

# ビスマス-錫およびビスマス-ヒ素溶融合金の熱力学的研究

千葉良哉\* 松島知夫\* 小野健二\*

Thermodynamische Untersuchungen von der geschmolzen Wismuth-Arsen-und Wismuth-Zinn Legierungen. Von Yoshiya TIBA, Tomoo MATSUSHIMA und Kenji ONO.

## Inhaltsübersicht

Die Aktivitäten von geschmolzen Wismuth-Arsen-und Wismuth-Zinn-Zweistoffsysteme sind durch die Messung der elektromotorische Kraft der galvanischen Zellen von dem Typ

$\text{Bi}_{\text{flü}} / \text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{KCl-LiCl} / \text{Bi-As}$  Legierung<sub>flü</sub>  
und  $\text{Sn}_{\text{flü}} / \text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{KCl-LiCl} / \text{Bi-Sn}$  Legierung<sub>flü</sub>

bei 370°—610°C festgestellt worden.

In dem Wismuth-Arsen-System war folgendes zu sehen, dass die Aktivitäten von Wismuth und Arsen grosse negative Umleitungen vom Raoultischen Gesetz haben.

In dem Wismuth-Zinn-System wurde aber folgendes gefunden, dass die Aktivitäten von Wismuth und Zinn kleine negative umleitungen von Raoultischen Gesetz haben.

Auch anderen thermodynamische Werten, d.h. die partielle Molentropie, der partielle Molwärmeinhalt und die Mischungswärme worden aus der Relation zwischen dem elektromotorische Kraft und den freien Energien herausgefunden.

(Bei der Reduktion eingegangen 7, Mai, 1964)

## 1. 緒 言

近年電子工業用とくに金属間化合物半導体素材として、あるいは原子炉工業などの発展に伴い、原子炉の遮蔽材の一つとして、極めて純度の高い金属ビスマスが要求されるようになった。電解法、蒸溜法などでえられる比較的純度の高いビスマスは、鉛、銅、鉄、銀、アンチモン、亜鉛、ヒ素など微量ではあるが色々な不純物を含んでいる。この中とくにヒ素はビスマスの電気的性質に好ましくない影響をしめす。

又、ビスマスは錫製錬における副産物として回収される場合もある。故に錫からビスマスを回収したり、錫をビスマスから除去するための基礎的研究として、溶融ビスマス-錫系の活量を求めた。又、粗ビスマス中のヒ素除去に関する基礎的研究として、溶融ビスマス-ヒ素系の活量を求めた。

本報告ではこれらの実験からビスマス-錫、ビスマス-ヒ素溶融合金の熱力学的諸数値をえたのでその結果をのべる。

## 2. 実験装置および実験方法

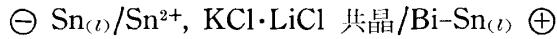
ヒ素の蒸気圧は低温でもかなり高いため、合金系の蒸気圧を測定することによつて、合金中の成分の活量を求めることも出来よう。しかしヒ素には  $\text{As}$ ,  $\text{As}_2$ ,  $\text{As}_4$  などの種々の分子形態のガスが知られている。したがつて蒸気圧の測定による方法では、これらのガス間の解離平衡についても充分考慮せねばならない。この化学平衡は従来 800~1200°C の温度範囲での測定結果のみが知られており、本実験の目的とする比較的低い温度範囲では参考となるような研究は著者らの調べた範囲では見出されていない。したがつてこのような方法で合金成分の活量を求めることは

容易でない。

本研究ではこのような点を考えて電池の起電力測定から活量を求める方法を試みた。

ビスマス-錫系およびビスマス-ヒ素系について次に示すような電池を構成し、温度と起電力の関係から熱力学的諸数値を求めた。

ビスマス-錫系

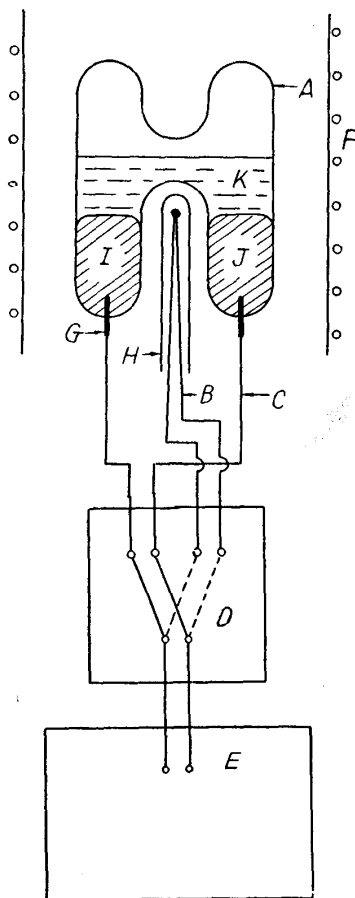


ビスマス-ヒ素系



### (1) 装置

第1図に測定装置の概要を示す。内径 15mmφ の #7740 硼硅酸ガラス管 (パイレックス管) で



第1図 起電力測定装置

- A: H型セル, B: 熱電対  
 C: ニッケル導線, D: 切換スイッチ  
 E: 電位差計, F: 電気炉  
 G: タングステン電極, H: 熱電対保護管  
 I: 純金属極, J: 合金極  
 K: 電解質

### (3) 電解質の調製

$\text{SnCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$  などの支持塩には, 0.41mol  $\text{KCl}$ -0.59mol  $\text{LiCl}$  の共晶組成の塩を用いた。使用した  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  は いずれも無水の特級試薬である。いずれも  $110^\circ\text{C}$  で一昼夜脱水し, ついで吸引デシケーター中で真空乾燥を行なう。それぞれの試薬を素早く秤量し, 乾燥塩酸ガス雰囲気中で溶解する。この溶融  $\text{KCl}$ - $\text{LiCl}$  共晶塩に  $\text{SnCl}_2$  または  $\text{BiCl}_3$  の必要量を溶

H型容器を作った。電極室は長さ 30mm, 電極室間の距離は 30mm である。電極室の底の部分に封入した 0.5mmφ のタングステン線にニッケル線を溶接して導線とする。導体となるタングステン線の長さは約 10mm で約 5mm が電極室内に突出している。容器に 20% 苛性ソーダ溶液をみたし一昼夜放置したのち, タングステン線を約 10分間電解研磨して表面の酸化物を除去した。ついで容器を蒸留水で充分洗滌したのち減圧下で乾燥した。

電位の測定は精密級電位差計を用いた。

温度の測定は白金-白金+13%ロジウム熱電対を用い, 電位差計で行なつた。実験の前後に, 純ビスマス, 純亜鉛, 純アンチモンおよび純アルミニウムで電位の検定を行なつた。

加熱はニクロム線抵抗加熱炉を用い, 温度調節は電位差計式自動温度調節器を用い  $\pm 1^\circ\text{C}$  以内の精度で行なうことが出来た。

### (2) 試料の調製

実験には純度 99.97% のヒ素, 99.98% のビスマス, 99.98% の錫を使用した。合金の調製は, 目的とする各成分金属を採取した後, 之を 15mmφ のパイレックス管に容れ真空封入した後,  $550^\circ\text{C}$  で電気炉内に一昼夜保持し溶解した。ビスマス-ヒ素合金の場合は温度分布の不均一によるヒ素の偏析が認められるので, 溶解は注意して行なう必要があつた。ビスマス-錫合金は容易に得られた。試料は直径 12mm, 長さ 22mm の形状とした。これを蒸留水とアルコールで超音波洗滌を行なつたのち減圧で乾燥した。

解する。この配合比は 0.1mol SnCl<sub>2</sub> (または BiCl<sub>3</sub>): 0.9mol KCl-LiCl 共晶にえらんだ。

融解電解質はさらにグラスウールで濾過し、予熱した内径 12mmφ のパイレックス管に、一回の実験に必要な量約 15g を採取し、封入して保存する。実験に際しては、ガラス管の一端を割つて H 型セルに封じ入れて使用する。

#### (4) 実験操作

H 型セルの電極室にそれぞれ純金属および合金試料を入れ、更に電解質を入れ、乾燥精製アルゴンガスで空気を置換した後、常温で全系を封じる。

まず合金および金属の試料を溶かしたのち、電解質を溶かして電極を覆う。これを 600°C で 24 時間以上保つたのち所要温度で起電力が一定値を示すまで電位の測定をつづける。起電力が一定値を示してからさらに 10 分おきに 2 時間以上起電力を測定し、起電力に変化がなければこれを平衡電位とした。

実験はビスマスの乾式精製の温度範囲やパイレックスガラス容器の軟化温度を考えに入れて、370~610°C の温度範囲で行なつた。又、この温度範囲で 30~40°C の間隔で起電力の測定を行なつた。

以上の操作によつて温度と起電力との関係を求めた。又、測定の前前後で試料の化学分析を行ない試料合金の組成を確かめた。

#### (5) 化学分析

##### i) ビスマス-錫系

EDTA によるキレート滴定により試料中のビスマスを定量した。分析は合金および電解質について行なつた。分析は、測定前のものと測定後のものについて行なつたがその差は全く見られなかつた。電解質を化学分析した結果、第 1 表に示すように電解質中のビスマスの量はごくわずかであり、ビスマスの電解質中への溶解は考慮する必要がない。

##### ii) ビスマス-ヒ素系

モリブデン青法による比色分析で、試料中のヒ素を定量した。ビスマス-錫の場合と同様、測定の前前後の試料について分析をしたが、やはり差は認められなかつた。

電解質を化学分析した結果、第 2 表に示すように電解質中に見出されるヒ素の量はごく微量であり、ビスマス-ヒ素合金中のヒ素の電解質中への溶解は考慮する必要がない。

分析試薬はいづれも特級品を用い、比色には日立製 EPU 2 A 型分光光度計を用いた。

### 3. 実験結果

370~610°C の温度範囲で測定した結果、温度と起電力の関係は第 2 図および第 3 図のようになる。

予備実験で Sn<sub>(l)</sub>/Sn<sup>2+</sup>, KCl·LiCl 共晶/Sn<sub>(l)</sub> および Bi<sub>(l)</sub>/Bi<sup>3+</sup>, KCl·LiCl 共晶/Bi<sub>(l)</sub> の電池

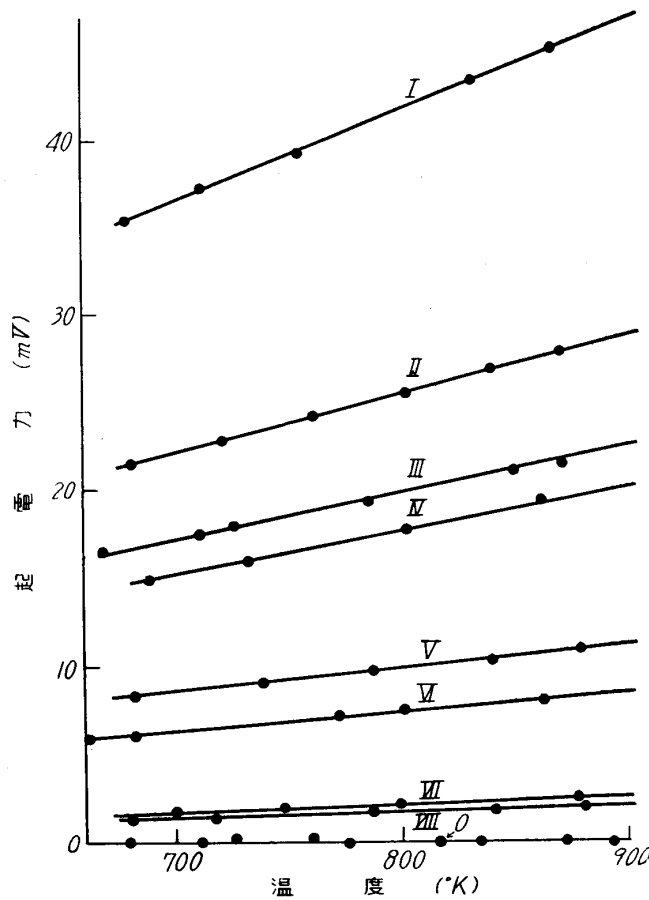
第 1 表 ビスマス-錫系試料中のビスマスの分析

試料番号	合金中のビスマス (at%)	電解質中のビスマス (at%)
I	86.09	0.011
II	69.82	0.006
III	60.78	0.007
IV	55.28	0.013
V	36.82	0.010
VI	28.04	0.009
VII	9.77	0.008
VIII	7.14	0.012

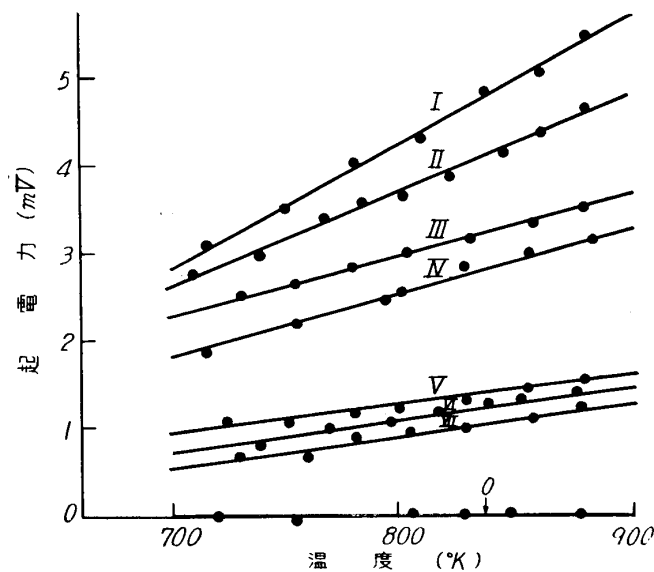
第 2 表 ビスマス-ヒ素系試料中のヒ素の分析

試料番号	合金中のヒ素 (at%)	電解質中のヒ素 (at%)
I	6.23	0.020
II	4.47	0.018
III	3.07	0.018
IV	2.04	0.021
V	0.92	0.019
VI	0.80	0.020
VII	0.51	0.016

を構成し、電位を測定した。結果を第2図および第3図中に No. 0 で示す。その結果、測定に誤差を与えるような不整電位を考える必要のないことがわかった。



第2図 溶融ビスマス-錫系合金における温度と起電力の関係  
試料番号は第3表参照



第3図 溶融ビスマス-ヒ素系合金における温度と起電力の関係  
試料番号は第4表参照

第2図および第3図から、起電力と温度との間には、直線関係が認められるので、最小二乗法によつて起電力の温度函数式をもとめた。又、これから起電力の温度係数がもとめられる。

第3表および第4表に 700, 800, 900 °K における各組成の起電力ならびに温度係数を示す。

又、合金および電解質の分析結果を第1表および第2表に示す。

#### 4. 考 察

以上の結果に基いて、溶融ビスマス-錫系および溶融ビスマス-ヒ素系に関する種々の熱力学的数値を次のように求めた。

純金属1を標準状態とした場合の合金中の成分1の活量  $a_1$  は

$$-\ln a_1 = nFE/RT \dots\dots\dots(1)$$

ここに

- $n$ : 成分1のイオン価
- $E$ : 起電力
- $F$ : ファラデー定数
- $R$ : 気体定数
- $T$ : 絶対温度

又、ラウール基準による活量係数  $\gamma_1$  は

$$\gamma_1 = a_1/N_1 \dots\dots\dots(2)$$

ここに

- $N_1$ : 成分1のモル分率

でしめされる。

又、第2成分の活量  $a_2$  は、Gibbs-Duhem の式からもとめられる。

$$\ln \gamma_2 = - \int_0^{N_1/N_2} (N_1/N_2) d \ln \gamma_1 \dots\dots\dots(3)$$

ここに

- $\gamma_2$ : 成分2の活量係数
- $N_2$ : 成分2のモル分率

ビスマス-錫、ビスマス-ヒ素溶融合金のそれぞれの成分の活量および活量係数を 700, 800 および 900 °K で計算した結果を第5表および第6表に示す。又、活量と組成の関係を第4図お

よび第5図に示す。ここで破線の値は、ラウールの法則を適用した理想溶液の場合を示す。

第3表 溶融ビスマス-錫合金の組成、起電力および温度係数

試料 番号	組 成		起 電 力 (mV)			$\partial E/\partial T \times 10^5$ (Volt/°K)
	N <sub>Sn</sub>	N <sub>Bi</sub>	700 (°K)	800 (°K)	900 (°K)	
I	0.13 <sub>9</sub>	0.86 <sub>1</sub>	36.6 <sub>5</sub>	41.6 <sub>5</sub>	46.7 <sub>3</sub>	5.0 <sub>4</sub>
II	0.30 <sub>2</sub>	0.69 <sub>8</sub>	22.1 <sub>0</sub>	25.4 <sub>2</sub>	28.7 <sub>4</sub>	3.3 <sub>2</sub>
III	0.39 <sub>2</sub>	0.60 <sub>8</sub>	17.0 <sub>8</sub>	19.6 <sub>9</sub>	22.2 <sub>9</sub>	2.6 <sub>1</sub>
IV	0.44 <sub>7</sub>	0.55 <sub>3</sub>	15.2 <sub>1</sub>	17.6 <sub>3</sub>	20.0 <sub>5</sub>	2.4 <sub>2</sub>
V	0.63 <sub>2</sub>	0.36 <sub>8</sub>	8.4 <sub>8</sub>	9.8 <sub>2</sub>	11.1 <sub>4</sub>	1.7 <sub>7</sub>
VI	0.72 <sub>0</sub>	0.28 <sub>0</sub>	6.3 <sub>6</sub>	7.3 <sub>7</sub>	8.3 <sub>8</sub>	1.0 <sub>1</sub>
VII	0.90 <sub>2</sub>	0.09 <sub>8</sub>	1.6 <sub>5</sub>	2.0 <sub>4</sub>	2.4 <sub>3</sub>	0.3 <sub>9</sub>
VIII	0.92 <sub>9</sub>	0.07 <sub>1</sub>	1.4 <sub>3</sub>	1.7 <sub>6</sub>	2.0 <sub>8</sub>	0.3 <sub>2</sub>

第4表 溶融ビスマス-ヒ素合金の組成、起電力および温度係数

試料 番号	組 成		起 電 力 (mV)			$\partial E/\partial T + 10^5$ (Volt/°K)
	N <sub>Bi</sub>	N <sub>As</sub>	700 (°K)	800 (°K)	900 (°K)	
I	0.937 <sub>7</sub>	0.062 <sub>3</sub>	2.8 <sub>0</sub>	4.2 <sub>2</sub>	5.6 <sub>5</sub>	1.4 <sub>3</sub>
II	0.955 <sub>3</sub>	0.044 <sub>7</sub>	2.6 <sub>4</sub>	3.7 <sub>1</sub>	4.7 <sub>8</sub>	1.0 <sub>7</sub>
III	0.969 <sub>3</sub>	0.030 <sub>7</sub>	2.2 <sub>3</sub>	2.9 <sub>7</sub>	3.6 <sub>6</sub>	0.6 <sub>9</sub>
IV	0.979 <sub>6</sub>	0.020 <sub>4</sub>	1.8 <sub>0</sub>	2.5 <sub>8</sub>	3.4 <sub>0</sub>	0.7 <sub>9</sub>
V	0.990 <sub>8</sub>	0.009 <sub>2</sub>	0.8 <sub>9</sub>	1.2 <sub>4</sub>	1.5 <sub>9</sub>	0.3 <sub>1</sub>
VI	0.992 <sub>0</sub>	0.008 <sub>0</sub>	0.7 <sub>3</sub>	1.1 <sub>3</sub>	1.5 <sub>3</sub>	0.4 <sub>0</sub>
VII	0.994 <sub>9</sub>	0.005 <sub>1</sub>	0.5 <sub>4</sub>	0.9 <sub>3</sub>	1.3 <sub>1</sub>	0.3 <sub>9</sub>

第5表 700, 800, 900°K における溶融ビスマス-錫系の活量および活量係数

試料 番号	組 成		$a_{Sn}$			$\bar{\gamma}_{Sn}$			$a_{Bi}$			$\bar{\gamma}_{Bi}$		
	N <sub>Sn</sub>	N <sub>Bi</sub>	700 (°K)	800 (°K)	900 (°K)	700 (°K)	800 (°K)	900 (°K)	700 (°K)	800 (°K)	900 (°K)	700 (°K)	800 (°K)	900 (°K)
I	0.13 <sub>9</sub>	0.86 <sub>1</sub>	0.16 <sub>2</sub>	0.16 <sub>2</sub>	0.16 <sub>1</sub>	1.16	1.16	1.16	0.88 <sub>2</sub>	0.87 <sub>8</sub>	0.87 <sub>5</sub>	1.02	1.02	1.02
II	0.30 <sub>2</sub>	0.69 <sub>8</sub>	0.33 <sub>3</sub>	0.33 <sub>1</sub>	0.32 <sub>9</sub>	1.10	1.10	1.10	0.73 <sub>9</sub>	0.73 <sub>6</sub>	0.73 <sub>1</sub>	1.06	1.06	1.05
III	0.39 <sub>2</sub>	0.60 <sub>8</sub>	0.42 <sub>8</sub>	0.42 <sub>5</sub>	0.42 <sub>2</sub>	1.08	1.07	1.07	0.65 <sub>6</sub>	0.65 <sub>2</sub>	0.64 <sub>8</sub>	1.08	1.07	1.07
IV	0.44 <sub>7</sub>	0.55 <sub>3</sub>	0.46 <sub>8</sub>	0.46 <sub>6</sub>	0.46 <sub>1</sub>	1.05	1.04	1.04	0.60 <sub>1</sub>	0.59 <sub>6</sub>	0.59 <sub>2</sub>	1.09	1.08	1.08
V	0.63 <sub>2</sub>	0.36 <sub>8</sub>	0.65 <sub>6</sub>	0.65 <sub>2</sub>	0.65 <sub>0</sub>	1.04	1.03	1.03	0.40 <sub>5</sub>	0.40 <sub>0</sub>	0.39 <sub>4</sub>	1.10	1.10	1.09
VI	0.71 <sub>1</sub>	0.28 <sub>0</sub>	0.72 <sub>9</sub>	0.72 <sub>5</sub>	0.72 <sub>3</sub>	1.03	1.02	1.02	0.30 <sub>9</sub>	0.30 <sub>0</sub>	0.29 <sub>2</sub>	1.10	1.10	1.10
VII	0.90 <sub>2</sub>	0.09 <sub>8</sub>	0.92 <sub>1</sub>	0.91 <sub>5</sub>	0.91 <sub>0</sub>	1.02	1.02	1.02	0.10 <sub>9</sub>	0.10 <sub>0</sub>	0.09 <sub>9</sub>	1.12	1.11	1.10
VIII	0.92 <sub>9</sub>	0.07 <sub>1</sub>	0.93 <sub>3</sub>	0.93 <sub>1</sub>	0.92 <sub>9</sub>	1.01	1.00	1.00	0.07 <sub>9</sub>	0.07 <sub>5</sub>	0.07 <sub>2</sub>	1.13	1.12	1.12

さらに第1成分の部分モル量の変化、即ち部分モル自由エネルギー  $\Delta\bar{F}_1$ 、部分モルエントロピー  $\Delta\bar{S}_1$ 、部分モル含熱量  $\bar{L}_1$  は次の式からもとめられる。

$$\Delta\bar{F}_1 = RT \ln a_1 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\Delta\bar{S}_1 = nF (\partial F/\partial T) \quad \dots\dots\dots(5)$$

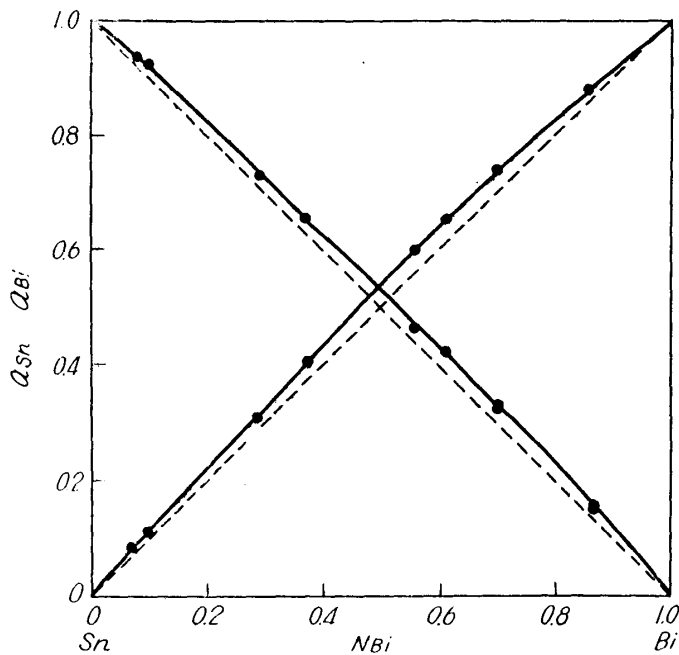
$$\bar{L}_1 = -nF \{E - T(\partial E/\partial T)\} \quad \dots\dots\dots(6)$$

第2成分の部分モル含熱量  $\bar{L}_2$  は、

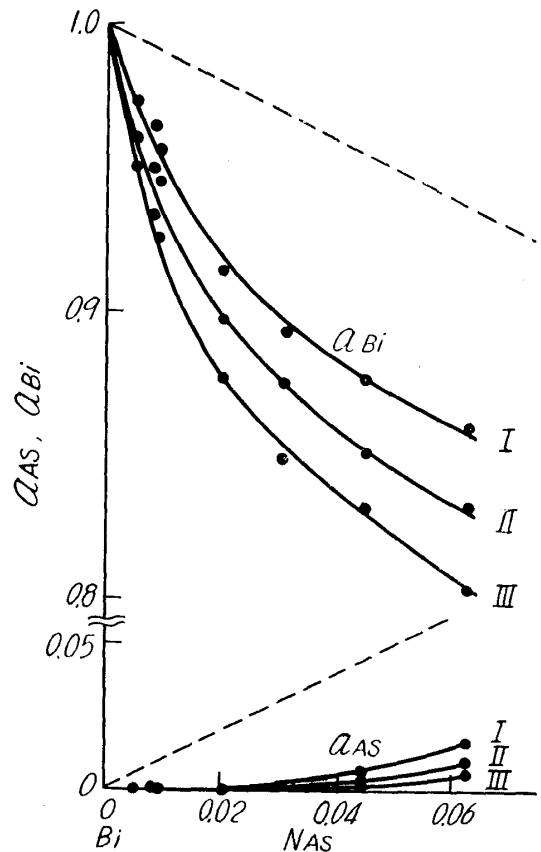
第6表 709, 800, 900°K における熔融ビスマスヒ素系の活量および活量係数

試料 番号	組成		$a_{Bi}$			$\gamma_{Bi}$		
	$N_{Bi}$	$N_{As}$	700 (°K)	800 (°K)	900 (°K)	700 (°K)	800 (°K)	900 (°K)
I	0.93 <sub>8</sub>	0.06 <sub>2</sub>	0.87 <sub>0</sub>	0.83 <sub>2</sub>	0.80 <sub>4</sub>	0.91 <sub>7</sub>	0.88 <sub>8</sub>	0.85 <sub>7</sub>
II	0.95 <sub>5</sub>	0.04 <sub>5</sub>	0.87 <sub>7</sub>	0.85 <sub>1</sub>	0.83 <sub>1</sub>	0.91 <sub>8</sub>	0.89 <sub>1</sub>	0.87 <sub>0</sub>
III	0.96 <sub>9</sub>	0.03 <sub>1</sub>	0.89 <sub>3</sub>	0.87 <sub>6</sub>	0.84 <sub>9</sub>	0.92 <sub>1</sub>	0.90 <sub>3</sub>	0.87 <sub>6</sub>
IV	0.98 <sub>0</sub>	0.02 <sub>0</sub>	0.91 <sub>5</sub>	0.89 <sub>7</sub>	0.87 <sub>7</sub>	0.93 <sub>6</sub>	0.91 <sub>5</sub>	0.89 <sub>5</sub>
V	0.99 <sub>0</sub>	0.00 <sub>9</sub>	0.95 <sub>7</sub>	0.94 <sub>6</sub>	0.92 <sub>5</sub>	0.96 <sub>6</sub>	0.95 <sub>4</sub>	0.93 <sub>3</sub>
VI	0.99 <sub>2</sub>	0.00 <sub>8</sub>	0.96 <sub>5</sub>	0.95 <sub>0</sub>	0.93 <sub>4</sub>	0.97 <sub>2</sub>	0.95 <sub>8</sub>	0.95 <sub>6</sub>
VII	0.99 <sub>5</sub>	0.00 <sub>5</sub>	0.97 <sub>4</sub>	0.96 <sub>1</sub>	0.95 <sub>1</sub>	0.98 <sub>4</sub>	0.96 <sub>5</sub>	0.95 <sub>6</sub>

試料 番号	$a_{As}$			$\gamma_{As}$		
	700 (°K)	800 (°K)	900 (°K)	700 (°K)	800 (°K)	900 (°K)
I	$1.7 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$6.1 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-1}$	$1.7 \times 10^{-1}$	$9.8 \times 10^{-2}$
II	$7.1 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-1}$	$7.9 \times 10^{-2}$	$3.9 \times 10^{-2}$
III	$2.1 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$6.8 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-2}$	$9.7 \times 10^{-3}$
IV	$3.5 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-2}$	$5.5 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$
V	$7.1 \times 10^{-6}$	$3.7 \times 10^{-6}$	$7.2 \times 10^{-7}$	$7.7 \times 10^{-4}$	$5.7 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-5}$
VI	$3.7 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-7}$	$4.6 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-5}$
VII	$4.8 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-8}$	$9.5 \times 10^{-5}$	$2.9 \times 10^{-5}$	$9.9 \times 10^{-6}$



第4図 700°K における熔融ビスマス-錫系の活量



第5図 熔融ビスマス-ヒ素系の活量  
I: 700°K, II: 800°K, III: 900°K

$$\bar{L}_2 = - \int_0^{N_1/N_2} (N_1/N_2) d\bar{L}_1 \dots\dots\dots(7)$$

混合熱  $\Delta H$  は,

$$\Delta H = N_1 \bar{L}_1 + N_2 \bar{L}_2 \dots\dots\dots(8)$$

で求められる.

700°K で計算したビスマス-錫系の  $\Delta\bar{F}_{Sn}$ ,  $\Delta\bar{F}_{Bi}$ ,  $\bar{S}_{Sn}$  および  $\Delta\bar{S}_{Bi}$  を第7表に, ビスマス-ヒ素系の  $\Delta\bar{F}_{Bi}$ ,  $\Delta\bar{F}_{As}$ ,  $\Delta\bar{S}_{Bi}$  および  $\Delta\bar{S}_{As}$  を第8表に示す.

又, 同じく 700°K で計算したビスマス-錫系の  $\bar{L}_{Sn}$ ,  $\bar{L}_{Bi}$  および  $\Delta H$  を第6図に, ビスマス-ヒ素系の  $\bar{L}_{Bi}$ ,  $\bar{L}_{As}$  および  $\Delta H$  を第7図に示す.

第7表 700°K における溶融ビスマス-錫系の部分モル自由エネルギー  
および部分モルエントロピ

試料 番号	組成		$\Delta\bar{F}_{Bi}$ (cal/mol)	$\Delta\bar{F}_{Sn}$ (cal/mol)	$\Delta\bar{S}_{Bi}$ (cal/°K mol)	$\Delta\bar{S}_{Sn}$ (cal/°K mol)
	$N_{Bi}$	$N_{Sn}$				
I	0.86 <sub>1</sub>	0.13 <sub>9</sub>	-175	-2346	0.27 <sub>2</sub>	3.84 <sub>6</sub>
II	0.69 <sub>8</sub>	0.30 <sub>2</sub>	-420	-1529	0.65 <sub>8</sub>	2.29 <sub>2</sub>
III	0.60 <sub>8</sub>	0.39 <sub>2</sub>	-589	-1182	0.90 <sub>8</sub>	1.80 <sub>4</sub>
IV	0.55 <sub>3</sub>	0.44 <sub>7</sub>	-708	-1052	1.10 <sub>1</sub>	1.67 <sub>6</sub>
V	0.36 <sub>8</sub>	0.63 <sub>2</sub>	-1259	-587	1.90 <sub>4</sub>	1.02 <sub>3</sub>
VI	0.28 <sub>0</sub>	0.71 <sub>1</sub>	-1634	-440	2.51 <sub>8</sub>	0.70 <sub>2</sub>
VII	0.09 <sub>8</sub>	0.90 <sub>2</sub>	-3088	-114	4.78 <sub>0</sub>	0.27 <sub>0</sub>
VIII	0.07 <sub>1</sub>	0.92 <sub>9</sub>	-3507	-99	5.45 <sub>2</sub>	0.22 <sub>5</sub>

第8表 700°K における溶融ビスマス-ヒ素系の部分モル自由エネルギー  
および部分モルエントロピ

試料 番号	組成		$\Delta\bar{F}_{Bi}$ (cal/mol)	$\Delta\bar{F}_{As}$ (cal/mol)	$\Delta\bar{S}_{Bi}$ (cal/°K mol)	$\Delta\bar{S}_{As}$ (cal/°K mol)
	$N_{Bi}$	$N_{As}$				
I	0.937 <sub>7</sub>	0.062 <sub>3</sub>	-210	-5560	0.65 <sub>8</sub>	13.4 <sub>9</sub>
II	0.955 <sub>3</sub>	0.044 <sub>7</sub>	-183	-6881	0.49 <sub>3</sub>	17.1 <sub>9</sub>
III	0.969 <sub>3</sub>	0.030 <sub>7</sub>	-158	-8597	0.31 <sub>9</sub>	22.0 <sub>6</sub>
IV	0.979 <sub>6</sub>	0.020 <sub>4</sub>	-124	-11070	0.36 <sub>3</sub>	28.4 <sub>8</sub>
V	0.990 <sub>8</sub>	0.009 <sub>2</sub>	-62	-16490	0.16 <sub>0</sub>	42.4 <sub>6</sub>
VI	0.992 <sub>0</sub>	0.008 <sub>0</sub>	-50	-17410	0.18 <sub>5</sub>	44.7 <sub>9</sub>
VII	0.994 <sub>9</sub>	0.005 <sub>1</sub>	-37	-20260	0.18 <sub>0</sub>	49.3 <sub>4</sub>

次にそれぞれの系の熱力学的資料について考察する.

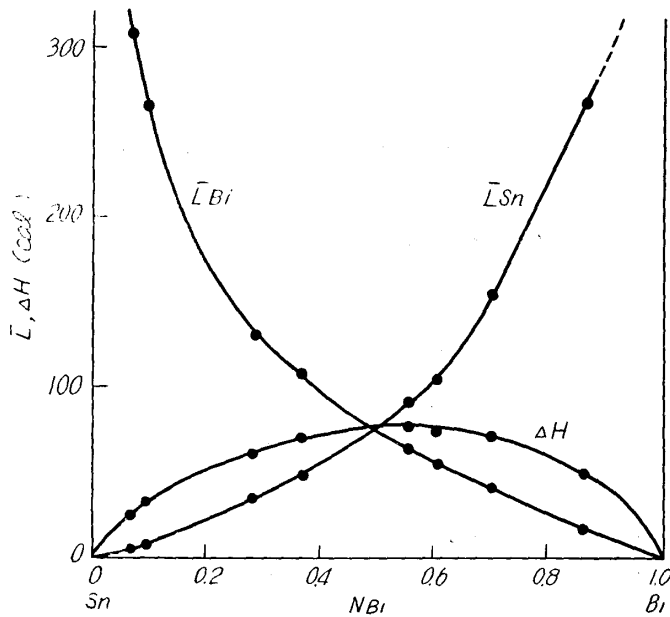
i) ビスマス-錫系

溶融ビスマス-錫系におけるビスマスおよび錫の活量は, それぞれラウールの基準に示される値より, やや正に偏倚している. しかし乍ら実験結果は高温になるに従い, 理想溶液に近い値, すなわち活量係数が1に近づくことがわかる.

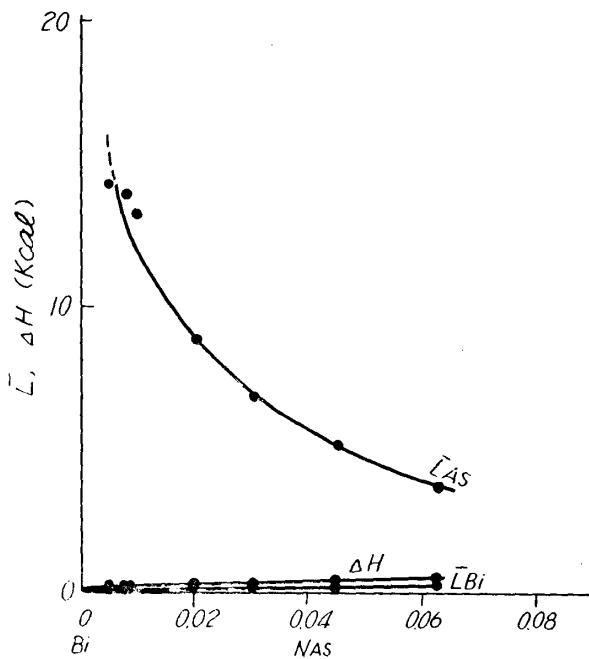
又, 混合熱はやや正の値を示しているが, その値が非常に小さなことから, 溶融ビスマス-錫合金は, 理想溶液に近い状態をとると考えることが出来る.

測定結果から得た  $\Delta\bar{S}_{Sn}$  の値を,  $\Delta\bar{S} = -R \ln N$  の式から計算した値と比較すると大変良く一致する. 又, 測定結果から得た  $\Delta\bar{S}_{Sn}$  および  $\Delta\bar{F}_{Sn}$  を用いて計算した溶融ビスマス-錫合金中

の錫の部分モル溶解熱  $\Delta\bar{H}_{Sn}$  を  $\Delta H = RT \ln \gamma$  の式から得た値と比較すると大体近似的な値を



第6図 700K°における溶融ビスマス-錫系の部分モル含熱量および混合熱



第7図 700K°における溶融ビスマス-ヒ素系の部分モル含熱量および混合熱

素を考える必要があるかも知れない。ヒ素と性質の極めて良く似た硫黄やセレンの融体についてはこれらのことが明らかにされている。

示している故に溶融ビスマス-錫合金は、ほぼ正規溶液と見做しても差支えないと考えられる。

この系について研究した報告は二、三<sup>1),2)</sup>みられるが、H. Seltz<sup>1)</sup>は、608.1°Kで  $\Delta H = 22\text{cal}$  を得ている。本実験で得た結果は 700°Kで  $\Delta H = 77\text{cal}$  である。

又、活量-組成の関係もかなり本実験での結果に近いことがわかる。

#### ii) ビスマス-ヒ素系

第5図は溶融ビスマス-ヒ素合金中のヒ素は1原子のヒ素であるとして、この濃度変化に伴うビスマスとヒ素の活量の変化を示し、併せて活量の温度による変化を示す。

この図からは何れもラウール基準でしめされる値より活量はかなり大きく負に偏倚しており、理想溶液あるいは正規溶液とは考えられないことがわかった。

又、ビスマス、ヒ素の活量は共に温度が高くなるほど負への偏倚の度合が大きくなる。この理由については明らかでないが、つぎのように考えられる。

従来ヒ素を溶融鉛、カドミウム、ビスマスなどに極く少量溶解し、融点降下法によつてヒ素の分子量を測定した結果によると、鉛、カドミウム融体へはヒ素は  $As_1$  すなわち単原子として、またビスマス融体中へは  $As_3$  すなわち3原子よりなる分子として溶解すると報告されている<sup>3)</sup>。

他方ヒ素の蒸気については、種々の分子形態のヒ素の蒸気  $As_4$ ,  $As_2$ ,  $As$  などの存在することが知られているので、溶媒となる金属中でもこの様な種々の分子形態のヒ素

1) Seltz, N. W.: J. Am. Chem. Soc. **64** (1942), 1392.

2) Podgornik, A. and R. Bhargava: Rudarsko-met. Zbornik, **4** (1960), 357.

3) Heycock and Nevill: J. Chem. Soc. **57** (1890), 376.



試みに Preuner<sup>4)</sup> が 800~1200°C の温度範囲における解離反応  $\text{As}_4 \rightleftharpoons 2\text{As}$  および  $\text{As}_2 \rightleftharpoons 2\text{As}$  について求めた平衡定数と堀場<sup>5)</sup>が求めたヒ素の蒸気圧 ( $p = p_{\text{As}_4} + p_{\text{As}_2} + p_{\text{As}}$ ) の温度関係式からヒ素蒸気の平均原子数を求めてみると本実験温度に近い 700, 800, 900°K では平均原子数は 3.93, 3.84, 3.73 となる。

このようなことから融点降下法で求めた結論も、融体中のヒ素の分子種が非常に複雑なものであることを示していると云えよう。

このように考えると、ビスマス-ヒ素系は単純な二元系として取扱うことに問題があり、ビスマス-ヒ素系における濃度の表示法で、ヒ素は単原子として取扱うことが無理なように思われる。

仮りに溶液中でヒ素が種々の分子形態のヒ素よりなるものとする、上のヒ素蒸気について平均原子数でしめたように、温度によつて溶液中の種々の分子形態のヒ素の組成の変化することは明らかである。

このことは仮りにヒ素の濃度を種々の分子形態のヒ素の平均組成でしめたとすると温度が上るとヒ素の濃度はビスマスに対して見掛けの濃度より増大し、ビスマスの濃度は逆に見掛けの濃度より減少することを意味している。したがつてビスマスの活量について云えば、この実験によつて得られた活量の濃度に対する変化は、低い温度の側ではビスマス濃度の高い方へ移り、高い温度の側ではビスマス濃度の低い方へ移るものと推察される。ヒ素の活量についても同様のことが考えられる。

溶融ビスマス-ヒ素系に関する熱力学的研究は、著者らの調べた範囲では他に見出されなかつたが、以上のような結果から、さらに検討する必要があると考えられる。

## 5. 結 論

パイレックスガラス製 H 型電池を用いて、溶融ビスマス-錫合金および溶融ビスマス-ヒ素合金の起電力測定を行い、活量その他の熱力学的数値を求めた結果、次のような結論を得た。

i) ビスマス-錫系合金においては、ビスマスおよび錫の活量は共にラウール基準で示される値よりわずかに正に偏倚した値を示す。その溶液の状態は理想溶液に近い状態であり、高温になるに従つてその傾向は著るしい。又、測定値より得た数値と理論値との比較により、この溶融合金はほぼ正規溶液と同様な状態と見做しても良いと考えられる。

ii) ビスマス-ヒ素合金においては、ビスマスおよびヒ素の活量はラウール基準に示される値より夫々負に大きく偏倚し、その溶液の状態は理想溶液の状態から離れている。

4) Preuner, G. and J. Brockmüller: J. Physik. Chem. 81 (1913), 129.

5) Horiba, S.: Z. Physik. Chem. 105 (1923), 295.