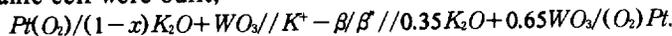


Messung der freien Mischungsenthalpie der K₂O-WO₃-Schmelze durch EMK-Methode

Soo Kweon Kim

Fuel cell Team, Department of Electric Power Research, KEPCO
Research Center, Munji-Dong, Yusung-Gu, Daejeon 305-380

In this study the partial molar Gibbs free energy of mixing of K₂O in the K₂O-WO₃ melts were measured by emf method at Temperature from 1050 to 1250 K in region from 55 to 75 mol% WO₃. In order to perform this work the following galvanic cell were built,



In this galvanic cell the ion exchanged K⁺-β/β'-Al₂O₃ crucible as Electrolyte were used. From the measured emf-values the partial molar mixing enthalpies(ΔH_{K₂O}) and entropies(ΔS_{K₂O}) of K₂O, and the activities of K₂O, in the K₂O-WO₃ melts were calculated.

1. Einleitung

Eine Hauptaufgabe der angewandten chemischen Thermodynamik ist die Untersuchung der Stabilitätsverhältnisse in wissenschaftlich interessierenden oder technologisch wichtigen Systemen. Zur Lösung dieser Aufgabe wird die freie Enthalpie der in dem jeweiligen System auftretenden Phasen in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Temperatur und Druck benötigt. Ein wichtiges Verfahren zur Bestimmung der freien Enthalpie ist schon seit langem die EMK-Methode. Ein wesentlicher Fortschritt brachte danach der Vorschlag von Kiukkola und Wagner¹⁻²⁾, Oxide oder Oxidgemische mit Sauerstoffionenleitung als Elektrolyte, um thermochemische Größen von Oxiden durch EMK-Messungen bei hohen Temperaturen zuverlässig zu bestimmen. EMK-Methoden zur Messung von Aktivitäten und freien Bildungsenthalpien sind in einer Reihe von Monographien³⁻⁷⁾ und Veröffentlichungen⁸⁻¹⁰⁾ beschrieben.

Ein weiterer Fortschritt ermöglichte die Entdeckung von Yao und Kummer¹¹⁾, daß β-Al₂O₃ eine

hohe Natriumionen-Leitfähigkeit besitzt. Es besitzt eine besonders hohe Ionenleitfähigkeit und ist bis zu Temperaturen um 1900 K stabil¹²⁾. Es gibt bereits eine Reihe von Messungen zur Bestimmung der Aktivitäten und freien Bildungsenthalpien in Legierungs- und Oxidsystemen mit ionenausgetauschtem β, β'-Al₂O₃¹⁰⁾.

Sato und Kleppa¹³⁾ bestimmten durch Direktkalorimetrie bei 1228 K die Enthalpieeffekte, die bei der Vermischung von geschmolzenem K₂WO₄ mit festem WO₃ unter Bildung von K₂O-WO₃-Schmelzen mit WO₃-Gehalten von 50 bis etwa 74 Mol % auftreten. In der vorliegenden Arbeit werden diese Untersuchungen durch EMK-Messungen ergänzt, wobei die partielle freie Mischungsenthalpie des K₂O in der Schmelze K₂O-WO₃ im Bereich von 55 bis 75 Mol % WO₃ bei Temperaturen von 1050 bis 1250 K ermittelt wird.

Den gegenwärtigen Wissensstand bezüglich der Phasenverhältnisse im System K₂O-WO₃ vermittelt das T(X)-Diagramm in Fig. 1; das Diagramm wurde einer Arbeit von Guern und Caillet¹⁴⁾ entnommen.

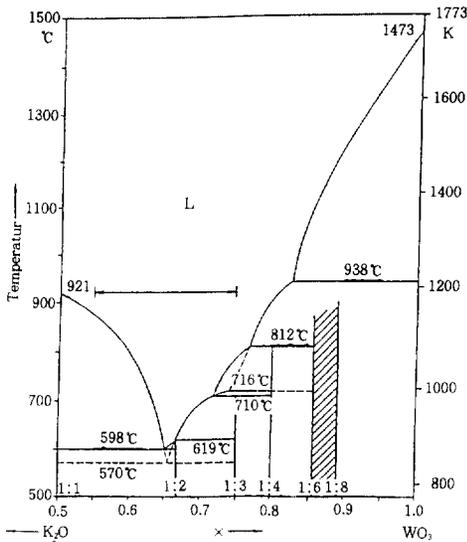
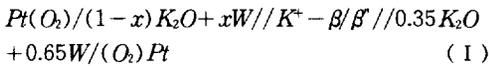


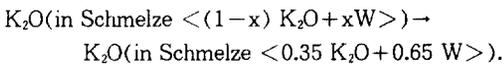
Fig. 1 : Phase diagram of the K_2O-WO_3 system; solid solution : ///, measured region in this study : \longleftrightarrow .

Zur Lösung der oben gestellten Aufgabe wurden galvanische Ketten gemäß folgendem Phasenschema aufgebaut,



Hier und im folgenden steht W für WO_3 . Als Elektrolyt in der Kette (I) diene $K^+-\beta/\beta'-Al_2O_3$, das bei den Mess-temperaturen reine K^+ -Ionenleitung aufweist. Die linke Halbzelle enthielt die zu untersuchende Kaliumwolframat-schmelze, die rechte Halbzelle die Referenzschmelze $\langle 0.35 K_2O+0.65W \rangle$ mit bekannter K_2O -Aktivität, siehe untere Phasenschema (II).

Die virtuelle Zellreaktion der Kette (I) lautet,



Im elektrochemischen Gleichgewicht der Kette (I) gilt,

$$\Delta \bar{G}_{K_2O}(0.65 W) - \Delta \bar{G}_{K_2O}(xW) = -2FE_1 \quad (I)$$

In dieser Beziehung bezeichnen,

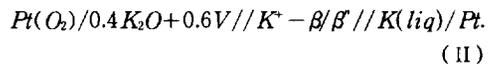
$\Delta \bar{G}_{K_2O}(0.65 W)$: die partielle freie Mischungsenthalpie des K_2O in der Schmelze $\langle 0.35 K_2O+0.65 W \rangle$ (rechte Halbzelle), Bezugszustand : reines K_2O ,

$\Delta \bar{G}_{K_2O}(xW)$: die partielle freie Mischungsenthalpie des K_2O in der Schmelze $\langle (1-x) K_2O+xW \rangle$ (linke Halbzelle), Bezugszustand : reines K_2O ,

E_1 : die EMK der Kette (I).

Gemäß G1. (1) läßt sich anhand der EMK-Werte der Kette (I) die partielle freie Mischungsenthalpie des K_2O (bezogen auf reines K_2O) in der Kaliumwolframat-Schmelze bestimmen, wenn $\Delta \bar{G}_{K_2O}(0.65 W)$ bezüglich des reinen K_2O bekannt ist. Zur Messung dieser Größe ist man zunächst versucht, die rechte Halbzelle der Kette (I) mit einer Halbzelle zu kombinieren, die anstelle einer Salzschi-melze eine Schmelze reinen Kaliums in einer inerten Atmosphäre enthält. Bei Messungen mit dieser Zelle müßte man sich wegen des relativ hohen Dampfdrucks des Kaliums auf Temperaturen unter 1000 K ($P_K \approx 0.66$ bar) beschränken; andererseits liegt die Liquidustemperatur der Schmelze $\langle 0.35 K_2O+0.65 W \rangle$ bei etwa 900 K, siehe Fig. 1. Mit einer solchen Zelle ließe sich demnach kein hinreichend weiter Temperaturbereich erfassen, so daß man die Ergebnisse sicher in den für Messungen mit der Zelle (I) vorgesehenen Temperaturbereich von etwa 1050 bis 1250 K extrapolieren könnte.

Zur Lösung des Problems wurde folgender Weg beschritten: Zunächst wurde eine galvanische Kette gemäß dem Phasenschema,



aufgebaut; V steht als Kürzel für V_2O_5 .

Die linke Halbzelle enthielt die Schmelze $\langle 0.4 K_2O+0.6 V \rangle$ deren Liquidustemperatur gemäß dem Zustandsdiagramm¹⁵⁾ bei etwa 665 K liegt, so daß die Zelle (II) im Bereich von etwa 680 bis 1000 K eingesetzt und dabei durch Messung der EMK und Festlegung des Sauerstoffdruckes

in der linken Halbzelle die partielle freie Mischungsenthalpie, $\Delta \bar{G}_{K_2O}(0.6V)$ des K_2O in der Schmelze $<0.4 K_2O+0.6 V>$ bestimmt werden kann; es gilt nämlich,

$$\Delta \bar{G}_{K_2O}(0.6V) = -\Delta_f G^{\circ}_{K_2O} + 1/2RT \ln p_{O_2} + 2FE_{II} \quad (2)$$

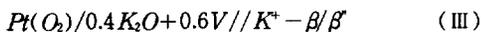
In dieser Beziehung bezeichnen,

$\Delta_f G^{\circ}_{K_2O}$: freie Standardbildungsenthalpie von reinem flüssigen K_2O ; diese ist aus tabellierten Daten¹⁶⁾ zu berechnen;

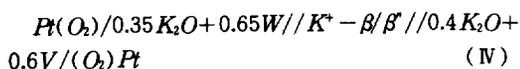
P_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck in der linken Halbzelle;

E_{II} : EMK der Kette (II).

Vorversuche zeigten, daß β die linke Halbzelle,



der Kette (I) nur bis etwa 1000 K eingesetzt werden kann; oberhalb dieser Temperatur lieferte sie in Kombination mit der linken Halbzelle der Kette (I) zeitlich stark schwankende, instabile EMK-Werte; sie erwies sich damit für Messungen an der Schmelze $<(1-x)K_2O+xW>$ bei den vorgesehenen Temperaturen von 1050 bis 1250 K als ungeeignet. Daher wurde die Halbzelle(III), nachdem die partielle freie Mischungsenthalpie des K_2O in der Schmelze $<0.4K_2O+0.6V>$ durch Messungen mit der Kette (II) als Funktion der Temperatur bestimmt worden war, mit der rechten Halbzelle der Kette (I) kombiniert und folgende galvanische Kette zur Ermittlung der partiellen freien Mischungsenthalpie des K_2O in der Schmelze $<0.35 K_2O+0.65 W>$ aufgebaut,



Zwischen den partiellen freien Mischungsenthalpien $\Delta \bar{G}_{K_2O}(0.65W)$ und $\Delta \bar{G}_{K_2O}(0.6V)$ des K_2O in den Schmelzen $<0.35K_2O+0.65W>$ bzw. <0.4

$K_2O+0.6V>$ sowie EMK der Kette (IV) besteht bei gegebener Temperatur folgender Zusammenhang,

$$\Delta \bar{G}_{K_2O}(0.6V) - \Delta \bar{G}_{K_2O}(0.65W) = -2FE_{IV}$$

2. Experimentelles

Der Aufbau der Meßzellen gemäß den Phasenschemata (I) und (IV) entsprach der Darstellung in der früh geschriebene Arbeit¹⁷⁾, allerdings wurde der Tiegel aus $Na^+-\beta/\beta'-Al_2O_3$ durch einen Tiegel aus $K^+-\beta/\beta'-Al_2O_3$ ersetzt. Der Aufbau der Meßzelle gemäß dem Phasenschema (II) ist in Fig. 3 angegeben. Bei Messungen mit Zellen von diesem Typ war die Öffnung des $K^+-\beta/\beta'-Al_2O_3$ -Tiegel hermetisch verschlossen, so daß β kein Kalium aus dem Tiegel entweichen konnte. Um einen dichten Verschluss herzustellen, wurde die Öffnung des Tiegels konisch eingeschliffen, sodann ein Stopfen aus Korund formschlüssig in die Öffnung eingefügt und schließlich der Rand zwischen Stopfen und Tiegel mit Keramikkitt abgedichtet. Durch eine Bohrung ($\phi = 1mm$) im Stopfen wurde ein Platindraht als Ableit-electrode geführt, der einerseits in die Kaliumsch-

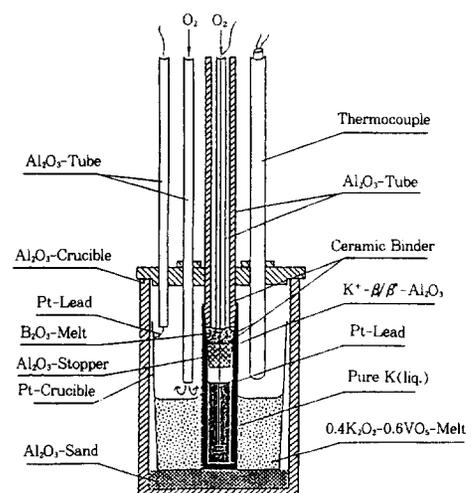


Fig. 2. Experimental arrangement of the galvanic cell (II).

melze eintaucht und andererseits, durch ein Korundrohr geschützt, nach außen geleitet wurde. Um die Bohrung im Korundstopfen zu verschließen, wurde dieser mit einer Schicht von B_2O_3 -Pulver überschichtet, das bei den Meßtemperaturen als hochviskose Schmelze vorlag.

Zur Herstellung der Kaliumwolframat-Schmelze dienten Kaliumcarbonat (K_2CO_3 ; 99 Mass.%, Riedel-de Haen, Seelze) und Wolframoxid (WO_3 ; 99.5 Mass.%, Riedel-de Haen, Seelze). Das K_2CO_3 wurde 3 Stunden lang bei 900 K an Luft, das WO_3 wurde 2 Tage bei 400 K im Trockenschrank getrocknet. Die Mengenanteile der Schmelze wurden im Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre eingewogen und im Achatmörser innig vermischt. Daraufhin wurde das Gemenge im Platintiegel aufgeschmolzen, die Schmelze etwa 50 K oberhalb der Liquidustemperatur 3 Stunden lang unter Vakuum gehalten, um CO_2 vollständig zu entfernen. Schließlich wurde die Schmelze abgeschreckt und das Produkt im Exsikkator abgekühlt. Um vollständige Homogenität zu erreichen, wurde die Substanz in der Schwingmühle fein gemahlen und dann nochmals aufgeschmolzen. Das Endprodukt wurde im Exsikkator aufbewahrt.

Bei der Herstellung der Kaliumvanadat-Schmelze $<0.4K_2O + 0.6V_2O_5>$ wurden Kaliumcarbonat (K_2CO_3 ; 99 Mass.%, Riedel-de Haen, Seelze) und Vanadiumoxid (V_2O_5 ; 99.5 Mass.%, Riedel-de Haen, Seelze) als Ausgangsstoffe verwendet. Das Vanadiumoxid wurde 2 Tage lang bei 400 K im Trockenschrank getrocknet. Die Herstellung der Schmelze wurde in gleicher Weise wie Kaliumwolframat-Schmelze hergestellt.

Bei Messungen mit der Zelle (II) wurde reines Kalium mit 99.95 Mass.% K (Alfa products, Karlsruhe) in die Bezugselektrode eingesetzt.

Das zum Verschließen des $K^+ - \beta/\beta' - Al_2O_3$ -Tiegels verwendete B_2O_3 wurde durch Entwässern von Borsäure (H_3BO_3 ; 99.5 Mass.%, Merck, Darmstadt) gewonnen. Die Borsäure wurde zunächst in einer Platinschale im Simon-Müller-Ofen bei 1100 K vorentwässert. Danach wurde die Substanz in einem Muffelofen bei 1400 K 6 Stunden getempert. Um das letzte Wasser zu

entfernen, erfolgte ein dreimaliges Auf- und Abheizen der Substanz unter Vakuum zwischen 900 und 1300 K. Die Schmelze wurde unter Vakuum abgekühlt und in einem Handschuhkasten zermahlen.

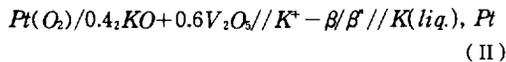
Die Arbeitsweise mit Zellen gemäß den Phasenschemata (I) und (IV) entsprach der Versuchsdurchführung mit Zellen von Typ bei vergangene Arbeit¹⁷⁾. Bei Messungen mit Zellen nach dem Phasenschema (II) war die Arbeitsweise wegen der Verwendung von Kalium in der Bezugselektrode in mehreren Punkten abzuändern: Die Meßzelle wurde im Handschuhkasten unter einer Atmosphäre von reinem Argon zusammengebaut. Dabei wurde zunächst eine passende Menge Kalium in den $K^+ - \beta/\beta' - Al_2O_3$ eingefüllt, der Tiegel dann mit dem Korundstopfen verschlossen und schließlich die Verbindungsstelle zwischen Tiegel und Stopfen mit Keramik Kitt abgedichtet. Nach dem Aushärten des Kittes wurde der als Ableitelektrode verwendete Platindraht durch den Korundstopfen geführt und der Stopfen mit grobkörnigem B_2O_3 -Glas überschichtet. Nun wurde die Öffnung des $K^+ - \beta/\beta' - Al_2O_3$ -Tiegels durch Keramikkleber mit dem Korundrohr verbunden und das Rohr am oberen Ende abgedichtet. Als dann wurde der $K^+ - \beta/\beta' - Al_2O_3$ -Tiegel in den Platintiegel gestellt und dieser mit der entsprechenden Menge Kaliumvanadatügefüllt. Schließlich wurde der Platintiegel in den Korundtiegel eingesetzt und dieser mit dem Korunddeckel verschlossen. Nachdem die Zuleitungsrohre montiert worden waren, wurde die Zelle dem Handschuhkasten entnommen und in möglichst kurzer Zeit in das Keramikschutzrohr, das im Ofen die Zelle umschliebt, überführt. Das Schutzrohr wurde nun mehrere Stunden bei etwa 400 K evakuiert. Danach wurde die Zelle unter Vakuum auf etwa 600 K langsam aufgeheizt. Hier wurde begonnen, die Halbzelle, die das Kaliumvanadat enthielt, mit Sauerstoff zu spülen. Der Spülstrom wurde schließlich auf einen konstanten Wert von $0.20 \text{ cm}^3/\text{s}$ einreguliert; dieser Volumenstrom wurde während der Messungen aufrecht erhalten. Nun wurde die Meßzelle auf die erste Meßtemperatur

aufgeheizt. Nachdem sich hier das thermische Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde die EMK-Messungen aufgenommen. Der aktuelle Druck wurde mit einem Präzisions-Barometer (Typ Nr. 95372 der Fa. Lambrecht Göttingen) gemessen.

3. Meßergebnisse und Auswertung

Die Ergebnisse der EMK-Messungen sind in den Table A1 bis A3 angegeben und in Fig. 3 bis 5 dargestellt.

Table A1. Measured emf(E_{II}) of the cell (II) as a function of temperature(T) and oxygen pressure(P_{O_2})



first study

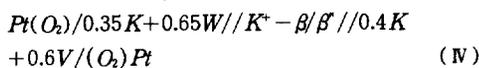
T/[K]	P_{O_2} /[bar]	E_{II} /[mV]	T/[K]	P_{O_2} /[bar]	E_{II} /[mV]
667	0.985	3530	729	0.987	3492
709	0.991	3504	770	0.988	3467
906	0.976	3385	853	0.981	3417
954	0.989	3357			

second study

T/[K]	P_{O_2} /[bar]	E_{II} /[mV]	T/[K]	P_{O_2} /[bar]	E_{II} /[mV]
689	0.978	3516	749	0.982	3479
828	0.980	3432	794	0.986	3453
869	0.992	3408	996	0.988	3332

$$E_{II}/[mV] = 3931.2 - 602.41 * 10^{-3}T/[K]$$

Table A2 : Measured emf(E_{IV}) of the cell (IV) as a function of temperature(T).



first study

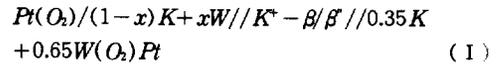
T/[K]	E_{IV} /[mV]	T/[K]	E_{IV} /[mV]	T/[K]	E_{IV} /[mV]
1003	-183	911	-213	1070	-161
1143	-127	1175	-115	1210	-108

second study

T/[K]	E_{IV} /[mV]	T/[K]	E_{IV} /[mV]	T/[K]	E_{IV} /[mV]
935	-205	893	-219	978	-192
1056	-166	1021	-177	1094	-152

$$E_{IV}/[mV] = -513.4 - 329.5 * 10^{-3}T/[K]$$

Table A3 : Measured emf(E_I) of the cell (I) as a function of temperature(T). at various mol% of WO_3



$x = 0.55$

first study		second study	
T/[K]	E_I /[mV]	T/[K]	E_I /[mV]
1138	-208	1181	-200
1213	-200	1219	-197
1174	-204	1243	-199
1250	-196		

$$E_I/[mV] = -291.0 - 81.9 * 10^{-3}T/[K]$$

$x = 0.60$:

first study		second study	
T/[K]	E_I /[mV]	T/[K]	E_I /[mV]
1129	-56	1178	-47
1086	-64	1097	-56
1153	-51	1136	-52
1098	-61	1214	-43
1184	-48	1251	-38
1219	-44		

$$E_I/[mV] = -167.6 + 101.2 * 10^{-3}T/[K]$$

$x = 0.70$:

first study		second study	
T/[K]	E_I /[mV]	T/[K]	E_I /[mV]
1085	99	1086	102
1058	97	1124	104
1098	101	1056	100
1063	97	1165	108
1147	105	1203	110
1196	108	1243	112

$$E_I/[mV] = 30.4 + 65.8 * 10^{-3}T/[K]$$

$x = 0.75$:

T/[K]	P_{O_2} /[bar]	E_I /[mV]	T/[K]	P_{O_2} /[bar]	E_I /[mV]
1191	232	1157	230	1230	234
1261	236				

$$E_I/[mV] = 164.2 + 56.9 * 10^{-3}T/[K]$$

Die EMK-Werte der Kette (II), die entsprechenden Sauerstoffdrucke der linken Halbzelle dieser Kette (Table A1) sowie die anhand thermochemischer Tabellen^{16,18)} berechneten Daten von ΔG_{K_2O} wurden in Gl. (2) eingesetzt, und die Werte der partiellen freien Mischungsenthalpie des K_2O

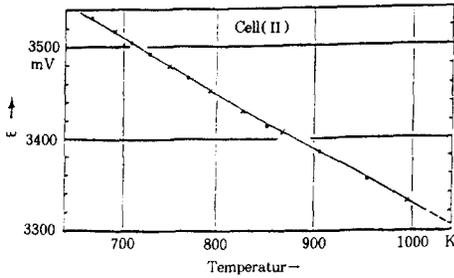


Fig. 3 Emf (E_{II}) of the cell (II) as a function of Temperatur(T) ; first study : ●; second study : ×.

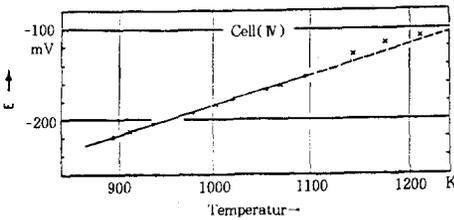


Fig. 4. Emf(E_{IV}) of the cell (IV) as a function of Temperatur(T) ; first study : ●; second study : ×.

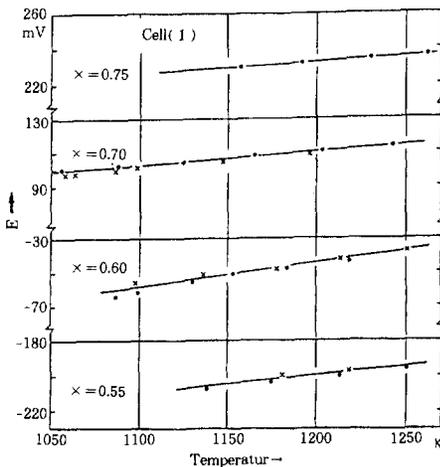


Fig. 5. Emf (E_I) of the cell (I) as a function of Temperatur (T) ; first study : ●; second study : ×.

in der Kaliumvanadat-Schmelze $<0.4K_2O+0.6V>$ als Funktion der Temperatur berechnet, wobei reines flüssiges K_2O als Bezugszustand gewählt wurde. Die Werte der partiellen freien Mischungsenthalpie gehorchen innerhalb der Versuchsgenauigkeit folgender Relation,

$$\Delta \bar{G}_K(0.6V)/[kJ/mol] = -413.732 - 3.9 \cdot 10^{-3} T/[K]. \quad (4)$$

Weiterhin ergibt sich aus den gemessenen EMK-Werten der Zelle (IV) durch lineare Regression die Beziehung,

$$E_{IV}/[mV] = -513.4 - 329.5 \cdot 10^{-3} T/[K]. \quad (5)$$

Werden die Werte von $\Delta \bar{G}_{K,O}(0.6V)$ gemäß Gl. (4) und die EMK-Werte gemäß Gl. (5) in Gl. (3) eingesetzt, so erhält man die freie Mischungsenthalpie des K_2O (liq.) in der als Referenz gewählten Kaliumwolframat-Schmelze $<0.35K_2O+0.65W>$,

$$\Delta \bar{G}_K(0.65W)/[kJ/mol] = -314.495 - 67.50 \cdot 10^{-3} T/[K] \quad (6)$$

Nun lassen sich die partiellen freien Mischungsenthalpien des K_2O in der Kaliumwolframat Schmelze vorgegebener Zusammensetzung als Funktion der Temperatur berechnen, indem die $\Delta \bar{G}_K(0.65W)$ -Werte gemäß Gl. (6) und die gemessenen EMK-Werte der Kette (I) in Gl. (1) eingesetzt werden. Das Ergebnis ist in Fig. 6 veranschaulicht.

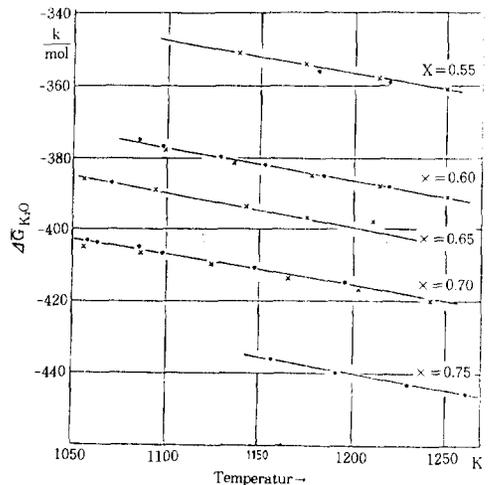


Fig. 6. Partial molar Gibbs free energies of mixing of K_2O ($\Delta \bar{G}_{K,O}$) as a function of mol. % $WO_3(x)$ and temperature(T) in the K_2O-WO_3 melts, reference state : K_2O (liq.); first study : ●; second study : ×.

Man erkennt, daß sich die Meßwerte für eine Schmelze bestimmter Zusammensetzung, angegeben durch den Molenbruch x des WO_3 , innerhalb der Versuchsgenauigkeit einer Geraden zuordnen, sich also durch zweigliedrige Ausdrücke der Form,

$$\Delta \bar{G}_{K_2O} = \Delta \bar{H}_{K_2O} - T \cdot \Delta \bar{S}_{K_2O},$$

beschreiben lassen. Die Geradengleichungen sowie die Werte für $\Delta \bar{H}_{K_2O}$ und $\Delta \bar{S}_{K_2O}$ sind in Table A4 als Funktion von x angegeben; zudem sind die Werte von $\Delta \bar{H}_{K_2O}$ und $\Delta \bar{S}_{K_2O}$ in Fig. 7 als Funktion des Molenbruches aufgetragen.

Table A4. Partial molar Gibbs free energies ($\Delta \bar{G}_{K_2O}$), partial molar enthalpies ($\Delta \bar{H}_{K_2O}$) and partial molar entropies ($\Delta \bar{S}_{K_2O}$) of mixing of K_2O as a function on WO_3 (mol.%) and temperature (T) in the K_2O - WO_3 melts.

x	$\frac{\Delta \bar{G}_{K_2O}}{[\text{kJ/mol}]}$	$\frac{\Delta \bar{H}_{K_2O}}{[\text{kJ/mol}]}$	$\frac{\Delta \bar{S}_{K_2O}}{[\text{kJ/mol} \cdot \text{K}]}$
0.55	$-258.342 - 83.3 \cdot 10^{-3} T$	-258.342	83.3
0.60	$-258.154 - 87.0 \cdot 10^{-3} T$	-282.154	87.0
0.65	$-314.495 - 67.5 \cdot 10^{-3} T$	-314.495	67.5
0.70	$-320.365 - 77.5 \cdot 10^{-3} T$	-320.365	77.5
0.75	$-343.179 - 78.5 \cdot 10^{-3} T$	-346.179	81.5

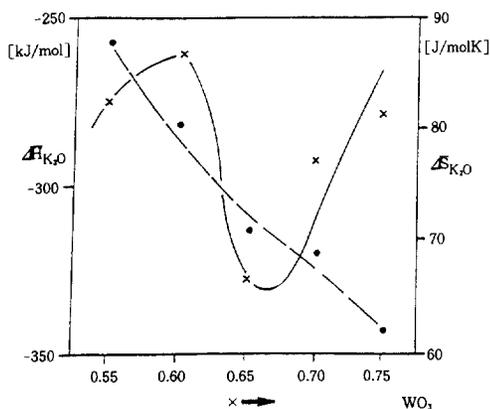


Fig. 7. Partial molar mixing enthalpies ($\Delta \bar{H}_{K_2O}$) and entropies ($\Delta \bar{S}_{K_2O}$) of K_2O in the K_2O - WO_3 melts at 1200 K; reference state: K_2O (liq.).

Aus den Angaben in Table A4 läßt sich nun anhand der Beziehung,

$$\log a_K = \Delta \bar{G}_K / 2.303 \cdot RT,$$

die Aktivität des K_2O in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze bei vorgegebenen Temperaturen berechnen. In Fig. 8 ist der Aktivitätsverlauf des K_2O in der Schmelze K_2O - WO_3 bei 1200 K dargestellt und mit dem Aktivitätsverlauf des Na_2O in der Schmelze Na_2O - WO_3 (Lin und Elliott)¹⁹ verglichen.

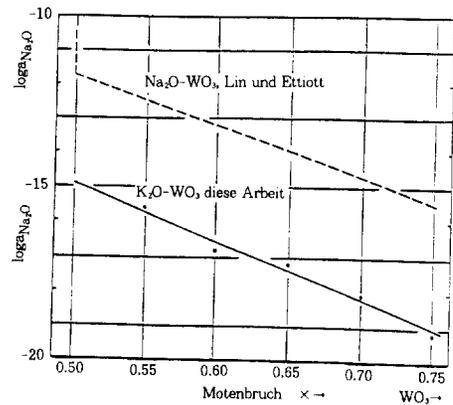


Fig. 8. Comparison of $\log a_{K_2O}$ in the K_2O - WO_3 melts and $\log a_{Na_2O}$ in the Na_2O - WO_3 melts¹⁹ at 1200 K; reference state: K_2O (liq.) and Na_2O (liq.).

Entsprechend der größeren Basizität des K_2O verläuft dessen Aktivitätskurve bei kleineren Werten. Im Bereich $0.75 \geq x_{WO_3} \geq 0.55$ und bei 1200 K folgt die Aktivität des K_2O folgender Beziehung:

$$\log a_{K_2O} = -6.330 - 17.001 \cdot x_{WO_3},$$

4. Diskussion

Reaktionen zwischen den Phasen, die in den Halbzellen vorgegeben sind, und dem Tiegelmaterial oder dem Elektrolyten sind zu vermeiden. Bei diesen Messungen befinden sich die Schmelzen in einem Platintiegel, der sich bei dem eingestellten Sauerstoffdruck von $P_{O_2} = 1$ bar und bei Alkalioxid-Gehalten unter etwa 50 Mol% in der Schmelze in guter Näherung inert verhält. Bei höheren K_2O -Gehalten machen sich jedoch Reaktionen

zwischen dem Platin und den Oxidschmelzen störend bemerkbar. Außerdem ist bei der Untersuchung an Schmelzen die chemische Stabilität des Elektrolyten zu beachten; d. h. die β -Tonerde darf sich nicht merklich in der Schmelze auflösen und diese verunreinigen.

5. Zusammenfassung

Die partielle freie Mischungsenthalpie von K_2O in der K_2O - WO_3 -Schmelze wird jeweils in einem der Messung zugänglichen Gehalts- und Temperaturbereich gemessen ($0.55 \geq x_{K_2O} \geq 0.75$, 1050-1250K). Die Aktivität des K_2O in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze wird berechnet bei vorgegebenen Temperaturen. Der Aktivitätsverlauf des K_2O in der Schmelze K_2O - WO_3 wurde bei 1200 K dargestellt und mit dem Aktivitätsverlauf des Na_2O in der Na_2O - WO_3 -Schmelze verglichen. Entsprechend der größeren Basizität des K_2O verläuft dessen Aktivitätskurve bei kleineren Werten.

Im Bereich $0.75 \geq x_{WO_3} \geq 0.55$ und bei 1200 K folgt die Aktivität des K_2O folgender Beziehung:

$$\log a_{K_2O} = -6.330 - 17.001 * x_{WO_3}$$

Dankesagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines Teiles der Dissertation am Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen/Germany unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing F. Müller durchgeführt, mit mein besonder Dank für die ständige Förderung und für die wertvollen Diskussionen gilt. Besonders danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. S. I. Pyun für seine Hilfe und Bemühungen.

Literatur

1. K. Kiukkola and C. Wagner : J. Electrochem. Soc., **104**, 379 (1957).
2. K. Kiukkola and C. Wagner : J. Electrochem. Soc., **104**, 308 (1957).
3. C.B Alock : "Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems", Institution of Mining and Metallurgy, London (1968).
4. J. Hladik : "Physics of Electrolytes", Academic Press, London, New York (1972).
5. W. A. Fischer and D. Janke : "Metallurgische Elektrochemie", Stahleisen - Verlag, Düsseldorf (1975).
6. E. C. Subbaro : "Solid Electrolytes and their Applications", Plenum Press, New York (1980).
7. K. S. Goto : "Solid State Electrochemistry and Its Applications to Sensors and Electronic Devices", Materials Science Monographs, Vol. 45, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1988).
8. K. L. Komarek : Z. Metallkunde, **64**, 325 (1973).
9. I. Katayama and Z. Kozuka : The Japan Institute of metals, **25**, 528 (1986).
10. J. N. Pratt : Metall. Transact., **21A**, 1223 (1990).
11. Y. F. Y. Yao and J. T. Kummer : J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2453 (1967).
12. D. Janke : "II. Deutsch-Französische Tagung über Technische Keramik", Aachen, 4-6, 1987, 359-392 (1987).
13. S. Sato and O. J. Kleppa : High. Temp. Sci., **10**, 85 (1978).
14. R. Guerin and P. Caillet : C. R. Acad Sci., **271**, 814 (1970).
15. F. Holzberg, A. Reisman, M. Berkenblit : J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1538 (1956).
16. I. Barin and O. Knack : "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Stahleisen Düsseldorf (1973).
17. S. K. Kim and F. Müller : J. Corrosion Sci. Soc. of Korea, **24**, 53(1995).
18. I. Barin, O. Knack and O. Kubaschewski : "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Supplement, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Stahleisen Düsseldorf (1977).
19. R. Y. Lin and J. F. Elliott : Metall. Transact., **14A**, 1713 (1983).