溶融金 2 元合金系におけるタリウムおよび鉛の活量*

亀田 和夫** 坂入 専司** 吉田 芳男**

Kazuo Kameda, Senzi Sakairi and Yoshio Yoshida : Activities of Thallium and Lead in Liquid Gold Base Binary Alloy Systems. The values of E.M.F. of liquid Au-Tl and Au-Pb systems were measured in the temperature ranges from 700 to 800°C and 700 to 950°C respectively, by using galvanic cells composed of

and

respectively. The values of E.M.F. obtained in both systems showed good stability and linear relationship with temperature.

The activities of both components in these systems demonstrate moderate negative deviation from Raoult's law over the whole concentration range.

The maximum values of the heat of mixing are -0.06 kcal/mol for the Au-Tl system at $N_{\text{Tl}}=0.60$ and -0.21 kcal/mol for the Au-Pb system at $N_{\text{Pb}}=0.59$. The small temperature dependencies of the activities in these systems correspond to these small values of the heat of mixing.

In addition, some other thermodynamic functions were derived from the results obtained.

(Received August 26, 1975)

I. 緒 言

著者らは金属溶錬の基礎として、また溶融合金の性質を知るための研究の一環として、溶融金属中における金の挙動ならびに溶融金中における各種金属元素の挙動について知見を得るために系統的な熱力学的研究を行うことを企画し、金-インジウム系および金-アンチモン系合金についてすでに報告した⁽¹⁾。本報告では前報に引続き金-タリウム系、金-鉛系合金について起電力法による活量測定を行った結果について報告する。

従来の報告としては、金-タリウム系については活量測定は Kleppa が起電力法により 450~700°C について行った報告⁽²⁾があるのみである。また金-鉛系については Kleppa が起電力法により 450~700°C について活量測定⁽³⁾を、またカロリメトリーにより 450°C について溶解熱⁽⁴⁾を測定しており、また Hager が PbO-SiO₂ 系電解質を用いた起電力法により 750~1075°C について活量測定⁽⁵⁾を行っている。

II. 実験方法

金塩化物とタリウムあるいは鉛塩化物の生成自由エネルギーの間に大きい差があることを利用して、次のような可逆濃淡電池を構成して、その起電力を測定した。

次式により起電力 E から合金中の成分の活量 a_i を求めることができる。

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i = -nFE \quad (3)$$

ここで $\Delta \bar{G}_i$ はタリウムまたは鉛の部分モル自由エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 n はイオンの原子価である。実験装置および方法は前報⁽¹⁾に述べたものとはほとんど同じなので詳細については省略する。実験装置は内径 45 mm の透明石英管内に電池を組み、これをカンタル炉中において PID 方式による温度制御系を用いて $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に制御する。ガスは精製乾燥したアルゴンを用いた。合金試料は 99.99% の金、タリウムおよび 99.999% の鉛を洗浄乾燥してから細片にして用いた。

支持塩は充分乾燥した特級 NaCl, KCl を等モルずつ秤量し、金-タリウム系はこれに TlCl を、金-鉛系はこれに PbCl₂ を約 5 wt% 加えて充分混合乾燥し、700°C で 4 hr 真空溶融したものを用いた。所定温度に保ち、起電力が充分安定するのを確かめてから測定を行った。測定は金-タリウム系は N をモル分率とすると $N_{\text{Tl}}=0.30\sim 0.91$ の組成範囲で 670~890°C について行った。670~850°C の温度範囲では起電力の安定性は良好で、種々の温度について昇温あるいは降温後平衡に達せしめた測定値は同一直線上にプロットされ、また、その再現性も良好であったが、850°C 以上になると測定値にバラツキがみられた。金-鉛系は $N_{\text{Pb}}=0.27\sim 0.84$ の組成範囲で 660~990°C について

** 岩手大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka)

* 溶融金合金に関する熱力学的研究 (第 2 報)

Table 1 Temperature dependence of E and dE/dT for liquid Au-Tl alloys.

N_{Tl}	$E^*=a+bT$	$dE/dT \times 10^5 (V/^\circ C)$
0.907	$E = 4.34 \times 10^{-4} + 0.88 \times 10^{-5} T \pm 2.49 \times 10^{-4}$	0.88
0.825	$E = 9.97 \times 10^{-4} + 1.83 \times 10^{-5} T \pm 3.42 \times 10^{-4}$	1.83
0.765	$E = 14.22 \times 10^{-4} + 2.62 \times 10^{-5} T \pm 2.23 \times 10^{-4}$	2.26
0.687	$E = 19.42 \times 10^{-4} + 4.04 \times 10^{-5} T \pm 3.10 \times 10^{-4}$	4.04
0.599	$E = 26.88 \times 10^{-4} + 5.89 \times 10^{-5} T \pm 2.01 \times 10^{-4}$	5.89
0.551	$E = 28.45 \times 10^{-4} + 7.26 \times 10^{-5} T \pm 1.45 \times 10^{-4}$	7.26
0.484	$E = 35.00 \times 10^{-4} + 8.90 \times 10^{-5} T \pm 4.66 \times 10^{-4}$	8.90
0.377	$E = 49.88 \times 10^{-4} + 11.90 \times 10^{-5} T \pm 4.78 \times 10^{-4}$	11.90
0.304	$E = 54.33 \times 10^{-4} + 14.54 \times 10^{-5} T \pm 5.53 \times 10^{-4}$	14.54

 E^* in volts ; T in K

Fig.1 Temperature dependence of the electromotive force of liquid Au-Tl alloys.

行った。この測定温度範囲内では起電力の安定性は良好で再現性も充分であった。

III. 実験結果および考察

1. 溶融合金の活量

溶融合金-タリウム系合金の場合、まず溶融純タリウムを両極として起電力を測定したが、同じ温度における測定の繰り返しの公算誤差を加えて測定結果を示すと 700°C の場合 0 ± 0.14 mV, 800°C の場合 0 ± 0.33 mV 程度におさまるので、これを電位ゼロと考えても差支えないことが確かめられた。測定した金-タリウム系における起電力と温度との関係を Table 1 と Fig.1 に示す。Table 1 に示した精度は直線のまわりの測定値のバラツキを公算誤差で示したものである。起電力と温度とは直線関係にあって温度の増加とともに起電力が増し、その勾配は合金中のタリウムの含有率が増加するにつれて減少している。

タリウムの活量は式(3)により算出し、さらに金の活量はつぎの Gibbs-Duhem の積分式に基づいて算出した。

$$\ln \gamma_{Au} = -\alpha_{Tl} N_{Tl} N_{Au} - \int_{N_{Au}=1}^{N_{Au}=N_{Au}} \alpha_{Tl} dN_{Au} \quad (4)$$

但し、 γ は活量係数、 $\alpha_{Tl} = \ln \gamma_{Tl} / (1 - N_{Tl})^2$

Fig.2 Activity curves in the Au-Tl system (700°C).

----- : Kleppa
 —●— : This study
 - · - : Calculated from the Au-Tl phase diagram

タリウムおよび金の活量と組成の関係を Fig.2 に示した。

図に示すようにこの系の状態図は単純共晶型であり、中間化合物を持つ金-インジウムあるいは金-アンチモン系の場合ほどその偏倚は著しくない。また Kleppa⁽²⁾と本実験のいずれも 700°C におけるタリウムおよび金の活量は非常によく一致する結果が得られた。図中に 1 点鎖線で示した金側およびタリウム側の活量は状態図から計算した値であるが、両端に近い組成範囲では測定値とよく合致している。Table 2 に 700°C と 800°C におけるタリウムと金の活量と組成の関係を対比して示してある。活量は温度上昇とともに Raoult 則に近づくという一般的傾向とは一致するものの、700°C と 800°C ではほとんど活量の差が表われず、活量の温度依存性が非常に小さいことを示している。溶融合金-鉛系合金の場合にも、まず溶融純鉛を両極として起電力を測定したが、同様に公算誤差を加えて測定結果を示すと 800°C の場合、 0 ± 0.022 mV, 950°C の場合、 0 ± 0.040 mV におさまるので、これも電位ゼロと考えても差支えないことが確かめられた。測定した金-鉛系の起電力と温度の関係を Table 3 と Fig.3 に示す。金-鉛系

Table 2 Activity of thallium and gold in the liquid Au-Tl system at 700°C and 800°C.

N_{Tl}	700°C		800°C	
	a_{Tl}	a_{Au}	a_{Tl}	a_{Au}
0.907	0.898	0.036	0.899	0.037
0.825	0.799	0.079	0.800	0.081
0.765	0.725	0.115	0.726	0.117
0.687	0.612	0.181	0.613	0.185
0.599	0.489	0.274	0.490	0.277
0.551	0.416	0.340	0.417	0.345
0.484	0.341	0.421	0.343	0.426
0.377	0.237	0.556	0.238	0.562
0.304			0.174	0.659

Table 3 Temperature dependence of E and dE/dT for liquid Au-Pb alloys.

N_{Pb}	$E^*=a+bT$	$dE/dT \times 10^5 (\text{V}/^\circ\text{C})$
0.835	$E=13.28 \times 10^{-4} + 0.75 \times 10^{-5} T \pm 0.106 \times 10^{-4}$	0.75
0.792	$E=14.18 \times 10^{-4} + 1.04 \times 10^{-5} T \pm 0.530 \times 10^{-4}$	1.04
0.678	$E=40.80 \times 10^{-4} + 1.69 \times 10^{-5} T \pm 0.303 \times 10^{-4}$	1.69
0.589	$E=46.35 \times 10^{-4} + 2.46 \times 10^{-5} T \pm 0.214 \times 10^{-4}$	2.46
0.476	$E=49.76 \times 10^{-4} + 3.86 \times 10^{-5} T \pm 0.239 \times 10^{-4}$	3.86
0.378	$E=60.74 \times 10^{-4} + 5.32 \times 10^{-5} T \pm 0.872 \times 10^{-4}$	5.32
0.267	$E=98.73 \times 10^{-4} + 7.59 \times 10^{-5} T \pm 1.612 \times 10^{-4}$	7.59

E^* in volts ; T in K

Fig.3 Temperature dependence of the electromotive force of liquid Au-Pb alloys.

の起電力は非常に安定しており、金-タリウム系に比べて公算誤差が1けた小さい。Fig.4は金-タリウム系と同様にして800°C, 950°Cについて求めた鉛および金の活量と組成の関係を示した。金-鉛系の両成分の活量はRaoult則から負に偏倚した値を示しているが著しい偏倚ではない。金-鉛系にはAu₂Pb, AuPb₂という金属間化合物が存在するが、Au₂Pbは418°C以下で包晶反応により、またAuPb₂も254°C以下で包晶反応、215°C以下で共晶反応により生成し、800~950°Cという本実験の温度範囲に対してはその影響が著しくないため、活量の負の偏倚は大きくないものとする。また800°Cと950°Cにおける両成分の活量と組成の関係から、活量は温度上昇とともにRaoult則に近づくがやはりその温度依存性はきわめて小さい。図中に1点鎖線で示した金側および鉛側の活量は状態図から計算した値であるが、鉛側では測定値とよく合致

している。Fig.5はKleppa⁽³⁾, Hager⁽⁵⁾, 本実験の鉛の活量をそれぞれ600, 927, 950°Cについて示した。これらの3つの値ともそれぞれRaoult則より負に偏倚するが、その偏倚はあまり大きくなく同じような傾向を示す。また本実験の鉛の活量はHagerの値⁽⁵⁾よりわずかながら大きく温度差を考慮するとむしろKleppaの値⁽³⁾に近い結果と思われる。

Fig.6とFig.7に金-タリウム系、金-鉛系の α 関数の値を組成に対して示した。金-タリウム系の α 関数はわずかに傾斜した直線を示すが、全体としてはほぼ水平な直線に近く、一方、金-鉛系の α 関数はなめらかな曲線を示す。

Fig.4 Activity curves in the Au-Pb system.
— x — : Calculated from the Au-Pb phase diagram (950°C)

Fig.8とFig.9に金-タリウム系、金-鉛系の $\log \gamma_i$ と $(1-N_i)^2$ の関係を示す。希薄な部分では直線に近くなることから、これを直線的に外挿して無限希薄溶液における活量係数 γ^0 の値を各温度について知ることができる。これらの値を図中に示した。

2. 熱力学的諸数値

測定した起電力の値から両合金系について熱力学的諸量を導いた。まず混合における自由エネルギー値および部分モル自由エネルギー値をFig.10, Fig.11に示す。そのピークの値は金-タリウム系では $N_{\text{Tl}}=0.54$ 附近において-2.05

Fig.5 Activity curves in the Au-Pb system.
 —×—: Kleppa (600°C)
 --△--: Hager (927°C)
 —●—: This study (950°C)

Fig.6 Alpha function (α_{Tl}) of thallium for liquid Au-Tl alloys (800°C).

Fig.7 Alpha function (α_{Pb}) of lead for liquid Au-Pb alloys.

kcal/mol, また金-鉛系では $N_{Pb}=0.46$ 附近において -2.33 kcal/mol であった。

混合熱および部分モル混合熱は Fig.12, Fig.13 に示す。金-タリウム系の混合熱は小さい負の値すなわちわず

Fig.8 Plots of $\log \gamma$ against $(1 - Ni)^2$ for liquid Au-Tl alloys.

Fig.9 Plots of $\log \gamma$ against $(1 - Ni)^2$ for liquid Au-Pb alloys.

かな発熱を示す。これに対して Kleppa が報告している値⁽²⁾は逆にわずかな吸熱を示している。

金-鉛系も他のデータといずれも異なっているが数値の差はあまり大きくなく同様な傾向を示す。本実験のピークの値は金-タリウム系は $N_{Tl}=0.60$ 附近において -0.06 kcal/mol, 金-鉛系は $N_{Pb}=0.59$ 附近において -0.21 kcal/mol を示した。

Fig.14, Fig.15 に本実験の ϵ 関数, $\Delta G^{XS}/N_1N_2$ の値を示す。金-タリウム系の ϵ は近似的にほとんど水平に近いことから、この系はほぼ正則溶液に近い挙動を示すものと考えられる。また金-鉛系では近似的に組成の 1 次関数とみられ、この系は subregular solution 的な挙動を示すこ

Fig.10 Free energy of mixing in the liquid Au-Tl system (800°C).

Fig.11 Free energy of mixing in the liquid Au-Pb system (950°C).

Fig.12 Heats of mixing in the molten Au-Tl system.

Fig.13 Heats of mixing in the molten Au-Pb system.

----- : Kleppa (By galvanic cell ; 600°C)
 - · - · - : Kleppa (By calorimetry ; 450°C)
 ——— : Hager (927°C)
 : This study (950°C)

Fig.14 ξ and $\Delta G^{xs}/N_{Au}N_{Tl}$ functions in liquid Au-Tl alloys (800°C).

Fig.15 ξ and $\Delta G^{xs}/N_{Au}N_{Pb}$ functions in liquid Au-Pb Alloys (950°C).

とが考えられる。Fig. 16, Fig. 17 に両系の過剰量をまとめて示す。

Fig. 16 Excess integral molar properties for the liquid Au-Tl system (800°C).

Fig. 17 Excess integral molar properties for the liquid Au-Pb system (950°C).

IV. 結 言

熔融金-タリウム系, 金-鉛系合金の活量をはじめとする熱力学的諸量を起電力法によって求めた結果, 次のようなことが明らかとなった。

(1) 金-タリウム系の両成分の活量は全組成にわたり Raoult 則から負に偏倚するが, 著しい偏倚ではない。活量は温度上昇とともに上昇するが, 700°C と 800°C ではほとんど差が表われず, 活量の温度依存性が非常に小さい。

金-鉛系の両成分の活量も全組成にわたり Raoult 則から負に偏倚するが, これも著しい偏倚ではなく, また活量は温度とともに上昇する。

(2) 両系とも混合自由エネルギーは ΔG^{id} に比べてわずかながら負の値が大きい。

(3) 混合熱は両系とも小さい負の値を示し, ピークの値は金-タリウム系は $N_{Tl}=0.60$ 附近において -0.06 kcal/mol, また金-鉛系は $N_{Pb}=0.59$ 附近において -0.21 kcal/mol となった。

(4) 以上のほか両合金系について α 関数, 無限希薄溶液における活量係数 γ^0 , ϵ 関数, $\Delta G^{xs}/N_1N_2$, 過剰量などの熱力学的諸数値を導いた。

本研究を行うにあたり御指導を賜った東北大学工学部阿座上竹四助教授の厚意に心から謝意を表する。

文 献

- (1) 亀田和夫, 阿座上竹四, 亀田満雄: 金属学会誌, **38** (1974), 434.
- (2) O.J. Kleppa: J. Am. Chem. Soc., **73** (1951), 385.
- (3) O.J. Kleppa: J. Am. Chem. Soc., **71** (1949), 3275.
- (4) O.J. Kleppa: J. Phys. Chem., **60** (1956), 446.
- (5) J.P. Hager and R.A. Walker: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 2307.