werte lineare Funktionen von T sind, solange keine Phasenumwandlungen durchlaufen werden. In jedem Fall gilt daher 5.3 intervallweise und bleibt darüberhinaus eine gute Näherung. Mit $k = c^2/p$ folgt aus 5.1 und 5.2

$$5.4. \quad d(E_u - E_s)/dT = m_u - m_s = R/2F \cdot [\ln c_s(T)/c_s(T^*) + d \ln c_s(T)/d \ln T]$$

Aus dieser Differentialgleichung folgt, dass

$$5.5. \quad \lg c_s(T) = \gamma - \delta/T$$

Aus der thermodynamischen Beziehung $\partial \ln c / \partial T|_P = -\lambda/RT^2$ (wobei $P = \text{Systemdruck}$) folgt mit $D \lg = \ln$ für die Lösungswärme $-\lambda = D\delta R$.

* Vorgetragen: 7.12.71, VDEh, Chemikerausschuss

Setzt man Gl. 5.4 in 5.3 ein, so ergibt sich

5.6. $m_u = m_s + D\delta R/2FT^*$; daraus folgt, dass der Temperaturkoeffizient m_u der $E_u - T$ -Geraden von T^* abhängt. Dies wurde offenbar in manchen Untersuchungen nicht beachtet und führte zu Schlüssen, dass z.B. EMK-Bestimmungen im flüssigen Natrium nicht reproduzierbar seien.¹¹

Unter Beachtung, dass zwar $c_u \equiv c_s(T^*)$ dagegen $p_u \neq p_s(T^*)$, ergibt sich aus Gl. 4.3. und 4.5 für die Verteilungskonstante k

$$5.7. \quad \lg k = \lg c_s^2(T)/p_s(T) = \lg c_s^2(T^*)/p_u(T) = 2\gamma - \alpha + [\beta - 2\delta]/T$$

mit den Abkürzungen für die für jedes Schmelzsystem charakteristischen Parameter $2\gamma - \alpha = \sigma$ und $\beta - 2\delta = \tau$ folgt

$$5.8. \quad \lg k = \sigma + \tau/T$$

Für den Partialdruck bei Untersättigung ergibt sich damit die Temperaturabhängigkeit

$$5.9. \quad \lg p_u = \alpha - 2\delta/T^* + [2\delta - \beta]/T = \lg p_s + 2\delta(1/T - 1/T^*)$$

Setzt man $c^\beta/p^\delta \equiv K^*$, so stellt K^* mit $\lg K^* = \beta\gamma - \alpha\delta$ einen temperaturunabhängigen Verteilungs-Modul dar.

Berücksichtigt man für den Bezugsdruck p_0 die allgemeine Darstellung $\lg p_0 = \alpha_0 - \beta_0/T$, so resultieren für die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der EMK Werte bei Sättigung bzw. bei Untersättigung mit Extrapolation in das Übersättigungsgebiet die Gleichungen:

$$5.10. \quad E_s(T) = DR/4F \cdot [T(\alpha_0 - \alpha + 2\gamma - 2 \lg c_s(T)) + \beta - \beta_0 - 2\delta]$$

$$5.11. \quad E_u(T) = DR/4F \cdot [T(\alpha_0 - \alpha + 2\gamma - 2 \lg c_s(T^*)) + \beta - \beta_0 - 2\delta]$$

Die in das Gebiet der Übersättigung extrapolierten EMK-T-Geraden schneiden sich in den Punkten $T = 0$, $\varphi_u = [\beta - \beta_0 - 2\delta] DR/4F$.

T^* ergibt sich aus den Schnittpunkten der $E_s(T)$ - mit der jeweiligen $E_u(T)$ -Geraden

Die Systemparameter α , β und δ sind allein aus dem EMK-T-Feld bestimmbar. Dieses Feld ergibt sich bereits aus zwei Punkten der $E_s(T)$ - Geraden und zwei Punkten einer einzigen $E_u(T)$ - Geraden.

Unmittelbar aus dem EMK-T-Feld ergibt sich auch der jeweilige Sättigungsgrad einer Schmelze, d.h. die relative Sauerstoffkonzentration $x = c_u/c_s$ zu

$$5.12. \quad x = \delta [1/T^* - 1/T]$$

Zur Bestimmung des letzten Systemparameters γ und damit zur chemischen Fixierung des gesamten EMK-T-C-Feldes genügt eine einzige dem Feld zugeordnete Konzentrationsangabe, was also die Aufstellung sonst üblicher langwieriger Analysenreihen erübrigt!

Bildet man zu 5.10 und 5.11 die inversen Gleichungen, so ergibt sich die für die Auswertung praktischere Darstellung

$$5.13. \quad \lg c_u = \varphi_u \cdot L/T + M/T + N \quad \text{mit} \quad L = -2F/DR; \quad M = [\beta - \beta_0 - 2\delta]/2$$

$$\text{und} \quad N = [\alpha_0 - \alpha - 2\gamma]/2$$

Die Zusammenhänge im EMK–T–Feld sind in *Abb. 6* dargestellt.

In *Abb. 7* wurde für Sauerstoff in Natrium in einem Nomogramm dem EMK–T–Feld der Konzentrationsverlauf zugeordnet. Ausgehend von einem gemessenen EMK–T–Punkt wird die zugehörige $E_u(T)$ –Gerade bis zum Schnittpunkt mit der $E_s(T)$ –Geraden durchlaufen.

Damit ergibt sich T^* und senkrecht darüber im oberen Diagramm der zugehörige Wert $\lg c_u$.

In der Praxis wurden oft aus EMK–Messungen und begleitenden chemischen Analysenreihen EMK– $\lg c$ –Kurven für jeweils $T = \text{constant}$ bestimmt. Vergleiche dazu *Abb. 8*. Dabei zeigten sich vielfach im Bereich kleiner Konzentrationen erhebliche Abweichungen von der nach Gl. 5.11 zu erwartenden Linearität, was sogar als Veränderung des Aktivitätskoeffizienten bzw. der Verteilungskonstante interpretiert wurde. – Im Bereich geringer Konzentrationen ist jedoch gerade die chemische Bestimmung meist mit einem konstanten Fehler Δc belastet. Setzt man demzufolge an:

$$5.14. \quad c_{\text{analytisch}} \equiv c^* = c_u + \Delta c \quad \text{und schreibt Gl. 4.9 als}$$

$$5.15. \quad E = \epsilon_1 + \epsilon_2 \lg c^* \quad \text{für } T = \text{konstant, so bleibt in Gl. 5.15 der lineare Zusammenhang}$$

zwischen E und $\lg c^*$ gewahrt, solange $\Delta c \ll c^*$. Mit $c^* \leq \Delta c$ geht $E(\lg c^*)$ dagegen sehr schnell über in ∞ für alle c^* .

Aus derartigen Kurven⁹ lässt sich im nachhinein noch abschätzen, wie gross der analytische Fehler war. Und mit entsprechender Korrektur lässt sich die tatsächliche Linearität klar aufzeigen; vergleiche dazu *Abb. 9*.

Die im vorliegenden Kapitel hergeleiteten Beziehungen zeigen, dass Analysenreihen für die Aufstellung von EMK– $\lg c$ –Kurven nicht notwendig sind, da das EMK–T–Feld bereits mit einer einzigen, hinreichend genauen und daher vorzugsweise bei höherer Konzentration durchzuführenden Bestimmung zu fixieren ist, wodurch sich dann vollständige EMK–T–C–Diagramme wie in den *Abbildungen 16 bis 21* leicht erstellen lassen.

6. POTENTIO-COULOMETRISCHE KONZENTRATIONSBESTIMMUNG

Im Kapitel 3 wurde ausgeführt, wie sich näherungsweise multinäre Verteilungskonstanten aus den binären Grössen berechnen lassen. Dem Kapitel 5 ist zu entnehmen, dass sich allein aus der Bestimmung der E_s –T– und einer einzigen E_u –T–Geraden das ganze EMK–T–Feld sowie die zugehörigen Systemparameter α , β und δ bestimmen lassen. Für die Bestimmung des EMK–T–C–Diagramms genügt die Ermittlung des noch fehlenden Parameters γ durch eine einzige Konzentrationsangabe im Felde. Diese Konzentration lässt sich entweder chemisch-analytisch oder auch rein elektrochemisch mittels Potentio-Coulometrie durchführen. Dazu wird zunächst zur Schmelze der unbekanntes Sauerstoffkonzentration c_1 die EMK E_1 gemessen. Danach wird die Schmelze anodisch belastet, so dass sich die unbekanntes Konzentration c_1 auf c_2 erhöht. Aus Schmelzmenge und transportierter Coulombzahl ergibt sich unmittelbar $\Delta c = c_2 - c_1$. Die zu c_2 gehörige EMK wird als E_2 bestimmt.

Aus $E_2 - E_1 = RT/2F \cdot \ln [1 + \Delta c/c_1]$ ist c_1 dann einfach zu ermitteln.

Zur Überprüfung des Verfahrens wie des dazu entwickelten Geräts wurde bei $T = 1100^\circ\text{C}$ die Verteilungskonstante $k = c^2/p$ für Sauerstoff in flüssigem Kupfer ermittelt. Für den Erwartungswert für $\lg k$ wurde aus Literaturdaten für γ ein unterer¹² und ein oberer¹³ Wert berechnet, während α , β und δ sich aus eigenen Messungen ergaben. Der Erwartungswert für $\lg k$ ergab sich somit zwischen 12,46 und 12,63. Das potentio-coulometrische Verfahren liefert in guter Übereinstimmung den experimentellen Wert 12,56.

7. EMK–T– UND EKM–T–C–DIAGRAMME

Die Entwicklungen und theoretischen Zusammenhänge wurden infolge beschränkter Labor-möglichkeiten nur in einigen ausgewählten Test überprüft.¹⁵ (Vergl. V. Schauer, Diss. Wien 1976)

In *Abb. 10* sind gemessene Sättigungspartialdrucke von Sauerstoff in flüssigem Kupfer gegenüber der Temperatur mit entsprechenden Daten aus der Literatur verglichen.

In *Abb. 11* wird der EMK–Verlauf gegenüber der Temperatur nach Angaben verschiedener Autoren wiedergegeben.

Abb. 12 zeigt EMK–Messungen im flüssigen Kalium und zwar sowohl für die an Sauerstoff gesättigte Schmelze, als auch für zwei unterschiedlich untersättigte Schmelzen. Zu dem Messdiagramm ist zu bemerken, dass die Messsonde erst bei Temperaturen oberhalb 370°C arbeitet.

Abb. 13 zeigt den Verlauf der Sättigungs–EMK gegenüber der Temperatur sowie den Verlauf einer Untersättigungskurve für die Zelle $\text{Na, } \underline{\text{O}}/\text{O}^{\ominus}/\text{Cu, CuO}$. Aus der zum Schnittpunkt der E_s – mit der E_u –Geraden, die an der Temperatur T^* wurde $c(T^*)$ zu 62 ppm bestimmt. Aus den Schnittwinkeln wurde der Temperaturkoeffizient δ der Sauerstofflöslichkeit ermittelt und mit chemisch analytischen Angaben verglichen.

Abb. 14 zeigt den Verlauf der E_s – und zweier E_u –Geraden die an der Zelle $\text{Cu, } \underline{\text{O}}/\text{O}^{\ominus}/\text{Luft}$ gemessen wurden. Aus jedem Schnittwinkel der beiden E_u – mit der E_s –Geraden wurde unabhängig voneinander der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit von Sauerstoff im flüssigen Kupfer mit 4% relativem Fehler ermittelt. Aus dem Temperaturkoeffizienten wurde weiter, vergl. Kap. 5, die Lösungswärme für Sauerstoff in Kupfer ermittelt.

Abb. 15 zeigt den Verlauf von EMK–Messungen in dem multinären System $\text{Cu, Ag, } \underline{\text{O}}/\text{O}^{\ominus}/\text{Luft}$. Es wurde von einer vorgegebenen Sauerstoffdotierung von 10^4 ppm ausgegangen, die bei 1220°C noch unterhalb der Sättigung lag. Die EMK wurde bei kontinuierlicher Abkühlung gemessen, so dass die E_u –Gerade irgendwo in die E_s –Gerade übergehen musste. (Der Verlauf der Messung zeigt, dass durch zu schnelle Abkühlung das Gebiet der Übersättigung durchlaufen wurde.)

Aus den in der Abbildung angegebenen bekannten binären Werten $a_1, a_2, k_{0,1}$ und $k_{0,2}$ wurde die ternäre Verteilungskonstante (1) nach C. Wagner und (2) nach H. Sundermann (vergl. Kapitel 3 und 4) bestimmt und die zugehörigen $c_{0,t,s}$ –Werte (3) mit dem Vorgabewert verglichen. Dabei zeigt (2) eine bessere Übereinstimmung mit dem Vorgabewert als (1). – Dass (2) etwas über dem Vorgabewert liegt, steht im Einklang damit, dass die Schmelze vor der Sauerstoffdotierung bereits einen geringen Sauerstoffgehalt besass.

Die *Abbildungen 16–21* stellen vollständige EMK–T–C–Diagramme dar für Sauerstoff in Na, K, Co, Ni, Cu, und Fe mit Angaben der jeweils zugrundegelegten Systemparameter $\alpha_0, \alpha, \beta_0, \beta, \gamma$ und δ .

Abb. 22 zeigt einen Vergleich des Diagramms aus *Abb. 21* für die Zelle $\text{Fe, } \underline{\text{O}}/\text{ThO}_2/\text{Cr, Cr}_2\text{O}_3$ für $t_1 = 1$ mit den Werten der *ELECTRONITE*–Tabelle. Jene Tabellenwerte wurden für die Zelle $\text{Fe, } \underline{\text{O}}/\text{ZrO}_2/\text{Cr, Cr}_2\text{O}_3$ für *Einweg*–Sonden unter Annahme einer sich in ZrO_2 bereits in der Kurzzeit-Messung einstellenden und von 1 abweichenden Überführungszahl und unter Berücksichtigung der in jenen Sonden auftretenden Störspannungen nach Gl. 2.5 berechnet.

8. GRENZEN DER DRUCKBESTIMMUNG

Aus den durchgeführten EMK-Messungen resultieren z.T. Gleichgewichtspartialdrucke bis weit unterhalb von 10^{-50} at. Diese Werte stellen natürlich keine "Drucke" im technischen Sinne dar, denn unterhalb 10^{-25} at verschwindet bereits praktisch die Wahrscheinlichkeit, im Messvolumen während der Messzeit noch eine freie Molekel anzutreffen. Dennoch ist die Bestimmung dieser thermodynamisch definierten Drucke für die Ermittlung von Bildungsenergien, Verteilungskonstanten, etc. sehr wichtig.

Die Messung derartiger Gleichgewichtswerte setzt voraus, dass sie stationär auch während der Messung erhalten bleiben, obwohl infolge des Messstromes – es sei $p_0 > p$ – ständig Sauerstoff von p_0 zum zu bestimmenden Druck p transportiert wird. Voraussetzung für konstant bleibenden Druck p ist demnach, dass p entweder hinreichend über der statistischen Grenze liegt oder aber, dass der Molekülstrom durch im Messvolumen herrschende Gleichgewichte stationär abgepuffert bleibt. Für Sauerstoffpartialdruckmessungen in Inertgasen muss die erstere Voraussetzung erfüllt sein. – Dagegen sind z.B. Sauerstoffpartialdrucke im Wasserdampf noch bis weit unterhalb 10^{-25} at der Messung zugänglich, wenn das Gleichgewicht $H_2 - 1/2 O_2 = H_2O$ durch Wasserstoff-Zugabe entsprechend gehalten ist. – Partialdruckmessungen in Metallschmelzen unterliegen, Funktionsfähigkeit des Elektrolyten vorausgesetzt, praktisch keiner Grenze, da die Schmelze über das Lösungsgleichgewicht den Teilchenstrom hinreichend abpuffert. – Bei Sauerstoffpartialdruckbestimmungen in Gasen ist zu beachten, vergl. *Abb. 23*, dass im strömenden Gas infolge Thermodiffusion durch die Aufheizung eine Disproportionierung eintritt, so dass mit sinkendem Sauerstoffgehalt höhere Strömungsgeschwindigkeiten benötigt werden, um den Störeffekt und zu geringe EMK-Werte zu vermeiden.

9. APPARATIVE ENTWICKLUNGEN ZUM EINSATZ VON FESTELEKTROLYT-SONDEN

Mit Hilfe der im vorangehenden beschriebenen EMK-Messungen können in jedem Fall nur Lösungskonzentrationen in fester oder flüssiger Phase bestimmt werden.

Im metallurgischen Bereich ist neben der Ermittlung des z.B. in der Schmelze gelösten Sauerstoffs die phasenanalytische Bestimmung der später ausgefallenen Oxide von ebenso grossem Interesse. Für die Durchführung dieser phasenanalytischen Untersuchungen^{16,17,18} wurde als Hilfsmittel zur Phasenseparation das in diesem Zusammenhang bereits zur Anwendung gelangte Magnet-trennverfahren^{19,20} so weiterentwickelt, vergl. dazu *Abb. 24*, dass in der phasenseparierenden Folge von Gleich- und Wechselfeldern letztere auch noch in ihrer Frequenz variiert werden können, um so einen auftretenden magnetischen Abstossungseffekt²¹ zu optimieren.

Zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs werden im metallurgischen Bereich Festelektrolyte, besonders als sogenannte Einweg-Sonden, eingesetzt. Derartige Sonden liefern EMK- und zugehörige Temperaturwerte, die bislang über Tabellen, Schablonen oder Eichkurven in analytisch gesuchte Konzentrationswerte überführt werden.²²

Mit den in den vorangestellten Kapiteln dargelegten einfachen elektrochemisch-thermodynamischen Zusammenhängen bot sich ein Weg an, Messwerterfassung und Messwertwandlung in voll elektronischer Systemlösung durchzuführen.

Abb. 25 zeigt das Coulometer für das potentio-coulometrische Verfahren zur Bestimmung von Konzentrationswerten und damit auch zur Bestimmung von Verteilungskonstanten in unbekanntem Systemen.

Abb. 26 zeigt unten im Bild einen EMK-T-Messverstärker und oben im Bild den zugehörigen Messwertwandler. Das EMK-T-Gerät zeigt EMK und Temperatur digital an. Eine einstellbare Grenzwerteinheit mit Leistungsausgang und optischer Anzeige kontrolliert die Zustände *über, genau* und *unter* auf ± 1 Bit der EMK-Anzeige. EMK und Temperatur können sowohl analog als auch digital codegerecht ausgegeben werden. Die Recheneinheit des Messwertwandlers zur direkten Ausgabe und Anzeige der analytischen Konzentrationswerte ist voll programmierbar mit den zu jedem Schmelz- und Mess-Sondensystem gehörigen thermodynamischen Parametern.

Da die eingehenden Messwerte von Temperatur und EMK erst dann konstant vorliegen, wenn das Sondensystem die Schmelztemperatur angenommen hat, sorgt eine Differentialquotientenbildung dafür, dass das Rechenprogramm genau dann ausgelöst wird, wenn beide Werte ihr stationäres Plateau erreicht haben. —

Abb. 27 zeigt ein vereinfachtes Blockschaltbild der Entwicklung, die durchgeführt wurde für den Einsatz in Eisen-, Stahl- und Buntmetallschmelzen usw. sowie für die Überwachung von Reaktorkühlsystemen^{3,23}

Den Herren U. Andrae und V. Schauer, GfK—Karlsruhe, danke ich für durchgeführte Experimente, der Firma Baum-Elektrophysik, Nürnberg, für die Erstellung der Geräte zu den entwickelten Verfahren. Herrn Prof. Dr. H.J. Oel, Universität Erlangen, danke ich für wertvolle Diskussionen.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) C. Wagner: Z. phys. Chem. Abt. B21 (1933) 25
- 2) R. Haase: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1963
- 3) H. Sundermann u. H. Wagner: Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK 819 (1968)
- 4) GfK Karlsruhe: GB-PS 1372732 (1971) u. GB-PS 1259208 (1969)
Vergl. Interatom: DT-OS 2350485 (1975)
- 5) F.A. Kröger, H.J. Vink: Solid State Physics, Band 3, Seitz and Turnbull, Academic Press, New York, 1956
- 6) H. Schmalzried: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 66 (1962) 572
- 7) H. Schmalzried: Z. phys. Chem. N.F. 38 (1963) 87
- 8) H. Ullmann: Zeitschr. f. phys. Chem. 237 (1968) 71
- 9) Chitta R. Nanda and Gordon H. Geiger: Metallurg Transact. 1 (1970) 1235
- 10) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Publ. Reading, Mass., (1952) 41
- 11) M. de la Torre: Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK 1149 (1970)
- 12) H. Wagner: Dissertation, Karlsruhe 1965
- 13) T.C. Wilder: Trans. TMS-AIME, vol. 236 (1966) 1035
- 14) H. Wagner u. H. Sundermann: Zt. analyt. Chem. 222/2 (1966) 217
- 15) H. Sundermann u. V. Schauer: demnächst
- 16) W. Koch u. H. Sundermann: J. Iron Steel Inst. 190 (1958) 373
- 17) W. Koch: Metallkundliche Analyse, Verlag Stahl-Eisen, Düsseldorf 1965
- 18) H. Sundermann: Habil-Schrift, TU-Wien, 1969.
- 19) W. Koch und H. Sundermann: Forschungsbericht 703, Kultusministerium NRW
Westdeutscher Verlag Köln u. Opladen 1959
- 20) H. Sundermann: Mem. sc. Rev. Metallurg. LVIII No. 9 (1961) 655
Vergl. EURATOM-Report Nr. 46, (1961)
- 21) H. Sundermann: Z. phys. Chem. 19 (1959) 23
- 22) H. Sundermann: in Vorbereitung
- 23) H. Ullmann, T. Reetz, K. Teske, F.A. Kozlov, E.K. Kuznecov, P.S. Kozub:
Kernenergie 18/7 (1975) 221

Tabelle 1:

Anwendungsbeispiele für den Einsatz von Festelektrolyten

- 1) Aktivitäts-, Druck- und Konzentrationsbestimmungen von Sauerstoff mittels Ketten $[O_2] / O^= / [O_2']$ in Oxiden, Schmelzen, Gasen und Dämpfen;
(z.B.: Wasser ~ Dampf; Stahl-, Kupfer-, Aluminium-Schmelzen)
- 2) Bestimmung thermodynamischer Werte, wie z.B. freie Bildungsenthalpie für Sulfide, Fluoride, Boride, Phosphide, Oxide, Carbide, etc.

	Reaktion:	Kette:	Beispiele:
a) in einfachen Verbindungen	$A + X = AX$	$A/AX/X$	Th, ThF ₄ /CaF/ThF ₄ , ThC ₂ , C Ag/AgBr/Br ₂ Ag/AgI/AgS, S
b) in Austauschreaktionen	$AX + B = BX + A$	$A, AX/CX/B, AX$	Fe, Fe ₃ O ₄ /O ⁼ /Ni, NiO
c) in ternären Verbindungen	$AX + BX_2 = ABX_2$	$A, BX_2, ABX_3/CX/A, AX$	NiAl ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ , Ni/O ⁼ /Ni, NiO
3) in Legierungssystemen	$A \rightleftharpoons [A]_B$	$[A]_B, AX/CX/A, AX$	[Ni] _{Cu} , NiO/O ⁼ /Ni, NiO
4) in nicht-stoichiometrischen Verbindungen (Potentio-Coulometrie)	$MX_n + \nu X = MX_{n+\nu}$		UO _{2+ν} /O ⁼ /Ni, NiO

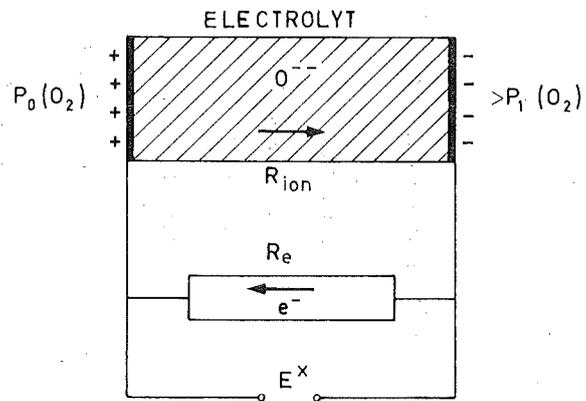


Abb. 1. Messprinzip und Zellspannung, schematisch

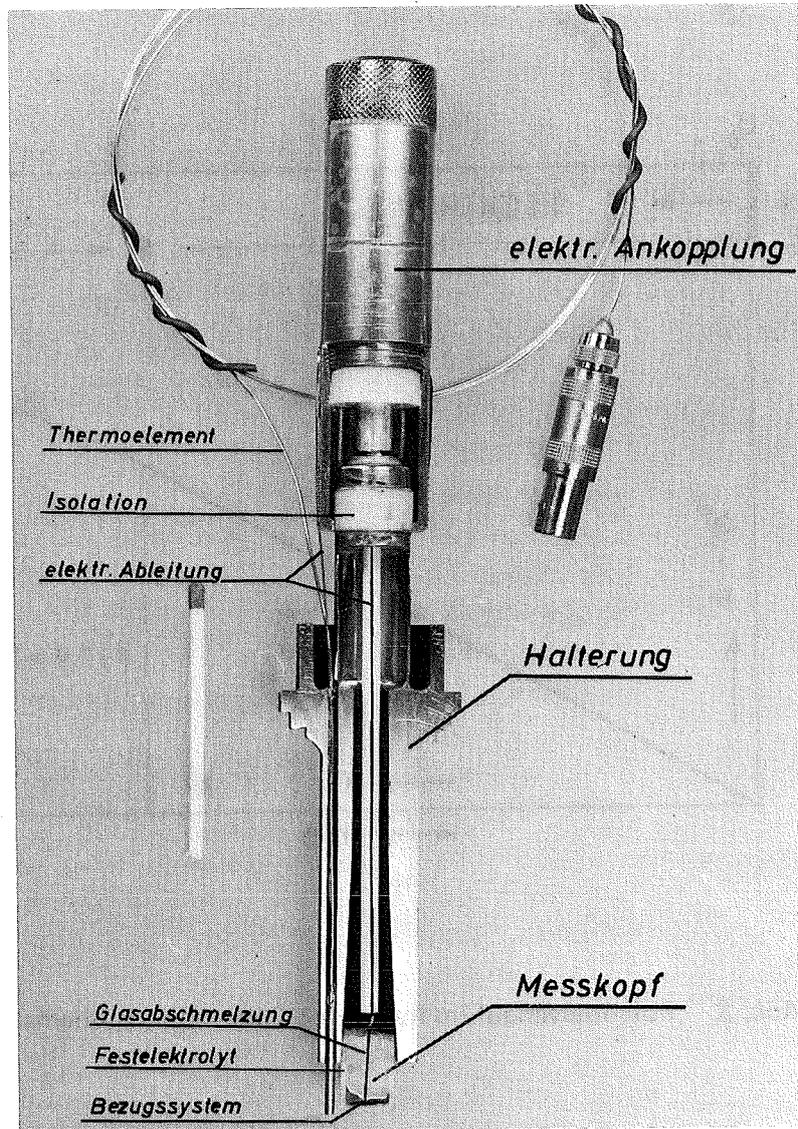


Abb. 2. Aufbau einer Sauerstoff-Messsonde. Axialer Schnitt.

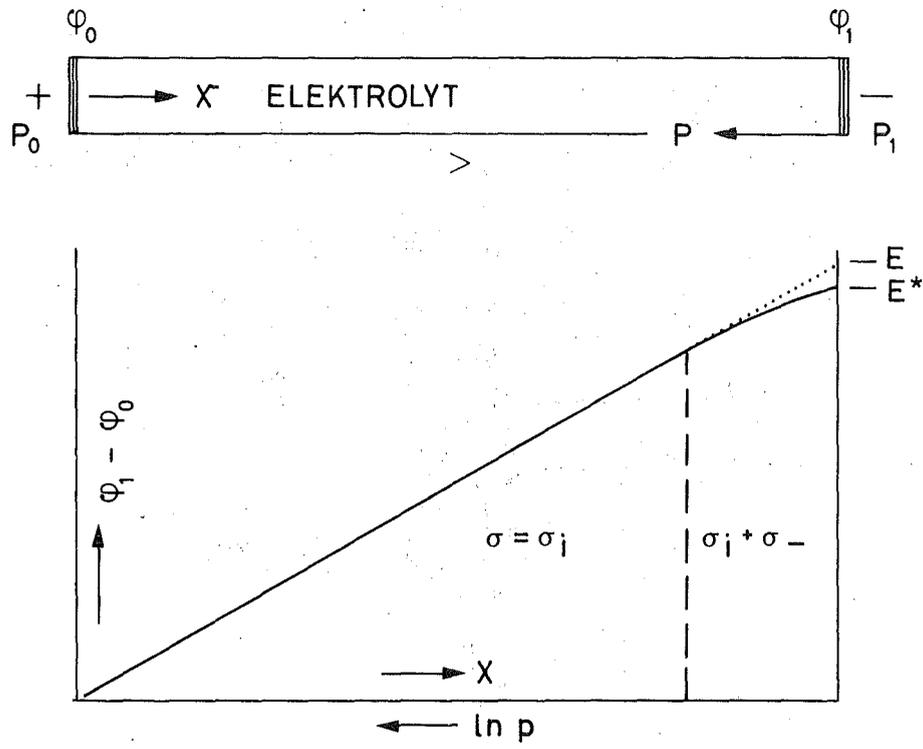


Abb. 3. Potentialverlauf im Innern des Elektrolyten, schematisch.

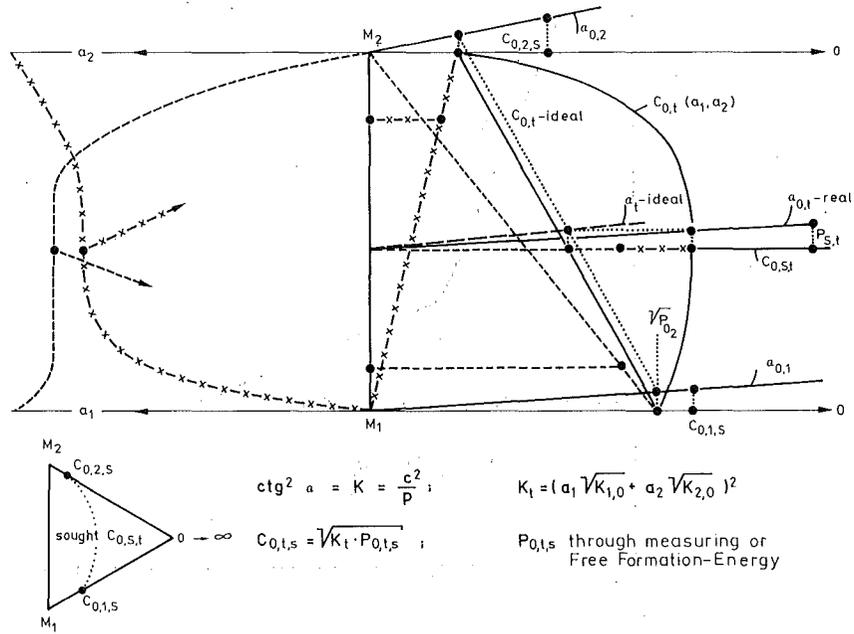


Abb. 4. Geometrische Konstruktion ternärer Verteilungskonstanten aus binärem Aktivitätsverlauf

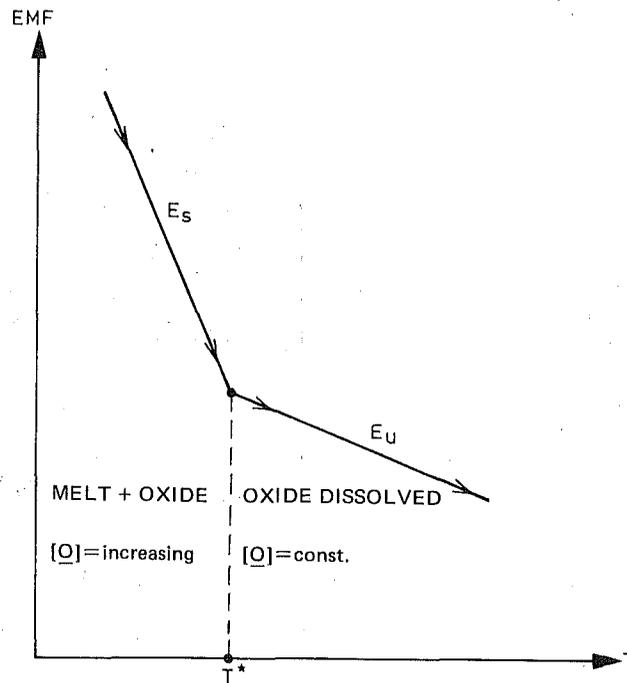


Abb. 5. EMK–T–Verlauf bei Sättigung (E_s) und Untersättigung (E_u)

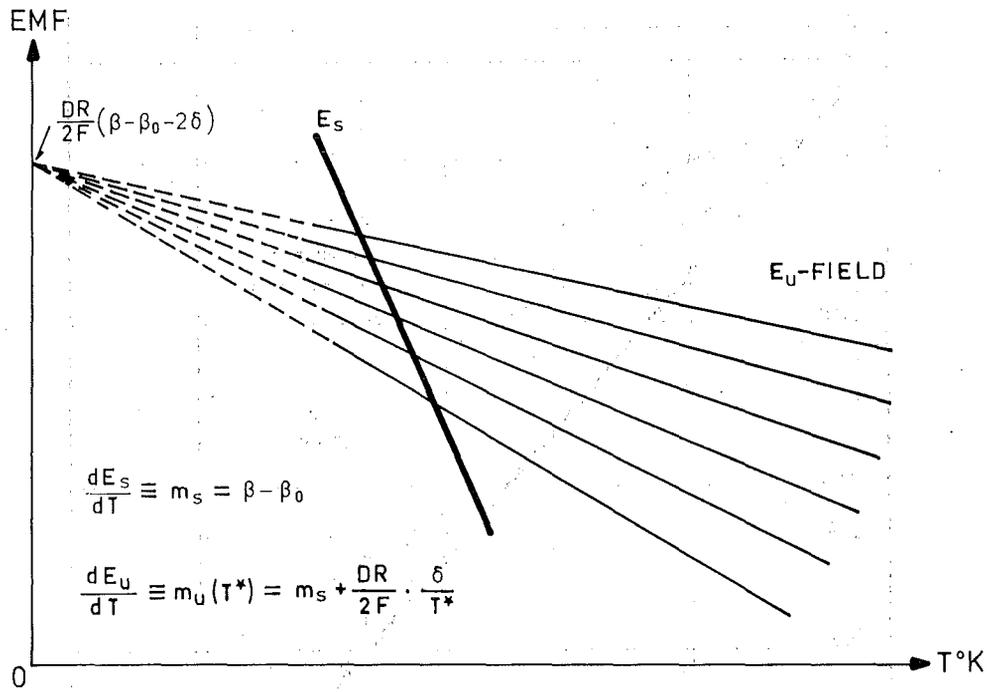


Abb. 6. EMK-T-Feld, schematisch

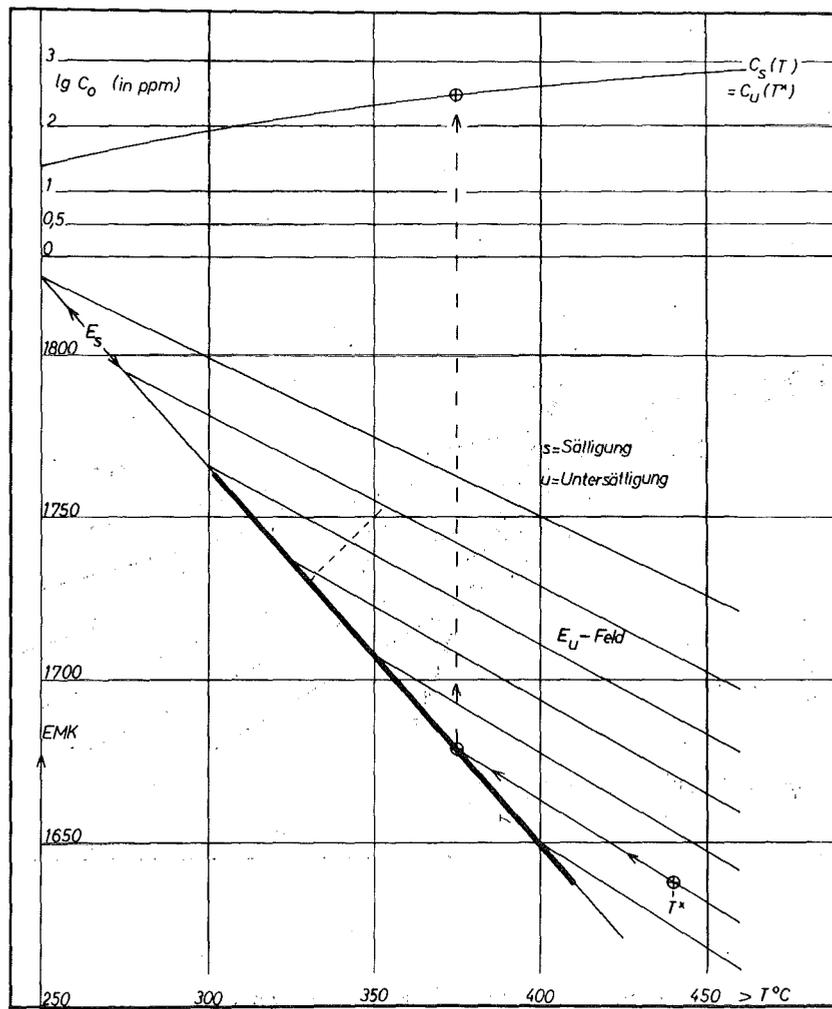


Abb. 7. EMK-T-C-Nomogramm für die Zelle Na, O/ThO₂/Luft

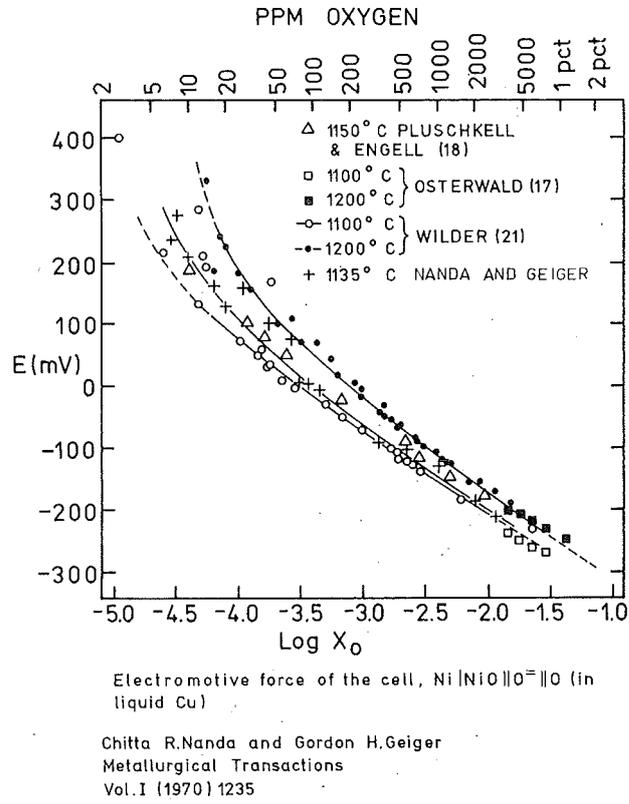


Abb. 8. EMK-Ig c-Kurven für Sauerstoff in flüssigem Kupfer nach verschiedenen Autoren

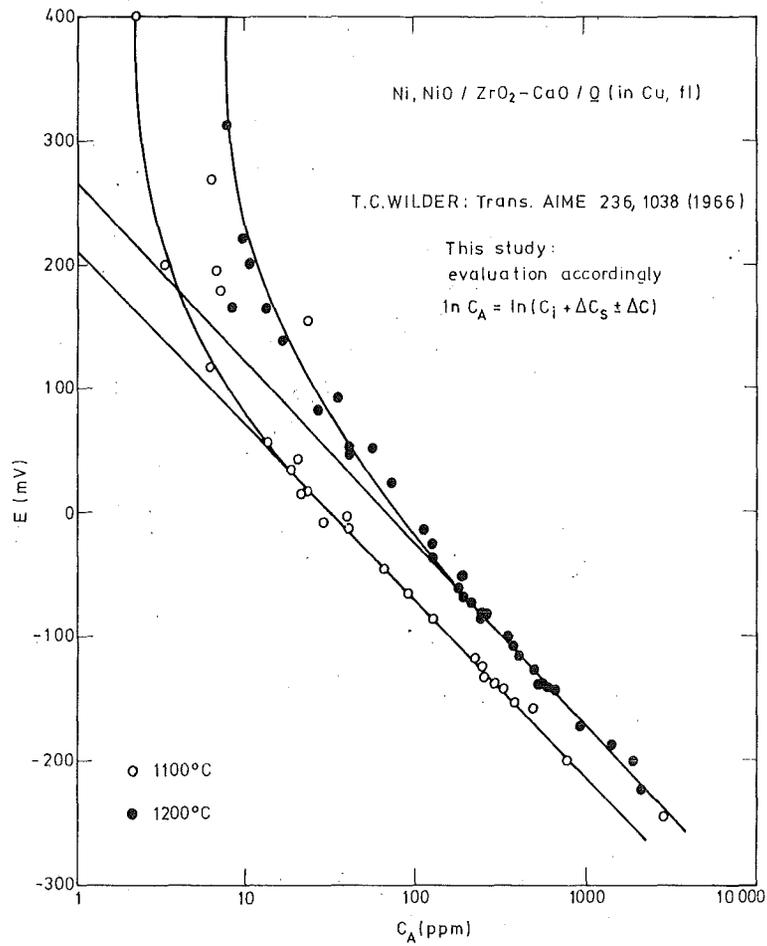


Abb. 9. Zur Linearität zwischen E_u und $\lg c_u$.
Analysenfehler treten mit $E_u \rightarrow \infty$ in Erscheinung

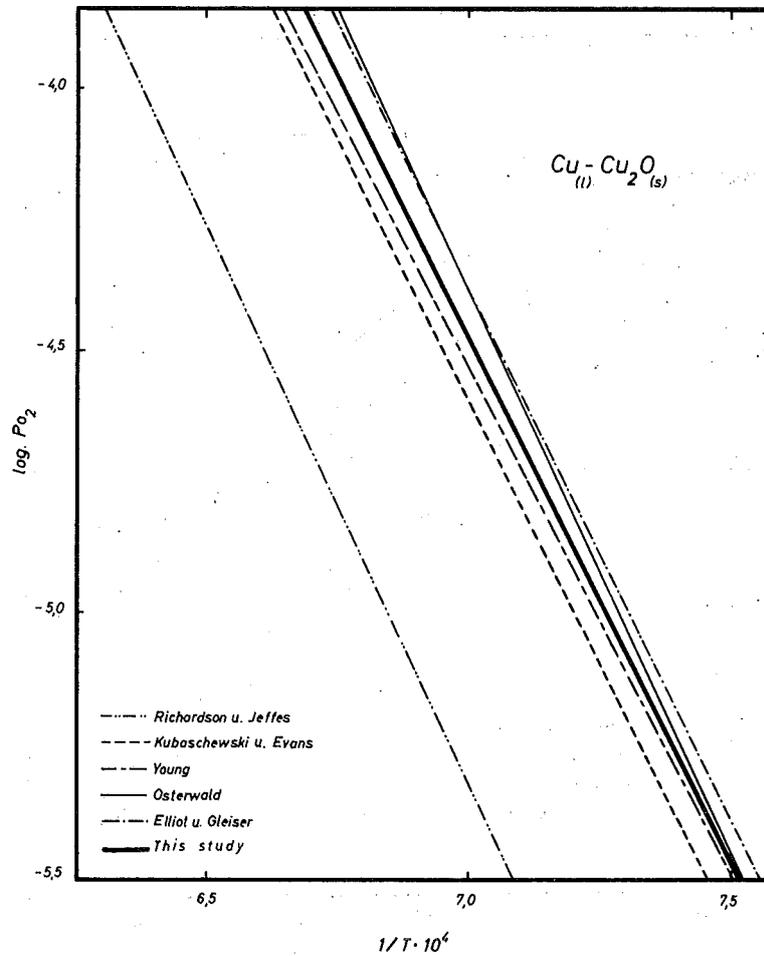


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit des Sauerstoff-Sättigungs-Gleichgewichts-Partialdruck in flüssigem Kupfer nach Daten verschiedener Autoren

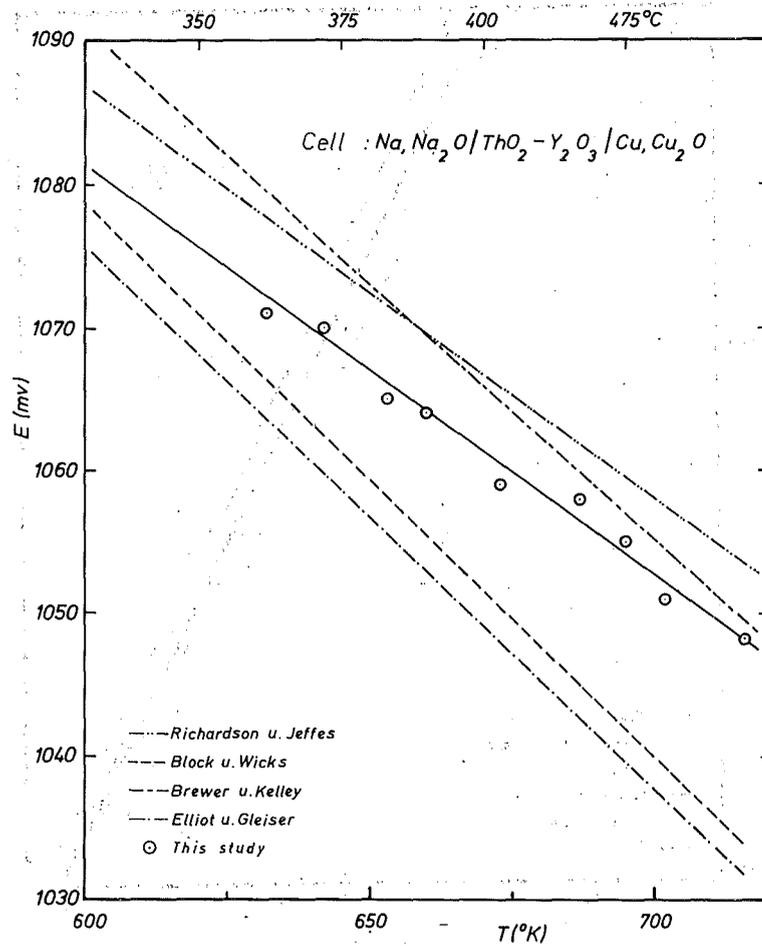


Abb. 11. EMK-T-Verlauf für den Sättigungsfall in flüssigem Natrium nach daten verschiedener Autoren

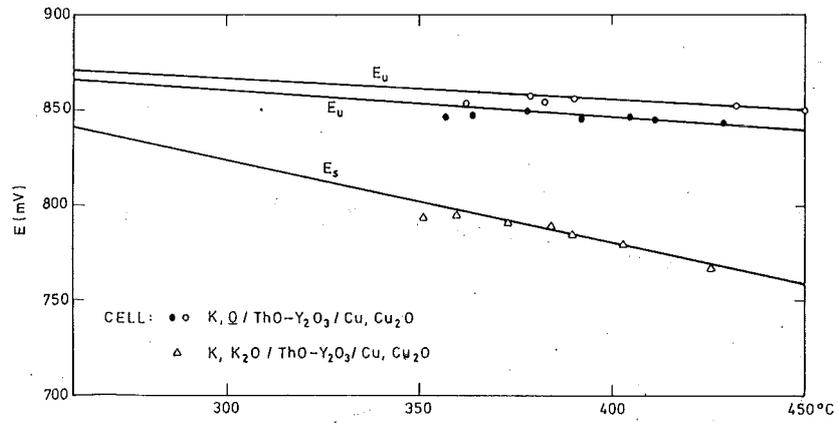


Abb. 12. EMK-T-Bestimmungen in flüssigem Kalium.

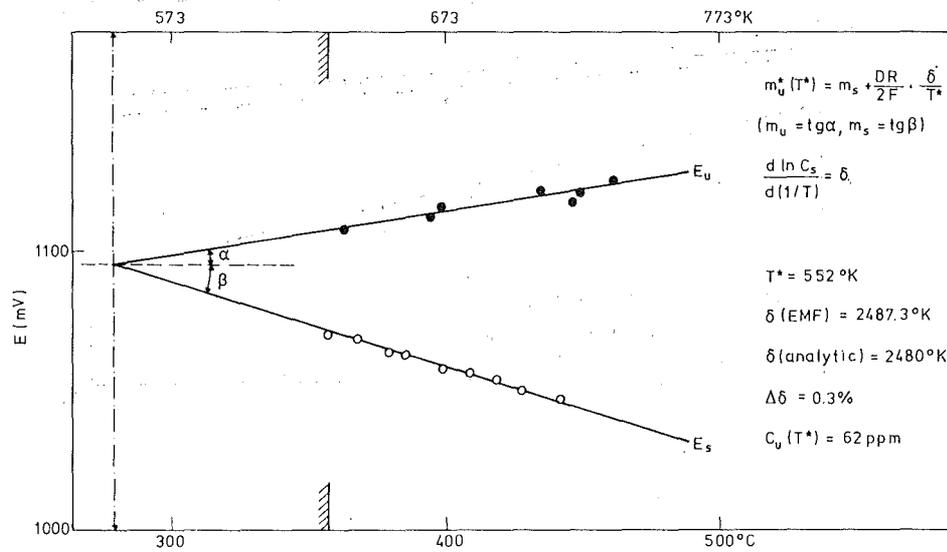


Abb. 13. Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten δ der Löslichkeit von Sauerstoff im flüssigen Natrium. (Na, $\underline{\text{O}}/\text{ThO}_2/\text{Cu}$, Cu_2O)

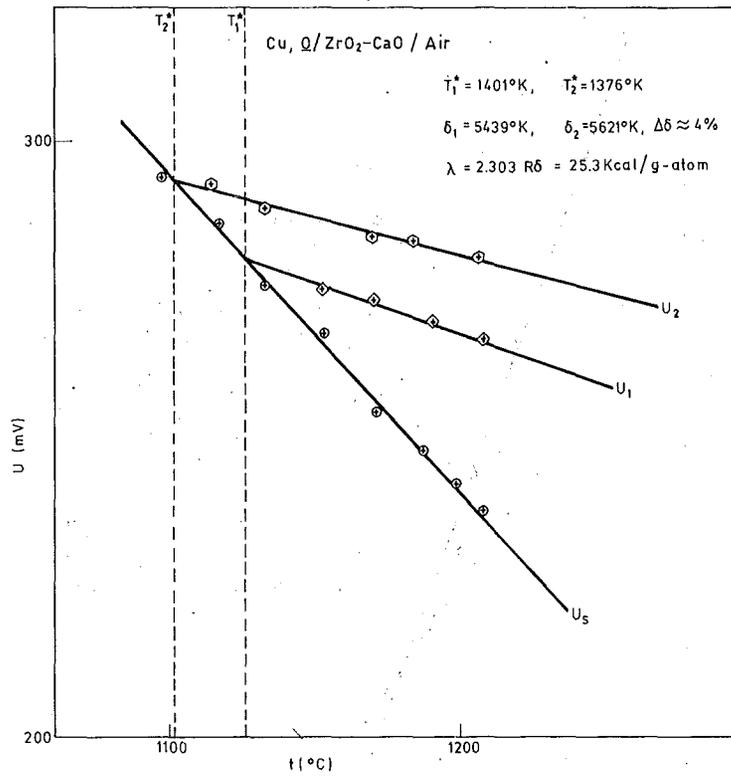


Abb. 14. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten δ der Löslichkeit von Sauerstoff in flüssigem Kupfer

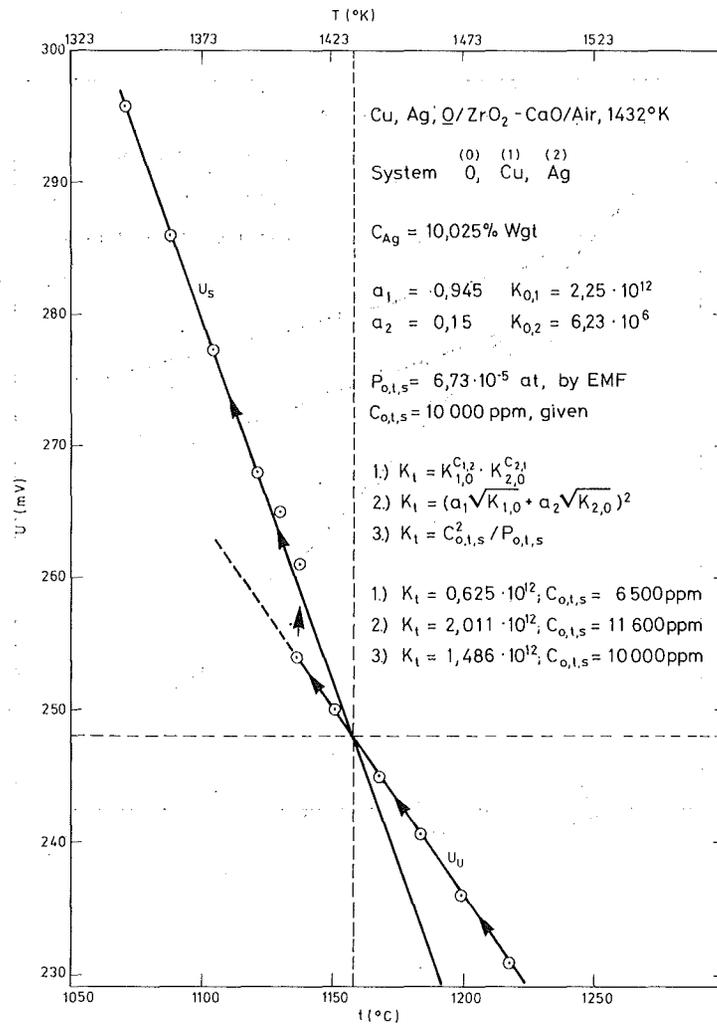


Abb. 15. Bestimmung der ternären Verteilungskonstante in der ternären Schmelze (O, Cu, Ag)

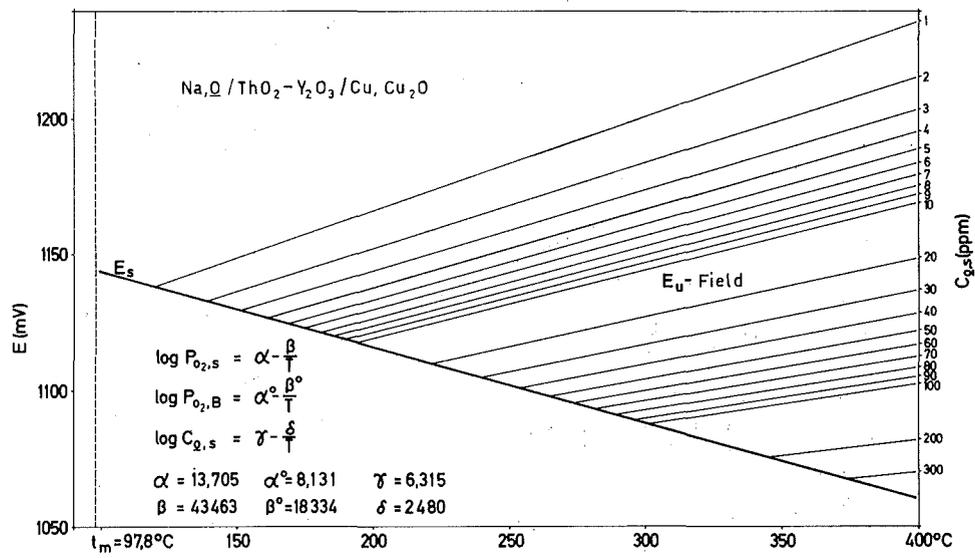


Abb. 16. EMK-T-C-Diagramm für Sauerstoff in flüssigem Natrium

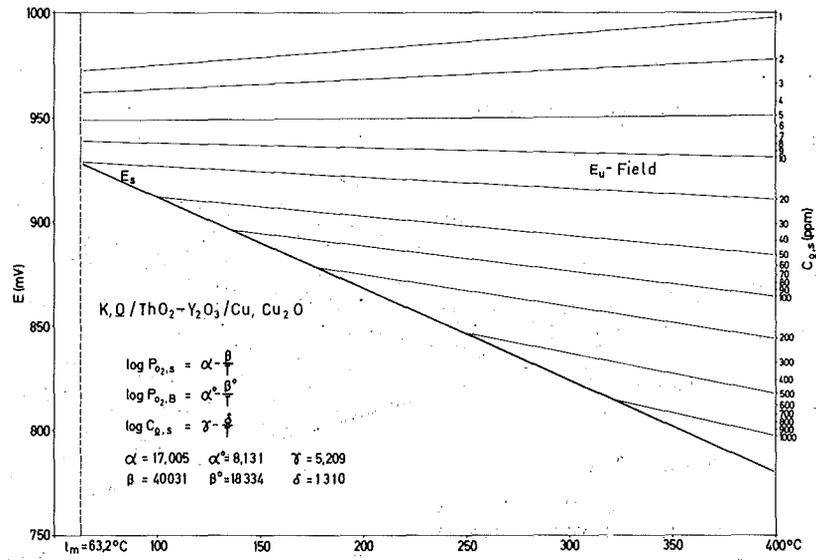


Abb. 17. EMK-T-C-Diagramm für Sauerstoff in flüssigem Kalium

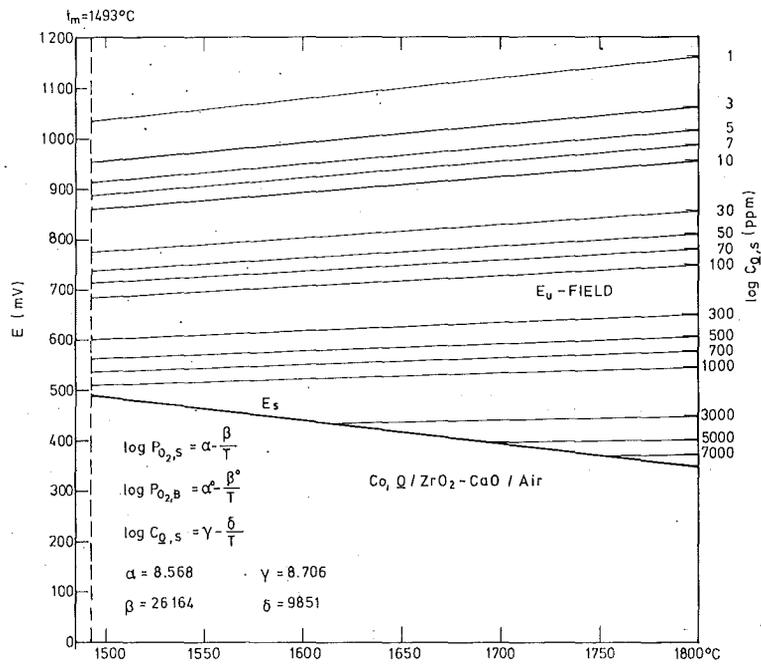


Abb. 18. EMK-T-C-Diagramm für Sauerstoff in flüssigem Kobalt.

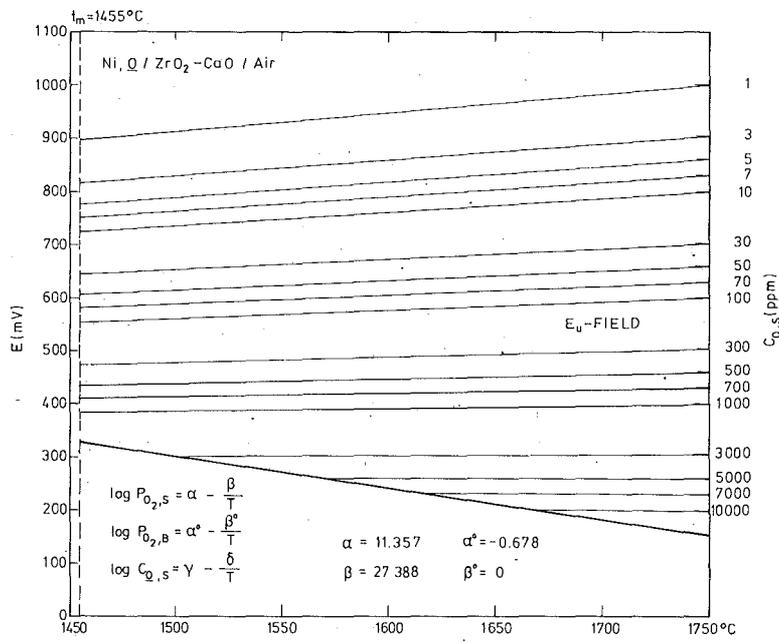


Abb. 19. EMK-T-C-Diagramm für Sauerstoff in flüssigem Nickel

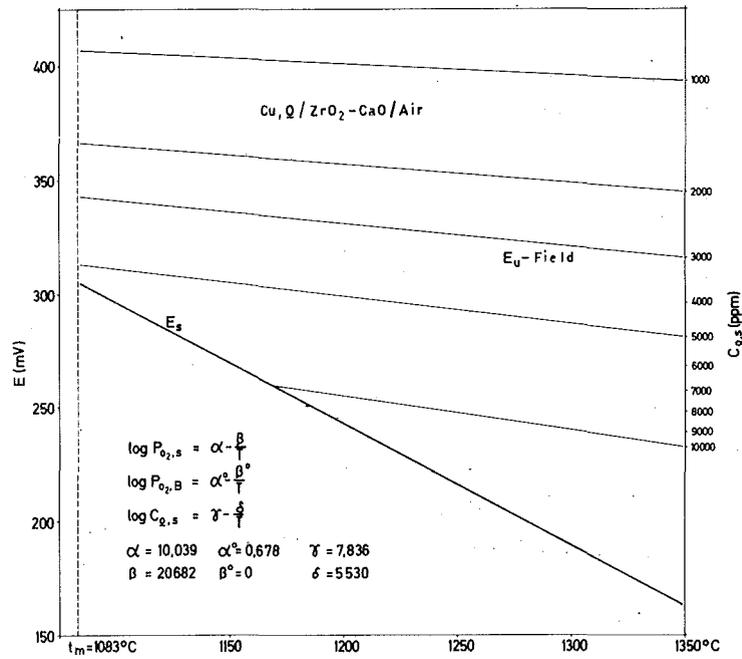


Abb. 20. EMK-T-C-Diagramm für Sauerstoff in flüssigem Kupfer

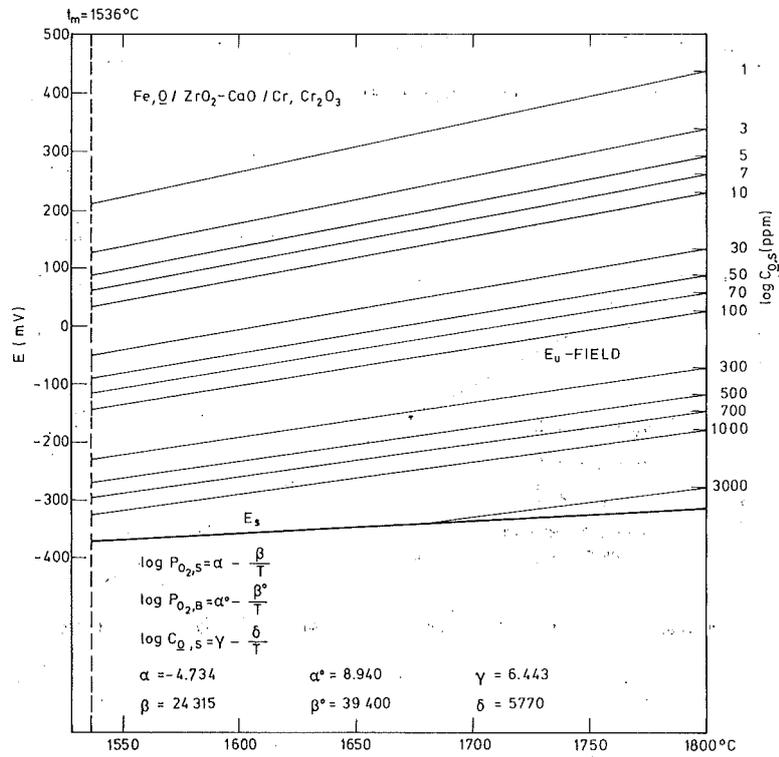


Abb. 21. EMK-T-C-Diagramm für Sauerstoff in flüssigem Eisen.

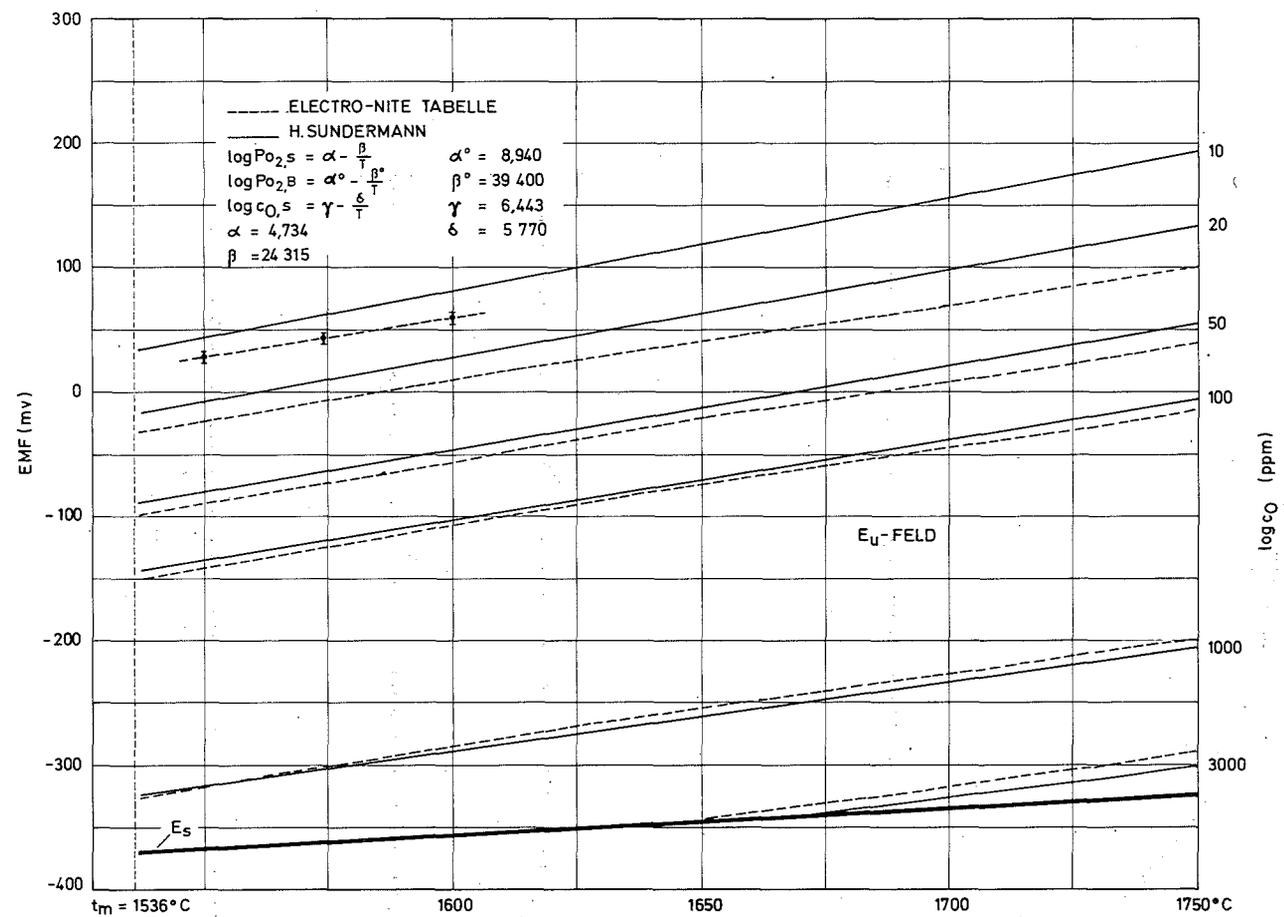


Abb. 22. EMK-T-C-Vergleichs-Diagramm für $\text{Fe}_O/\text{ThO}_2/\text{Cr}, \text{Cr}_2\text{O}_3$
 und $\text{Fe}_O/\text{ZrO}_2/\text{Cr}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ nach ELECTRONITE-Tabelle

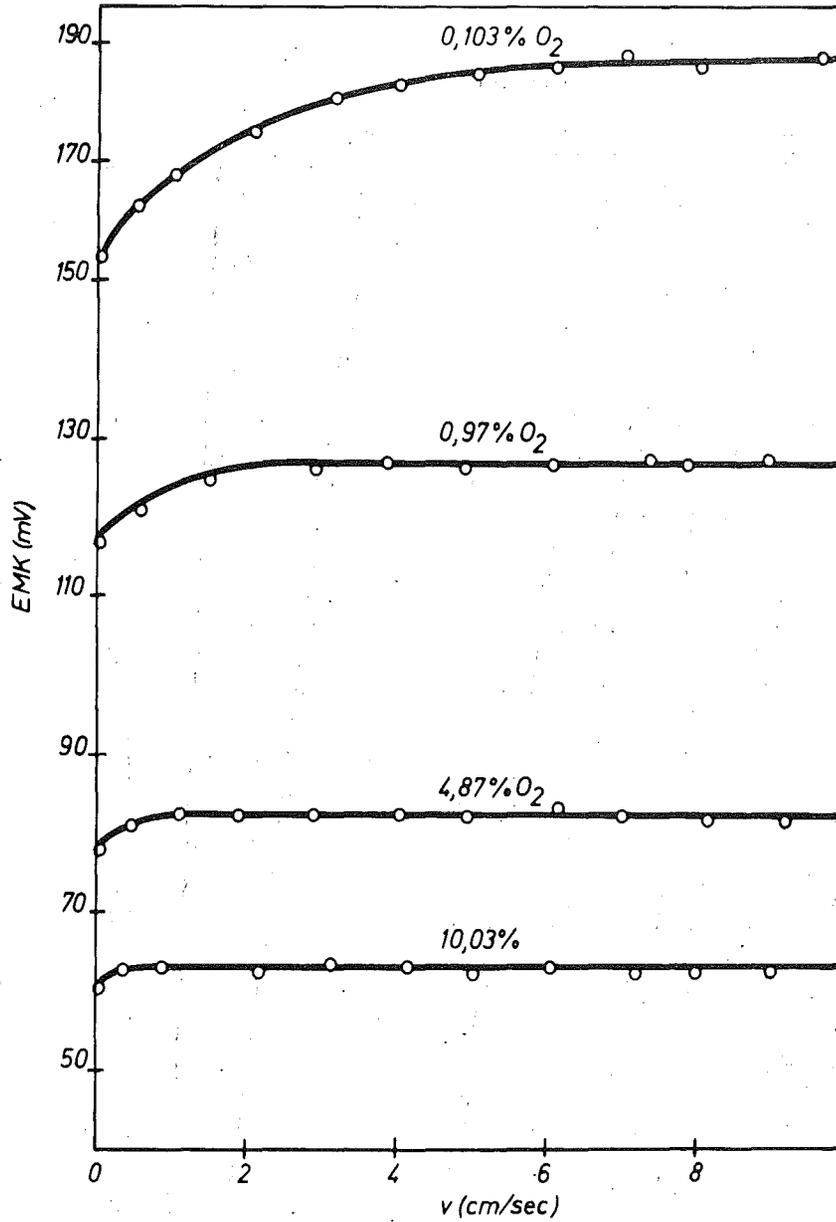


Abb.23. Abhängigkeit der EMK von Strömungsgeschwindigkeit und Sauerstoffpartialdruck bei Messungen in Gasen (Kette: $N_2-O_2/O^=O_2$, 1 atm, $1000^\circ C$)

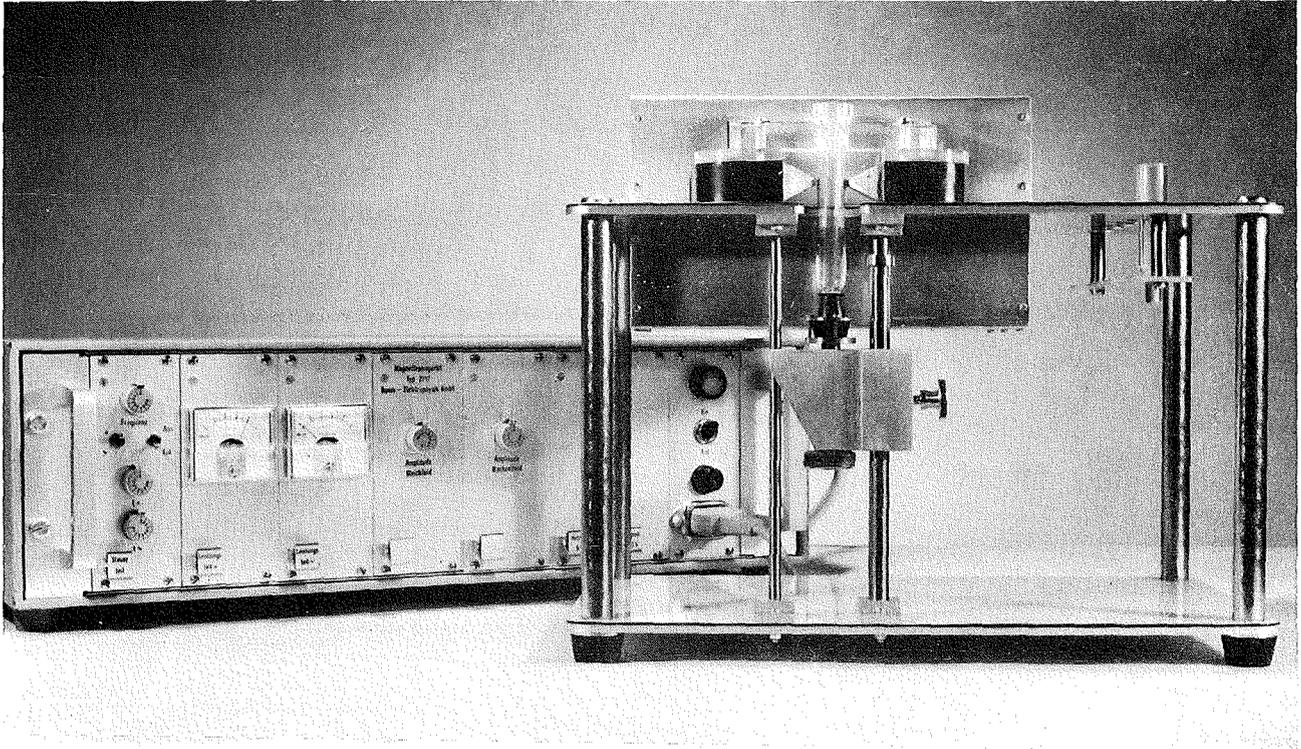


Abb. 24. Magnettrenngerät zur phasenanalytischen Separation

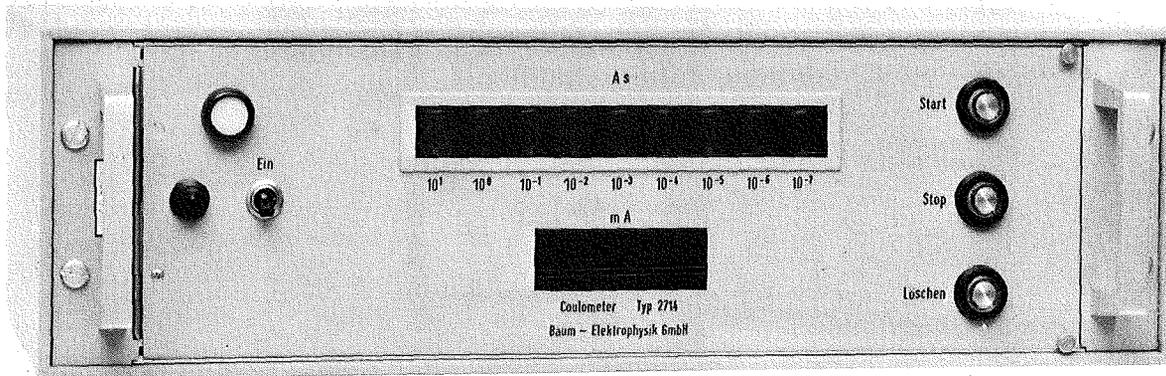


Abb. 25. Coulometer zur potentiocoulometrischen Konzentrationsbestimmung

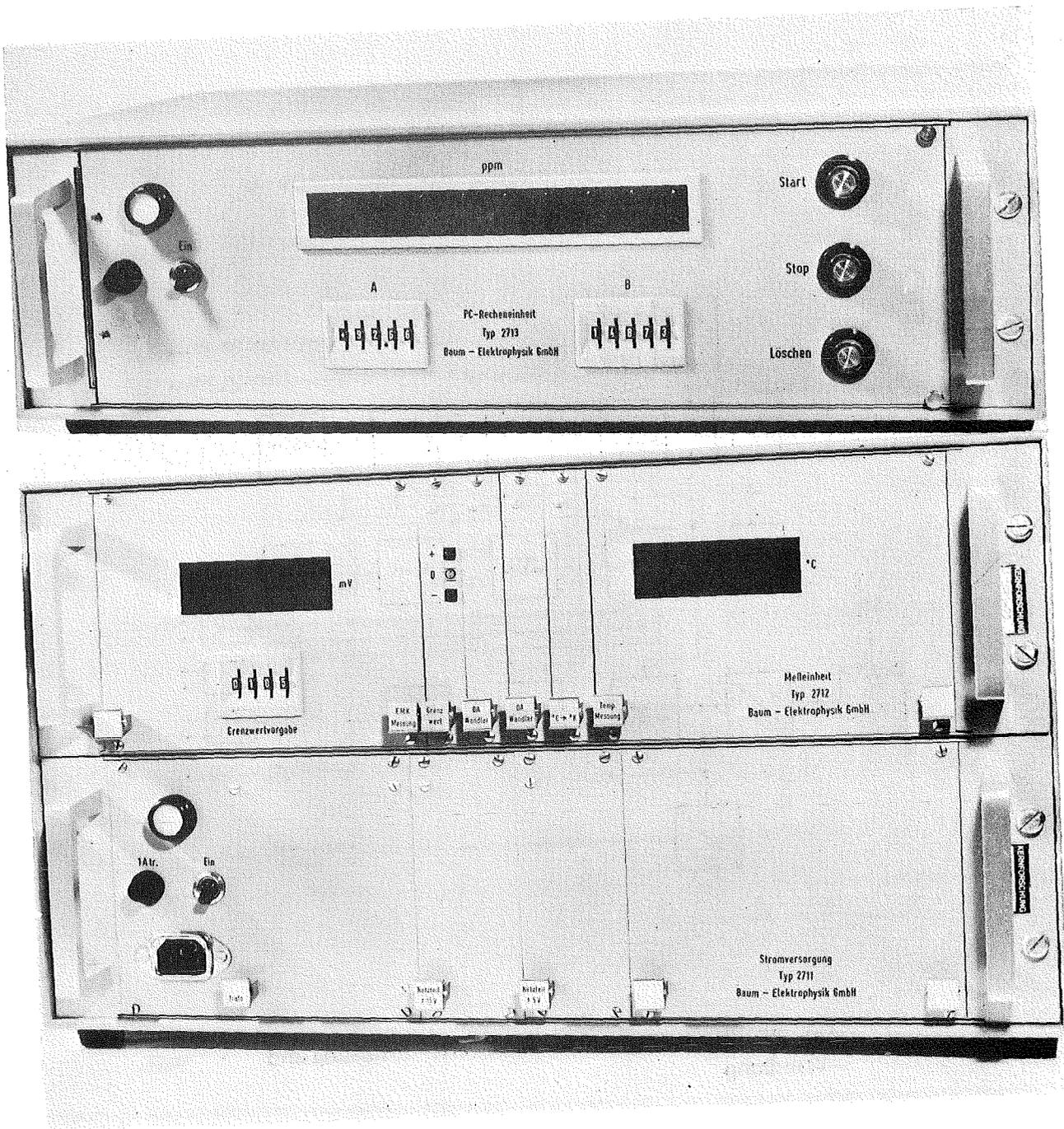


Abb. 26. Unten: EMK-T-Messverstärker,
oben: Rechner und Messwertwandler

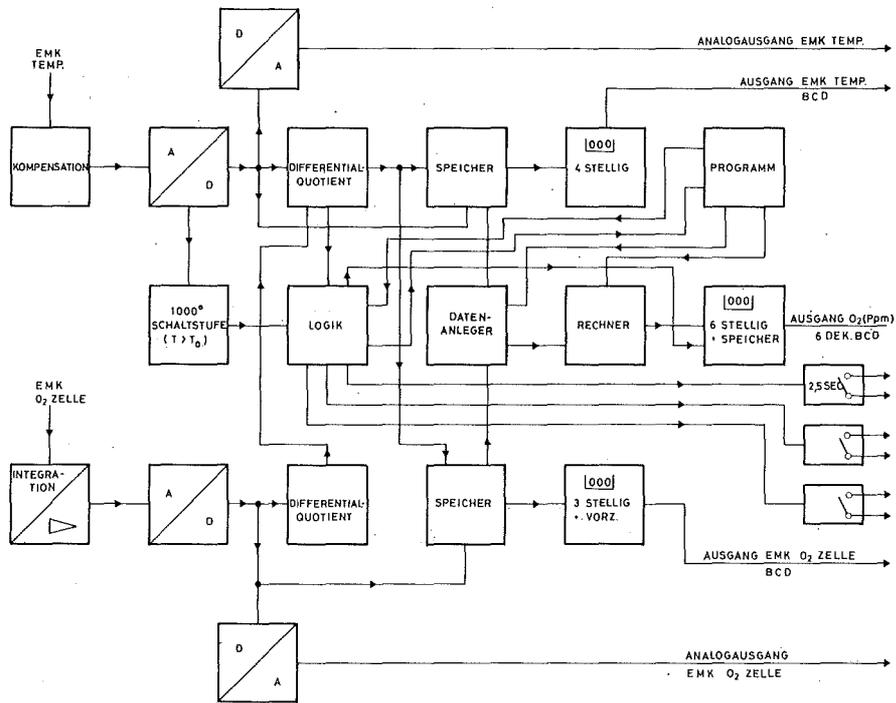


Abb. 27. Blockschaltbild für Messwerte-Erfassung und -Wandlung