接触瞬时起電力法による 2 元溶融合金の活量測定*

岡 嶋 和 久** 坂 尾 弘**

Kazuhisa Okajima and Hiroshi Sakao : Activity Measurements of Binary Molten Alloys by the Touch Instant Electromotive Force Method. As examples of the activity measurements by the touch instant electromotive force method, Zn-Sn and Pb-Bi systems were taken up and the measurements were carried out putting emphasis on the activities of both components in the Zn-Sn system and dilute solutions in the Pb-Bi system. It was found from the measurements in the Zn-Sn system that the obtained activities of zinc are approximately in agreement with the values obtained by the usual electromotive force method and the activities of tin are also measured with good accuracy. The activities of zinc in the Zn-Sn system and of lead in the Pb-Bi system conform to Henry's law up to $N_{Zn} = 0.1$ and $N_{Pb} = 0.08$, respectively. The activity coefficient of lead in infinitely dilute Pb-Bi alloy is represented by the following equation,

$$\log \gamma_{Pb}^{\infty} = -359/T + 0.207.$$

(Received June 14, 1967)

I. 結 言

接触瞬时起電力法は、新活量測定法としてすでに報告した⁽¹⁾。この方法では、特殊な硝子製電池容器を使用し、最初は金属および合金の両極を電解液と分離した状態にし、測定時に容器の一部を破壊して電解液を両極に流入させ、液が両極に接触するやいなや、瞬時にシンクロスコープを用いて両極間の起電力を測定する。

本報では、この方法を用いて実際に活量を測定した例について述べる。接触瞬时起電力法の利点は、従来の起電力法では測定できない成分の活量から、きわめて濃度の小さい稀薄溶液の活量までも測定可能な点にある。したがって、この例として、Zn-Sn 系および Pb-Bi 系をとり上げて活量の測定を行なつてみた。Zn-Sn 系では両成分の活量に、また Pb-Bi 系では稀薄溶液の活量に重点をおいた。

II. 実 験 方 法

実験装置および方法については、すでに報告したのでその詳細は省略する。

両極に電解液が接触した瞬間における電池構成は、つぎのごとく表わされる。

Zn-Sn 系

Zn 成分の活量測定

.....Zn|ZnCl₂ (in KCl+LiCl) |Zn-Sn

Sn 成分の活量測定

.....Sn|SnCl₂ (in KCl+LiCl) |Sn-Zn

Pb-Bi 系

Pb 成分の活量測定

.....Pb|PbCl₂ (in KCl+LiCl) |Pb-Bi

Zn-Sn 系では大部分 A 型電池⁽¹⁾を用い、比較のため、一部 B 型電池⁽¹⁾を使用した。他方、Pb-Bi 系ではすべて B 型電池によつた。Zn は蒸気圧が大きい金属であるから、Zn-Sn 系では測定温度を 500°C とし、Pb-Bi 系では $N_{Pb} = 0.1$ 以下の稀薄溶液に重点をおいて、400~600°C の温度範囲にわたり測定を行なつた。両極間に挿入する炭素被膜抵抗は、A 型電池では 100 kΩ を、また B 型電池では輝点の移動が大きいところから 10 kΩ を用いた。電解液として使用した塩化物は、ほとんど市販最純品であるが、塩化錫に限り市販 SnCl₂·2H₂O を無水酢酸で脱水乾燥して使用した。

B 型電池を用うときの注意としては、Ar, H₂ 混合ガスの雰囲気の下で、合金極側のピンチコックを軽くゆるめておき、電解液流入口を破壊したときに電解液が合金極へ流入しやすくする必要がある。

III. 実 験 結 果

1. Zn-Sn 系の活量

測定により得られた起電力値を Table 1 に示した。一例

** 名古屋大学工学部鉄鋼工学科 (Department of Iron and Steel Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 1966 年 10 月本会尼崎大会に一部発表

(1) 岡嶋, 坂尾: 本誌, 31 (1967), 537.

としての B 型電池を除き、ほとんど A 型電池を用いた。また感度は測定起電力の大きさに応じて変化させた。起電力

Table 1 Electromotive force values in Zn-Sn system.
(Sweep Speed 0.2 sec/cm)

N_{Zn}	E (mV)	Sensitivity (mV/cm)	N_{Sn}	E (mV)	Sensitivity (mV/cm)
0.0113	128.0	50	0.0386	104.1	50
0.0245	102.7	50	0.101	49.3	20
0.0485	79.5	50	0.147	33.5	20
0.0771	64.7	20	0.192	28.9	20
0.167	40.8	20	0.195	28.1	10
0.254	28.9	20	0.271*	25.1	10
0.376	18.3	10	0.340	22.4	20
0.518	12.2	5	0.496	16.1	20
0.563	10.3	5	0.611	12.5	5
0.663	7.34	2	0.688	9.47	5
0.800	4.26	2	0.798	6.33	2
			0.0189**	129.0	50
			0.300**	23.8	10

* B-type cell

** Based on earth-signal spot, no resistance

の測定値の大部分は、アース線を純金属極の導線に接続したときの輝点 (これを説明の便宜上、E 輝点とする) を基準としたものであるが、抵抗のない場合は輝点の移動が大きいため、アース線を純金属極の導線に、信号線を合金極の導線に接続したときの輝点 (これを E・S 輝点とする) を基準として測定を行なった。

得られた起電力値から次式により活量を求めた。

$$nEF = -RT \ln a_M \quad (1)$$

ここに、 n はイオンの価数、 E は起電力、 F はファラデー恒数、 R はガス恒数、 T は絶対温度、 a_M は成分 M の活量を表わす。

Fig.1 は Zn, Sn 両成分の活量を示す。本実験結果を従

Fig.1 Activities of zinc and tin in Zn-Sn system.
(500°C)

来の起電力法による値⁽²⁾⁽³⁾と比較すると、 a_{Zn} はかなりよい一致を示すが a_{Sn} は幾分の相違がある。この相違の主な

原因は、 a_{Sn} の従来の値は測定値ではなく Gibbs-Duhem の式による計算値であるためであろう。B 型電池を使用した例、および E・S 輝点を基準にした例をも比較したが、いずれもよい一致を示した。

B 型電池はさほど問題はないとしても、E・S 輝点基準の値が E 輝点基準の値と何ゆえに一致するかについてはなお問題が残る。しかし、本実験において両者がよく一致するところから、経験的にいずれの基準も活量による起電力の測定上の基準となりうると結論される。 a_{Zn} の測定のごとき、反応性のない電池構成においては、一般に E 輝点基準の起電力が得られやすいが、この場合にも、E・S 輝点基準の値が得られる場合もあつて、両基準の値はよい一致を示した。

本法は上述のごとく、2 元合金の両成分の活量が測定できる大きな特徴を有するが、さらに稀薄溶液の研究にも有力な方法となりうる。最近、低融点合金の稀薄溶液に関し、Pehlke ら^{(4)~(9)}は数多くの研究を報告した。それらの研究は従来の起電力法に基づくもので、両極と電解液が接触したままの状態で測定された。したがって、両極と電解液間の反応、および電解液への金属の溶解による誤差が問題になる。

これらの誤差は溶液が稀薄になればなるほど大きくなる傾向があり、このため測定できる濃度にはある限界があつて、一般にいつて溶質成分濃度がモル分率 0.01 以下ではよい結果が得られていない。

稀薄溶液の Zn 成分の活量につき、Pehlke らの値⁽⁸⁾と比較したのが Fig.2 である。いずれも $N_{Zn}=0.1$ 以下では Henry の法則がよく成立するが、活量は著者らの値の方が幾分大きい。

両者の違いの原因は主として実験方法の相違によるものと思われる。

本法による a_{Sn} の測定値が Gibbs-Duhem の積分値とかなり相違する点については、Zn-Sn 系の一例のみで速断することは危険ではあるが、この原因につき、つぎに少々考察を行なつてみる。

起電力測定法は低温度においては、かなり精度がよいと考えてよい。しかし一般にいつて、いかに精度のよい測定法でも、多少なりともなんらかの誤差を付随するものである。したがって、 a_{Zn} の測定値に電池固有のなんらかの誤差があるとすれば、この影響を受け、 a_{Zn} の測定値を絶対視してこれに基づき計算した a_{Sn} の値は、それだけ真の値

- (4) W.M. Boorstein and R.D. Pehlke: J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 1269.
- (5) K. Okajima and R.D. Pehlke: Trans. AIME, **230** (1964), 1731.
- (6) J.V. Gluck and R.D. Pehlke: Trans. AIME, **233** (1965), 233.
- (7) 岡嶋, R.D. Pehlke: 本誌, **29** (1965), 961.
- (8) S.T. Cleveland, K. Okajima and R.D. Pehlke: J. Phys. Chem., **69** (1965), 4085.
- (9) J.V. Gluck and R.D. Pehlke: Trans. AIME, **239** (1967), 36.

(2) N.W. Taylor: J. Amer. Chem. Soc., **45** (1923), 2865.

(3) K. Sano, K. Okajima and S. Tatsuo: Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ., **5** (1953), 299.

からずれることになる。本実験においても、かりに電池固有のなんらかの誤差があるとする、 a_{Zn} のみならず a_{Sn}

Strickler ら⁽¹⁰⁾, Wagner ら⁽¹¹⁾ の値とかなりよく一致することがわかる。

Fig. 2 Activities of zinc in dilute Zn-Sn alloys. (500°C)

Fig. 3 Activities obtained by measurements and by Gibbs-Duhem integration in Zn-Sn system. (500°C)

についても同様な誤差が考えられる。

そのような観点から、 a_{Zn} 曲線を適当に仮定して定め、これを基にして Gibbs-Duhem の式を用いて a_{Sn} を計算してみた。結果を Fig. 3 に示したが、曲線形および活量値が測定曲線によく近似する点からして、本法による両成分の活量測定値は Gibbs-Duhem の積分となら矛盾しないことがわかる。しかし、この問題はきわめて重要であるから、今後のさらに多くの測定をまつて、詳細に検討して見る必要がある。

2. Pb-Bi 系の活量

Pb-Bi 系ではとくに稀薄溶液の研究に主眼をおき測定を行なった。

最初は、本法を従来の起電力法と比較する目的で、全濃度範囲にわたり、400°C で a_{Pb} の測定を行なつてみた。その結果を Fig. 4 に示した。本法による活量測定値は

Fig. 4 Activities of lead in Pb-Bi system. (400°C)

Fig. 5 Relation between electromotive force and temperature.

ついで、 $N_{Pb} = 0.1$ 以下の稀薄溶液につき詳細な実験を行ない、Henry の法則が適用できる濃度範囲を明らかにした。

Fig. 5 は測定起電力を温度に関し図示したもので、400°C ~ 600°C の温度範囲内では両者は直線関係にあるとみなされる。

(1) 式により起電力の測定値から a_{Pb} を計算し、これと N_{Pb} との関係を図 6 に示した。一定温度における各測定値と原点を結ぶ直線の勾配の平均を求めて直線を引いた。これらの直線は、また Henry の法則をも示すものである。図から明らかなように、 $N_{Pb} = 0.08$ 以下の稀薄溶液では Henry の法則がよく成立する。

Henry の法則と Raoult の法則の直線から、無限稀薄溶

(10) H.S. Strickler and H. Seltz : J. Amer. Chem. Soc., **58** (1936), 2084.

(11) C. Wagner and G. Engelhardt : Z. Phys. Chem., **159** (1932), 241.

液の活量係数 γ_{Pb} が求められる。Fig. 7 の $\log \gamma_{Pb}$ と絶対温度の逆数の関係から最小自乗法により次式が得られる。

Fig. 6 Activities of lead in dilute Pb-Bi alloys.

Fig. 7 Relation between $\log \gamma_{Pb}$ and $1/T$.

$$\log \gamma_{Pb} = -359/T + 0.207 \quad (2)$$

さらに Fig. 5 に基づき、次式から Pb 成分の分子配分エントロピーを求めた。

$$\Delta \bar{S}_{Pb} = n F (\partial E / \partial T) \quad (3)$$

従来の方法による文献値⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾と比較したのが Fig. 8 で、本測定結果はこれらの値とやや相違する傾向をもつ。この原因は実験方法の相違によるもので、つぎのような実験誤差が考えられる。

本法の測定はそれぞれ別々の実験によつており、また測定値も各温度それぞれ 3 点ずつであるために、これによる多少の誤差は考えられる。これに反し、従来の起電力法は一回の実験で起電力の温度関係が測定できる長所があるが、電解液への金属の溶解の誤差が考えられるし、実験的には温度を上下することにより測定起電力値に不一致が認

められるところから、この方法によつて得られた値にはそれ相応の誤差が当然予想される。

Fig. 8 Partial molar entropies of lead in Pb-Bi system.

IV. 総 括

接触瞬时起電力法による溶融合金の活量測定の例として、Zn-Sn 系および Pb-Bi 系をとり上げ、Zn-Sn 系は両成分の活量に、また Pb-Bi 系は稀薄溶液に重点をおいて実験を行なつた。

Zn-Sn 系の測定例によると、接触瞬时起電力法を用うれば、2 元溶融合金の両成分の活量が十分測定可能である。しかも、 a_{Zn} の測定値は従来の起電力法の値によく近似する。

A 型と B 型の両電池による結果はよい一致を示すから、いずれも本法の電池として適当である。活量の起電力は E 輝点基準と E·S 輝点基準の二つの基準に出ることがある。

このうち E 輝点基準の値を採用するのが普通で一般的と考えられるが、両基準の値がよく一致するところから、E·S 輝点基準の値も採用することができる。

本法はまた稀薄溶液の研究にきわめて好適で、従来の方法では測定困難とみられるかなりの低濃度まで起電力測定が可能である。

Zn-Sn 系の a_{Zn} は $N_{Zn}=0.1$ まで、また Pb-Bi 系の a_{Pb} は $N_{Pb}=0.08$ まで Henry の法則にしたがう。

Pb-Bi 系につき得られた無限稀薄溶液の Pb 成分の活量係数は次式により表現される。

$$\log \gamma_{Pb} = -359/T + 0.207$$

おわりに、本研究をすすめるにあたり、実験に協力された竹内勝男、田中四郎両君に深く感謝する。