溶融 Te-Tl 系合金の熱力学的性質

亀田 和夫* 山口 勉功*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 5 (1991), pp. 529-535

Thermodynamic Properties of Liquid Te-Tl Alloys

Kazuo Kameda* and Katsunori Yamaguchi*

A study of thermodynamic properties of the liquid Te-Tl alloys has been carried out by the galvanic cell of

The reliable values of E. M. F. were obtained for the alloys.

Activities of thallium show negative deviations in the wide concentration range and abruptly increase from negative to positive around $N_{\text{Tl}}=0.65-0.70$ and show positive deviations from Raoult's law in the thallium-rich side. Activities of tellurium exhibit negative deviations from Raoult's law over the whole concentration range. The activities of both components approach the ideal lines with increasing temperature.

From the features of α functions of thallium for the system, the alloys are not considered as regular solutions.

It is observed that the anomalous behaviors in $\Delta \bar{H}_{\text{Tl}}$ and $\Delta \bar{S}_{\text{Tl}}$ at the composition of TeTl_2 are affected by the stable compound in the liquid state. The minimum values of the heat of mixing for the system are -25.3 kJ/mol at about $\Delta N_{\text{Tl}}=0.65$.

In addition, other thermodynamic functions were calculated on the basis of the results obtained.

(Received December 12, 1990)

Keywords: thermodynamic properties, liquid tellurium-thallium alloys, electromotive force, galvanic cell, fused-salt electrolyte, activity, heat of mixing, liquid compound TeTl_2 , anomalous behavior

I. 緒 言

タリウム、テルルなどは非鉄量産金属製錬における微量共存元素として関心が持たれており、副産物として回収される。タリウムはⅢB族、テルルはⅥB族に属し、これらは化合物半導体などの電子材料ならびに金属合金系の機能材料の構成元素として期待がある。したがって溶解Te-Tl系合金の熱力学的性質を知ることは、非鉄量産金属製錬における微量共存元素の挙動を知るうえでも、またタリウム系合金の製造の基礎としても重要である。著者の一人は溶融タリウム系合金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、いくつかの合金系について報告した⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。溶融Te-Tl系合金について従来の活量測定の結果としては、Predelら⁽⁵⁾の蒸気圧法による1081 K, N をモル分率とすると $N_{\text{Tl}}=0.08\sim 0.47$ の比較的狭い組成範囲における測定、TerpilowskiとZaleska⁽⁶⁾の本研究と同様の溶融塩電解質を用いた起電力法による873 K, $N_{\text{Tl}}=0.05\sim 0.90$ における測定がある。

しかし、Te-Tl系合金について従来の活量測定結果⁽⁵⁾⁽⁶⁾は組成によっては必ずしも良好な測定結果を得ているとはいえず、特にTerpilowskiとZaleska⁽⁶⁾の直接測定したタリウムの活量における高タリウム側の測定値はTe-Tl系合金状態図⁽⁷⁾ならびに中村⁽⁸⁾によるTe-Tl系溶液の性質と TeTl_2 の構造に関する報告との対応から測定値に疑問があると考えられる。また、Predelら⁽⁵⁾とTerpilowskiとZaleska⁽⁶⁾の報告では活量の温度依存性については報告されていない。混合熱についてはSäidとCastanet⁽⁹⁾とMaekawaら⁽¹⁰⁾のカロリメトリーによる測定、TerpilowskiとZaleska⁽⁶⁾とNakamuraとShimoji⁽¹¹⁾の溶融塩電解質を用いた起電力法による測定などがある。溶融Te-Tl系合金については化合物形成融体である TeTl_2 の構造解明の観点から一連の物性値の測定⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁷⁾がなされており、その一環としてNakamuraとShimoji⁽¹¹⁾は混合熱、エントロピーなどを測定したが、活量についての報告はない。本研究はTerpilowskiとZaleska⁽⁶⁾、NakamuraとShimoji⁽¹¹⁾と同様の溶融塩電解質を用いて、768~981 K,

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

$N_{\text{Tl}}=0.15\sim0.90$ について起電力を測定して、活量などの熱力学的諸量を求め従来の報告との比較検討を行った。

II. 実験方法

テルル塩化物とタリウム塩化物の標準生成自由エネルギーの間に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 から合金中のタリウムの活量 a_{Tl} を求めることができる。

$$\Delta\bar{G}_{\text{Tl}}=RT\ln a_{\text{Tl}}=-FE \quad (2)$$

ここで $\Delta\bar{G}_{\text{Tl}}$ はタリウム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、タリウムイオンのイオン価はタリウム塩化物を添加した熔融塩電解質を使用した同様の起電力測定文献⁽¹⁾⁽²⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾の場合と同じく 1 価が安定に存在するものと考えられる。実験装置および方法はこれまで述べたもの⁽¹⁾⁽²⁾⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾と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設置し、サイリスタ電圧調整器を用いて ± 0.5 K に制御した。ガスは精製乾燥したアルゴンを用いた。合金試料は 99.9999% のテルルと 99.99% のタリウムを洗浄乾燥してから細片にして用いた。電解質は十分乾燥した特級 KCl と LiCl を 42 mol% KCl-58 mol% LiCl の割合に配合し、これに約 6 mass% の特級 TiCl を加えて十分混合し、673 K で 14.4 ks 真空熔融し、冷却後粉碎し、使用直前までデシケータ中に保管した。次に電池を組立てて密閉し、常温で 3.6 ks, 470 K で 14.4 ks 真空脱水し、その後アルゴンガスに切り替えてから昇温し、所定温度に保ち起電力が十分安定するのを確かめてから測定を行った。768~981 K の温度範囲では起電力の安定性は非常に良好で、種々の温度について昇温あるいは降温後平衡に到達させて得られた起電力値は良好な直線性を示したが、約 980 K 以上になると測定値のバラツキが大きくなったので測定は約 980 K 以下とした。

III. 実験結果および考察

1. タリウムとテルルの活量の組成依存性

まず、熔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値の繰り回しの公算誤差を加えて測定結果を示すと、800 K の場合 0 ± 0.29 mV, 900 K の場合 0 ± 0.31 mV 程度であり、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。Fig. 1(a) に $N_{\text{Tl}}=0.149\sim0.697$, Fig. 1(b) に $N_{\text{Tl}}=0.750\sim0.899$ の組成の各タリウム濃度における起電力値と温度の関係を示す。起電力値と温度には直線関係があり、起電力値は合金中のタリウムの含有率が増加するにつれて減少する。また起電力

Fig. 1 Relation between emf and temperature of the cell, $\text{W}/\text{Tl(l)}|\text{TiCl(KCl, LiCl)}|\text{Te-Tl(l)}/\text{W}$.

の温度勾配は組成によって変化している。Table 1 に各合金組成について Fig. 1(a), (b) の起電力と温度の関係を最小自乗法を用いて直線式に整理して示した。また測定値のバラツキを公算誤差により表わしたが、公算誤差は 0.17~1.08 mV 程度である。本実験の起電力測定の手順は各合金組成とも、まず金属の蒸気圧の低い低温側の測定を行い、最後に高温側を手早く測定して終了するようにした。合金になってもテルルの高濃度領域の高温側ではテルルの蒸気圧が大きい⁽²⁴⁾ため実験中に組成変化が起こることが懸念される。本合金系の高テルル組成側の測定温度の最大値は $N_{\text{Tl}}=0.149$ で 950 K, $N_{\text{Tl}}=0.297$ で 962 K, $N_{\text{Tl}}=0.347$ で 964 K であるが、本研究の各合金組成における実験前後の合金の重量分析において、それぞれ重量減少は無視できるほど小さかった。本研究では測定合金極の上に

Table 1 Temperature dependence of the electromotive forces for the cell, W/Tl(l) | TlCl(KCl, LiCl) | Te-Tl(l) / W and activity of thallium in the liquid Te-Tl alloys at 950 K.

N_{Tl}	$E = a + bT \pm \gamma$	a_{Tl}
0.899	$E = -10.3 \times 10^{-3} + 1.84 \times 10^{-5} T \pm 0.27 \times 10^{-3}$	0.916 ± 0.003
0.850	$E = -22.6 \times 10^{-3} + 3.25 \times 10^{-5} T \pm 0.28 \times 10^{-3}$	0.903 ± 0.003
0.798	$E = -43.5 \times 10^{-3} + 5.60 \times 10^{-5} T \pm 0.28 \times 10^{-3}$	0.888 ± 0.003
0.750	$E = -72.2 \times 10^{-3} + 9.60 \times 10^{-5} T \pm 0.54 \times 10^{-3}$	0.793 ± 0.005
0.697	$E = -133.9 \times 10^{-3} + 18.52 \times 10^{-5} T \pm 0.91 \times 10^{-3}$	0.597 ± 0.007
0.676	$E = -108.2 \times 10^{-3} + 22.99 \times 10^{-5} T \pm 0.78 \times 10^{-3}$	0.260 ± 0.002
0.647	$E = -343.7 \times 10^{-3} - 12.58 \times 10^{-5} T \pm 0.55 \times 10^{-3}$	$(6.46 \pm 0.04) \times 10^{-2}$
0.625	$E = -346.8 \times 10^{-3} - 9.19 \times 10^{-5} T \pm 0.98 \times 10^{-3}$	$(4.20 \pm 0.05) \times 10^{-2}$
0.596	$E = -356.0 \times 10^{-3} - 6.34 \times 10^{-5} T \pm 1.08 \times 10^{-3}$	$(2.69 \pm 0.04) \times 10^{-2}$
0.547	$E = -359.4 \times 10^{-3} - 1.07 \times 10^{-5} T \pm 0.44 \times 10^{-3}$	$(1.40 \pm 0.01) \times 10^{-2}$
0.500	$E = -382.2 \times 10^{-3} + 0.14 \times 10^{-5} T \pm 0.24 \times 10^{-3}$	$(9.65 \pm 0.03) \times 10^{-3}$
0.447	$E = -417.4 \times 10^{-3} + 0.37 \times 10^{-5} T \pm 0.53 \times 10^{-3}$	$(5.84 \pm 0.04) \times 10^{-3}$
0.396	$E = -437.6 \times 10^{-3} + 2.41 \times 10^{-5} T \pm 0.17 \times 10^{-3}$	$(3.60 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
0.347	$E = -444.3 \times 10^{-3} + 6.59 \times 10^{-5} T \pm 0.77 \times 10^{-3}$	$(2.04 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
0.297	$E = -453.1 \times 10^{-3} + 11.47 \times 10^{-5} T \pm 0.81 \times 10^{-3}$	$(1.04 \pm 0.01) \times 10^{-3}$
0.149	$E = -470.9 \times 10^{-3} + 19.76 \times 10^{-5} T \pm 0.54 \times 10^{-3}$	$(3.20 \pm 0.02) \times 10^{-4}$

E in V, T in K, γ is the probable error.

KCl-LiCl-TlCl 系熔融塩を厚く覆う状態で精製アルゴンガス雰囲気にした電池を構成し実験を行った。したがって、合金極が直接精製アルゴンガスに接している場合より高温側における合金中のテルルの蒸発はかなり抑制されたと考えられる。また本合金系は物性値の測定結果⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁷⁾から固体の場合⁽⁷⁾とは異なり、Tl+TeTl₂とTe+TeTl₂の擬2元系としてあつかえることが知られている。さらに、テルル塩化物とタリウム塩化物の標準生成自由エネルギーの差は十分大きく、熔融合金中のテルルのTe(l)+2TlCl(l)=2Tl(l)+TeCl₂(l)なる置換反応の影響は無視できると考えられる。これらの測定値から液体標準のタリウムの活量とその公算誤差を起電力と温度の関係から950 Kについて式(2)を用いて計算し同じTable 1に示した。同様に900 Kについても液体標準のタリウムの活

量を起電力の測定値から求め、テルルの活量は Gibbs-Duhem 式により得た。Fig. 2 に900 K, 950 Kにおける本合金系の活量を示す。タリウムおよびテルルの活量は広い組成範囲でラウール則より著しく負に偏倚した。タリウムの活量は $N_{\text{Tl}}=0.65 \sim 0.70$ 付近で負偏倚から正偏倚への急激な変化を示し、高タリウム側では正に偏倚した。両成分の活量は温度上昇とともにラウール則に近づくという活量の一般的傾向と一致した。Fig. 3 に本合金系における $\log \gamma_i$ と $(1-N_i)^2$ の関係を示す。希薄な部分では直線に近

Fig. 2 Activity curves in the liquid Te-Tl alloys.

Fig. 3 Plots of $\log \gamma_i$ against $(1-N_i)^2$ for the liquid Te-Tl alloys.

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° の値を各温度について知ることができる。このようにして求めた γ_{Tl}° および γ_{Te}° の値を図中に示した。 γ° の値は乾式精製上重要な意義をもっており、例えば 950 K における熔融タリウム中のテルルの活量係数 γ_{Te}° は 6.9×10^{-4} ときわめて小さいことから、テルルは熔融タリウム中からは除去しにくいことがわかる。Te-Tl 系状態図⁽⁷⁾によると、この系には固相に Te_3Tl_2 , TeTl , Te_3Tl_5 などの中間化合物が存在し、高タリウム組成側に 2 液相範囲、高テルル側に共晶範囲が存在する。この系には固体には存在しない⁽⁷⁾が、融体における多くの物性値の測定研究⁽⁸⁾⁽¹²⁾⁻⁽¹⁷⁾から安定な融体形成化合物 TeTl_2 が確認されている。すなわち、 TeTl_2 の組成で導電率の鋭い極小が見られ⁽¹²⁾⁽¹³⁾、この組成で熱電能の符号が反転する⁽¹³⁾。ホール係数の測定値はすべての組成で負であり、 TeTl_2 組成で顕著な極小を示す⁽¹⁴⁾。この溶液のずれ粘性率、熱膨張係数も同じ組成で異常性を示している⁽¹⁵⁾。 TeTl_2 は TeCu_2 , TeAg_2 などと同様に部分的にイオン性を帯びたネットワーク構造を示唆し、分子の存在は否定されている⁽¹⁶⁾。 TeTl_2 が完全なイオン性融体でないことは、体積粘性率とずれ粘性率の比の測定値⁽¹⁷⁾から推察される。これらのことから融体化合物 TeTl_2 は孤立した 3 原子分子ではなく、融体の中での原子の配列を考えると、強い相関を持った 1 つの単位と見るべきであり、短範囲規則度を持つ安定な溶液が、 TeTl_2 の組成で形成されているものと考えられる⁽⁸⁾。この系の両成分の活量が著しい負偏倚を示すのは、この安定な融体化合物 TeTl_2 の影響によるものと考えられる。すなわち Te-Tl 原子間には液体に安定な融体化合物 TeTl_2 が存在するため、固体の場合に類似した非常に強い相互作用が存在すると考えられる。そして融体化合物 TeTl_2 の温度上昇による解離に対応して、両成分の活量は昇温とともに理想溶液に近づくものと考えられる。タリウムの活量が高タリウム組成側で正偏倚を示すのは、低温側に存在する 2 液相分離の影響によるものと考えられる。また、高タリウム側で 2 液相分離を示すのは、金属-非金属溶液 Tl- TeTl_2 間では Tl と TeTl_2 の凝集機構が本質的に相違しているためである。前述の電気的性質の測定⁽⁸⁾⁽¹²⁾⁻⁽¹⁷⁾から TeTl_2 は非金属的挙動を示すことが立証される。また、これらの測定から TeTl_2 では多くの価電子が原子に局在してかなりイオン性の結合を生じていることが裏づけられている⁽²⁵⁾。純粋状態での凝集機構がお互いにまったく異なる金属と非金属との組合せで、混合溶液を作ることができれば、その合金溶液の性質は組成と共に際立って変化するものと考えられる⁽⁸⁾。Fig. 4 は Predel ら⁽⁵⁾ の蒸気圧法により直接測定した 1081 K, $N_{\text{Tl}}=0.08 \sim 0.47$ におけるテルルの活量, Terpilowski と Zaleska⁽⁶⁾ の本研究と同様の熔融塩電解質を用いた起電力法により直接測定した 873 K, $N_{\text{Tl}}=0.05 \sim 0.90$ におけるタリウムの活量ならびに本研究の測定値から求めた 900

Fig. 4 Activity curves in the liquid Te-Tl alloys.

---□--- J. Terpilowski and E. Zaleska (emf, fused-salt electrolytes: 873 K)
 △ B. Predel *et al.* (vapour pressure method: 1081 K).
 —○— This study (emf, fused-salt electrolytes: 900 K).

K, $N_{\text{Tl}}=0.15 \sim 0.90$ におけるタリウムの活量と Gibbs-Duhem 式により求めたテルルの活量を示す。活量の温度差と Predel ら⁽⁵⁾ の比較的狭い測定組成範囲を考慮してテルルの活量を比較すると $N_{\text{Tl}}=0.08 \sim 0.47$ では本研究と Predel らの値は、2, 3 の測定値以外について傾向は近似しているものの一致しているとはいえない。Terpilowski と Zaleska⁽⁶⁾ と本研究のタリウムの活量を温度差を考慮して比較すると、 $N_{\text{Tl}}=0.65$ 付近よりも高テルル側ではほぼ一致しているといえる。しかし $N_{\text{Tl}}=0.65$ 付近よりも高タリウム側では本研究と Terpilowski らの活量曲線間に相違が見られる。前述のように本合金系の低温側に存在する 2 液相分離⁽⁷⁾の影響、タリウム側の融体混合物である Tl と TeTl_2 が本質的に凝集機構が全く相違する金属と非金属との組合せであることを考慮すると、タリウムの活量について 900 K 付近では高タリウム側で正偏倚を示す本研究の測定値は妥当なものと考えられる。Fig. 5 はタリウムの α 関数を示す。 α 関数はタリウム側の正值から $N_{\text{Tl}}=0.63$ 付近のピーク値に近づくにつれ負値が大きくなり、これよりもテルル側ではゆるやかな正の勾配を示すことから、正則溶液的な挙動は示さない。

2. その他の熱力学的諸量の導出

測定した起電力値から 950 K における熱力学的諸量を導いた。Fig. 6 の混合自由エネルギーは ΔG^{id} に比べ負値が著しく大きく、 ΔG のピーク値は $N_{\text{Tl}}=0.61$ 付近において -27.6 kJ/mol を示した。Fig. 7 に本合金系の混合熱を示す。タリウムの部分モル混合熱 $\Delta \bar{H}_{\text{Tl}}$ は融体化合物

Fig. 5 Alpha function (α_{Tl}) of thallium for the liquid Te-Tl alloys.

Fig. 7 Heats of mixing in the liquid Te-Tl alloys (950 K).

Fig. 6 Free energy of mixing in the liquid Te-Tl alloys (950 K).

Fig. 8 Heats of mixing in the liquid Te-Tl alloys.
 ----- H. Säid and R. Castanet (calorimetry: 917 K)
 ----- T. Maekawa *et al.* (calorimetry: 886 K)
 ----- J. Terpilowski and E. Zaleska (emf, fused-salt electrolytes: 873 K)
 ----- Y. Nakamura and M. Shimoji (emf, fused-salt electrolytes: 873 K)
 ----- This study (emf, fused-salt electrolytes: 950 K)

TeTl₂の組成で各物性の測定結果^{(8)(12)–(17)}における異常挙動と同様に不連続的に変化する。この系については熔融Te-Tl系合金の性質とTeTl₂の構造解明の一環としてNakamuraとShimoji⁽¹¹⁾が本研究と同様の起電力法によりタリウムの部分モル混合熱の測定を行っているが、本研究はその結果とほぼ同様の値を得ている。混合熱は大きな発熱を示し、ピーク値は $N_{\text{Tl}}=0.65$ 付近で -25.3 kJ/mol を示した。Fig. 8はカロリメトリーによるSäidと

Castanet⁽⁹⁾とMaekawaら⁽¹⁰⁾、熔融塩電解質を用いた起電力法によるTerpilowskiとZaleska⁽⁶⁾とNakamuraとShimoji⁽¹¹⁾ならびに本研究の混合熱を併せて示した。本実験値は高タリウム組成側のTerpilowskiらの値との一致は良くないが、その他の測定値との一致は全組成範囲について良く、特にカロリメトリーによるMaekawaら⁽¹⁰⁾の測定値とは極めて良い一致を示した。一般に本実験のような

起電力測定法による結果では、活量および混合自由エネルギーは正確に求められるが、混合熱に関してはある程度の誤差は避けられない。本研究結果は混合熱測定法として間接測定法より精度が良いとされる直線測定のカロリメトリによる Maekewa ら⁽¹⁰⁾の測定値にはほぼ一致していることから間接測定法としては良好な結果を得たといえる。

Fig. 9 は本研究の混合熱から求めた ξ 関数を示す。 ξ 関数は曲線を示し、本合金系は subregular solution⁽²⁶⁾的な挙

Fig. 9 ξ function in the liquid Te-Tl alloys (950 K).

Fig. 10 Entropy of mixing in the liquid Te-Tl alloys (950 K).

Fig. 11 Entropy of mixing in the liquid Te-Tl alloys.
-----Y. Nakamura and M. Shimoji (emf, fused-salt electrolytes: 873 K)
— This study (efm, fused-salt electrolytes: 950 K)

動を示さない。**Fig. 10** は本合金系のエントロピーを示す。タリウムの部分モルエントロピー $\Delta\bar{S}_{\text{Tl}}$ は部分モル混合熱 $\Delta\bar{H}_{\text{Tl}}$ の場合と同様に融体化合物 TeTl_2 の組成付近でやはり顕著な不連続的变化が見られる。また TeTl_2 の組成付近で顕著な混合エントロピーの低下が見られた。

Fig. 11 は Nakamura と Shimoji⁽¹¹⁾ および本研究の混合エントロピーを示す。両測定結果とも測定値に差はあるものの、傾向は良い一致を示している。以上の結果から **Fig. 7** の混合熱, **Fig. 10**, **Fig. 11** のエントロピーの測定値が TeTl_2 の組成で大きく変化することが認められる。これは融体化合物 TeTl_2 についての各物性値の測定結果^{(8)(12)–(17)}の場合と同様に TeTl_2 が安定な融体化合物であることを示唆している。

IV. 結 言

溶融 Te-Tl 系合金について溶融塩電解質を用いた電池を構成し起電力測定を行った。組成範囲 $N_{\text{Tl}}=0.15\sim 0.90$, 温度範囲 768~981 K について得られた起電力値から活量その他の熱力学的諸量を求めた結果、次のことが明らかになった。

(1) 起電力と温度の関係はそれぞれ 1 次式で表わされ、直線式に対する測定値のバラツキを公算誤差で表わすと 0.17~1.08 mV 程度であった。

(2) 本合金系の 900 K および 950 K における液体標準のタリウムとテルルの活量は、広い組成にわたりラウール則から著しく負に偏倚した。タリウムの活量は N_{Tl}

$=0.65\sim0.70$ 付近で負偏倚から正偏倚への急激な変化を示し、高タリウム側では正に偏倚した。両成分の活量は温度上昇とともにラウール則に近づいた。

(3) 本合金系の両成分の無限希薄溶液における活量係数 γ° はきわめて小さく、900 K において $\gamma_{\text{Tl}}^\circ=2.3\times10^{-3}$, $\gamma_{\text{Te}}^\circ=5.0\times10^{-4}$, 950 K において $\gamma_{\text{Tl}}^\circ=3.5\times10^{-3}$, $\gamma_{\text{Te}}^\circ=6.9\times10^{-4}$ であった。

(4) タリウムの α 関数は組成に対して曲線を示すことから、正則溶液ではない。

(5) 950 K における混合自由エネルギーは ΔG^{id} に比べ負値が著しく大きく、ピーク値は $N_{\text{Tl}}=0.61$ 付近において -27.6 kJ/mol を示した。

(6) 950 K における混合熱は大きな発熱を示し、ピーク値は $N_{\text{Tl}}=0.65$ 付近で -25.3 kJ/mol を示した。

(7) 本合金系のタリウムの部分モル混合熱、部分モルエントロピーは融体化合物の TeTl_2 の組成で、各物性の測定値⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁷⁾における異常挙動と同様に不連続的に変化した。また TeTl_2 の組成付近で混合熱の大きな発熱のピーク値と、混合エントロピーの著しい低下が見られた。

文 献

- (1) 亀田和夫, 坂入専司, 吉田芳男: 日本金属学会誌, **40**(1976), 387.
- (2) 亀田和夫, 吉田芳男, 坂入専司: 日本金属学会誌, **47**(1983), 406.
- (3) 亀田和夫: 日本金属学会誌, **53**(1989), 81.
- (4) K. Kameda: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 129.
- (5) B. Predel, J. Piehl and M. J. Pool: Z. Metallk., **66**(1975), 268.
- (6) J. Terpilowski and E. Zaleska: Roz. Chim., **37**(1963), 193.
- (7) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagram*, American Society for Metals, **2**(1986), 2116.
- (8) 中村義男: 日本金属学会会報, **20**(1981), 258.
- (9) H. Säid and R. Castanet: Z. Metallk., **69**(1978), 181.
- (10) T. Maekawa, T. Yokokawa and K. Niwa: J. Chem. Thermodyn., **3**(1971), 143.
- (11) Y. Nakamura and M. Shimoji: Trans. Faraday Soc., **67**(1971), 1270.
- (12) M. Cutler and C. E. Mallon: J. Appl. Phys., **36**(1965), 201.
- (13) Y. Nakamura and M. Shimoji: Trans. Faraday Soc., **65**(1969), 1509.
- (14) J. E. Enderby and J. C. Simmons: Phil. Mag., **20**(1969), 125.
- (15) Y. Nakamura and M. Shimoji: *The Properties of Liquid Metals*, Ed. by S. Takeuchi, Taylor and Francis, London, (1973), 567.
- (16) J. E. Enderby: *The Metal Non-Metal Transition in Disordered Systems*, Ed. by L. R. Friedman and D. P. Tunstall, SUSSP, Edinburgh, (1978), 425.
- (17) R. Turner: J. Phys. C., **7**(1974), 3686.
- (18) J. Terpilowski, E. Kundys and H. Slaby: Arch. Hutnictwa, **6**(1961), 137.
- (19) T. Nozaki, Y. Nakamura, M. Shimoji and K. Niwa: Ber. Bunsenges., **68**(1964), 568.
- (20) 亀田和夫, 阿座上竹四: 日本金属学会誌, **40**(1976), 1087.
- (21) 亀田和夫, 吉田芳男, 坂入専司: 日本金属学会誌, **41**(1977), 950.
- (22) 亀田和夫, 吉田芳男, 坂入専司: 日本金属学会誌, **44**(1980), 858.
- (23) 亀田和夫, 吉田芳男, 坂入専司: 日本金属学会誌, **45**(1981), 614.
- (24) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hankins, M. Gleiser and K. K. Kelly: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, American Society of Metals, (1973), 508.
- (25) 中村義男: 日本金属学会会報, **8**(1969), 610.
- (26) H. K. Hardy: Acta Metall., **1**(1953), 202.