Na₂O-B₂O₃-NiO 系融体における NiO の活量および溶解度*

荒戸利昭** 徳田昌則*** 大谷正康***

Activity and Solubility Measurements of NiO in the Melts of Na₂O-B₂O₃-NiO
by the EMF Method

Toshiaki Arato**, Masanori Tokuda*** and Masayasu Ohtani***

Activity and solubility of NiO in Na₂O-B₂O₃-NiO melts were determined by use of EMF measurements of the following cell in the temperature range of 1123~1373K.Ni (pure solid) / Na₂O-B₂O₃-NiO / O₂, Pt

The results obtained are summarized as follows:

(1) The activity coefficient (γ_{NiO}) of NiO in Na₂O-B₂O₃-NiO melts indicates positive deviation from ideality. The values of γ_{NiO} obtained at 1298 K for the melts with 32.5, 48, and 60 mol% Na₂O were 2.5, 6.2, and 3.2, respectively.(2) Solubility of NiO in Na₂O-B₂O₃ melts was determined at the inflexion point on EMF vs NiO content curve and solubility lines of NiO in the Na₂O-B₂O₃-NiO ternary system were estimated.The maximum content of NiO (=11 mol% NiO at 1373 K) was obtained at the composition of nearly 32.5 mol% Na₂O.(3) Thermodynamic quantities of mixing of NiO were calculated by using the data of the melts containing 0.9 mol% NiO. Gibbs's partial molar free energies of mixing of NiO were about -30~40 kJ/mol at 1173 K and decreased with an increase in temperature and Na₂O content.

(Received January 12, 1980) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 7 (1980), pp. 823~828

I. 緒 言

熔融酸化物(スラグ, 以下スラグと称する)の熱力学量, とくに活量および活量係数などを電気化学的手法により正確に測定することは, 基礎的データの蓄積の点からも, また製錬反応にともなう現象を速やかにとらえる点でも有効である。

スラグ成分の活量を電気化学的に測定した結果は, これまでも多く発表されている。

2 元系スラグにおいて液間接触を有する濃淡電池による測定は, Tokuda ら⁽¹⁾, Froberg ら⁽²⁾, 横川ら⁽³⁾, および永野ら⁽⁴⁾などによって行われている。これらはいずれも液間接触電位差を評価し, スラグの主要構成成分の相対活量をもとめており, さらにスラグ組成と起電力との関係より, スラグの相対的塩基度の決定を試みている。このように濃淡電池による測定はスラグ中の主要構成成分の相対活量をもとめるには簡便な方法であるが, スラグに少量溶解している重金属酸化物成分などの活量測定には, 電池の構成上からも精度の面からも難点がある。一方, 生成電池による例としては, Ranford と Flengas⁽⁵⁾の測定がある。こ

れはケイ酸塩系スラグを電解質としその中に溶解した NiO の活量を測定したものである。

本研究はスラグに少量含まれる重金属酸化物成分の活量の電気化学的測定法の確立を目的としており, 生成電池を採用して低融点で測定が容易と思われる Na₂O-B₂O₃ 系を用い, 金属酸化物には化学的に安定な NiO を使用した。

II. 測定原理

本研究で構成した生成電池を次に示す。

この生成電池の起電力から融体中の NiO の活量が次式より計算される。

$$E = -(\Delta G^\circ/nF) - (2.303RT/nF) \log(a_{\text{NiO}}^{(R)}/a_{\text{Ni}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}) \quad (2)$$

ここで, E : 測定された起電力 (V)

ΔG° : $\text{Ni (s)} + (1/2) \text{O}_2 (\text{g}) = \text{NiO (l)}$ の標準生成自由

エネルギー変化 ($\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{NiO (s)}} + \Delta G_f$)

$\text{Ni (s)} + (1/2) \text{O}_2 (\text{g}) = \text{NiO (s)} : \Delta G^\circ_{\text{NiO (s)}} =$

$-234.31 + 8.495 \times 10^{-2} T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ ⁽⁶⁾

$\text{NiO (s)} = \text{NiO (l)} : \Delta G_f = 50700 - 22.73 T \text{ (J)}$ ⁽⁷⁾

** 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)

* 1977 年 10 月日本金属学会広島大会, 1978 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

n : 電荷(この場合 $n=2$)

F : フェラデー定数 ($96548 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R : 気体定数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : 絶対温度 (K)

$a_{\text{NiO}}^{(R)}$: Raoult 基準にとったスラグ中の NiO(l) の活量

a_{Ni} : 純 Ni(s) の活量 (Raoult 基準にとり $a_{\text{Ni}}=1$ とする)

p_{O_2} : スラグ-酸素極界面での気相酸素の活量

スラグ中の NiO 濃度が飽和溶解度に達していると, NiO の添加量を増しても E は一定となる. したがってスラグ中の NiO の濃度に対する E の変化を測定することによって, NiO の溶解度を決定することができる.

III. 実験方法

NiO を含有するスラグの溶解および起電力の測定には SiC 発熱体の抵抗炉を使用した. 測温は Pt-Pt-13%Rh 熱電対を使用した. 熱電対の起電力補正は純銅 (融点 1356 K) を用いて行った. 実験操作は $\pm 1 \text{ K}$ の温度範囲に制御された炉内均熱部 (長さ 30 mm) に白金をつぼごと試料をおき, 試料が溶融したことを確認したのち, 上部から電極を装入し電極先端部が融体表面に位置するように固定した. 測定時の炉内は 1173 K のチタンで脱酸したアルゴン雰囲気とした. 1 個の試料についての測定は 1 時間以内で行った. 起電力は $\pm 1 \text{ mV}$ の精度で内部抵抗 $1 \text{ M}\Omega$ の電位差計を用いて記録した.

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系スラグは市販特級試薬 B_2O_3 および Na_2CO_3 をよく混合し, 白金をつぼ中で 1273 K で溶融保持し, 2 時間気泡を除去させた後, ステンレス板上に急冷, 粉碎したものをを用いた. 測定に際しては, これに市販特級試薬 NiO の所定量をその都度よく混合したものを試料とした. Fig. 1 に $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の状態図⁽⁸⁾を示す. 図中の矢印は本実験で用いた組成を示し, Table 1 に各組成の配合比を示す.

Fig. 1 Phase diagram of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Arrows indicate the composition of melts represented in Table 1.

Table 1 Composition of slags.

No.	Composition (mol%)
1	20 Na_2O -80 B_2O_3
2	28 Na_2O -72 B_2O_3
3	31 Na_2O -69 B_2O_3
4	32.5 Na_2O -67.5 B_2O_3
5	34 Na_2O -66 B_2O_3
6	48 Na_2O -52 B_2O_3
7	60 Na_2O -40 B_2O_3

次に電極について述べる. Ni 電極の形状は, $\phi 2 \text{ mm}$ の純 Ni 棒 (純度 99.9%) の先端部 30 mm を露出させ, 上部をアルミナ管で保護したものである. NiO 濃度が 0.5 mol % 以下の実験では静止した電極に比べて回転させた方がより安定な起電力がえられたので Ni 電極を毎分 400 回転で回転させた.

基準極には酸素電極を用いた. 白金電極に酸素をバブリングさせた酸素電極については, 現在まで多くの測定例が報告されている. 本研究の予備実験では, 水渡ら⁽⁹⁾の使用したと同じ形状のものをを使用した. その形状を Fig. 2(a) に示す. 白金電極は先端部をリング状 ($\phi 4 \text{ mm}$) にした白金線 ($\phi 0.5 \text{ mm}$) である. ガス導入のためのアルミナ細管 ($\phi 3.5 \text{ mm}$) と白金線は内径 5 mm のアルミナ管で保護されている. しかし, 試料の組成によっては試料との接触部でのアルミナ管の溶損が著しいため, Fig. 2(b) に示す形に

Fig. 2 Configurations of Pt- O_2 electrodes.
(a) Suito, Yamada and Ohtani
(b) This work

Fig. 3 Cell assembly.

した。これは、アルミナ管の先端部に白金パイプを接続したものである。測定時には、アルミナ管を降下させ、白金線先端部がスラグに接触したことを確認した後、乾燥させた酸素をアルミナ細管を通して白金リングに吹きつけた。測定部の概略図を Fig.3 に示す。

IV. 結 果

1. 予備実験

起電力におよぼす白金電極のスラグ中における浸漬深さ、酸素流速、およびスラグの溶解方法の影響についての予備実験を行った。

水渡ら⁽⁹⁾は、スラグ中における白金電極の浸漬深さにより起電力に変化を認めている。本研究では測定の都度、白金リングを降下させてスラグと接触させ、起電力値が記録計上にあらわれた時点で逆に徐々に白金リングをひきあげた。さらに起電力が0になるとまた降下させる操作を行い白金リングの高さを調節した。安定した起電力がえられる条件はスラグの組成によりやや異なるが白金リングがスラグに接触した点から約 10 mm ひき上げたところであり、スラグが白金リングに薄膜状に安定に付着している状態と推定される。

酸素の流速は $0.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) 以上で安定した起電力がえられたので約 $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) で測定を行った。

大気中で溶解した場合のスラグでは約 2 時間脱ガスした場合のスラグに比較して約 100 mV 低い起電力値が得られた。この原因は明らかではないがスラグ中に溶解しているガスの影響を除くために約 2 時間脱ガスしたスラグにより測定を行うことにした。

2. スラグ中の NiO 濃度と起電力の関係

各組成のスラグにおける NiO 添加量と起電力との関係

Fig.4 Relationship between EMF and logarithmic concentration of NiO at 1298 K.

○—○ : slag No.1 □—□ : slag No.4
△—△ : slag No.6

を Fig.4 に示す。NiO が低濃度の領域では濃度の対数値に対し起電力は直線的に変化する。また、NiO の高濃度域における濃度と起電力の関係を Fig.5 に示す。NiO 濃度の増加にともない起電力は低下し、ある濃度以上では起電力は一定となる。

3. 起電力の温度依存性

Fig.6 は各組成のスラグに 0.9 mol% NiO を加えた場合の起電力の温度に対する変化を示したものである。いずれの組成においても温度の上昇に対し起電力は低くなった。

Fig.5 Variation of EMF with NiO content. ↑ or ↓ indicates solubility limits of NiO determined by chemical analysis.

(a) 32.5Na₂O-67.5B₂O₃, (b) 20Na₂O-80B₂O₃

Fig. 6 EMF as a function of temperature.
 (a) $(20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3) + 0.9 \text{ mol}\% \text{NiO}$
 (b) $(32.5\text{Na}_2\text{O}-67.5\text{B}_2\text{O}_3) + 0.9 \text{ mol}\% \text{NiO}$
 (c) $(48\text{Na}_2\text{O}-52\text{B}_2\text{O}_3) + 0.9 \text{ mol}\% \text{NiO}$

V. 考 察

1. NiO の活量および活量係数

スラグ中の溶融 NiO の化学ポテンシャル μ_{NiO} は式 (3) で与えられる.

$$\mu_{\text{NiO}} = \mu_{\text{NiO}}^\circ + 2,303RT \log a_{\text{NiO}}^{(\text{R})} \quad (3)$$

この場合とくに Henry の法則が成立する ($\gamma_{\text{NiO}}^{\circ}$ は一定温度で一定) と仮定した濃度範囲では式 (4) が成り立つ.

$$a_{\text{NiO}}^{(\text{R})} = \gamma_{\text{NiO}}^{\circ} \times N_{\text{NiO}} \quad (4)$$

式 (3) および (4) において,

μ_{NiO}° : NiO の純粋状態における化学ポテンシャル

$\gamma_{\text{NiO}}^{\circ}$: スラグ中の NiO の Henry 基準の活量係数

N_{NiO} : スラグ中の NiO のモル分率

Fig. 7 は式 (2) を用いて起電力よりもとめた $a_{\text{NiO}}^{(\text{R})}$ と NiO のモル分率 N_{NiO} について、各々の対数値の関係を示すものである。ここで勾配を 1 とし $\log N_{\text{NiO}} = 0$ の外挿値より $\gamma_{\text{NiO}}^{\circ}$ をもとめた。Table 2 に $\gamma_{\text{NiO}}^{\circ}$ を示す。同表には $18\text{Na}_2\text{O}-28\text{K}_2\text{O}-54\text{SiO}_2$ 系についての Ranford と Flengas⁽⁵⁾ の値も併記している。 $\gamma_{\text{NiO}}^{\circ}$ はいずれも正の値であり、Raoult 則に対して正に偏倚している。

2. NiO の溶解度

Fig. 5 の曲線の変曲点はスラグに対する NiO の溶解度に対応する。図中の矢印で示した数値は NiO 過飽和試料について測定後に急冷凝固させた試料中の NiO を 1 規定塩酸に可溶のものと不溶のものに分け、可溶の NiO を定量してもとめた平均値である。また各温度における純粋の NiO(s) の生成自由エネルギー変化⁽⁶⁾ から計算された EMF

Fig. 7 Relationship between $a_{\text{NiO}}^{(\text{R})}$ and N_{NiO} .

Table 2 Activity coefficient of NiO ($\gamma_{\text{NiO}}^{\circ}$) in molten slags.

	Slag composition (mol%)	$\gamma_{\text{NiO}}^{\circ}$
This work	$32.5\text{Na}_2\text{O}-67.5\text{B}_2\text{O}_3$	2.5 ± 0.5
	$48\text{Na}_2\text{O}-52\text{B}_2\text{O}_3$	6.2 ± 1.7
	$60\text{Na}_2\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3$	3.2 ± 1.4
Ranford <i>et al.</i> ⁽⁵⁾	$18\text{Na}_2\text{O}-28\text{K}_2\text{O}-54\text{SiO}_2$	$3.6 (1273 \text{ K})$

Fig. 8 Solubility lines of NiO for the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

の値を破線で示した。計算値と実測値との差が本法の誤差によるとすれば、その要因としては晶出した NiO が化合物を形成していた可能性および急冷スラグ中への晶出 NiO のまきこみの可能性が挙げられる。溶解度に関するこれらの結果から、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -NiO 3 元系酸化物の状態図の一部を作成した。その結果を Fig. 8 に示す。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系スラグに対する NiO の溶解度は 32.5 mol% Na_2O 付近で極大値を持つことがわかった。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -NiO 3 元系状態図もしくは $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 融体に対する NiO の溶解度に関する報告は現在まで見あたらないが、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -NiO 3 元系状態図は Berkes と White⁽¹⁰⁾

Table 3 Thermodynamic quantities of NiO in the melts of Na₂O-B₂O₃.

	$\Delta\bar{G}_{\text{NiO}}^{\text{M}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			$\Delta\bar{H}_{\text{NiO}}^{\text{M}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\Delta\bar{S}_{\text{NiO}}^{\text{M}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$			$\Delta\bar{S}_{\text{NiO}}^{\text{M,XS}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		
	1173 (K)	1273	1373	1173 ~1273	1273 ~1373	1173	1273	1373	1173	1273	1373
(20Na ₂ O·80B ₂ O ₃) + 0.9 mol% NiO	-27.6	-28.5	-29.3	-18.4	-18.4	7.54	7.54	7.54	-31.4	-31.4	-31.4
(32.5Na ₂ O·67.5B ₂ O ₃) + 0.9 mol% NiO	-29.3	-31.0	-33.1	-64.9	-64.9	19.3	19.3	19.3	-20.1	-20.1	-20.1
(48Na ₂ O·52B ₂ O ₃) + 0.9 mol% NiO	-37.7	-37.7	-37.7	-37.7	-37.7	0.00	0.00	0.00	-39.4	-39.4	-39.4
(28K ₂ O·18Na ₂ O·54SiO ₂) + 0.9 mol% NiO ⁽⁵⁾	-14.5	-13.9	-13.5	-21.3	-18.8	5.79	-3.85		-24.2	-22.2	

により発表されている。Li₂O-B₂O₃ 系と Na₂O-B₂O₃ 系の各 2 元状態図はかなり異なり、また NiO の溶解度曲線の形も相異しており Li₂O-B₂O₃-NiO 系で 1173, 1273 および 1373 K における NiO の溶解度に極大値を示す組成は Li₂O : B₂O₃ mol% 組成比にして各々 40 : 60, 37 : 63, および 32.5 : 67.5 のごとく変化しており、本結果のように一定の Na₂O : B₂O₃ 組成比 (34.5 : 65.5) の時、極大値を示すという形と異なる。

しかし、溶解度曲線の形状は非常に類似しており溶解度も近い値であることから Li₂O-B₂O₃-NiO 系で同定された成分から Na₂O-B₂O₃-NiO 系の各領域での成分を推定しうると考えられる。その結果を Fig.8 中に (NiO) および (3NiO·B₂O₃) として示した。すなわち溶解度曲線の極大値を境にして高 Na₂O 側では NiO 飽和で液相と NiO から成り、逆に高 B₂O₃ 側では 3NiO·B₂O₃ と液相から構成されていると思われる。

3. 熱力学的検討

測定起電力 E と NiO(l) の標準生成電位 $E^\circ (= -\Delta G^\circ/nF)$ の値から NiO(l) の Na₂O-B₂O₃ 系スラグに対する混合の部分モル自由エネルギー $\Delta\bar{G}_{\text{NiO}}^{\text{M}}$ が式(5)によりもとめられる。

$$\Delta\bar{G}_{\text{NiO}}^{\text{M}} = RT \ln a_{\text{NiO}} = -nF(E - E^\circ) \quad (5)$$

また他の熱力学数値は以下の式(6)~(8)で与えられる。

$$\Delta\bar{H}_{\text{NiO}}^{\text{M}} = \partial(R \ln a_{\text{NiO}}) / \partial(1/T) \quad (6)$$

$$\Delta\bar{S}_{\text{NiO}}^{\text{M}} = (\Delta\bar{H}_{\text{NiO}}^{\text{M}} - \Delta\bar{G}_{\text{NiO}}^{\text{M}}) / T \quad (7)$$

$$\Delta\bar{S}_{\text{NiO}}^{\text{M,XS}} = \Delta\bar{S}_{\text{NiO}}^{\text{M}} - (-R \ln X_{\text{NiO}}) \quad (8)$$

起電力測定値を以上の各式に代入し、もとめた値を Table 3 に示す。同表には比較のために Ranford と Flengas⁽⁵⁾によりえられた Na₂O-K₂O-SiO₂-NiO についての結果から著者が計算した値を併記した。Ranford らの値と本研究の値とはスラグの成分が異なるため単純に比較することは危険であるが、値のオーダーは一致している。スラグ組成の目安として塩基度を考え、スラグ構成成分中の酸性酸化物の濃度に対する塩基性酸化物の濃度の割合と

して表現する。本研究の場合 Na₂O/B₂O₃, Ranford らの場合には (Na₂O + K₂O)/SiO₂ をあてはめると、Ranford らの用いたスラグ組成の塩基度 (Na₂O + K₂O)/SiO₂ = 0.85 は本研究では 48Na₂O-52B₂O₃ の Na₂O/B₂O₃ = 0.92 に近い。これら 2 種類のスラグに対する値を比較すると、 $\Delta\bar{G}_{\text{NiO}}^{\text{M}}$ については Ranford らの値は温度に対してわずかに正の依存性がある。 $\Delta\bar{H}_{\text{NiO}}^{\text{M}}$ および $\Delta\bar{S}_{\text{NiO}}^{\text{M,EX}}$ についても同様の傾向を有するが、本研究の場合温度依存性は 48Na₂O-52B₂O₃ のスラグにおいては全く認められなかった。スラグ組成に対する $\Delta\bar{G}_{\text{NiO}}^{\text{M}}$ は塩基度 (Na₂O/B₂O₃) の上昇に対し低下している。このことは塩基度の上昇とともに a_{NiO} が低下することを意味し、塩基度の上昇とともに塩基性酸化物の活量は上昇するという一般的傾向とは一致しない。

一方、 $\Delta\bar{H}_{\text{NiO}}^{\text{M}}$ は計算した 3 つの組成全部で負の値を示した。このことは NiO 0.9 mol% が Na₂O-B₂O₃ 融体に混合、溶解する反応が発熱反応であることを意味している。そして、32.5Na₂O-67.5B₂O₃ の組成において最大の発熱を示す。

また、 $\Delta\bar{S}_{\text{NiO}}^{\text{M}}$ も同組成において最大値を示した。これは 0.9 mol% NiO が混合することによって同組成での融体構造の規則性が最も大きく乱れることを意味している。

Na₂O-B₂O₃ 系融体の構造に関しては、Na₂O-B₂O₃ 系ガラスの分光学的研究により次のように定性的に説明される⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

B₂O₃ 単体では B 原子が酸素三配位 (BO₃) のみの 2 次元的な板状網目構造を有する。この場合板状網目の相互の結合は弱いと考えられている。これに Na₂O を添加すると BO₃ が次第に酸素四配位 (BO₄) 構造にかわり立体的な結合が生じ、Na₂O 約 30 mol% まで BO₄ が増加して BO₃ と BO₄ により比較的規則性を有する配列を形成する。Na₂O が 30 mol% をこえる付近から Na₂O は積極的に network modifier として作用し、BO₃ と BO₄ が規則的に配列した網目構造が Na⁺ により切断される。すなわち、Na₂O-B₂O₃ 系では Na₂O が 30 mol% 付近で最も構造的に敏感であるために弱い塩基性酸化物⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾としての NiO によっ

ても相対的に大きな乱れが招来されたと推測される。なお $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 融体に対する NiO の挙動を熱力学数値から詳細かつ定量的に論ずるにはより広範囲の組成にわたる測定が今後必要である。

VI. 総 括

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融体における NiO の熱力学量をもとめるために、固体ニッケル電極と酸素白金電極を用いた生成電池の起電力の測定条件を(1)のごとく確立し(2)以下の結果を得た。

(1) 酸素白金電極の白金線はスラグに接触する部分をリング状にし、スラグの膜が形成されるようにした。

(2) 1123~1373 K の温度範囲で起電力を測定した結果、20 mol% Na_2O -80 mol% B_2O_3 から 60 Na_2O -40 B_2O_3 のスラグ組成範囲内で NiO 濃度 5 mol% 以下では NiO 濃度の対数値に対し起電力はほぼ直線的に変化した。この結果にもとづいてスラグにおける溶融 NiO の活量係数 (γ^{NiO}) を計算し、1298 K で 2.5~6.2 の値を得た。すなわち $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系スラグ融体における NiO は理想溶液状態から正に偏倚していると言える。

(3) NiO 高濃度域での起電力変化から各組成の $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 融体に対する NiO の溶解度をもとめた。その結果、 $\text{Na}_2\text{O}=32.5$ mol% 付近で NiO の溶解度が極大値を示した。

(4) $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 融体に 0.9 mol% NiO を溶解した場合、1273 K の生成電池の起電力の温度依存性をもとめ、 $\Delta G_{\text{NiO}}^{\text{M}}$, $\Delta H_{\text{NiO}}^{\text{M}}$, $\Delta S_{\text{NiO}}^{\text{M}}$, および $\Delta S_{\text{NiO}}^{\text{M, XS}}$ の値をもとめ融体構造との対応について考察を行った。

最後に本稿をまとめるにあたり多大な御助言をいただいた東北大学選鉱製錬研究所 水渡英昭助教授に対して深謝の意を表す。

文 献

- (1) M. Tokuda and M. Ohtani : Proceedings ICSTIS Suppl. Trans. ISIJ, **11** (1971), 575.
- (2) M. G. Froberg and M. L. Kapoor : Stahl Eisen, **91** (1971), 182.
- (3) S. Sato, T. Yokokawa, H. Kita and K. Niwa : J. Electrochem. Soc., **119** (1972), 1524.
- (4) 永野正光, 加藤昭夫 : 窯協誌, **83** (1975), 287.
- (5) R. E. Ranford and S. N. Flengas : Can. J. Chem., **43** (1965), 2879.
- (6) B. C. H. Steele : *Thermodynamic studies using cells with solid electrolytes*, Ph. D. Thesis. University of London, 1965.
- (7) A. Glassner : *The thermodynamic properties of the oxides, fluorides and chlorides to 2500 K*, Argonne National Laboratory, Circ. ANL 5750.
- (8) American Ceramic Soc. : *Phase Diagrams for Ceramists*, (1964), 89.
- (9) 水渡英昭, 山田養司, 大谷正康 : 日本金属学会誌, **40** (1976), 951.
- (10) J. S. Berkes and W. B. White : J. Amer. Ceram. Soc., **52** (1969), 482.
- (11) 功力雅長 : 無機材料科学, 材料科学と材料工学, 日本材料学会編, 誠文堂新光社, (1972), 7, 11, 31.
- (12) 五嶋康雅, 尾坂明義, 高橋克明 : 窯協誌, **80** (1972), 11.
- (13) 浜松 尚, 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉 : 溶融塩化学討論会講演要旨集, (1977), 43.
- (14) 大内義昭, 加藤栄一 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 855.