

# 等圧法による溶融鉛-ヒ素合金の熱力学的研究

板垣乙未生\* 清水 忠義\*\* 日野 光久\*\*\*

Thermodynamic Studies of the Liquid Lead-Arsenic System. By Kimio ITAGAKI, Tadayoshi SHIMIZU and Mitsuhsa HINO.

The liquid, lead-arsenic system has been investigated by the isopiestic method over the temperature range, 737 to 855 K, and the concentration range,  $N_{As}=0.1$  to 0.5. Based on a standard state of solid arsenic, the activity, excess molar free energy, heat of mixing and excess molar entropy were calculated from the experimentally determined vapor pressures. Utilizing the standard free energy of fusion, these thermodynamic quantities were converted to a liquid arsenic standard state. The activity of arsenic exhibited a slight, positive deviation from Raoultian behavior when  $N_{As}$  was less than 0.15. Conversely, a negative deviation was observed over the high concentration range. The value of the activity coefficient at infinite dilution was 1.2 at 855 K.

Based on the activity coefficient data determined in this work, the elimination of arsenic from crude lead by oxidation and vaporization processes was discussed.

(Received June 7, 1978)

## 1. 緒 言

近年、環境問題や製錬中間産物のリサイクルなどとの関連で製錬工程中におけるヒ素の挙動ならびにその除去、回収に大きな関心が向けられている。これらに関する基礎データは相平衡関係や分配などを中心に集積されつつあるが、活量、蒸気圧などの熱力学的性質に関しては実験が困難なこともあって数少ない状況にある。

溶融鉛-ヒ素合金の熱力学データは、鉛溶鉱炉製錬におけるスラグあるいはスパイス-粗鉛間のヒ素の分配や、drossing, softening などの粗鉛の乾式精製工程におけるヒ素の挙動、除去限界などに関して実用上重要な知見を与える。また、ヒ素、アンチモンなどの半金属との合金の熱力学的性質は合金溶液論の分野においても興味の対象とされている。溶融鉛-ヒ素合金に関する従来の活量測定値としては森山ら<sup>1)</sup>の起電力法による値が存在するのみであり、本研究では等圧法を用いて737~855 K,  $N_{As}=0.1\sim 0.5$ の温度ならびに組成範囲で活量の測定および他の熱力学量の導出を試みた。

## 2. 等圧法の原理

本実験に用いた等圧法の詳細については解説書<sup>2)</sup>に述べられており溶融合金系に対する適用例<sup>3),4)</sup>も挙げられるが、原理は次のように要約される。

真空密閉容器中の高温部分  $T_1$  に鉛-ヒ素合金を、最低温度部分  $T_2$  に単体ヒ素を置くと、平衡時には  $(\Sigma P_i)_{T_1} = (\Sigma P_i)_{T_2}$  なる関係が成立する。ここで  $\Sigma P_i$  は全圧を表わす。鉛-ヒ素合金の蒸気種としては Pb, As, As<sub>2</sub>, As<sub>4</sub> などが挙げられるが、本実験温度 737~855 K では As<sub>4</sub> 種が圧倒的に優

選鉱製錬研究所報告 第767号 昭和53年4月 日本金属学会講演にて発表

\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所受託研究員、現住友金属鉱山株式会社新居浜事業所

\*\*\* 東北大学工学部

1) 森山徐一郎, 幸塚善作, 三浦宏久: 水曜会誌, **15** (1964), 191.

2) 日本金属学会編: 講座・現代の金属学, 金属の化学的測定法 **I**, (1976), 21.

3) H.A. Wriedt: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1120.

4) P. Herasymenko: Acta Met., **4** (1956), 1.

勢\* なので, 次式を導くことができる.

$$(P_{As_4})_{T_1, alloy} = (P_{As_4}^\circ)_{T_2, pure} \quad (1)$$

熔融鉛-ヒ素合金中のヒ素の活量  $a_{As}$  および活量係数  $\gamma_{As}$  は (2) 式

$$a_{As, T_1} \equiv N_{As} \gamma_{As} = (P_{As_4} / P_{As_4}^\circ)_{T_1}^{1/4} \quad (2)$$

で与えられ, (1) 式を代入することにより次式が導かれる.

$$a_{As, T_1} = [(P_{As_4}^\circ)_{T_2} / (P_{As_4}^\circ)_{T_1}]^{1/4} \quad (3)$$

(3) 式より, 単体ヒ素の蒸気圧  $P_{As_4}^\circ$  と合金中のヒ素濃度  $N_{As}$  (モル分率) を知ることにより  $T_1$  K におけるヒ素の活量, 活量係数を求めることができる.

この方法を用いて良好な結果を得るためには, 合金組成の決定ならびに温度の制御, 測定を正確に行なうことが重要である. また信頼度の高い蒸気圧データを用いることが必要とされる. ヒ素は高温になると非常に大きな蒸気圧 (融点 1089 K において約 35.5 atm) を呈し,  $As$ ,  $As_2$  などの蒸気種も無視できなくなるので, 高温領域における蒸気圧データを用いる場合には慎重な検討を要する. しかし本実験温度程度の中・低温領域では信頼性のある蒸気圧データが集積されており, 本研究では Hultgren ら<sup>5)</sup> の推奨値を用いている.

### 3. 実験方法

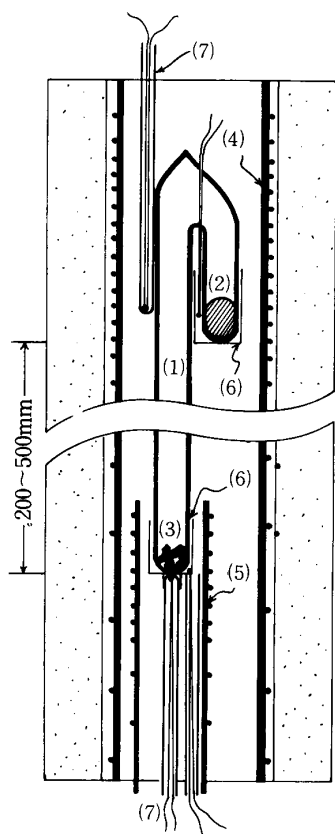


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

- (1) Quartz cell (vacuum-sealed),  
 (2) Pb-As alloy, (3) Pure arsenic,  
 (4) Main heater, (5) Auxiliary heater,  
 (6) Silver sheet, (7) Thermocouple (Pt-Pt-13% Rh)

Fig. 1 に本実験に用いた装置の概略を示す. 試料セル(1)は内径 7 mm $\phi$ , 外径 8 mm $\phi$  の透明石英管製で, 最下部に単体ヒ素 (3), 最上部に近い個所に鉛-ヒ素合金 (2) が真空封入されている. 合金部分と単体ヒ素部分の距離は実験条件に応じて 20~50 cm の間で種々変化させている. 両部分は温度均一性を得る目的で銀薄板 (6) により覆われている. セルの温度制御は主加熱炉 (4) と補助加熱炉 (5) を用いて行なっている. 主加熱炉はカンタル線環状炉で, 合金部の温度制御の役割ならびにセル内の温度勾配を適切に設定する役割を果している. 比例式発振式自動温度調節計を使用し, 合金部分を  $\pm 1$  K 以内の一定温度に保持する. 補助加熱炉は上下に可動なニクロム線環状炉で, 主加熱炉中における位置を調節することにより単体ヒ素部分を最低セル温度の均熱ゾーン内に置くことができる. P. I. D. 自動温度調節計により単体ヒ素部分の温度を  $\pm 0.5$  K 以内に制御する. 合金部分および単体ヒ素部分の測温には Pt-Pt-13%Rh 熱電対 (7) を用いた.

つぎに実験方法について述べる. あらかじめ純度 99.999% の鉛およびヒ素を用いてヒ素含量の異なった 5 種類の Pb-As 母合金を溶製する. 平衡の到達に要する時間をできるだけ短くするために, 平衡到達後の合金組成に一番近いと思われる母合金 (約 2 g) を試料合金として選びとる. 単体ヒ素部分には純度 99.999% の塊状ヒ素 (約 1 g) を用い, 酸化を防ぐために試料セル中にすばやくセットし真空封入する. 予備実験の結果, 試料合金が平衡に到達するのに要する時間は最大で 50 時間程度であることが明らかにされたが, 本実験では安全を見込んで約 70 時間にわたり試料を定

\* 800K において鉛, ヒ素はつぎのような蒸気圧を呈する.  $P_{Pb}$ :  $6.1 \times 10^{-8}$ ,  $P_{As}$ :  $2.6 \times 10^{-13}$ ,  $P_{As_2}$ :  $1.6 \times 10^{-6}$ ,  $P_{As_4}$ :  $1.6 \times 10^{-1}$  (単位 atm)

5) R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley & D.D. Wagman: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, A.S.M., (1973).

温保持した。その後、試料セルを加熱炉中からすばやく取り出し空冷する。

試料合金中のヒ素の分析方法として日本工業規格「鉍石中のヒ素の分析方法」(JIS-M-8132)による蒸留分離容量法を用いた。

本実験条件を Fig. 2 の鉛-ヒ素二元系状態図<sup>6)</sup>上に示した。等圧法を用いて精度の良い結果が得られる蒸気圧範囲は一般に  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  atm 程度と言われており<sup>2)</sup>、上限は試料合金を冷却する際の試料の組成変動に及ぼす影響の程度により、また下限は主として平衡到達に要する時間ならびに蒸気平均自由行程の大きさ\*により規定される。本実験の最小蒸気圧は  $1.1 \times 10^{-3}$  atm (A 点 737 K,  $N_{As} = 0.095$ )、最大蒸気圧は  $2.0 \times 10^{-1}$  atm (B 点 855 K,  $N_{As} = 0.472$ ) であり、本実験の温度ならびに組成領域は等圧法の条件を満足したものとなっている。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 固体ヒ素を基準とした溶融鉛-ヒ素合金の熱力学諸量

本実験温度はヒ素の融点 1089 K 以下であり、(3) 式により得られるヒ素の活量は固体ヒ素を基準とした値  $a_{As(s)}$  である。Fig. 3 に溶融鉛-ヒ素合金の  $a_{As(s)}$  の測定結果を一括して示す。活量はいずれの温度においても  $N_{As} = 0$  とヒ素の飽和組成\*\*  $N_{As,sat}$  を結んだ直線から正に偏倚するが、温度上昇とともに偏倚の程度は小さくなる。この系の活量に関して森山ら<sup>1)</sup>の報告があり、Fig. 3 に併示した\*\*\*。PbCl<sub>2</sub> 電解質を用いた起電力測定により得られた鉛の活量値から間接的に求められたもので、本実験値と類似した傾向を示している。

本実験の誤差要因としては、温度の制御ならびに読みとり誤差 ( $\pm 1$  K 以内)、試料合金

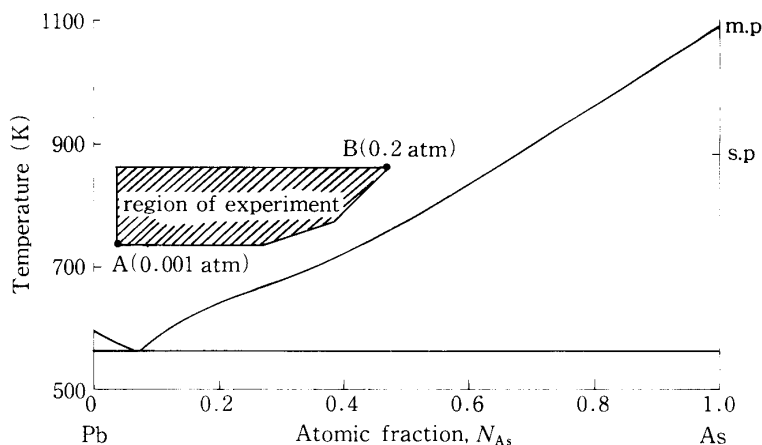


Fig. 2 Phase diagram of the Pb-As binary system (Hansen)

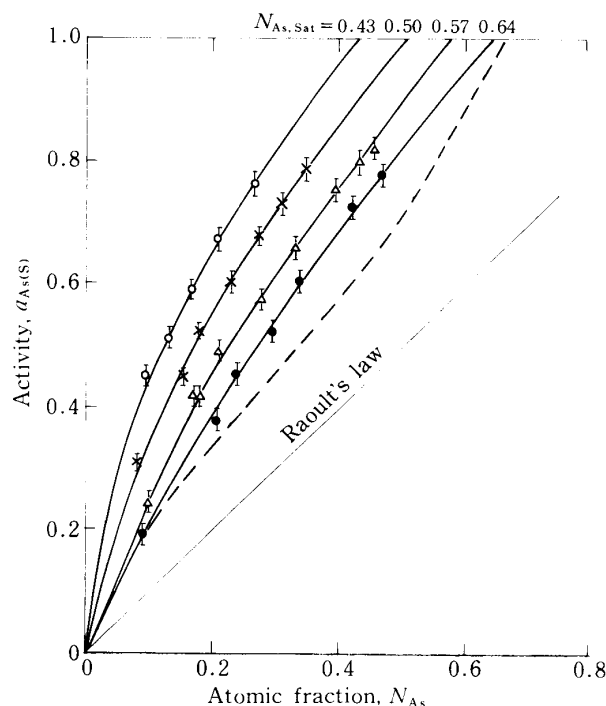


Fig. 3 Activity of arsenic in the liquid Pb-As alloy (solid arsenic is referred to a standard state)

—○— 737 K, —×— 776.5 K, —△— 816 K, —●— 855 K, - - - - Moriyama et al. 873 K

6) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958), 174.

\* セルの管径に対して蒸気平均自由行程が大きくなると、 $P_{T_1} = P_{T_2}$  なる関係が成立しなくなる。

\*\* Fig. 2 の状態図に示されるように鉛-ヒ素合金は単純共晶型を呈し、固体ヒ素中への鉛の固溶度は無視できるほど小さい。

\*\*\* 森山らの私信によると、文献 1) に公表されたデータには計算上の不備があるとのことで、Fig. 3 には訂正されたデータを示している。

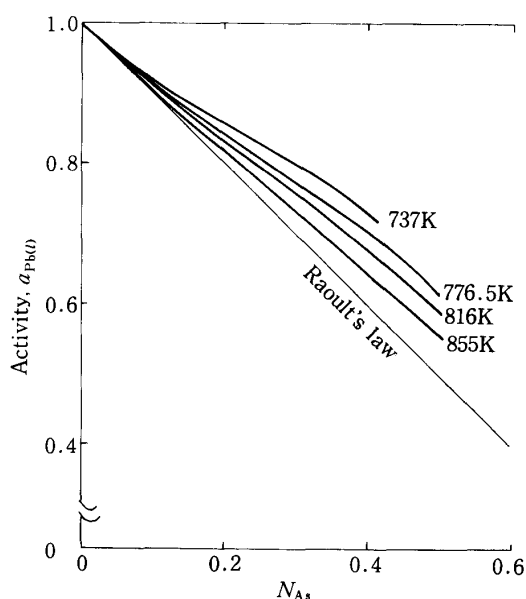


Fig. 4 Activity of lead in the liquid Pb-As alloy

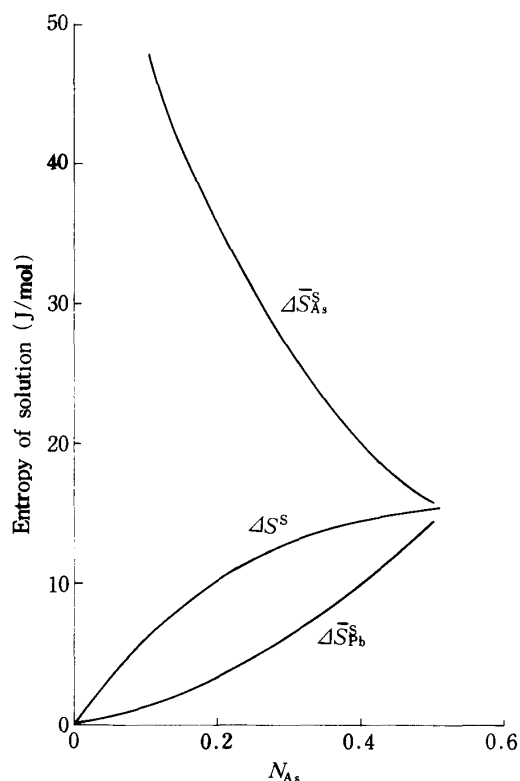


Fig. 6 Integral and partial entropies of solution of arsenic in lead

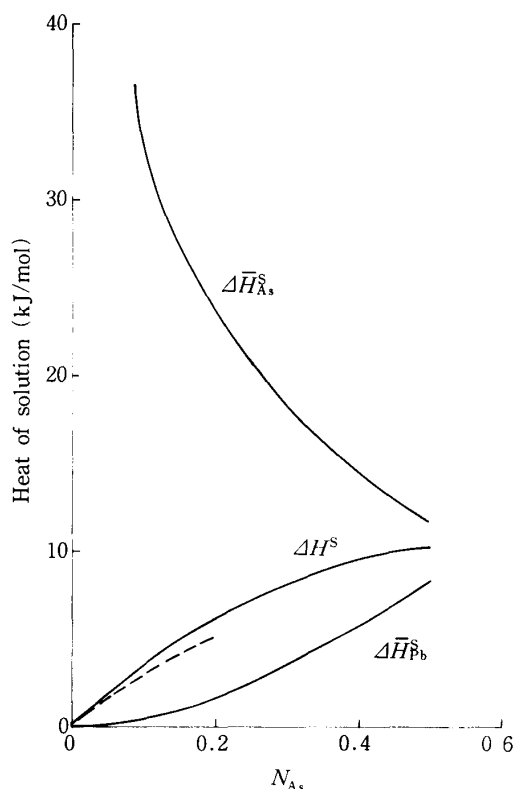


Fig. 5 Integral and partial heats of solution of arsenic in lead  
 ---- Integral heat of solution, Predel et al.

の分析に伴う誤差 ( $\pm 0.1$  wt% As) が挙げられる。一般的に金属の蒸気圧測定では温度誤差の与える影響は大きい。本実験の場合、 $As_4$  ガスの蒸気圧の温度依存性 (蒸発熱) が通常の金属に比べて  $1/5 \sim 1/10$  程度のかかなり小さな値を呈するため、温度誤差に起因する蒸気圧の測定誤差は 1% 程度である。さらに、(3) 式に示されるように活量は蒸気圧の比の  $1/4$  乗で与えられることになるので、本実験の温度誤差に起因する活量測定の誤差は 0.5% 程度の値となる。分析誤差が活量測定の精度に及ぼす影響はヒ素含量の少ない合金ほど大きく、最大 2% に達する。これらの誤差を考慮すると本実験の活量測定の精度は総括的に 2.5% 以内と推定される。

ヒ素の活量値から Gibbs-Duhem 式を用いて融体基準の鉛の活量  $a_{Pb(l)}$  を求めた結果を Fig. 4 に示した。 $a_{Pb(l)}$  は Raoult 則から正に偏倚するが、温度上昇とともに偏倚の程度は小さくなっている。 $a_{As(s)}$ 、 $a_{Pb(l)}$  の温度依存性から熔融鉛中への固体ヒ素の溶解熱を算出した結果を Fig. 5 に示す。この系の低ヒ素組成側の溶解熱に関して Predel ら<sup>7)</sup> に

よる熱量計を用いた直接測定値が存在しており Fig. 5 に併示したが、本実験値とかなり良く類似した傾向を呈する。活量値と溶解熱値から溶解のエントロピを算出した結果を Fig. 6 に示した。

7) B. Predel & A. Emam: Z. Metallk., 64 (1973), 647.

4.2 液体ヒ素を基準とした溶融鉛-ヒ素合金の熱力学諸量の導出

熱力学データを製錬に利用したり融体を理論的に取扱い場合には液体基準の熱力学諸量が存在すると都合が良い。活量値の固体基準から液体基準への転換は、次式

$$RT \ln a_{As(l)} = RT \ln a_{As(s)} - \Delta G_f^\circ \quad (4)$$

に基づき、ヒ素の融解の自由エネルギー値  $\Delta G_f^\circ$  を用いて行なうことができるが、この値に関してこれまで報告がない。

$\Delta G_f^\circ$  の値は融解熱、固体比熱、液体比熱の 3 つの値を用いることにより求められる。ヒ素の融解熱に関しては古くは Horiba<sup>8)</sup> により、また近年 Klemm ら<sup>9)</sup>、Baker ら<sup>10)</sup> により報告されており、これらの平均値として  $23.5 \pm 1.6$  (kJ/mol) の値が得られる。固体ヒ素の比熱値についても Klemm ら<sup>9)</sup> により報告がなされている。液体ヒ素の比熱値については実験が困難なこともあってデータが存在しないので、つぎのような手法を用いて比熱値を推定した。元素のいくつかの物理化学的性質が周期表上規則的な変化を呈することが経験的に知られている。Fig. 7 に Ib~VIb 元素の融点における液体と固体の定圧比熱値の差  $\Delta C_p$ <sup>5)</sup> を周期表に順じて示した。同一周期内の変化をみると、第 3、第 5、第 6 周期では  $\Delta C_p$  は第 III 族ないし第 IV 族で最小値を示し、その後、族数の増加に伴ってほぼ直線的に増大する傾向を呈している。第 4 周期においても類似した傾向がみられ、Ge (IV) と Se (VI) を結んだ線上に As (V) の値が位置するものと考え、ヒ素の  $\Delta C_p$  の値は 1.3 (J/mol) と推定される。液体の比熱の温度依存性は一般に非常に小さいので、液体温度域におけるヒ素の比熱値として、 $\Delta C_p$  の値に固体ヒ素の融点における比熱値を加算した 30.5 (J/mol) の値を用いることにした。これらの値を用いてヒ素の融解の自由エネルギーを求めると次式が得られた。

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ = & 18800 - 16.75 T \log T \\ & + 2.72 \times 10^{-3} T^2 + 30.64 T \end{aligned} \quad (5)$$

(J/mol)

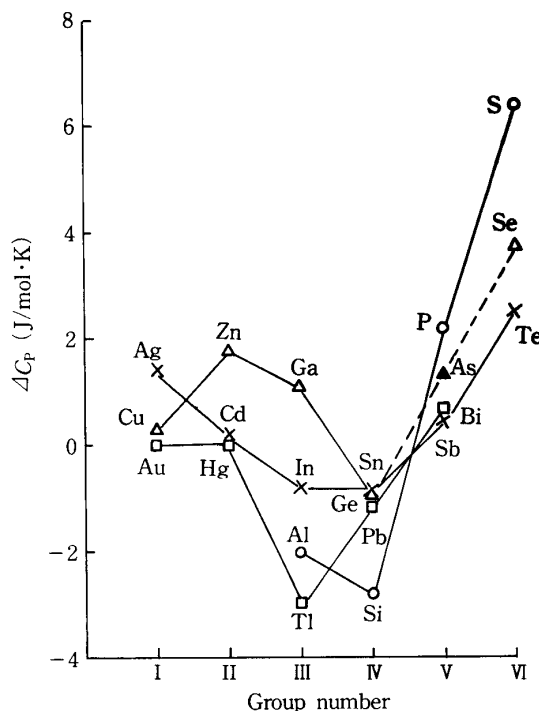


Fig. 7 Specific heat change of the elements by fusion (Hultgren et al.)  
 ○ : Period 3, △ : Period 4,  
 × : Period 5, □ : Period 6,  
 ▲ : estimated value for arsenic

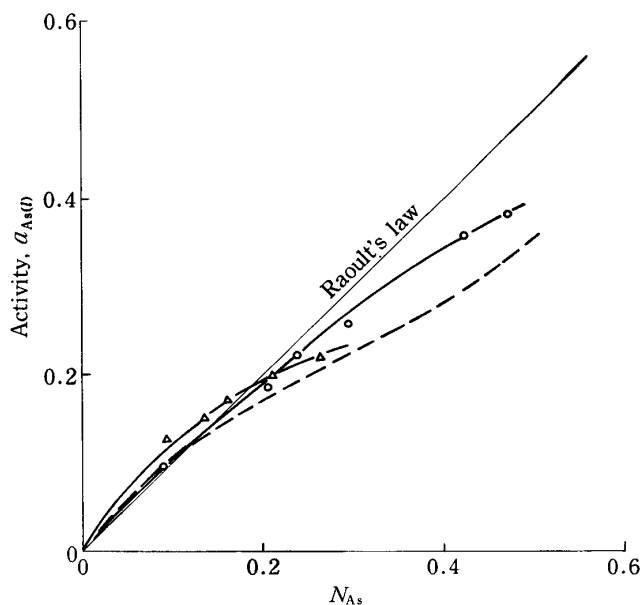


Fig. 8 Activity of arsenic in the liquid Pb-As alloy (liquid arsenic is referred to a standard state)  
 ---△--- 737 K, —○— 855 K,  
 ---- Calculated from the phase diagram, 855 K

8) S. Horiba: Z. Phys. Chem., **106** (1932), 295.  
 9) W. Klemm, H. Spitzer & H. Niermann: Angew. Chem., **72** (1963), 985.  
 10) E.H. Baker: Trans. Inst. of Min. and Met., **83** (1974), 237.

(4), (5) 式を用いて液体ヒ素基準のヒ素の活量を求めた結果を Fig. 8 に示す.  $\alpha_{As(l)}$  はおよそ  $N_{As}=0.15$  を境にして低ヒ素組成側で Raoult 則から正の偏倚を, 高ヒ素側では負の偏倚を示すかなり特異な挙動を呈している. Fig. 8 の点線は状態図から計算した 855K におけるヒ素の活量値を示すが, 本実験値とかなり良く類似した傾向を呈している. Fig. 9 に (6) 式

$$\alpha_{As(l)} = \ln \gamma_{As(l)} / (1 - N_{As})^2 \quad (6)$$

で定義される  $\alpha$  関数と組成の関係を示す. ここで  $\gamma_{As(l)}$  はヒ素の活量係数を表わす. 正規溶液モデルでは  $\alpha$  は組成に関係なく一定値を示し, subregular 溶液では組成の一次関数となるが,  $\alpha_{As}$  はこれらの溶液モデルの場合とはかなり異なった挙動を呈している.  $N_{As}=0$  の縦軸上の値はヒ素の無限希薄溶液における活量係数  $\gamma_{As}^\circ$  の自然対数値を示す. 本実験値の外挿により  $\gamma_{As}^\circ$  を求めると 1.8(737K), 1.2(855K) なる値が得られる.

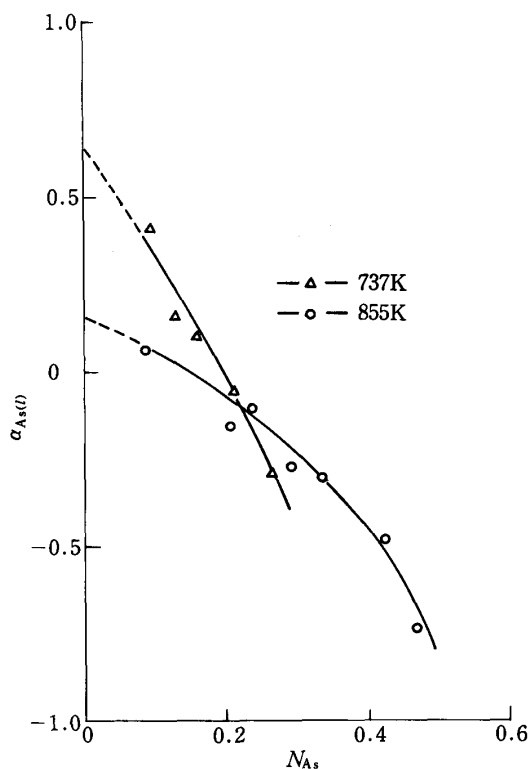


Fig. 9  $\alpha$  function of the liquid Pb-As alloy (liquid arsenic is referred to a standard state)

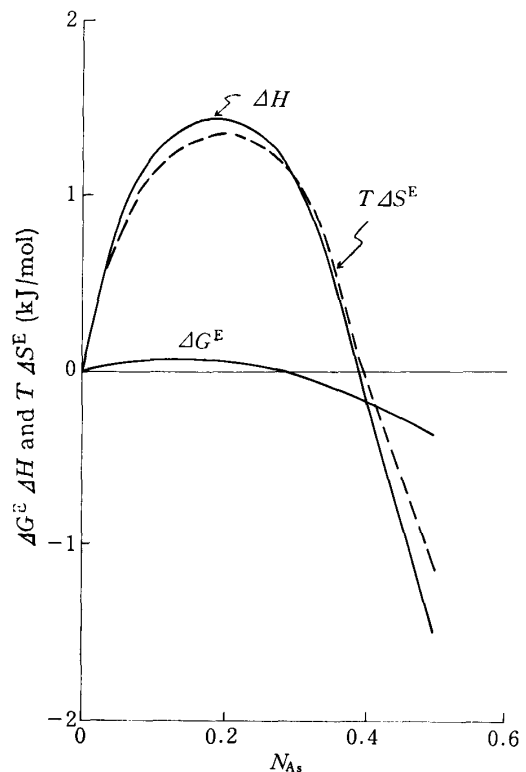


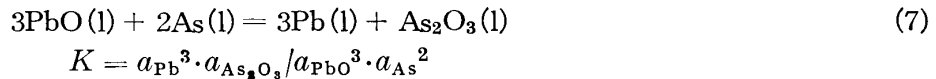
Fig. 10 Excess free energy of mixing, heat of mixing and excess entropy of mixing in the liquid Pb-As alloy ( $T=855$  K)

液体ヒ素基準の過剰積分混合自由エネルギー, 混合熱, 過剰積分混合エントロピの値を Fig. 10 に一括して示す. いずれも  $N_{As}=0.20$  あたりの組成で正の最大値を呈し, ヒ素組成が増大するにつれ漸次負方向にずれていく特異な挙動を示している.

## 5. 考 察

粗鉛の乾式精製には様々なプロセスが用いられており考察の対象として興味深い, ここでは本実験で求められた鉛中のヒ素の活量係数の値を用いて粗鉛中のヒ素の酸化ならびに揮発による除去について 2, 3 の考察を試みる.

酸化による除去については (7) 式から考えることができる.



粗鉛の活量  $a_{\text{Pb}}$  は 1 と置くことができ、最終的に (8) 式が導かれる。

$$N_{\text{As}} = K^{-1/2} (\gamma_{\text{As}}^\circ)^{-1} a_{\text{PbO}}^{-3/2} \cdot a_{\text{As}_2\text{O}_3}^{1/2} \quad (8)$$

(8) 式で示されるように、粗鉛中のヒ素のモル分率  $N_{\text{As}}$  は酸化生成物あるいはスラグ中の  $a_{\text{PbO}}$ ,  $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$  の関数として表わされる。Fig. 11 に 773, 1073, 1473K におけるヒ素含量と  $a_{\text{PbO}}$ ,  $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$  の関係を示す\*。I の 1473K,  $a_{\text{PbO}}=10^{-2}$  なる条件は鉛溶鋳炉操業に近い条件であり、溶鋳炉粗鉛中のヒ素含量を低下させるためにはスラグ中の  $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$  の値を著しく低減させる必要があることがこの図からうかがわれる。鉛溶鋳炉実操業における粗鉛中のヒ素含量は 0.05~0.1 wt% 程度<sup>11)</sup> であり、これらの値と I の関係から鉛溶鋳炉スラグの  $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$  を推察すると  $10^{-8}$ ~ $10^{-9}$  程度の非常に小さな値となる。このことから、鉛溶鋳炉製錬においてヒ素はスラグ中には入り難く、鉄、ニッケルなどが存在すると容易にスパイスを形成することが理解される。 $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$  を一定にした場合、II に示すように  $a_{\text{PbO}}$  を大きくすることによりヒ素含量を著しく低減できるが、スラグ中への鉛損失も大きくなるので  $a_{\text{PbO}}$  の増大には限度がある。

脱銅ドロスの反射炉溶錬処理ではスラグ中への鉛損失をあまり問題としないので、II に近い条件が用いられている。II, III, IV で示されるように、 $a_{\text{PbO}}$ ,  $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$  を一定にした場合、ヒ素の除去限界値は温度が低下するとともに下がっており、実際の粗鉛精製プロセスもかなりの低温度で行なわれている。III は粗鉛中のヒ素、アンチモンなどの反射炉処理 (softening) に近い条件を、また IV は Harris process に近い条件を示したものである。ただし IV の条件では温度が低く酸化生成物の流動性が劣化するので、Harris process では強酸化性の低融点アルカリ性スラグを形成する NaOH, NaCl, KNO<sub>3</sub> を用い除去効果を高めている。いずれにせよ粗鉛中のヒ素の酸化除去では  $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$  をできるだけ小さな値に保持することが重要であり、酸化生成物を取り除いたり、CaO を加えて酸化物共融体の塩基度を高めたりすることなどが効果的と言える。

つぎにヒ素の揮発による除去について述べる。単体ヒ素およびヒ素酸化物は通常金属、金属酸化物に比べて著しく大きな蒸気圧を呈するので、1473K 程度の高温度では揮発による除去が期待できそうに思われる。主要なガス種を As<sub>2</sub>, As<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> と考える\*\*と、1473K におけるこれらの呈する分圧 (atm) と粗鉛中のヒ素含量 (wt%) との関係は最終的に次式で与えられる。

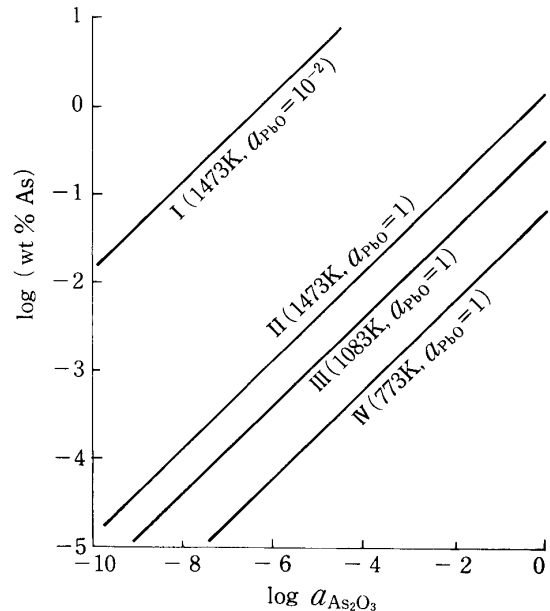


Fig. 11 Correlation between the arsenic content in the crude lead and the activities of lead oxide and arsenic oxide in liquid oxide mixtures coexisting with the crude lead

\* K および  $\gamma_{\text{As}}^\circ$  として次の値を用いている。

773 K	$K = 1.1 \times 10^5$	$\gamma^\circ = 1.55$
1073 K	$K = 4.4 \times 10^3$	$\gamma^\circ = 1.14$
1473 K	$K = 4.5 \times 10^2$	$\gamma^\circ = 1.10$

なお、1073K, 1473K における  $\gamma_{\text{As}}^\circ$  の値は  $T \log \gamma = \text{一定}$  の条件を用いて本実験値の外挿により求めている。

11) 渡辺元雄：鉛製錬，朝倉 (1960)，223。

\*\* このような高温になると As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (g) の解離定数が大きくなり、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AsO などのガス種も無視できなくなると推察されるが、これらに関する分圧データは見あたらない。

$$\log P_{As_2} = -2.2 + 2 \log(\text{wt}\% \text{As}) \quad (9)$$

$$\log P_{As_4} = -3.9 + 4 \log(\text{wt}\% \text{As}) \quad (10)$$

$$\log P_{As_4O_6} = 19.3 + 3 \log P_{O_2} + 4 \log(\text{wt}\% \text{As}) \quad (11)$$

(9), (10) 式に示されるように,  $P_{As_2}$ ,  $P_{As_4}$  は wt% As のみの関数として表わされる. 溶鋳炉粗鉛のおおよそのヒ素含量に相当する 0.1 wt% As でも  $As_2(g)$ ,  $As_4(g)$  が呈する分圧は  $\log P_{As_2} = -4.2$ ,  $\log P_{As_4} = -7.9$  程度であり, 揮発除去のしやすさのめやすとして  $10^{-2}$  atm あたりを考えると<sup>12)</sup>, 1473K 程度の温度では  $As_2(g)$ ,  $As_4(g)$  による揮発除去はかなり困難と思われる. 一方, (11) 式に示されるように,  $P_{As_4O_6}$  は wt% As と  $P_{O_2}$  の関数で表わされ  $P_{O_2}$  の増加とともに大きくなる. 0.1 wt% As の粗鉛が呈する  $As_4O_6(g)$  の分圧は, 鉛溶鋳炉の条件に近い  $\log P_{O_2} = -10$  の雰囲気ではたかだか  $\log P_{As_4O_6} = -15$  程度であるが, Pb(l) と PbO(l) が共存する  $\log P_{O_2} = -5.7$  に酸素圧が上昇すると  $\log P_{As_4O_6} = -1.8$  程度のかかなり大きな値を呈するようになる. このような高酸素雰囲気では  $As_2O_3(g)$ ,  $AsO(g)$  などの分圧も大きくなるのが推察され, これらの寄与も併せ考えると酸化による揮発除去の可能性がうかがわれる.

## 6. 結 言

等圧法を用いて溶融鉛-ヒ素合金の蒸気圧を 737~855 K,  $N_{As} = 0.1 \sim 0.5$  の領域で測定し, 活量, 混合熱, 混合エントロピーなどの熱力学諸量を導出した. 液体ヒ素基準のこれらの熱力学量はいずれも  $N_{As} = 0.20$  あたりで正の最大値を呈し, ヒ素組成の増加とともに漸次負方向に変化していく特徴を示した. このような挙動は周期表上ヒ素と同じ第 V 族に属するアンチモンと鉛の合金においても見られており<sup>13)</sup>, 今後の考察の対象として興味深い.

本実験で得た熱力学データの適用例として, 粗鉛中のヒ素の酸化ならびに揮発による除去に関する考察を試みたが, 今後これらのデータが実際製錬の解析や新プロセスの開発に多少とも役立つことができれば幸甚である.

最後に本研究遂行に当り種々有益な御助言を賜りました東北大学選鋳製錬研究所 矢沢 彬教授に深く感謝の意を表します.

12) H.H. Kellogg: Trans. AIME, **236** (1966), 602.

13) R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson & K.K. Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Alloys*, A.S.M., (1973).