

# EMK-Messungen zur Bestimmung der Sauerstoffaktivitaet und der Sauerstofflöslichkeit in flüssigem Kupfer zwischen 1065 und 1350°C

## EMK - Ölçmeleri Suretiyle 1065 C ile 1350 C Arasında Sıvı Bakırda Oksijen Çözünürlüğü ve Oksijen Aktivitesinin Tesbiti

Eşref AVCI \*) und Jörg OSTERWALD\*\*)

### ÖZET :

1150°C ile 1350°C sıcaklık aralığında sıvı bakır içindeki oksijenin çözünürlüğü ve oksijen aktivitesi

Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/sıvı bakırda çözünmüş oksijen/stab. ZrO<sub>2</sub>/hava, Pt galvanik oksijen - konsantrasyon - zinciri yardımıyla tesbit edilmiştir.

Sıvı bakır içindeki oksijen miktarının ayarlanması, katı Cu<sub>2</sub>O 'in kademeli bir tarzda ilavesi suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneylerde, platin elektrodu bakırla alaşım oluşturduğundan, bunun yerine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - elektrodu tatbik edilmiştir.

Gerek pota malzemesi, gerekse oksijen iyonlarının ileticisi katı elektrolit olarak stabilize edilmiş ZrO<sub>2</sub> kullanılmıştır.

Yapılan deney sonuçlarıyla diğer araştırmacıların sonuçları mukayese edilmiştir.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - elektrodunun platin iletkeninin yerine yüksek sıcaklığa dayanıklı alaşımli tellerin kullanılıp kullanılmıyacağı araştırılmış, ve neticede kullanılmıyacağına karar verilmiştir.

### 1. — Zusammenfassung :

Mit der galvanischen Sauerstoffkonzentrationskette

Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O in Cu/stab. ZrO<sub>2</sub>/Luft, Pt

wurde die Aktivitaet und Löslichkeit des Sauerstoffs in Kupfer - Sauer-

\*) E. Avcı, Dr. - Ing., S.D.M.M. Akademisi, Sakarya, Türkel.

\*\*\*) J. Osterwald, Prof. Dr., Institut für Metallhüttenkunde der Technischen Universität Berlin.

stoffschmelzen im Temperaturbereich von 1150 bis 1350°C ermittelt. Der Sauerstoffgehalt der Schmelze wurde durch schrittweise Zugabe von festem  $\text{Cu}_2\text{O}$  eingestellt. Da die Platinelektrode mit Kupfer eine Legierung bildet, wurde die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Elektrode eingesetzt.

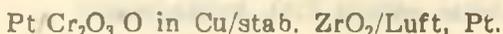
Als Tiegelmateriale und gleichzeitig als sauerstoffionenleitender Festelektrolyt diente stabilisiertes Zirkondioxid. Ferner wurden die Messergebnisse der Versuche mit denen anderer Autoren verglichen.

Es wurde ausserdem geprüft, ob die Platinableitung der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Elektrode durch Draehete aus hochwarmfesten Legierungen zu ersetzen ist. Das Ergebnis war negativ.

## 2. — Einleitung und Problemstellung :

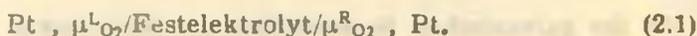
Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der durch EMK - Messungen bestimmten Sauerstoffaktivitaet und der Sauerstofflöslichkeit in flüssigem Kupfer zwischen 1065 und 1350°C.

Die von Reimann und Stichel ausgeführten Messungen<sup>1, 2)</sup> wurden wiederholt. Anders als dort wurde der Sauerstoffgehalt nicht durch Elektrolyse, sondern wie in der Arbeit von Charlé<sup>15)</sup> durch schrittweise Zugabe von  $\text{Cu}_2\text{O}$  eingestellt. Ferner ist geprüft worden, ob die Platinableitung der Chromoxidelektrode durch Draehete aus hochwarmfesten Legierungen zu ersetzen ist. Zur Bestimmung der Konzentrationsabhaengigkeit der Aktivitaet und der Sauerstofflöslichkeit in flüssigem Kupfer diente galvanische Zelle mit stab. Zirkoniumdioxid als Festelektrolyt. Die Anordnung der Zelle ist wie folgt



## 3. — Grundlagen :

Die in der Einleitung angegebene Anordnung der reversiblen galvanischen Zelle besteht aus zwei Teilsystemen, wie in (2.1) definiert ist, zwischen denen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale des Sauerstoffs die elektromotorische Kraft  $E$  herrscht.



Nach der Nernstschen Beziehung für die Konzentrationskette (2.1) ist

$$E = \frac{\mu^{\text{R}}_{\text{O}_2} - \mu^{\text{L}}_{\text{O}_2}}{4F} \quad (2.2)$$

wobei die Terme  $\mu^R_{O_2}$  bzw.  $\mu^L_{O_2}$  dem chemischen Potential vom Sauerstoff auf der rechten bzw. linken Seite dieser Zelle entsprechen. Allgemein gilt

$$\mu_{O_2} = \mu^{\circ}_{O_2} + RT \ln p_{O_2} . \quad (2.3)$$

Das chemische Potential der rechten bzw. linken Seite ist wie folgt definiert

$$\begin{aligned} \mu^R_{O_2} &= \mu^{\circ}_{O_2} + RT \ln p^R_{O_2} \\ \mu^L_{O_2} &= \mu^{\circ}_{O_2} + RT \ln p^L_{O_2} . \end{aligned}$$

Somit ergibt sich mit

$$\mu^R_{O_2} - \mu^L_{O_2} = RT \ln \frac{p^R_{O_2}}{p^L_{O_2}}$$

die Beziehung

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p^R_{O_2}}{p^L_{O_2}} . \quad (2.4)$$

Sauerstoff löst im Kupfer nach der Gleichung



Das chemische Potential des molekularen Sauerstoffs liegt mit dem des atomaren Sauerstoffs in der Schmelze im Gleichgewicht

$$\mu_{O_2} = 2 \mu_O . \quad (2.6)$$

Weiterhin bestehen die Beziehungen

$$\mu_{O_2} = \mu^{\circ}_{O_2} + RT \ln a_{O_2} , \quad (2.7)$$

$$\mu_O = \mu^{\circ}_O + RT \ln a_O . \quad (2.8)$$

Definitionsgemaess ist

$$\mu^{\circ}_O = \frac{1}{2} \mu^{\circ}_{O_2} , \quad (2.9)$$

wobei  $\mu^{\circ}_{O_2}$  das Standardpotential des Sauerstoffs bedeutet.

Es folgt daraus

$$\mu^{\circ}_{O_2} = 2 \mu^{\circ}_O \quad (2.10)$$

und gibt die Beziehung (2.6)

$$\mu^{\circ}_{\text{O}_2} + RT \ln a_{\text{O}_2} = 2\mu^{\circ}_{\text{O}} + RT \ln a^2_{\text{O}} \quad (2.11)$$

wieder.

Ersetzt man die chemischen Potentiale durch Aktivitaeten bzw. Partialdrucke, so gelten naemlich die folgenden Beziehungen

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{O}}^{\text{R}}}{a_{\text{O}}^{\text{L}}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a^{\text{R}}_{\text{O}_2}}{a^{\text{L}}_{\text{O}_2}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p^{\text{R}}_{\text{O}_2}}{p^{\text{L}}_{\text{O}_2}} \quad (2.11)$$

Hierbei sind  $F$  die Faradaykonstante,  $R$  die Gaskonstante,  $a_{\text{O}}$  die Sauerstoffaktivitaet,  $T$  die absolute Temperatur und  $p_{\text{O}_2}$  der Sauerstoffpartialdruck.

Als Vergleichselektrode wird eine mit Luft umspuelte Platinelektrode eingesetzt.

Der Sauerstoffpartialdruck der Luft betraegt 0,21 atm. Damit erhaelt man

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{0,21}{p^{\text{L}}_{\text{O}_2}} \quad (2.13)$$

Der Sauerstoffpartialdruck der Schmelze  $p^{\text{L}}_{\text{O}_2}$  laesst sich bestimmen, wenn die EMK gemessen wird.

$$\lg p^{\text{L}}_{\text{O}_2} = -\frac{4FE}{RT \ln 10} + \lg 0,21 \quad (2.14)$$

Nach der Beziehung (2.12) ist  $\lg a_{\text{O}}^{\text{L}} = \frac{1}{2} \lg p^{\text{L}}_{\text{O}_2}$  und damit

$$\lg a_{\text{O}}^{\text{L}} = -\frac{2FE}{RT \ln 10} \times \frac{1}{2} \lg 0,21 \quad (2.15)$$

Durch Messung der EMK ist die Sauerstoffaktivitaet in der zu untersuchenden Phase zu bestimmen.

Falls die Sauerstoffkonzentration bekannt ist, dann laesst sich mit Hilfe der Gleichung

$$\gamma_{\text{O}} = \frac{a_{\text{O}}}{N_{\text{O}}} \quad (2.16)$$

der Sauerstoffaktivitaetskoeffizient  $\gamma_{\text{O}}$  berechnen.

#### 4. — Experimentelle Methoden :

##### 4.1. — Aufbau der Apparatur :

Der Aufbau der Messzelle ist in Abb. 1 maßstabsgetreu dargestellt. Sie besteht aus zwei Teilen, der luftumspülten Vergleichselektrode mit bekanntem Sauerstoffparzialdruck  $p^R_{O_2}$  und der Schmelze mit dem zu messenden Sauerstoffparzialdruck  $p^L_{O_2}$ . Die Trennung der beiden Elektrodenräume erfolgte durch ein einseitiggeschlossenes Rohr aus stab. Zirkoniumdioxid.  $ZrO_2$  ist ein Festelektrolyt. Da reines  $ZrO_2$  bei  $1000^\circ C$  einen Umwandlungspunkt hat, lässt sich über den gesamten Temperaturbereich stabiles Mischkristall aus  $ZrO_2$  und Oxiden wie  $CaO$ ,  $MgO$  und  $Y_2O_3$  in Konzentrationen um 15 Molprozent verwenden<sup>3-7)</sup>.

Der Schmelztiegel ( $20 \times 40$  mm) aus stab.  $ZrO_2$  befand sich im Inneren eines mit  $CaO$  stab.  $ZrO_2$ -Rohrtiegels ( $27 \times 600$  mm), und stand auf einer dünnen Schicht aus feinem Pulver, das aus mit  $CaO$  stabilisiertem  $ZrO_2$  bestand. Ein Belastungsrohr aus Alsint drückte den  $ZrO_2$ -Tiegel in das Pulver hinein, wodurch der Übergangswiderstand zwischen Rohrtiegel und Schmelztiegel ausreichend verringert wurde. Die Elektrode aus  $Cr_2O_3$  tauchte in die Schmelze hinein. Über ein Keramikröhrchen strömte als Schutzgas nachgereinigter Stickstoff auf die Schmelze. Der Rohrboden bildete die Vergleichselektrode. Zur Verbesserung des elektrischen Kontaktes wurde eine durchlöcherter Platinfolie mit Hilfe von Polierplatin von aussen auf den Rohrboden geklebt.

Sowohl am Rohrboden als auch auf dem Deckel befanden sich die Thermoelemente, mit deren Hilfe man die temperaturkonstante Zone des Alsintarbeitsrohres feststellen und die Temperaturen der beiden voneinander getrennten Teile ermitteln konnte. Das Einleitungsröhrchen aus Alsint reichte etwa 5 cm unter dem Rohrboden. Hierdurch konnte ein gleichbleibender Sauerstoffparzialdruck erzielt werden. Die Stromableitung erfolgte durch Chromoxidelektrode.  $Cr_2O_3$  ist ein reiner Defektelektronenleiter, dessen Leitfähigkeit für diesen Versuch ausreichend ist<sup>8)</sup>.

Die galvanische Zelle befand sich in einem schwenkbaren Siliziumheizrohr. Dieses Heizrohr war durch ein langes Alsintrohr von der Zelle getrennt. Die Sauerstoffkonzentration der Schmelze wurde durch Zugabe von  $Cu_2O$  eingestellt. Wegen schlechter Pressfähigkeit musste man das  $Cu_2O$  mit dünnen Kupferfolien einwickeln. Auf dieser Art hergestellte kleine Patronen wurden zum Chargieren der Schmelze gebraucht.

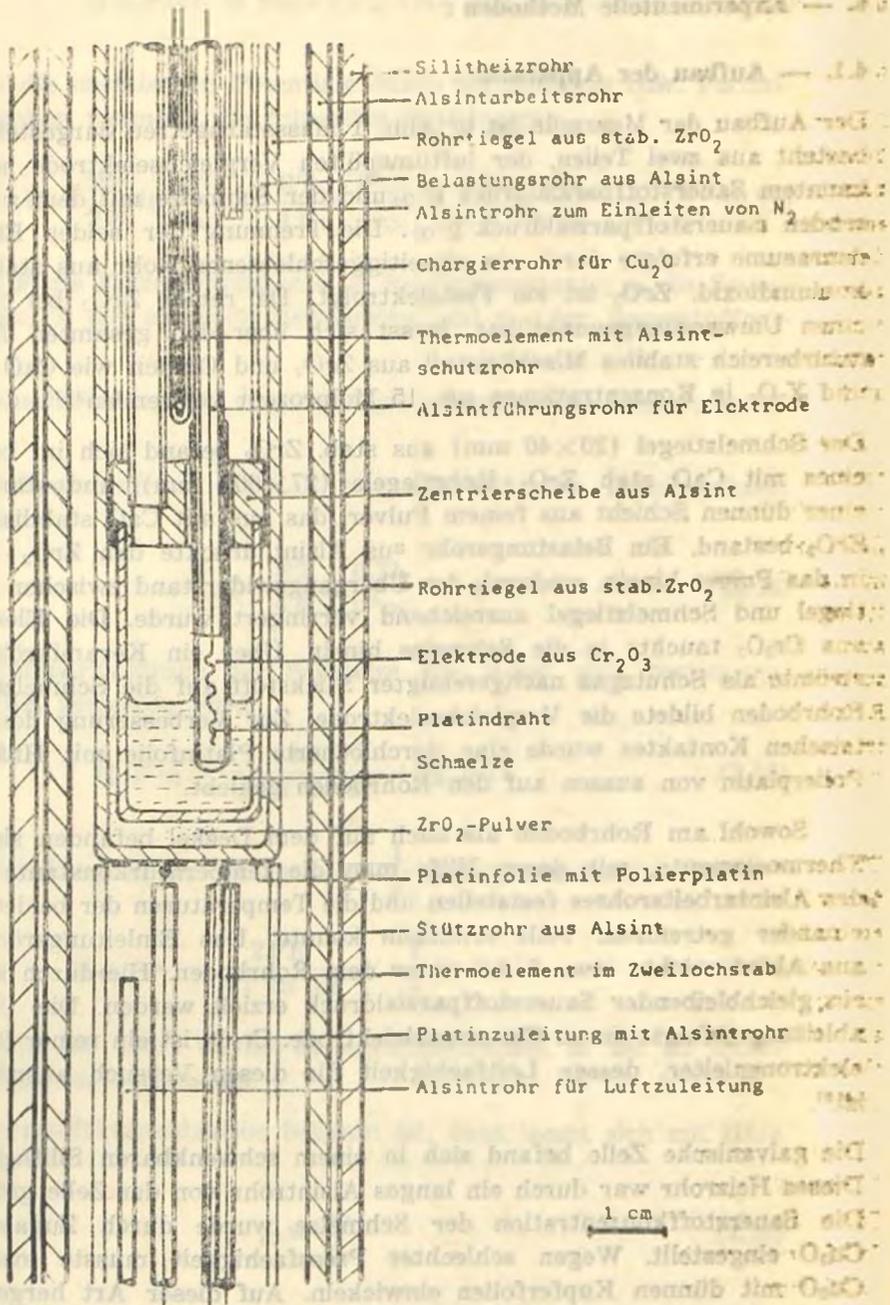


Abb. 1. — Versuchsanordnung der galvanischen Zelle für die Aktivitätsmessungen.

Die Regelung der Offentemperatur erfolgte über ein Thermoelement, das an dem Siliziumrohr angeordnet ist.

#### 4.2. — Elektrische Messanordnung :

Die elektrische Messung erfolgte mit Hilfe der in Abb. 2 dargestellten Schaltung.

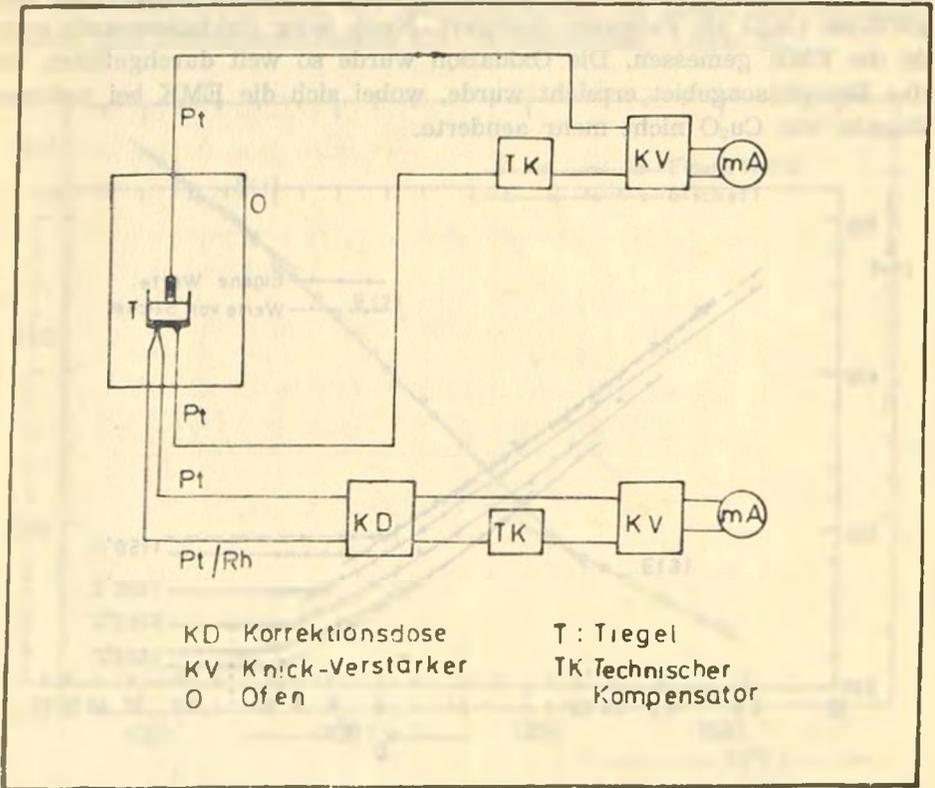


Abb. 2. — Elektrische Schaltung für EMK - und Temperaturmessungen.

Die EMK - Messung wurde mittels eines Kompensators vorgenommen. Die Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Elektrode tauchte in die Schmelze ein, die andere Elektrode hatte festen Kontakt mit der an ZrO<sub>2</sub> - Tiegel angebrachte Platinfolie. Die Temperatur wurde an einem elektrischen Verstärker abgelesen. Die Vergleichsmessstelle stellte eine Korrekturdose dar, die eine Lötstelle bei einer Temperatur von 20°C simulierte,

### 4.3. — Durchführung der Aktivitätsmessungen :

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität im Kupfer wurde doppelt elektrolisiertes Kupfer mit einem Reinheitsgrad von 99,998 % Cu verwendet.

Die Untersuchungen wurden jeweils bei konstanter Temperatur verfolgt. Die Stromstärke wurde zunächst so gewählt, bis sich die Temperatur der Schmelzprobe nicht mehr änderte. Dann wurde in Kupferfolie eingefülltes  $\text{Cu}_2\text{O}$  als Patronen chargiert. Nach jeder Oxidationsstufe wurde die EMK gemessen. Die Oxidation wurde so weit durchgeführt, bis das Zweiphasengebiet erreicht wurde, wobei sich die EMK bei weiterer Zugabe von  $\text{Cu}_2\text{O}$  nicht mehr änderte.

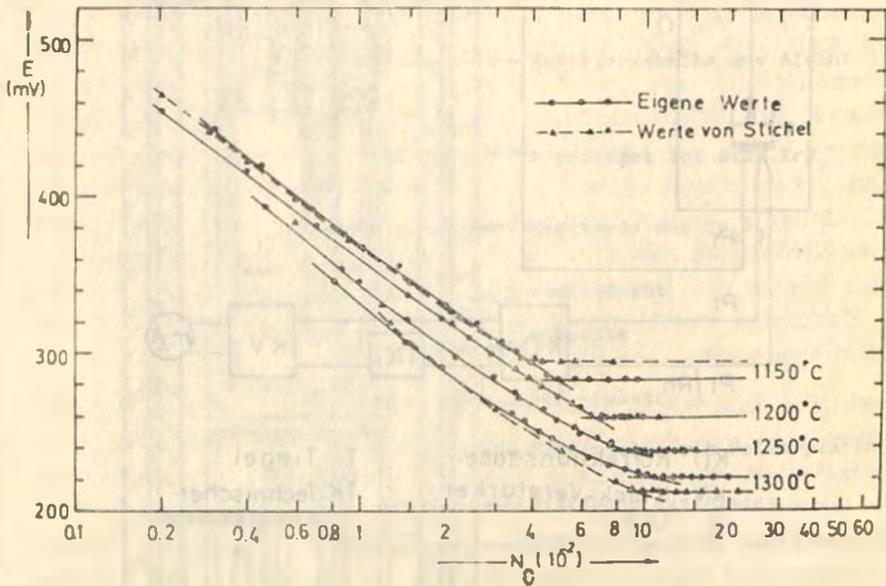


Abb. 3. — EMK als Funktion von  $\lg N_{\text{O}}$  für Cu-O Legierungen bei verschiedenen Temperaturen.

### 5.1. — Experimentelle Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen :

Es wurde eine Messserie für die EMK  $E$  als Funktion der Sauerstoffkonzentration  $N_{\text{O}}$  mit der Temperatur als Parameter im Bereich von 1150 °C bis 1300 °C durchgeführt. Abb. 3 zeigt die gemessene Abhängigkeit der EMK vom Atombruch des Sauerstoffs bei konstanten Temperaturen 1150, 1200, 1250 und 1300 °C. Die EMK sinkt mit zunehmenden

Sauerstoffgehalten, bis die Grenze zum Zweiphasengebiet erreicht ist. Ab hier bleibt die Zellspannung konstant, weil aller zusaetzlicher Sauerstoff in Form von  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausgeschieden wird. Bei tiefen Temperaturen ist der Beginn der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Ausscheidung durch einen deutlichen Knick gekennzeichnet. Bei hoeheren Temperaturen loest sich mehr Sauerstoff in der Schmelze, wobei die Abhaengigkeit der EMK vom Atombruch des Sauerstoffs von der Linearitaet abweicht. Die Knickpunkte kennzeichnen die rechte Begrenzung der Mischungsluecke. Sie lassen sich zur Aufstellung des Zustandschaubildes  $\text{Cu}-\text{O}$  verwenden, (Abb. 5).

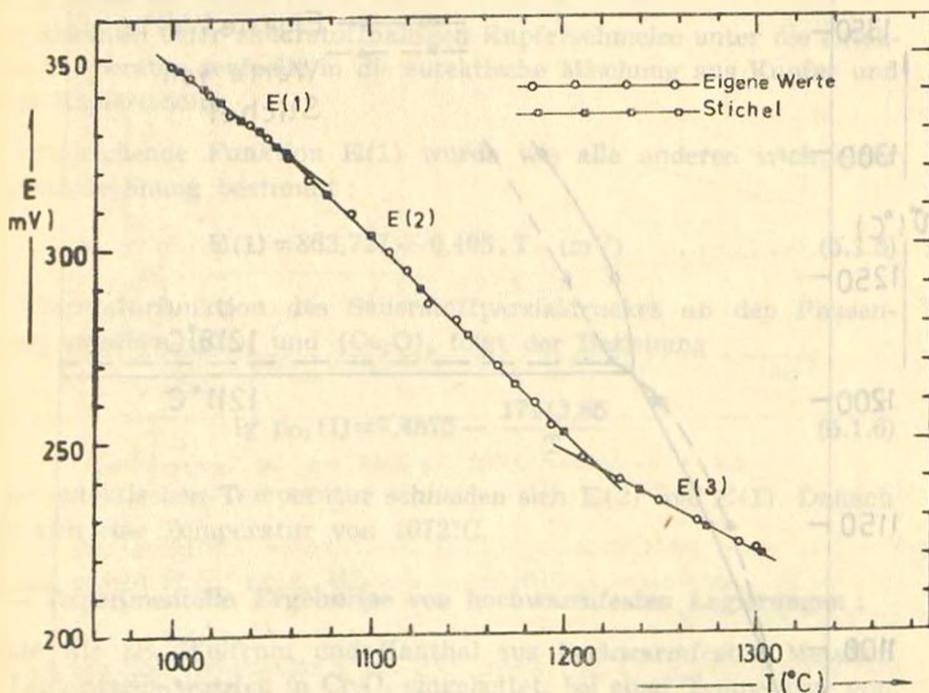


Abb. 4. —  $E(3)$ ,  $E(2)$  und  $E(1)$  als Funktion der Temperatur.

Stellt man die EMK - Werte in Abhaengigkeit von der Temperatur dar, dann ergeben die Verbindungen dieser Punkte zwei Geraden. Aus den Messwerten für jede Gerade bei verschiedenen Temperaturen wurden nach einer Ausgleichsrechnung die Gleichungen für  $E(3)$  und  $E(2)$  ermittelt :

$$E(3) = 652,8 - 0,2745 \cdot T \quad (\text{mV}) \quad (5.1.1)$$

$$E(2) = 1023,8 - 0,5244 \cdot T \quad (\text{mV}) \quad (5.1.2)$$

Die Gerade E(3) gehört zur Mischungslücke und entspricht der Zweiphasengleichgewichtslinie zwischen flüssigem Kupfer ( $\text{Cu}_1$ ) und flüssiger Schlacke ( $\text{Cu}_2\text{O}_1$ ), E(2) derselben zwischen flüssigem Kupfer ( $\text{Cu}_1$ ) und festem Kupferoxidul ( $\text{Cu}_2\text{O}_s$ ). Diese Funktionen sind in Abb. 4 dargestellt.

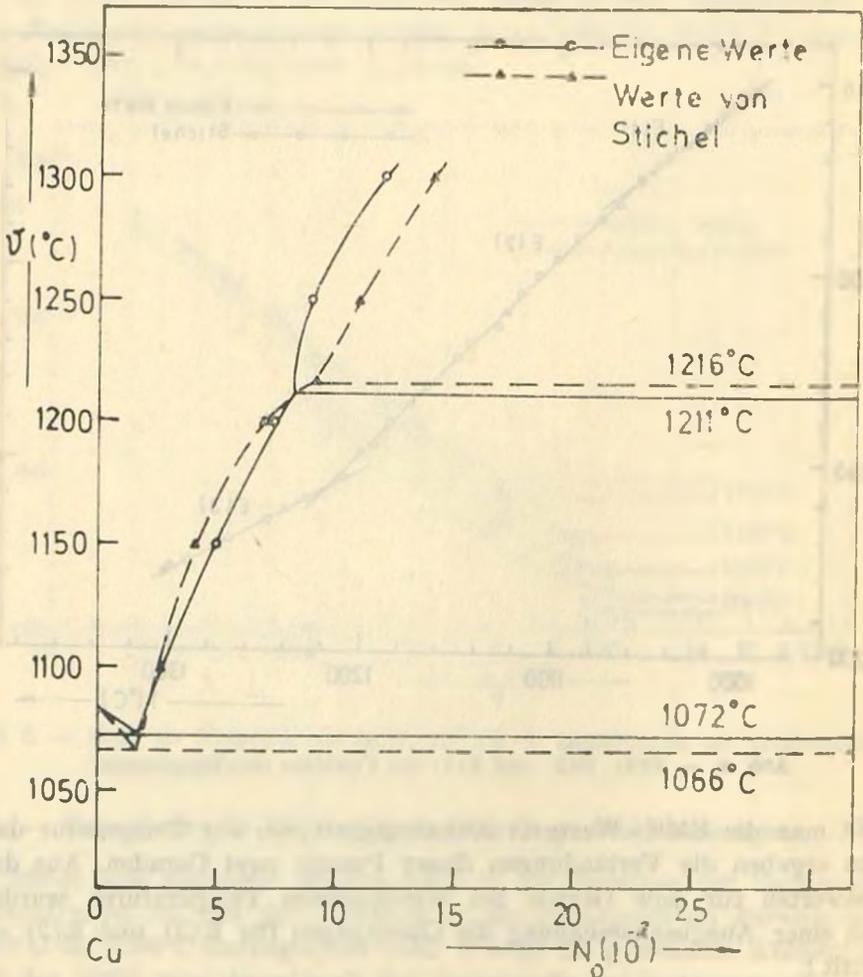


Abb. 5. — Zustandschaubild des Systems Cu-O, (Ausschnitt).

Aus der Gleichung (2.15) kann man die Temperaturfunktion des Sauerstoffpartialdruckes an den Phasengrenzen berechnen :

$$\lg p_{O_2}(3) = 4,856 - \frac{13161}{T} \quad (5.1.3)$$

$$\lg p_{O_2}(2) = 9,896 - \frac{20641,2}{T} \quad (5.1.4)$$

Der Schnittpunkt der beiden Funktionen E(3) und E(2) liefert uns die monotektische Temperatur des Systems. Sie betraegt 1211°C.

Beim Abkuehlen einer sauerstoffhaltigen Kupferschmelze unter die eutektische Temperatur zerfaellt in die eutektische Mischung aus Kupfer und festem Kupferoxidul.

Die entsprechende Funktion E(1) wurde wie alle anderen nach einer Ausgleichsrechnung bestimmt :

$$E(1) = 863,727 - 0,405 \cdot T \quad (\text{mV}) \quad (5.1.5)$$

Die Temperaturfunktion des Sauerstoffparzialdruckes an den Phasengrenzen zwischen (Cu) und (Cu<sub>2</sub>O)<sub>s</sub> folgt der Beziehung

$$\lg p_{O_2}(1) = 7,4875 - \frac{17413,85}{T} \quad (5.1.6)$$

Bei der eutektischen Temperatur schneiden sich E(2) und E(1). Danach ergibt sich eine Temperatur von 1072°C.

## 5.2. — Experimentelle Ergebnisse von hochwarmfesten Legierungen :

Draehte wie zB. Wolfram und Kanthal aus hochwarmfesten Metallen bzw. Legierungen wurden in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingebettet, bei einer Temperatur von 1300°C gesintert und schliesslich paarweise angeschlossen. Die Abhaengigkeit der EMK wurde weitgehend ueberprueft. Danach wurde festgestellt, dass Aufheiz- und Abkuehlungswerte stark differieren.

Aus der Abb. 6 folgt, dass Platin durch hochwarmfeste Legierungen nicht zu ersetzen ist.

## 6. — Auswertung :

Fuer das binaere System Kupfer - Sauerstoff lautet der analytische Ausdruck fuer  $\lg \gamma_0$

$$\lg \gamma_0 = \eta_0 + \eta^{\circ}_0 \cdot N_0 \tag{6.1}$$

Es besteht zwischen  $\lg \gamma_0$  und  $N_0$  eine lineare Abhängigkeit.

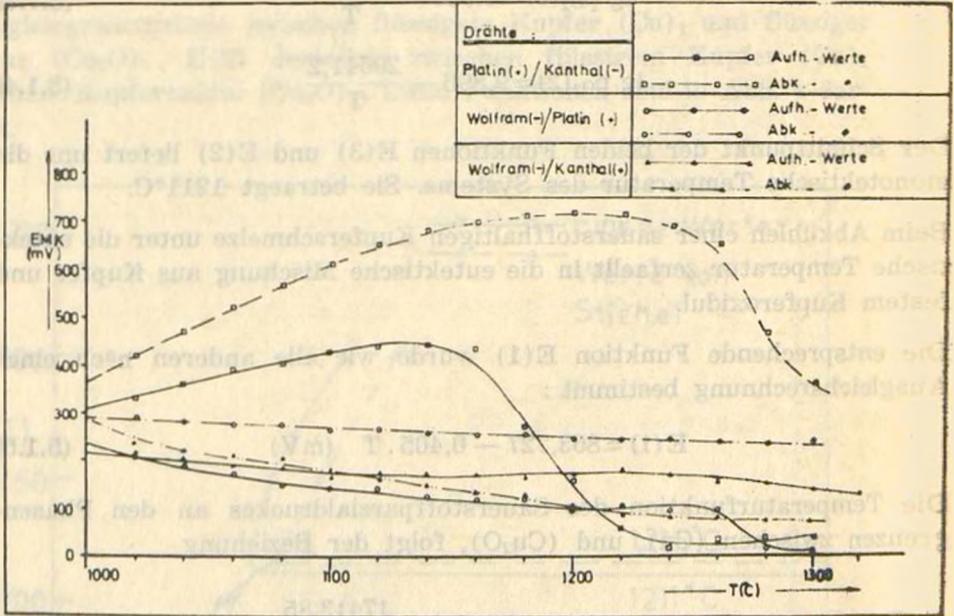


Abb. 6. — Abhängigkeit der EMK von der Temperatur.

Da  $\lg a_0$  nach der Gleichung (2.15) eine lineare Funktion von  $1/T$  ist, müssen  $\lg \gamma_0$  und seine Koeffizienten der Gleichung (6.1) dieser Abhängigkeit gehorchen.

Aus der Gleichung (2.15) lassen sich die Aktivitaeten und daraus über Formel (2.16) die Aktivitaetkoeffizienten  $\gamma_0$  errechnen. In Abb. 7 ist  $\lg \gamma_0$  über den Sauerstoffgehalt mit der Temperatur als Parameter aufgezeichnet. Die lineare Beziehung (6.1) zeigt, dass bei gleichen Temperaturen ermittelten Messwerte bis zu hohen Sauerstoffgehalten etwa auf einer Gerade liegen.

Die Ausgleichsrechnung wurde mittels eines Tischrechners nach der Regressionsanalyse durchgeführt.

Der Koeffizient  $\eta_0$  stellt den Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate

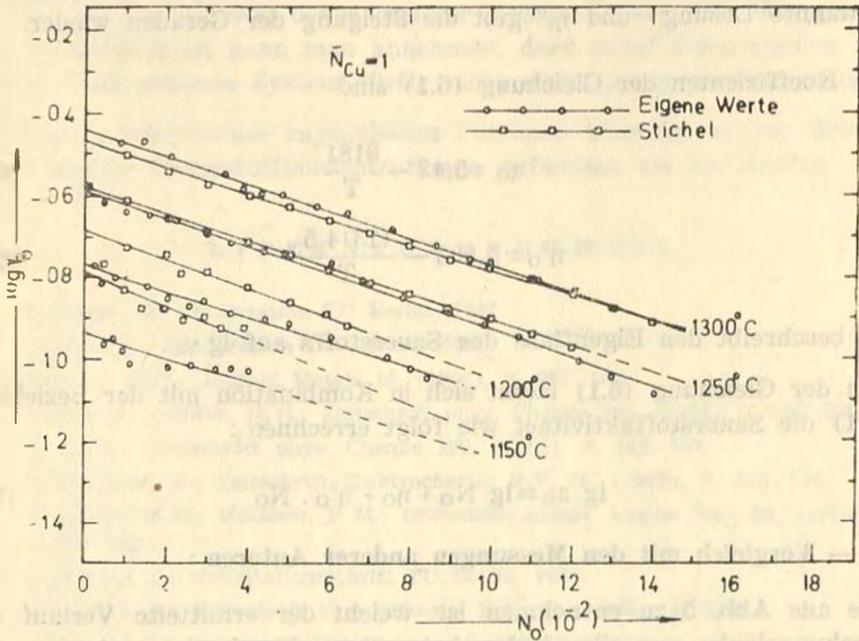


Abb. 7. — Der Aktivitaetskoeffizient  $\log \gamma_0$  als Funktion von  $N_O$  im Kupfer mit der Temperatur als Parameter.

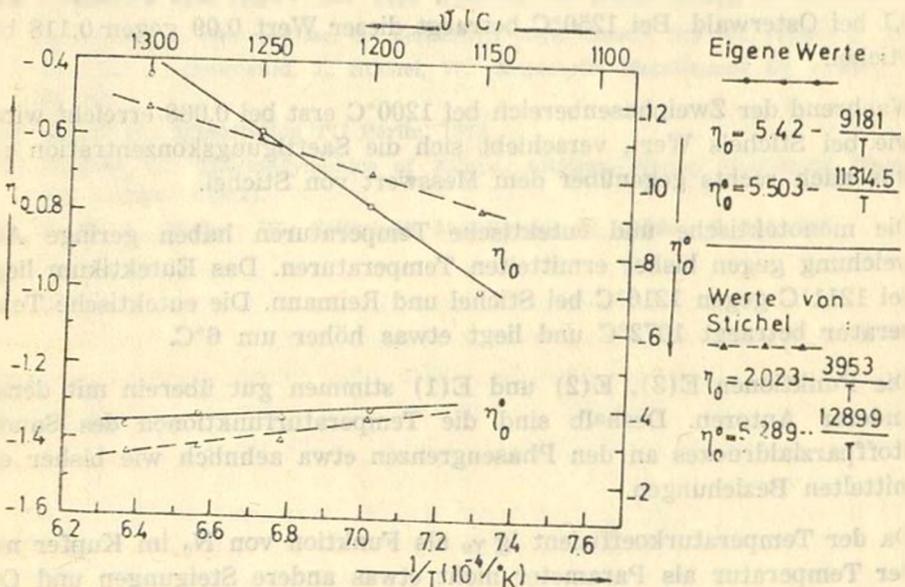


Abb. 8. — Die Koeffizienten  $\eta_0$  und  $\eta_0^0$  als Funktion der Temperatur.

dar - dieser Wert entspricht dem Aktivitätskoeffizienten für unendlich verdünnte Lösung - und  $\eta_0^0$  gibt die Steigung der Geraden wieder.

Die Koeffizienten der Gleichung (6.1) sind

$$\eta_0 = 5,42 - \frac{9181}{T} \quad (6.2)$$

$$\eta_0^0 = 5,503 - \frac{11314,5}{T} \quad (6.3)$$

$\eta_0^0$  beschreibt den Eigenfluss des Sauerstoffs auf  $\lg \gamma_0$ .

Aus der Gleichung (6.1) lässt sich in Kombination mit der Beziehung (2.1) die Sauerstoffaktivität wie folgt errechnen :

$$\lg a_0 = \lg N_0 + \eta_0 + \eta_0^0 \cdot N_0 \quad (6.4)$$

## 7. — Vergleich mit den Messungen anderer Autoren :

Wie aus Abb. 5 zu entnehmen ist, weicht der ermittelte Verlauf der Mischungslücke von allen bisher bekannten Angaben<sup>1, 2, 5-13)</sup> ab.

Die Sauerstofflöslichkeit beträgt bei 1300°C etwa 0,12 (Atombruch des Sauerstoffs) gegen 0,144 bei Stichel, 0,07 bei Vogel und Pocher<sup>17)</sup> und 0,1 bei Osterwald. Bei 1250°C beträgt dieser Wert 0,09 gegen 0,118 bei Stichel.

Während der Zweiphasenbereich bei 1200°C erst bei 0,068 erreicht wird, wie bei Stichels Wert, verschiebt sich die Sättigungskonzentration etwas nach rechts gegenüber dem Messwert von Stichel.

Die monotektische und eutektische Temperaturen haben geringe Abweichung gegen bisher ermittelten Temperaturen. Das Eutektikum liegt bei 1211°C gegen 1216°C bei Stichel und Reimann. Die eutektische Temperatur beträgt 1072°C und liegt etwas höher um 6°C.

Die Funktionen E(3), E(2) und E(1) stimmen gut überein mit denen anderer Autoren. Deshalb sind die Temperaturfunktionen des Sauerstoffparzialdruckes an den Phasengrenzen etwa ähnlich wie bisher ermittelten Beziehungen.

Da der Temperaturkoeffizient  $\lg \gamma_0$  als Funktion von  $N_0$  im Kupfer mit der Temperatur als Parameter nicht etwas andere Steigungen und Or-

datenschnittpunkte aufweisen, unterscheiden sich die Werte der Koeffizienten  $\eta_0$  und  $\tau_0^0$  von denen anderer Autoren, (Abb. 8). Mit grösserer Wahrscheinlichkeit kann man annehmen, dass dabei Fehlerquellen auftraten. Das gesamte System dürfte nicht dicht genug gewesen sein.

Die durch schrittweise zugegebenen Patronen könnten bei der Berechnung andere Sauerstoffkonzentrationen aufweisen als im Kupfer.

#### L I T E R A T U R N A C H W E I S

1. Reimann, G.: Dissertation TU Berlin, 1967.
2. Stichel, W.: Dissertation TU Berlin, 1967.
3. Fitterer, G. R.: Journal Metals 18, (1966), S. 961 - 966.
4. Peters, H., Möbius, H. H.: Zeitschrift phys. Chemie 209, (1958), S. 298 - 309.
5. Hund, F.: Zeitschrift phys. Chemie 199, (1952), S. 142 - 151.
6. Schmalzried, H.: Zeitschrift Elektrochemie N.F. 66, (1962), S. 572 - 576.
7. Froberg, M. G., Mathiew, P. M.: Schweizer Archiv August Vol. 38, (1973), S. 251 - 263.
8. Osterwald, J.: Habilitationsschrift TU Berlin, 1965.
9. Osterwald, J.: Zeitschrift phys. Chemie N.F. 45, (1966), S. 138.
10. Osterwald, J.: Zeitschrift Metallkunde 59, (1968), S. 573.
11. Schwarzlose, G.: Dissertation TU Berlin, 1969.
12. Osterwald, J., Reimann, G., Stichel, W.: Zeitschrift phys. Chemie N.F. 66, (1969), S. 1 - 7.
13. Osterwald, J., Schwarzlose, G.: Zeitschrift phys. Chemie N.F. 62, (1969), S. 119.
14. Gerlach, J., Osterwald, J., Stichel, W.: Zeitschrift Metallkunde 59, (1968), S. 576.
15. Charlé, H.: Dissertation TU Berlin, 1973.
16. Wagner, C.: Thermodynamics of Alloys, Addison - Wesley Publishing Comp., Inc. London (1952).
17. Vogel, R., Pocher, W.: Zeitschrift Metallkunde 21, (1929), S. 333 - 337.