硫酸ガリウム-硫酸水溶液系の活量

山内睦文* 藤澤敏治* 坂尾 弘*†

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 11 (1987), pp. 1010-1017

Activities in $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ Solution System

Chikabumi Yamauchi*, Toshiharu Fujisawa* and Hiroshi Sakao*†

The mean ionic activity coefficients of $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ for the binary system $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ and the activities of water for the ternary system $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ were determined by using the electrochemical and isopiestic methods, respectively, at 298 K. The water activities satisfactorily obey the Zdanovskii's empirical rule. From the results obtained, the mean ionic activity coefficients of the solutes for the ternary system were calculated by applying the McKay-Perring method. Furthermore, the applicability of the Meissner's empirical procedure to estimate the mean ionic activity coefficients of $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ and H_2SO_4 and that of the Robinson-Bower equation to evaluate the water activity to the present ternary solution system were also discussed.

(Received May 12, 1987)

Keywords: water activity, mean ionic activity coefficient, gallium sulfate, sulfuric acid, isopiestic method, electrolyte aqueous solution

I. 緒 言

機能材料として使用される有価金属の多くは、量産金属生産工程の副産物として回収されることが多い。この場合、浸出液としての硫酸酸性硫酸塩水溶液中に含まれる微量有価金属の分離や浸出液の浄液において、中和による沈殿生成はもっとも一般的な基本操作の1つである。この中和操作に対する理論的背景として、しばしば金属- H_2O 単純系のイオン活量-pH図が引き合いに出されるが、金属イオンとの錯体生成定数の比較的大きい硫酸イオンを含む水溶液系においてもこの単純系の理論がそのままあてはまる保証はない。

そこで、著者らは各種エレクトロニクス材料として応用範囲の広いⅢb族金属(Al, Ga, In)を対象にして、酸浸出や中和操作の基礎となる金属ヒドロキシ塩の溶解度のpH依存性に関する基礎データを提供することを目的として研究を行い、Alについてはすでに報告した⁽¹⁾。

しかし、InとGaのヒドロキシ塩の溶解度のpH依存性については、そのデータの解析に当り、 $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系(M: In, Ga)の溶質の平均活量係数の値を必要とする。そこで、著者らは等圧法により同系の水の活量を測定し、McKayとPerringの手法⁽²⁾によって溶質

の平均活量係数を算出する方法を採用し、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系について、すでに報告した⁽³⁾。本研究では、同様な方法により、 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系における水の活量および溶質の平均活量係数を求めることを目的とする。これに関する報告は今までのところ見当たらない。

II. 実験方法

1. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数の測定

(1) 電池の構成と測定原理

$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系の溶質の平均活量係数を求めるためには、 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数の値を必要とする。そこで、この値を電気化学的方法により測定した。そのための電池構成は次のように表わされる。

$\text{Pt, Hg, Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3(m) | \text{Ga, Pt}$ (C-1)
ここで、 m は質量モル濃度を表わす。基準電極には、 $\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4$ 電極を用いた。電池(C-1)の起電力 ε は、その標準起電力を ε° 、溶質の活量を a とすると、

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{6F} \ln a \quad (1)$$

で表わされる。 R は気体定数、 F はファラデー定数、 T

* 名古屋大学工学部金属工学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

*† 現在：名古屋大学名誉教授(Present situation: Professor Emeritus of Nagoya University)

は絶対温度である。Ga₂(SO₄)₃ は 3 : 2 電解質であるからその活量 a と平均活量係数 $\Gamma_{\pm}$ の間には

$$a = 108 \Gamma_{\pm}^5 \cdot m^5 \quad (2)$$

の関係がある。式(2)を式(1)に代入し、定数値を入れて整理すると、298 K では、

$$\log \Gamma_{\pm} = 20.28(\varepsilon - \varepsilon^{\circ}) - \log m - 0.4067 \quad (3)$$

となる。式(3)は、電池(C-1)の標準起電力 ε° さえ既知であれば、電池の起電力 ε を測定することにより、Ga₂(SO₄)₃ の平均活量係数の値を求めることができることを意味する。 ε° の値は次のようにして求められる。Debye-Hückel の限界法則に補正項を加えた式

$$\log \Gamma_{\pm} = -6A \sqrt{I} + BI \quad (4)$$

を式(3)に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon - 0.04930(\log m + 0.4067) + 0.5834 \sqrt{m} \\ &= \varepsilon^{\circ} + 0.7395 B m \end{aligned} \quad (5)$$

が得られる。式(4)において、 I はイオン強度を意味し、 A は 298 K では 0.5092⁽⁴⁾ に等しく、 B は定数である。式(5)は、右辺の値を $m = 0$ に外挿すると $\varepsilon' = \varepsilon^{\circ}$ になることを意味しているので、この方法により電池(C-1)の標準起電力 ε° の値を決定した。

(2) 起電力測定

電池(C-1)の構造を Fig.1 に示す。 μ 字形のガラス容器の底の凸部には基準電極としての Hg-Hg₂SO₄ があり、その上に試料溶液を入れる。Hg 部には Pt 電極を、試料溶液中には Pt 線上に電析させた Ga 電極を浸漬する。このガラス容器を恒温槽に入れ、298 $\pm$ 0.05 K の温度に保持した。両電極間の電位差(電池の起電力)を東亜電波(株)製 HM-50AT 型 mV メータを用いて測定し、その経時変化を記録して 10.8 ks (3 h) 以上一定であることを確かめ、その値を平衡起電力とした。

電池(C-1)が正確に作動するかどうかを確かめるために、Ga₂(SO₄)₃-H₂O 系の測定を行う前に、平均活量係数について報告値のある In₂(SO₄)₃-H₂O 系の起電力測定も行った。

Fig.1 Apparatus used for the measurement of the mean ionic activity coefficients of Ga₂(SO₄)₃ for the binary system Ga₂(SO₄)₃-H₂O at 298 K.

試薬特級の In₂(SO₄)₃ あるいは Ga₂(SO₄)₃ を、沸点以上の温度で 2 度、沸点以下の温度で 1 度蒸留した蒸留水に溶解して試料溶液を作製した。基準電極に使用した Hg₂SO₄ については、市販品(純度 99% 以上)と Ives らの書物に記載されている方法⁽⁵⁾で作製した自製品を、In₂(SO₄)₃-H₂O 系に適用して比較したところ、Table 1 に示すように、両者の起電力値が 0.002 V 以内で一致したので、Ga₂(SO₄)₃-H₂O 系の測定では、常に市販品を用いた。

Table 1 Comparison of the electromotive force of the cell (C-1) obtained by using Hg₂SO₄ available in the market with that by using Hg₂SO₄ of our own making as the reference electrode.

$m_{\text{In}_2(\text{SO}_4)_3}$	ε (V)	
	Hg ₂ SO ₄ available in the market	Hg ₂ SO ₄ of our own making
0.098	-1.0498	-1.0491
0.226	-1.0422	-1.0407

2. Ga₂(SO₄)₃-H₂SO₄-H₂O 系の水の活量測定

In₂(SO₄)₃-H₂SO₄-H₂O 系で用いた方法⁽³⁾と全く同じ方法であるので、説明を省略する。

Ⅲ. 実験結果

1. In₂(SO₄)₃-H₂O 系の In₂(SO₄)₃ の平均活量係数

式(5)の ε' と m の関係を Fig.2 に示す。両者はよい直線関係にあり、 $m \rightarrow 0$ に外挿すると、 ε° の値として -0.9474 V が得られた。この値を用いて、種々の濃度に対して測定された起電力値から、In₂(SO₄)₃ の平均活量係数の値を計算すると Table 2 のようになり、図示すると、Fig.3 の●印で表わされる。図中の○印は類似の方法により

Fig.2 Evaluation of the standard electromotive force of the cell, Pt, Hg, Hg₂SO₄ | In₂(SO₄)₃(m) | In, Pt at 298 K.

Table 2 Mean ionic activity coefficients of $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ for the binary system $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K.

m ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	ϵ (V)	$\Gamma_{\pm}$
0.00380	-1.0767	0.246
0.00518	-1.0741	0.204
0.00865	-1.0692	0.154
0.0126	-1.0661	0.122
0.0185	-1.0630	0.0959
0.0297	-1.0592	0.0713
0.0557	-1.0545	0.0473
0.1033	-1.0498	0.0318
0.1047	-1.0491	0.0324
0.2552	-1.0422	0.0184
0.2572	-1.0407	0.0195

Fig.3 Mean ionic activity coefficients of $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ for the binary system $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K.

Hattox と Vries⁽⁶⁾によって得られた実測値である。両者はきわめてよく一致しており、本研究で用いた電池は正常に作動していることがわかる。

2. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数

Pt 線上への電析により Ga 電極を作製する場合には、電解液の温度を 283 K 以下に保持した。293 K 以上では電析 Ga が融解し、この条件下で作製した電極を用いた場合には、起電力値が激しく変動し、安定した値が得られなかった。Fig.4 に ϵ' と m の関係を示す。 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 系に比べて、若干データにバラツキがあるが、個々の平衡起電力値は安定していた。直線回帰により ϵ° の値として -1.1547 V が得られた。この値を用いて計算された $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数の値を Table 3 と Fig.5 に示す (図中 ●印)。同図には比較のために、前述した $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 、および $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$

Fig.4 Evaluation of the standard electromotive force of the cell, Pt, Hg, Hg_2SO_4 | $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3(m)$ | Ga, Pt at 298 K.

Table 3 Mean ionic activity coefficients of $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ for the binary system $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K.

m ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	ϵ (V)	$\Gamma_{\pm}$
0.00981	-1.2838	0.0962
0.0135	-1.2799	0.0836
0.0139	-1.1280	0.0813
0.0234	-1.2835	0.0409
0.0279	-1.2808	0.0389
0.0281	-1.2816	0.0372
0.0497	-1.2729	0.0316
0.0991	-1.2639	0.0241
0.1851	-1.2521	0.0224
0.2996	-1.2531	0.0132
0.4967	-1.2348	0.0187

Fig.5 Mean ionic activity coefficients of $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ for the binary system $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K.

系の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ⁽⁴⁾ の平均活量係数の値がそれぞれ 1 点鎖線と破線で示されている。0.2-0.5 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の濃度範囲では 3 者は類似した値をとるが、0.2 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下になると、 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数は他の 2 者のそれに比べて小さくなる傾向を示す。

3. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系の水の活量

Fig.6 に $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系の水の等活量線を示す。図中に示されている水の活量値は、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 2 成分系に対する報告値⁽⁷⁾から決定した。縦軸は $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$

Fig. 6 Zdanovskii isopiestic plot for the ternary system $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K.

H_2O 系, 横軸は $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系の溶質の質量モル濃度で, 両 2 成分系の水の活量が等しい時の濃度の値を結んだ直線は Zdanovskii 則⁽⁸⁾と呼ばれ,

$$\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} = 1 \quad (6)$$

1: H_2SO_4 , 2: $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$

で表わされる。ここで, M_1 と M_2 はそれぞれ同じ水の活量をもつ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 2 成分系および $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 2 成分系における溶質の質量モル濃度であり, m_1 と m_2 は両 2 成分系と同じ水の活量をもつ $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系の溶質の質量モル濃度である。Fig. 6 では式 (6) の関係が破線で示されているが, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系は $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系⁽³⁾と同様に Zdanovskii 則をよく満足することがわかる。

Fig. 7 は $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の水の活量を, 同じ 3 価の金属硫酸塩系の $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 系⁽³⁾, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 系⁽⁴⁾および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 系⁽⁹⁾のそれとを比較したもの

Fig. 7 Water activities determined for the binary system $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K.

—○—: $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ (Present work).
—●—: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ ⁽³⁾.
-----: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁾.
- · - · -: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ ⁽⁹⁾.

である。硫酸インジウム系は硫酸アルミニウム系に酷似しているが, 硫酸ガリウム系は硫酸アルミニウム系と硫酸第 2 鉄系の間にある。

IV. 考 察

1. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数

前述のように, H_2SO_4 を 1, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ を 2 で表わすと, 等圧法では水 - 1 および水 - 2 系の水の活量が等しいので, この条件下で両 2 成分系に対する Gibbs-Duhem 式を解くと式 (7) が得られる⁽³⁾⁽⁴⁾。

$$\ln \Gamma_{\pm, 2} = \ln \Gamma_{\pm, 1} + \ln R' + \int_{M_1=0}^{M_1=M_1} (R'-1) d \ln \Gamma_{\pm, 1} \cdot M_1 \quad (7)$$

$$R' = \frac{\nu_1 M_1}{\nu_2 M_2} \quad (8)$$

ここで, $\Gamma_{\pm}$ は, 前述したように, 2 成分系における溶質の平均活量係数, R' は isopiestic ratio と呼ばれる量で, その中に含まれている ν_1 と ν_2 はそれぞれ H_2SO_4 と $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の 1 分子が完全解離した時に生ずるイオンの数を表わす。

$M_2 = M_2^\circ$ において $\Gamma_{\pm, 2} = \Gamma_{\pm, 2}^\circ$ の測定値が既存の場合には, 式 (7) は

$$\ln \Gamma_{\pm, 2}^\circ = \ln \Gamma_{\pm, 1}^\circ + \ln R'^\circ + \int_{M_1=0}^{M_1=M_1^\circ} (R'-1) d \ln \Gamma_{\pm, 1} \cdot M_1 \quad (9)$$

となる。ここで, M_1° は水 - 2 系の $M_2 = M_2^\circ$ における水の活量と同じ水の活量をもつ水 - 1 系の溶質の質量モル濃度, $\Gamma_{\pm, 1}^\circ$ は $M_1 = M_1^\circ$ の時の $\Gamma_{\pm, 1}$ の値, R'° は $M_1 = M_1^\circ$, $M_2 = M_2^\circ$ の時の R' の値である。式 (7) と式 (9) から

$$\ln \frac{\Gamma_{\pm, 2}}{\Gamma_{\pm, 2}^\circ} = \ln \frac{\Gamma_{\pm, 1}}{\Gamma_{\pm, 1}^\circ} + \ln \frac{R'}{R'^\circ} + \int_{M_1=M_1^\circ}^{M_1=M_1} (R'-1) d \ln \Gamma_{\pm, 1} \cdot M_1 \quad (10)$$

が得られる。式 (10) の右辺第 3 項の値は図上積分により求められる。 $\Gamma_{\pm, 2}^\circ$ の値として Fig. 5 で※印を付けた $M_2^\circ = 0.0991 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の時の値 0.0241 を, $\Gamma_{\pm, 1}^\circ$ の値として $M_1^\circ = 0.148 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の時の値 0.231⁽⁷⁾を採用して, $M_2 > 0.0991 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ における $\Gamma_{\pm, 2}$ の値を式 (10) より計算すると, Fig. 5 の点線のようになり, 実測値と大体一致する。

2. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系の $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ および H_2SO_4 の平均活量係数

等圧法により測定された $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 3 成分系の水の活量が Zdanovskii 則を満足する場合には, McKay と Perring の方法⁽²⁾により導かれる式 (11) およ

び式(12)⁽³⁾

$$\gamma_{\pm, 1} = \Gamma_{\pm, 1} \frac{\nu_1 M_1}{\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2} \quad (11)$$

$$\gamma_{\pm, 2} = \Gamma_{\pm, 2} \frac{\nu_2 M_2}{\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2} \quad (12)$$

を用いて、上記 3 成分系における H_2SO_4 と $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数 $\gamma_{\pm, 1}(\gamma_{\pm, \text{H}_2\text{SO}_4})$ および $\gamma_{\pm, 2}(\gamma_{\pm, \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3})$ の値を計算により求めることができる。このようにして算出された $\gamma_{\pm, \text{H}_2\text{SO}_4}$ におよぼす $m_{\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3}$ の影響を、 $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ をパラメータにして示すと、Fig. 8 のようになる。 $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \leq 0.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の濃度範囲では、 $\gamma_{\pm, \text{H}_2\text{SO}_4}$ は $m_{\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3}$ の増加と共に一旦低下した後増大する傾向を示す。極小値の位置は $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ が高い程 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の低濃度側に移行する。 $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ になると、 $\gamma_{\pm, \text{H}_2\text{SO}_4}$ は $m_{\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3}$ の増大と共に単調増加するようになる。Fig. 9 は $\gamma_{\pm, \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3}$ におよぼす $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ の影響を示す。 $m_{\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3}$ が $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の時には $\gamma_{\pm, \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3}$ は極小値をもつが、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ では単調減少、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ では単調増加の傾向を示す。 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系⁽³⁾および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系⁽¹⁰⁾でも同じ傾向が見られる。このように、 $\gamma_{\pm}$ の値が溶質濃度の上昇と共に単調減少したり、極小値をとったり、単調増加する傾向は、Debye-Hückel 効果と水の有効濃度の変化などの重畳効果により説明される⁽¹¹⁾。

Fig. 8. Effect of gallium sulfate addition on the mean ionic activity coefficients of H_2SO_4 for the ternary system $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K.

Fig. 9 Effect of sulfuric acid addition on the mean ionic activity coefficients of $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ for the ternary system $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K.

3. 多成分系水溶液の溶質の平均活量係数の見積りに関する Meissner の方法の適用性

Meissner らは強電解質や多塩基酸を含む多成分系水溶液中での溶質の 298–393 K の任意の温度における平均活量係数を推定する方法を提出した^{(12)–(19)}。

いま、1つの強電解質 $i\nu_i j\nu_j$ ($i\nu_i j\nu_j = \nu_i i^{z_i+} + \nu_j j^{z_j-}$ に解離)だけを含む単味水溶液において $i\nu_i \cdot j\nu_j$ の平均活量係数を $\Gamma_{\pm, ij}$ で表わし、

$$\mu_{ij}^\circ = \Gamma_{\pm, ij}^{1/2} \cdot z_i^\circ \cdot z_j^\circ \quad (13)$$

によって定義される換算活量係数(reduced activity coefficient) μ_{ij}° の対数と溶質の完全解離を仮定して計算したイオン強度 I_{ij}° の関係をプロットすると、多くの強電解質について、任意の一定温度において、互いに交差しない規則性のある曲線群が得られる。この経験則に基づいて、個々の曲線を表わす数式として、彼等は

$$\mu_{ij}^\circ = [1 + B(1 + 0.1I_{ij}^\circ)^{q_{ij}^\circ} - B]\mu_{ij}^* \quad (14)$$

を与えた。ここで、式(14)に含まれている記号は次式で表わされる内容を持つ。

$$B = 0.75 - 0.065q_{ij}^\circ \quad (15)$$

$$\log \mu_{ij}^* = \frac{-0.5107 \sqrt{I_{ij}^\circ}}{1 + C \sqrt{I_{ij}^\circ}} \quad (16)$$

$$C = 1 + 0.055q_{ij}^\circ \exp(-0.023I_{ij}^{\circ 3}) \quad (17)$$

溶質-水 2 成分系では、 q_{ij}° は個々の溶質について固有の値をとる。式(14)–(17)の 4 つの式の中には未知数が 6 つ含まれているので、このうち 2 つの未知数を与えれば他の 4 つはおのずから決定される。このことは、あるイオン強度における溶質の平均活量係数の値が 1 つだけ既知であれ

ば, q_{ij}° の値が決定され, したがって, 他の任意のイオン強度における平均活量係数の値が, 式(14)-(17)に q_{ij}° と I_{ij}° の値を与えることにより求められる, ことを意味する.

式(14)-(17)は 2 つ以上の溶質を含む混合水溶液においても成り立つ⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. ただし, この場合には, μ_{ij}° , μ_{ij}^{*} , q_{ij}° , I_{ij}° のかわりに, $\mu_{ij, \text{mix}}^*$, $\mu_{ij, \text{mix}}^*$ および次式で定義される $q_{ij, \text{mix}}$, I_T が使用されなければならない.

$$q_{ij, \text{mix}} = \frac{I_1}{I_T} q_{ij}^{\circ} + \frac{I_3}{I_T} q_{3j}^{\circ} + \frac{I_5}{I_T} q_{5j}^{\circ} + \dots + \frac{I_i}{I_T} q_{ij}^{\circ} + \dots + \frac{I_2}{I_T} q_{i2}^{\circ} + \frac{I_4}{I_T} q_{i4}^{\circ} + \frac{I_6}{I_T} q_{i6}^{\circ} + \dots + \frac{I_j}{I_T} q_{ij}^{\circ} + \dots \quad (18)$$

$$I_T = I_1 + I_2 + I_3 + \dots + I_i + I_j + \dots \quad (19)$$

ここで, i を含む奇数および j を含む偶数はそれぞれ陽イオンと陰イオンを意味する (IV の 3 項においてのみ単独の数字はイオンを意味する). 12 および 32 電解質のみを含む混合水溶液の場合には, 式(18)は次のように単純化される.

$$q_{12, \text{mix}} = \frac{I_1}{I_T} q_{12}^{\circ} + \frac{I_3}{I_T} q_{32}^{\circ} + \frac{I_2}{I_T} q_{12}^{\circ} \quad (20)$$

$$q_{32, \text{mix}} = \frac{I_3}{I_T} q_{32}^{\circ} + \frac{I_1}{I_T} q_{12}^{\circ} + \frac{I_2}{I_T} q_{32}^{\circ} \quad (21)$$

式(13)-(21)を用いて計算された $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ - H_2SO_4 -

Fig.10 Comparison of $\gamma_{\pm, \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3}$ values obtained experimentally with those calculated by the Meissner's method for the ternary system $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ - H_2SO_4 - H_2O at 298 K.

● : obtained experimentally.
--- : calculated by the Meissner's method.

Fig.11 Comparison of $\gamma_{\pm, \text{H}_2\text{SO}_4}$ values obtained experimentally with those calculated by the Meissner's method for the ternary $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ - H_2SO_4 - H_2O system at 298 K.

● : obtained experimentally.
--- : calculated by the Meissner's method.

H_2O 系の $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ と H_2SO_4 の平均活量係数の値と水の活量値から McKay-Perring の方法により得られた値 (前項参照) の比較を Fig.10 と Fig.11 に示す. 前者が破線で, 後者が●印で示されている. 計算に際しては, 298 K における $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ - H_2O 系および H_2SO_4 - H_2O 系の $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ と H_2SO_4 の平均活量係数の値として, 本研究の結果 (Fig.5) とデータブックに記載されている値⁽⁷⁾ を用いた. $a_{\text{H}_2\text{O}}$ が一定の 7 つの実験について示されているが, 図上の●印の各点は Fig.6 の実測値に対応しており, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ の値が同じ場合には, イオン強度 I が大きい程 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の濃度が高く, I が小さい程 H_2SO_4 濃度の高いことを意味している. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数については, 溶質濃度が低い (水の活量が大きい) 場合には, 両者の間に比較的良好一致が見られるが, 溶質濃度が高くなると, 両者の逸れが次第に大きくなる. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ - H_2O 2 成分系から離れる (I が小さい) ほどその傾向が著しい. 一方, H_2SO_4 の平均活量係数については, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ のそれに比べて, 溶質濃度の低い場合でも, 両者間の差が大きい. これは, H_2SO_4 が Meissner の提唱する規則性のある曲線群に属さないため, と考えられる⁽¹⁸⁾. $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - H_2SO_4 - H_2O 系においても上記と同じ傾向が認められた⁽³⁾.

4. 水の活量に関する Robinson-Bower 則についての検討

Robinson と Bower はアルカリおよびアルカリ土類金属の塩化物 3 成分系水溶液の水の活量と 3 成分系水溶液と同じイオン強度をもつ溶質単味の 2 成分系水溶液の水の活量との間に式 (22) で示される経験則を見出した⁽²⁰⁾.

$$1 - a_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - a_{\text{H}_2\text{O}, 1}) \frac{m_1}{M_1(I)} + (1 - a_{\text{H}_2\text{O}, 2}) \frac{m_2}{M_2(I)} \quad (22)$$

ここで, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は溶質 1 と 2 をそれぞれ m_1 および m_2 mol · kg⁻¹ 含む 3 成分系水溶液の水の活量, $M_1(I)$ と $M_2(I)$ は 3 成分系水溶液と同じイオン強度 I をもつ溶質単味水溶液の溶質 1 あるいは溶質 2 の質量モル濃度, $a_{\text{H}_2\text{O}, 1}$ と $a_{\text{H}_2\text{O}, 2}$ はそれぞれ $M_1(I)$ あるいは $M_2(I)$ を含む単味水溶液の水の活量である.

真嶋, 栗倉らは, 式 (22) をアルカリおよびアルカリ土類金属以外の塩化物系および硫酸塩系に適用し, 次のように報告した. (1) 塩化物系では, 錯形成能の低い金属の場合には, 溶質の完全解離を仮定して組成濃度から単純に混合水溶液のイオン強度を計算し, それと同じイオン強度をもつ溶質単味水溶液の濃度と水の活量値から 3 成分系水溶液の信頼しうる $a_{\text{H}_2\text{O}}$ の値を計算することができる. 一方, 錯形成反応の無視しえない金属塩でも, 錯形成を考慮した上でイオン強度を計算すれば, 式 (22) を適用することができる⁽²¹⁾. (2) 硫酸塩系では錯形成能のいかにかわらず, 硫酸塩の完全解離を仮定しても, あるいは錯形成を考慮してイオン強度を計算しても, いずれの場合も式 (22) を適用することができる⁽⁹⁾. そこで, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 系についても Robinson-Bower 則の適用性を吟味した. その結果を Fig. 12 に示す. 破線が $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ と H_2SO_4 について完全解離を仮定した場合, 点線が錯形成を考慮した場合である. 後者の場合には H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , Ga^{3+} , GaSO_4^+ の存在を考慮して, 次の (A) ~ (D) までの関係を組合せることによりイオン強度 I を計算した (完全解離および錯形成を考慮して計算されたイオン強度 5 の状態がそれぞれ 2 点鎖線と 1 点鎖線で示されている).

(A) イオン強度 I

$$I = \frac{1}{2} (m_{\text{H}^+} + m_{\text{HSO}_4^-} + 4m_{\text{SO}_4^{2-}} + 9m_{\text{Ga}^{3+}} + m_{\text{GaSO}_4^+}) \quad (23)$$

(B) HSO_4^- の解離平衡⁽²²⁾

$$\log \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{HSO}_4^-}} = -1.9914 + \frac{2.036 \sqrt{I}}{1 + 0.4 \sqrt{I}} \quad (24)$$

(C) H, Ga および SO_4 のマスバランス

$$m_{\text{H}^+} + m_{\text{HSO}_4^-} = 2m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (25)$$

$$m_{\text{Ga}^{3+}} + m_{\text{GaSO}_4^+} = 2m_{\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3} \quad (26)$$

$$m_{\text{HSO}_4^-} + m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{GaSO}_4^+} = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 3m_{\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3} \quad (27)$$

(D) ガリウムの錯体生成定数⁽²³⁾

$$\text{Ga}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{GaSO}_4^+, \quad \frac{m_{\text{GaSO}_4^+}}{m_{\text{Ga}^{3+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}} = 1.5 \quad (28)$$

ただし, 容量モル濃度を質量モル濃度に等しいと近似した.

Fig. 12 Comparison of water activities measured with those calculated by the Robinson-Bower empirical rule for the ternary system $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 298 K.

---: calculated assuming the complete dissociation of $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ and H_2SO_4 .

-----: calculated considering the dissociation of H_2SO_4 and the formation of $\text{Ga}(\text{III})$ sulfato-complexes.

本系においても, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 系⁽³⁾と同様に, 完全解離を仮定した場合 0.9%, 錯形成を考慮した場合には 0.7% の誤差範囲内で Robinson-Bower 則と実測値が一致することがわかった.

V. 結 言

298 K における $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系の $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数を電気化学的方法により, さらに, 同 2 成分系および $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 系の水の活量を等圧法で測定し, 次のことを明らかにした.

(1) $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系の $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数の値は, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系および $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系の溶質のそれと比較すると, 0.2-0.5 mol · kg⁻¹ の濃度範囲では類似の値をとるが, 0.2 mol · kg⁻¹ 以下になると, 小さくなる傾向を示す.

$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 系については,

(2) Zdanovskii 則にきわめてよく一致する.

(3) $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ および H_2SO_4 の平均活量係数は, 溶質の濃度の変化に対して, Debye-Hückel 効果と水の有効濃度の変化の重畳効果により説明される挙動を示す.

(4) 多成分系水溶液における溶質の平均活量係数を推定する Meissner の方法を上記 3 成分系について検討した. この方法は希薄溶液における $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均活量係数の値の推定には有効であるが, H_2SO_4 のそれに対しては

効力をもたない。

(5) 水の活量の実測値は, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ および H_2SO_4 の完全解離を仮定しても, また錯形成を考慮しても, いずれの場合も Robinson-Bower 則によく一致する。

おわりに, 本研究の一部を昭和 59, 60 年度文部省科学研究費補助によったことを記し謝意を表する。

文 献

- (1) 山内睦文, 坂尾 弘: 日本金属学会誌, **49**(1985), 51.
- (2) H.A.C.Mckay and J.K.Perring: Trans. Faraday Soc., **49**(1953), 163.
- (3) Ch.Yamauchi and H.Sakao: Trans. JIM, **28**(1987), 327.
- (4) R.A.Robinson and R.H.Stokes: *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publ., London, (1955).
- (5) D.J.G.Ives and G.J.Janz: *Reference Electrodes*, Academic Press Inc., London, (1961), p. 403.
- (6) E.M.Hattox and T.D.Vries: J. Amer. Chem. Soc., **58**(1936), 2126.
- (7) 化学便覧・基礎編(改定 3 版), 日本化学会編, 丸善(東京), (1984), p.140.
- (8) A.B.Zdanovskii: Trudy Solynoi Laboratorü Akad. Nauk USSR, No.6(1936).
- (9) H.Majima and Y.Awakura: Metall. Trans. B, **16B**(1985), 433.
- (10) H.Majima and Y.Awakura: *ibid.*, **17B**(1986), 621.
- (11) R. H. Stokes and R. A. Robinson: J. Amer. Chem. Soc., **70**(1948), 1870.
- (12) H. P. Meissner and J. W. Tester: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**(1972), 128.
- (13) H.P.Meissner and C.L.Kusik: AIChE J., **18**(1972), 294.
- (14) H.P.Meissner, C.L.Kusik and J.W.Tester: *ibid.*, **18**(1972), 661.
- (15) C.L.Kusik and H.P.Meissner: Ind.Eng.Chem. Process Des. Develop., **12**(1973), 112.
- (16) H.P.Meissner and C.L.Kusik: *ibid.*, **12**(1973), 205.
- (17) H.P.Meissner and N.A.Peppas: AIChE J., **19**(1973), 806.
- (18) C.L.Kusik and H.P.Meissner: AIChE Symp. Ser., **173**(1978), 74, 14.
- (19) H.P.Meissner: ACS Symp. Ser., **133**(1980), 25, 495.
- (20) R.A.Robinson and V.E.Bower: J. Res. Nat. Bur. Stand., **69A**(1965), 365.
- (21) 真嶋 宏, 栗倉泰弘: 日本金属学会会報, **23**(1984), 844.
- (22) C.F.Baes: J. Amer. Chem.Soc., **79**(1957), 5611.
- (23) L.G.Sillen: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes Section 1, Inorganic Ligands*, The Chemical Society, London, (1964), 244.