

熔融 Pb-Bi, Pb-Na, Bi-Na 및 Pb-Bi-Na 系の 物理化學의 研究

高 昌 植*

(1962. 8. 16 受理)

Thermodynamic Study of Liquid Pb-Bi, Pb-Na, Bi-Na Binaries and Pb-Bi-Na Ternary Solutions

By Chang-Shik Koh

Research Institute for Mining and Metallurgy

This study was carried out to investigate the lead-bismuth-sodium ternary system which forms a basis of the Dittmer method as a part of "the fundamental study of pyrometallurgical debismuthizing of lead". Thermodynamic properties of each liquid Pb-Bi, Pb-Na, Bi-Na binaries as well as liquid Pb-Bi-Na ternary solution were measured by e.m.f. of these concentration cells, and those of each component were also determined. Furthermore, iso-activity lines including Pb rich side composition of Pb-Bi-Na ternary solution were determined. The relationship between those thermodynamic characteristics and tendency of intermetallic compound formation was discussed through the above experiments.

1. 緒 言

粗鉛을 精製할 때 對象이 되는 不純物은 Cu, As, Sb, Sn, Au, Ag 및 Bi 等인데, 乾式法으로서 不純物을 除去하려면 Bi 除去는 比較의 곤란하다고 할 수 있다. 그러므로 Bi의 除去는 다른 不純物을 除去한 뒤에 特殊處理하게 되는데, 어느 方法이나 모두 Pb-Bi-A 系(A는 alkali 또는 alkaline earth metal 을 表示함)가 基礎가 된다. 이 중에 Kroll-Betterson 法¹⁾의 基礎가 되는 Pb-Bi-Mg-Ca 系와 Jollivet 法²⁾의 Pb-Bi-Mg-K 系에 관해서는 T.R.A. Davey^{3,4)}에 의한 狀態圖의 解析例가 있는데, 其他의 系에 관한 基礎的 研究는 없다. 著者는 主로 Dittmer 法⁵⁾ 및 일반적인 乾式脫 Bi 法에 관한 基礎的 研究의 一端으로서 熔融 Pb-Bi, Pb-Na 各 2元系 및 Pb-Bi-Na 3元系의 極濃淡電池의 平衡起電力(以後 E.M.F.로 表示함)을 測定하여 各成分의 活性度등의 熱力學的 諸量을 결정하였다. 特히 高鉛側組成에 관하여 各成分의 熱力學的 特性을 검토하였고 Pb-Bi-Na 3元系에서는 427°C 에 있어서의 等活性度線 등을 決定하여 各成分의 舉動과 金屬間化合物形成경향간의 關係를 밝혔다.

1. 熱力學的 諸量의 決定法

金屬2元系 및 3元系의 極濃淡電池의 E.M.F. 值을 各

*金屬·燃料綜合研究所.

組成에 關하여 測定하면 測定溫度 범위내의 E 值와 $(\partial E/\partial T)_{N,P}$ 를 알게 된다. 本研究의 各 金屬系에서는 E.M.F. 值가 例外없이 온도에 關하여 直線關係가 되었으며 最小 2乘法으로서 各 直線式을 決定하여 이 直線式으로부터 測定溫度 範圍內의 任意溫度 427°C 에 있어서의 各組成에 對한 E.M.F.와 溫度係數를 求하면 다음의 (1)~(5) 式을 適用함으로써 i 成分에 關한 熱力學的 諸量을 決定할 수 있다.

$$\Delta \bar{G}_i = -(zFE)_{T,P} = RT \ln a_i \quad (1)$$

$$\Delta \bar{S}_i = zF(\partial E/\partial T)_{N,P} \quad (2)$$

$$\bar{L}_i = -zF[E - T(\partial E/\partial T)_{N,P}] \quad (3)$$

$$\Delta \bar{G}_i^\times = RT \ln a_i/N_i = RT \ln \gamma_i \quad (4)$$

$$\Delta \bar{S}_i^\times = (\bar{L}_i - \Delta \bar{G}_i^\times)/T \quad (5)$$

但 i 는 電位的으로 base component, z 는 i 成分의 ion 價數, F 는 Faraday 定數, E 는 電池의 E.M.F. a_i 는 i 成分의 活性度, γ_i 는 그의 活性度係數, $\Delta \bar{G}_i$, $\Delta \bar{S}_i$, \bar{L}_i 는 각각 i 成分의 partial molal free energy, entropy, enthalpy, N_i 는 i 成分의 mole fraction 을 表示하고 $\Delta \bar{G}_i^\times$, $\Delta \bar{S}_i^\times$ 의 理想溶液보다 過剩한 量(excess quantity)을 $\Delta \bar{G}_i^\times$, $\Delta \bar{S}_i^\times$ 로써 표시한다. 第2成分인 bismuth 에 관한 熱力學的 諸量은 C. Wagner 에 의한 Gibbs-Duhem equation 의 部分積分式⁶⁾을 써서 決定하였다. $\Delta \bar{G}_{Pb}^\times$ 부터 $\Delta \bar{G}_{Bi}^\times$ 를 求하는 例를 들면

$$\Delta\bar{G}_{Bi}^{\times} = \int_{N_{Pb}=0}^{N_{Pb}} \frac{\Delta\bar{G}_{Pb}^{\times}}{(1-N_{Pb})^2} dN_{Pb} - \frac{\Delta\bar{G}_{Pb}^{\times}}{(1-N_{Pb})^2} \cdot N_{Pb} \cdot N_{Bi} \quad (6)$$

$\Delta\bar{G}_{Pb}^{\times}/(1-N_{Pb})^2$, 即 α 函數와 組成에 關하여 Darken & Gurry⁷⁾는 metallic binary solution 을 直線系 "two linear segments" 및 有限의 勾配를 가진 曲線系의 3種類에 大別하고 있다. free energy, entropy, enthalpy 에 關한 excess integral molal quantities, 即 ΔG^{\times} , ΔS^{\times} , $\Delta H^{\times}(=\Delta H)$ 는 다음의 (7)~(9) 式으로 求할 수 있다.

$$\Delta G^{\times} = \sum_i N_i \Delta G_i^{\times} \quad (7)$$

$$\Delta S^{\times} = \sum_i N_i \Delta S_i^{\times} \quad (8)$$

$$\Delta H^{\times} = \Delta H = \sum_i N_i L_i \quad (9)$$

Pb-Bi-Na 같은 3元系에서는 L.S. Darken 에 依한 다음의 積分式을 利用함으로써 다른 2成分에 對한 partial molal quantities 를 求할 수 있다.

$$\Delta G^{\times} = (1-N_{Na}) \left[\int_0^{N_{Na}} \frac{\Delta\bar{G}_{Na}^{\times}}{(1-N_{Na})^2} dN_{Na} + \Delta G^{\times}_{Pb-Bi} \right] \quad (10)$$

但, ΔG^{\times} 는 3元系에 있어서의 excess integral molal free energy 이고, $\Delta G^{\times}_{Pb-Bi}$ 는 이미 Pb-Bi系에서 決定한 Pb-Bi系에 있어서의 그것이다. (10)式으로서 3元系의 ΔG^{\times} 를 決定한 後는 integral molal free energy 와 partial molal free energy 의 關係式인 다음의 (11) 式을 써서 ΔG^{\times} 부터 $\Delta\bar{G}^{\times}$ 를 求할 수 있다.

$$\Delta\bar{G}^{\times}_{Na} = \Delta G^{\times} + (1-N_{Na}) \left[\partial G^{\times} / \partial N_i \right] N_{Bi} / N_{Pb} \quad (11)$$

1. 實驗裝置 및 方法

1) Pb-Bi系

먼저 Pb-Bi binary 에 關하여 研究하였다. 使用한 cell type 은

Pb(liq.)/Pb⁺⁺(in KCl+LiCl)/Pb in Bi(liq.)이며, Fig. 1에 實驗장치중의 電池主要부분을 圖示한다. 外徑 40mm 의 pyrex glass 에 붙어있는 脚部 2개에 각각 tungsten wire 를 封入하여 導體로 하고 W線의 他端은 洋銀을 써서 Cu線에 熔接하여 이것을 電位差計에 連結시켰다. 加熱體는 縱型의 電氣爐이며, 爐內의 溫度 분포는 중앙부의 約 5cm 에 걸쳐서 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 分布하였기 때문에 電極部의 위치는 그 範圍內에 들도록 調節하였다. 또 圖示한 바와 같이 容器중의 反應에 關하여는

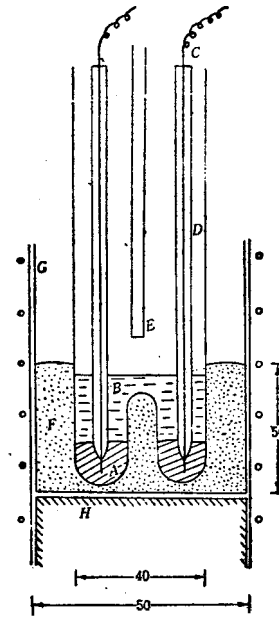


Fig. 1--E.M.F. measurement unit.

- A: electrode
- B: electrolyte
- C: W wire
- D: Pyrex glass
- E: argon inlet
- F: Pb molten bath
- G: Fe crucible
- H: fire brick

部分을 鐵芯중의 lead molten bath 에 넣어서 均一한 溫度를 期하였으며, 溫度는 Alumel-ChromeI 熱電對를 鉛熔融浴中에 插入하여 측정하고, 또 自動溫度調節器로써 所定의 溫度로 保持하였다. E.M.F.는 感度 20×10^{-10} ampere 의 反照檢流計 및 K型 精密級 直流電位差計를 使用하여 Poggendorf 의 補償法으로서 測定하였다. cathode 로서는 2개의 脚部중의 한개에 舍鉛을 넣었으며, anode 로서는 다른 한개에 純鉛을 넣었다. 電極은 각각 5g 重量하여 約 400°C 에 加熱되어 있는 爐에 넣어서 後述한 바와 같이 精製된 argon 을 流通시켜서 不活性雰圍氣로 한 後 molten electrolyte 를 迅速히 첨가하였다. 電解液으로서 KCl, LiCl 의 共晶組成과 PbCl_2 5% 및 K_2O 0.6% 를 添加하였다. 1回의 實驗에 電解液은 35g 使用하고 容器에 裝入하여 용해시킨 後, 金屬鉛의 小片을 投入하여 Pb 보다 ion 化傾向이 작은 不純物을 置換시켰다. 이것을 일단 石英 glass wool 로서 濾過한 後 約 500°C 에서 容器를 眞空 pump 에 연결하여 水分 등을 除去한다. 이 처리를 마친 電解液은 용융상태인 後로 測定 cell 에 옮긴다. 여기서 또다시 cell 의 분위 기조절을 하여 一定한 온도에 一夜 放置後 측정을 개시

하여 E.M.F.가 거의 一定한 것을 確認한 다음 곧 이어서 5~7회를 10分間隔을 두고 측정하였다. argon의 精製는 conc. H₂SO₄와 P₂O₅로서 脫水하고 混在하는 酸素는 石英管중의 sponge titanium(800~900°C)을 通하게 함으로써 除去시킨 後 측정용기에 도입하였다. 한 溫度의 측정을 끝내던 溫度를 바꾸어 그 溫度에서 2時間以上 방치하여 前과 같은 측정을 되풀이하였다. 측정의 온도범위는 電解液의 共晶溫度와 유리의 軟化溫度의 제한이 있으므로 370°~570°C로 하였다.

Pb-Bi 系에 관해서는 本研究의 趣旨가 Pb에 少量의 Bi를 包含하는 高鉛側組成이 對象되는 關係로 從來의 보고⁹⁻¹²⁾보다 Bi가 더욱 적은 濃度범위를 포함해서 Bi mole fraction 0.8830~0.0066間을 측정하였다.

2) Pb-Na 系, Bi-Na 系 및 Pb-Bi-Na 3元系

사용한 cell type는

- (1) Pb-Na系, Na(liq.)/Na⁺(in glass)/Na in Pb(liq.)
- (2) Bi-Na系, Na(liq.)/Na⁺(in glass)/Na in Bi(liq.)
- (3) Pb-Bi-Na系,

Na(liq.)/Na⁺(in glass)/Na in Pb-Bi(liq.)

이며 電池의 主要部分은 Fig. 2와 같다. 即 導線으로서 Mo線을 사용하여 石英계의 保護管안에 熱電對를 넣어서 測定 cell중의 Na에 挿入하였다. Na는 別途로 特製한 glass ball로서 용융하여 濃過精製한 것을 사용하였다. 合金極에 Na를 첨가한 後는 高溫에서 Mo電極으로서 攪拌하여 용해를 도왔다. 測定 cell을 일정한 온도에 방치할 때까지의 一連의 操作은 모두 精製 argon 雰圍氣중에서 하였다. E.M.F. 측정에 필요하는 操作과 方法은 Pb-Bi 系에서 前述한 方法에 準하여 측정하였다.

測定の 온도범위는 (1)에서는 380°~530°C, (2)에서는 382°~534°C, (3)에서는 396°~534°C이고, 特히 (1), (3)에 關係서는 高鉛側組成의 E.M.F.도 측정하였다.

Pb-Bi-Na 3元系에서는 cathode alloy 中の 個個의 성분인 Pb-Bi 濃變比, N_{Bi}/N_{Pb}를 다음 5種類의 一定比組成으로 하고, 여기에 添加한 sodium의 濃度만을 變化시킨 濃淡電池의 關係로 E.M.F.를 測定하였다. 即 Pb-Bi-Na 系에서 N_{Bi}:N_{Pb}比를 1/19(B), 1/9(C), 1/2(D), 1(E), 2/1(F)라 하여, 이들의 一定比組成과 3元系の 頂點인 Na와를 連結한 直線상의 各組成의 cathode alloy에 關係하여 E.M.F.를 測定하였다. 上記한 B, C, D, E 및 F의 各基本인 2元系부터 Na 頂點까지의 pseudo-binary 上の 各組成合金에 對하여 既述한 2元系와 같이 427°C에 있어서의 E.M.F.와 (∂E/∂T)_{N,P}를 決定하였다.

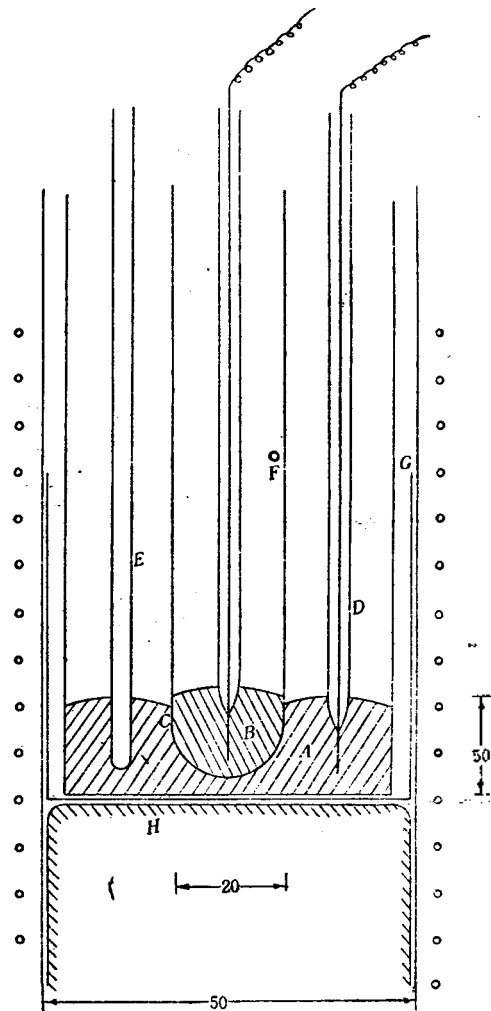


Fig. 2—E.M.F. unit.

- A: pure sodium
- B: Na alloy
- C: electrolyte glass
- D: Mo wire
- E: thermocouple
- F: gas flowing hole
- G: Fe crucible
- H: fire brick

IV. 實驗結果 및 考察

1) Pb-Bi 系

測定結果로서 나타난 E.M.F.는 Fig. 3에 圖示한 바와 같이 各組成의 合金이 모두 溫度에 關係하여 直線關係가 되어 있고, 그 溫度係數, 即 (∂E/∂T)_{N,P}는 positive이다. 前述한 바와 같이 하여 427°C에 있어서의 E.M.F. 測定值부터 (1), (3), (4)式을 써서 α 函數 및 L_{Pb}/(1-N_{Pb})²를 求하여 各單位組成에 關係하여 plot한 것이 Fig. 4이

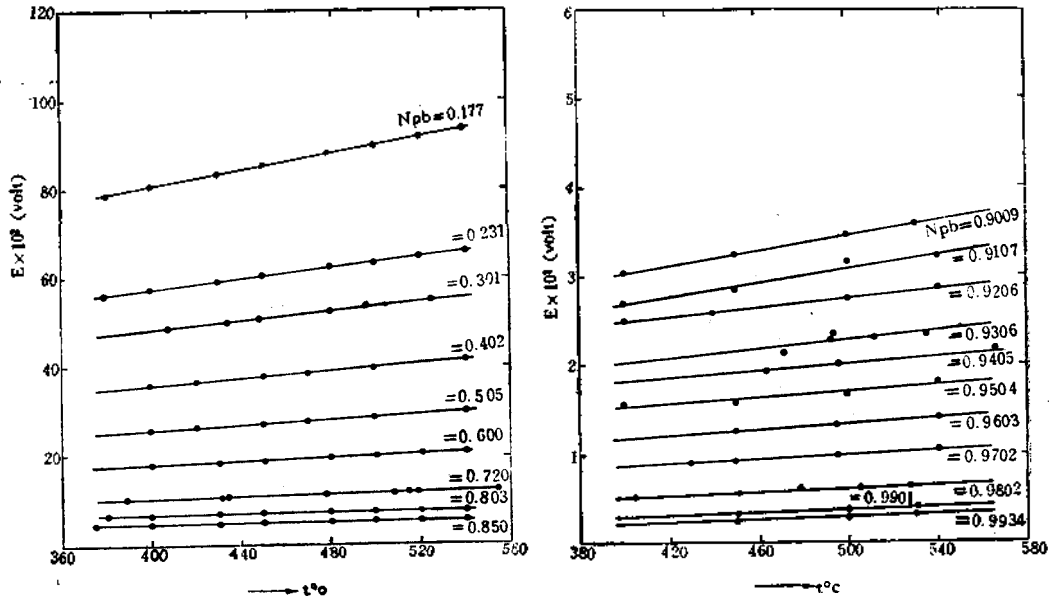


Fig. 3—Relationship between E.M.F. and temperature in Pb-Bi solution.

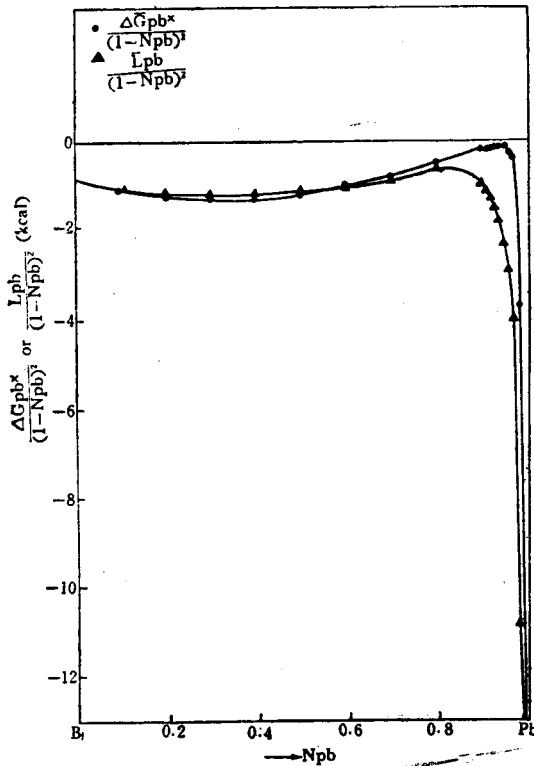


Fig. 4— α Function and $L_{Pb}/(1-N_{Pb})^2$ of Pb-Bi solution.

며 (6) 式의 右邊 第1項은 Fig. 4를 圖式積分하여 求하였다. Fig. 4에 있어서 高鉛側組成을 測定하지 않는 從來의 報告⁹⁻¹¹⁾에 依하던 그들의 外挿値는 “two linear segments”가 되어 있는데, 本實驗의 結果는 曲線이 되어 있다.

(1)~(9) 式을 써서 熱力學의 諸量을 결정한 結果는 Fig. 5에 表示하였으며 427°C에 있어서의 活性度는 全組成範圍에서 negative deviation 이고 從來 알려지지 않은 N_{Pb} 0.90 以上の 高鉛側組成에서는 活性度係數가 거의 一定值 0.54였다. 이 系는 regular solution 이라 할 수 있고 b 値는 -1111이 되었다. 또 本實驗에서 決定한 ΔH 値는 全組成에서 發熱反應인 것을 表示하였으며 이것은 熱量測定에 依한 從來의 報告¹³⁻¹⁷⁾ 중에서 Kleppa^{14, 17)} 등의 結果와 잘 一致되어 있다.

2) Pb-Na系 및 Bi-Na系

이들의 E.M.F.는 역시 溫度에 關하여 直線關係가 成었으며 그 溫度係數는 Pb-Na系가 negative, Bi-Na系는 일반적으로 negative 이지만 N_{Na} 0.15 以下の Na稀薄組成에서 zero 或은 약간 positive 이었다.

427°C에 있어서의 α 函數 및 $L_{Na}/(1-N_{Na})^2$ 와 組成의 關係는 後述의 Fig. 8에 圖示되어 있으며 Pb-Na系는 從來의 報告^{18, 19)}와 比較한 結果 $N_{Na}=0.80$ 以上の 組成에서는 반드시 一致하지는 않고 α 函數는 “two linear segments” 型이 되어 있다. 또 (1)~(9)式을 適用하여 427°C에 있어서의 熱力學의 諸量을 결정한 結

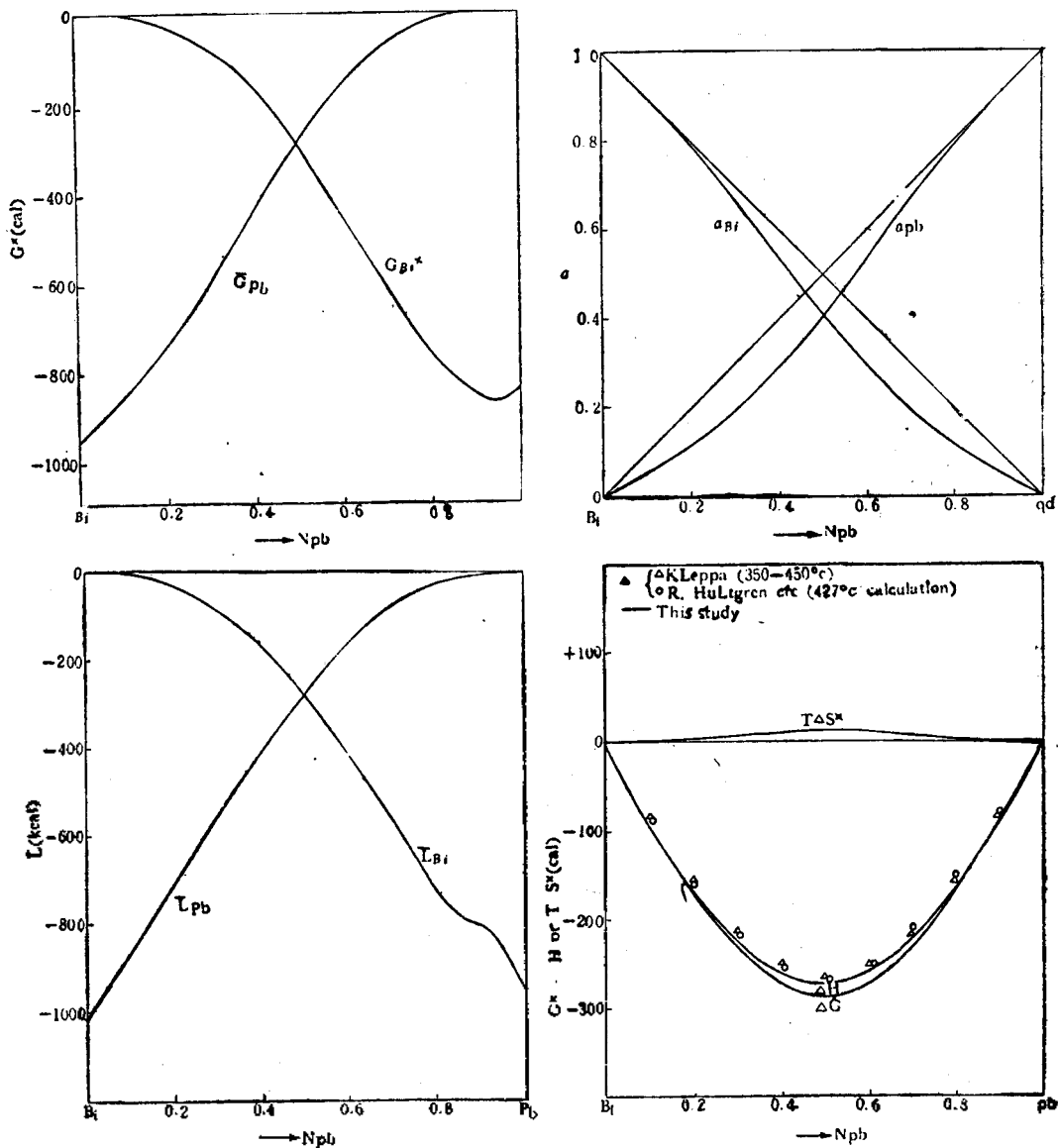


Fig. 5—Thermodynamic functions of Pb-Bi solution at 427°C.

果는 Fig. 6 및 Fig. 7에 圖示하였다. 各成分의 活性度는 모두 全組成에 걸쳐 크게 negative deviation 이며 그의 活性度係數는 Pb-Na, Bi-Na 系의 順序로 減少한다. Pb-Na 系에서는 Fig. 6에서 알 수 있는 바와같이 a , ΔG° , L 共通된 傾向은 N_{Na} 0.50~0.60, 即 금속간 화합물인 NaPb 組成에서 各曲線의 교점이 있고, 또 이 組成에서 ΔH , ΔG° 가 最高負值를 나타내고 있다는 것이다. Bi-Na 系는 phase diagram²⁰⁾에 表示되어 있는 바와 같이 液相線이 上昇되어 있으며 실험한 온도범위

에서 cathode alloy 가 熔態인 범위는 N_{Na} 0.03~0.47이다. Fig. 7의 點線은 固相이 析出하는 범위이고 용융상태에 있어서의 실험결과를 外插한 것이다. Fig. 7에 表示되어 있는 바와 같이 Bi-Na 系에서는 a , ΔG° , L 各곡線の 교점이 약 N_{Na} = 0.75, 即 金屬間化合物 Na_3Bi 의 組成에 있고 ΔH , ΔG° 의 最高負值도 外插值를 고려하면 이 組成近邊에 존재한다고 볼 수 있다. 또 그들의 負值는 Pb-Na 系보다 더욱 크게 되어 있다.

以上の 結果로서 Pb-Na 系 및 Bi-Na 系에서는 金屬

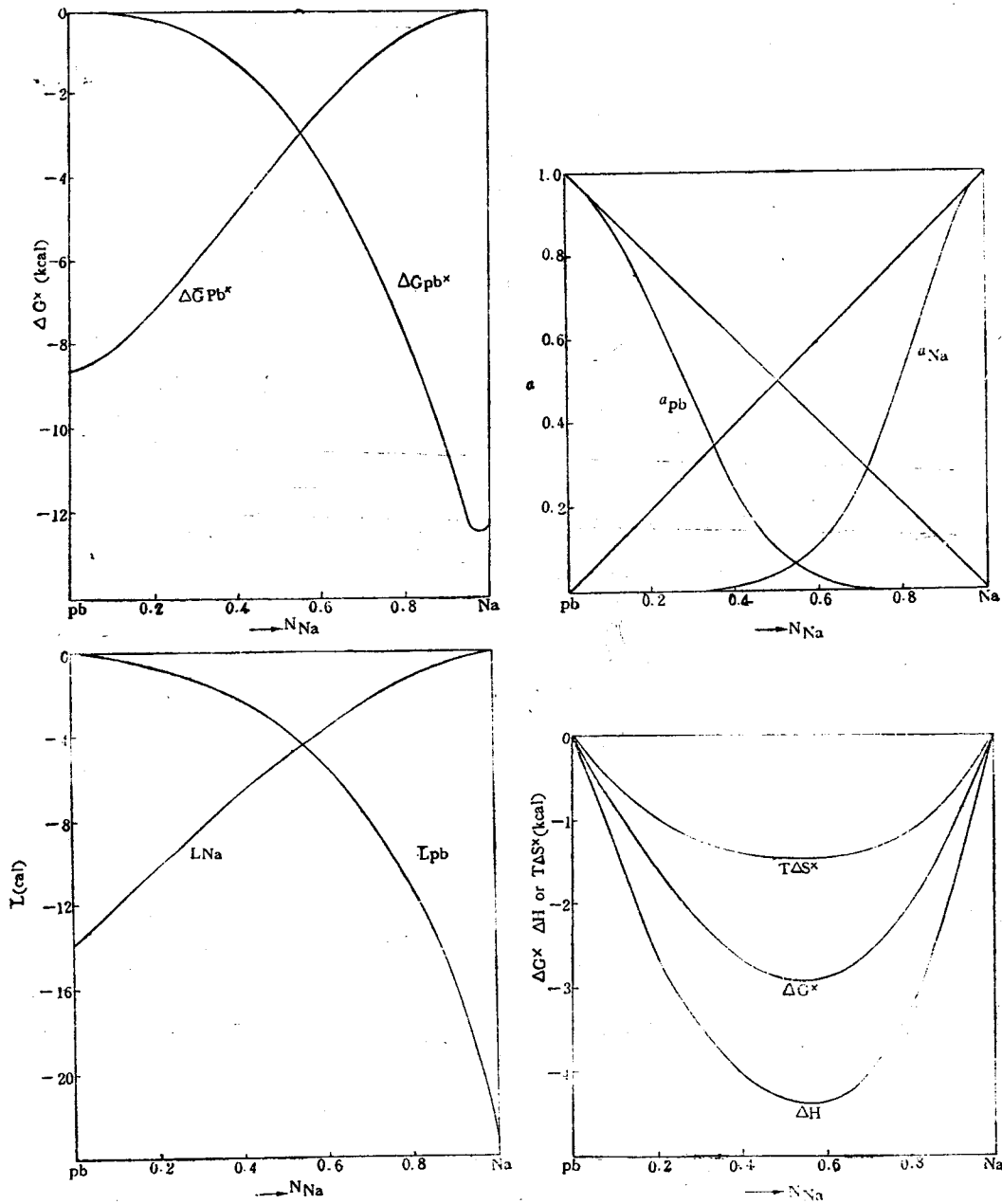


Fig. 6—Thermodynamic functions of Pb-Na solution at 427°C.

間化合物 NaBi 와 Na₃Bi 에 해당하는 組成에서 ΔH, ΔG°가 最高負値를 나타낸다고 認定할 수 있다. 일반적으로 熔融合金의 거동이 理想溶液부터 deviation 하는 因子에 관하여 諸說이 있으며, K. Hauffe and C. Wagner²¹⁾에 依하면 금속간化合物이 鹽類似結晶構造인 경우에

ideal solution 부터 負로 偏倚한다는데, 이 觀點에서 Pb-Na系 및 Bi-Na系의 각 金屬間化合物 中の 鹽類似構造의 有無를 조사하여 보면 다음과 같다.

먼저 Bi-Na系에서는 Na₃Bi가 Zintl의 法則²²⁻²⁴⁾에 따른다. 即 原子價法則에 따른 化合物인 故로 鹽類結晶

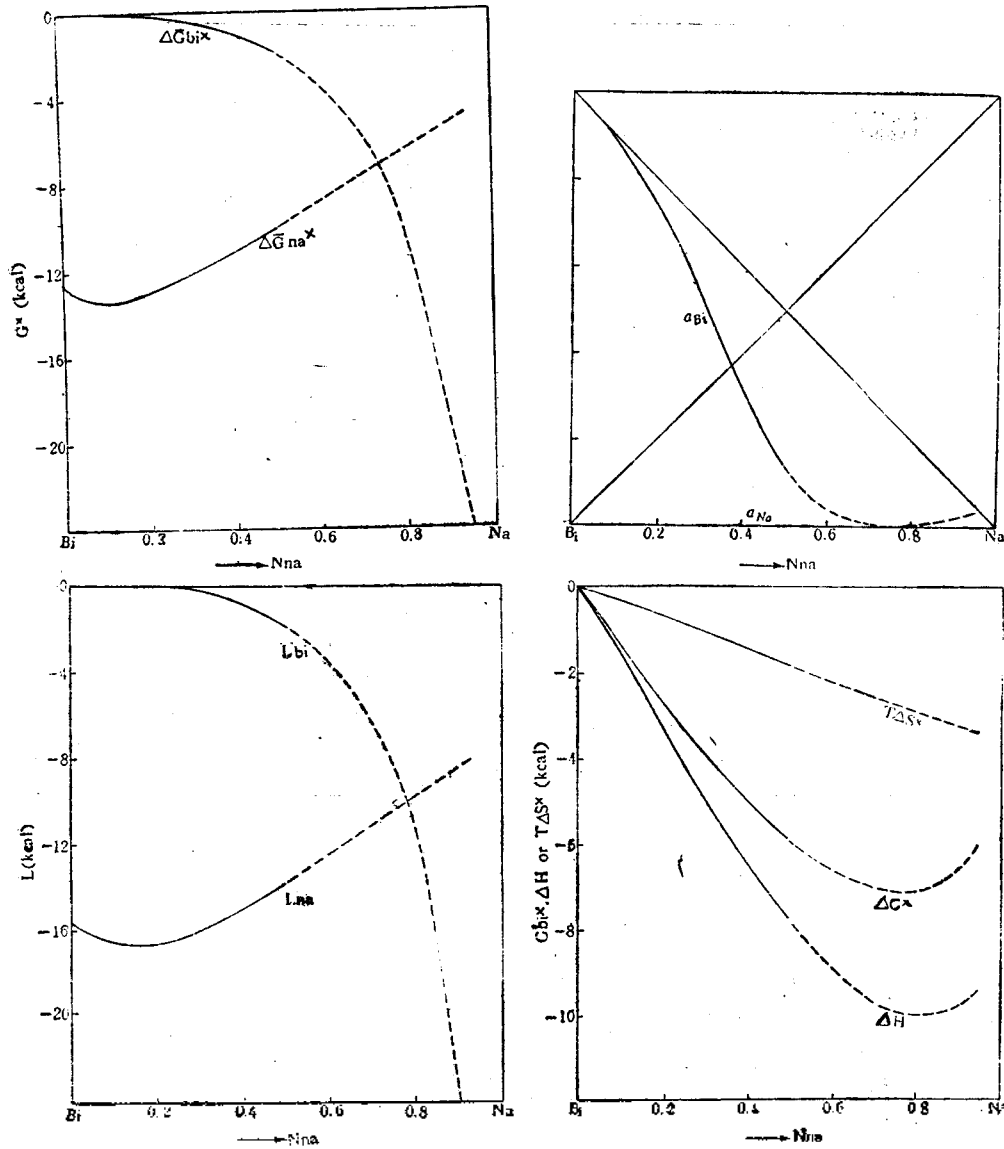


Fig. 7—Thermodynamic functions of BiNa solution at 427°C.

의 간단한 구조를 생각할 수 있다. Pb-Na系에서는 이系에서 生成되는 NaPb_5 , NaPb , Na_3Pb_2 및 Na_5Pb_4 의 어느 것이나 原子價法則에 따르지 않고 따라서 Zintl의 法則은 適用할 수 없다. 그러므로 Zintl의 法則의 判정으로서의 Pb-Na系의 各金屬間化合物은 어느 것이나 鹽類似構造를 가질 可能性은 적게 된다. 그러나 Hume-Rothery 相의 立場²⁵⁾에서 鹽類似結晶構造를 取扱하여 Pb-Na系를 各化合物에 관한 價電子濃度を 計算해 보

면 NaPb 가 5/2이며, 이것은 鹽類似結晶構造를 가진 NiAs 型의 價電子濃도와 同一한 것이다. 따라서 Hume-Rothery 相의 判정에 依하면 NaPb 가 鹽類似構造에 屬할 可能性이 있다. 以上과 같이 Pb-Na系, Bi-Na系의 各金屬間化合物중에서 鹽類似構造의 可能性을 가진 것으로서 NaPb 및 Na_3Bi 가 생각할 수 있으므로 NaPb 와 Na_3Bi 에 해당하는 組成에서 ΔH 등의 數値가 最高負價를 나타낸다고 할 수 있겠다.

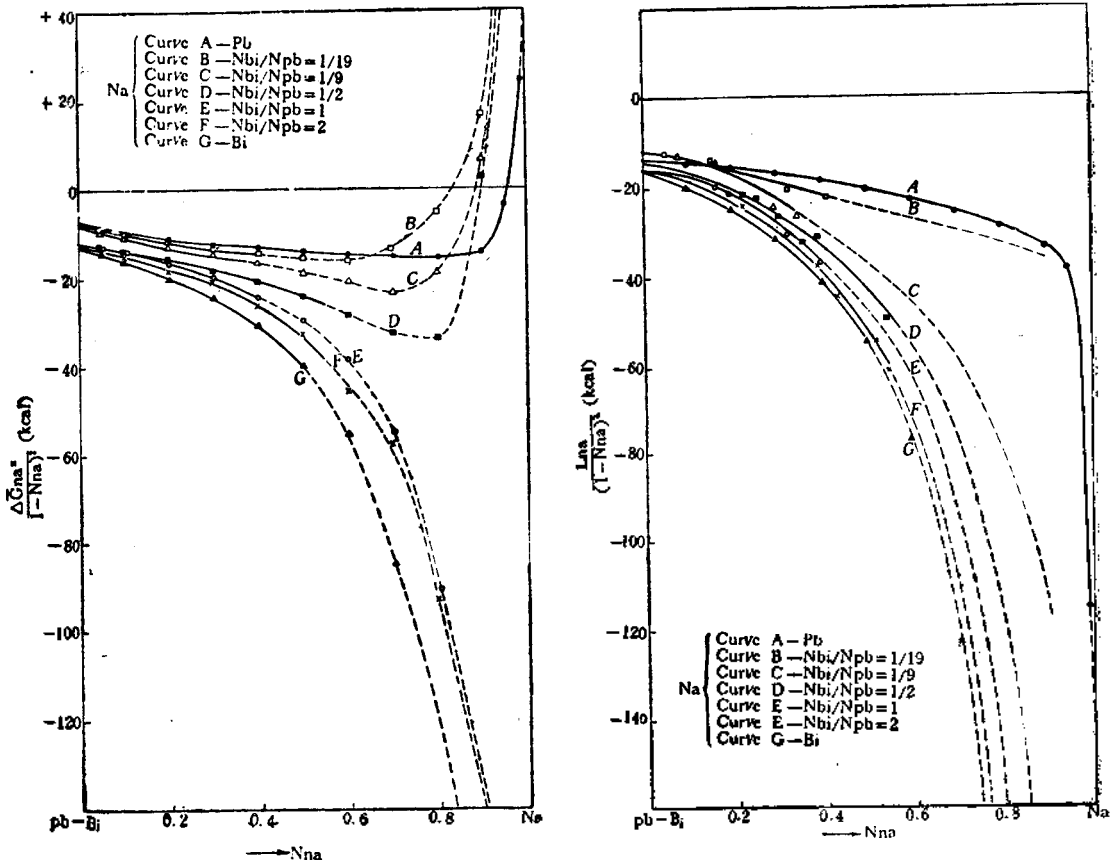


Fig. 8— α Function and $\bar{L}_{Na}/(1-N_{Na})^2$ of Pb-Bi-Na ternary solution at 427°C.

3) Pb-Bi-Na 系

既述의 實驗方法으로서 測定한 E.M.F.는 모두 溫度에 關하여 直線關係이며 $(\partial E/\partial T)_{N,P}$ 는 negative 或은 N_{Na} 0.15 以下의 Na 稀薄組成에 限해서 약간 positive 이었다. (10)式의 積分의 項은 E.M.F. 로부터 求한 α 函數를 N_{Na} 에 關하여 plotting 한 Fig. 8(左圖)의 곡선을 圖式積分하여서 求한 것이다. (10)式 關係는 ΔH 에 關하여서도 適用할 수 있으며 그의 積分은 역시 Fig. 8(右圖)에 表示된 $\bar{L}_{Na}/(1-N_{Na})^2$ 値와 N_{Na} 의 關係곡선에서 求할 수 있다. Fig. 9 및 Fig. 10은 (10)式에서 求한 ΔG^x 및 ΔH 에 關한 等值線이며 어느 것이나 Pb-Bi 系 쪽에서 最小負值, Bi-Na 系의 Na_3Bi 組成에서 最大負值가 되어 있다. 圖中の 點線(以下 같음)은 固相의 析出 範圍를 表示한 것이며 熔融狀態에 있어서의 실험결과를 外挿한 것이다. 本研究에서는 Fig. 11과 같은 等 ΔS^x 値도 決定하였으며 이 等 ΔS^x 値도 Bi-Na 系 쪽에서 最大負值이고 Pb-Bi 2元系가 regular solution 이면서도 Pb-

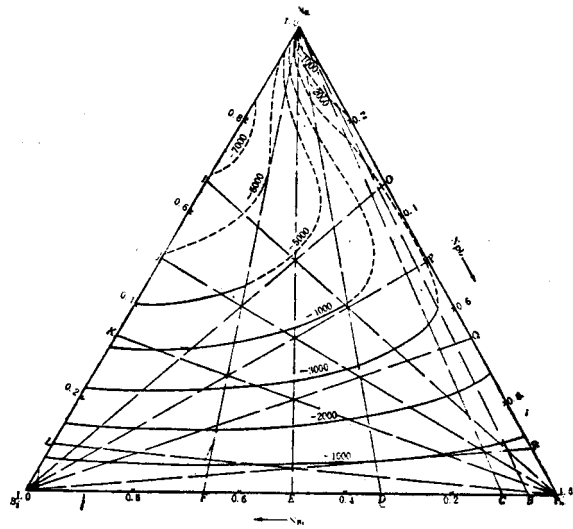


Fig. 9—Iso- ΔG^x lines of Pb-Bi-Na ternary solution at 427°C.

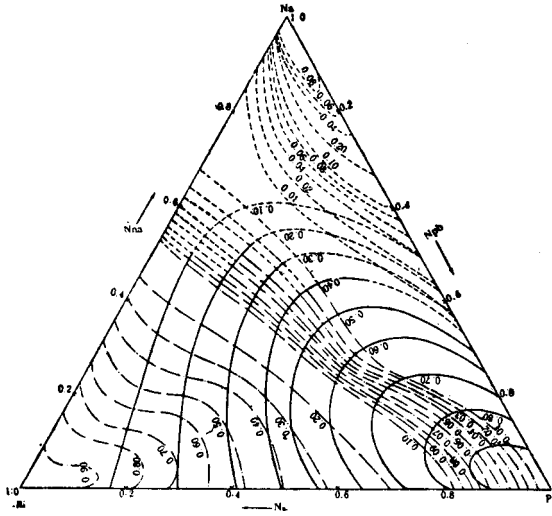


Fig. 10—Iso- ΔH lines of Pb-Bi-Na ternary solution.

Bi-Na 系는 高 Na 쪽 組成이 될수록 regular solution 부터 크게 deviation 하는 것을 알 수 있다.

(11) 式은 "slope-intercept method"로서 計算하였으 며 이 (11) 式關係는 ΔH 와 \bar{L} 의 關係에도 적용되는 것이다. 即 Fig. 9 및 Fig. 10의 等 ΔG^* 線 및 等 ΔH 線 부터 (11) 式을 使用함으로써 3元系에 있어서의 各成分의 ΔG_i^* , \bar{L}_i 를 求한다. ΔG_i^* 는 3元系 各成分의 거동 特히 活性度係數를 아는데 있어서의 指針이 되는 것이

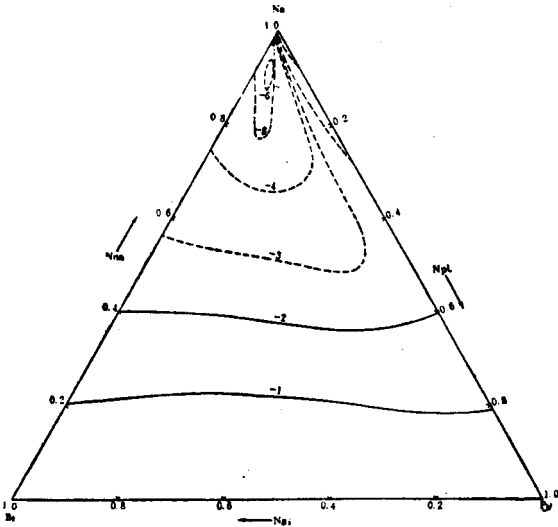


Fig. 11—Iso- ΔS^* lines of Pb-Bi-Na ternary solution at 427°C.

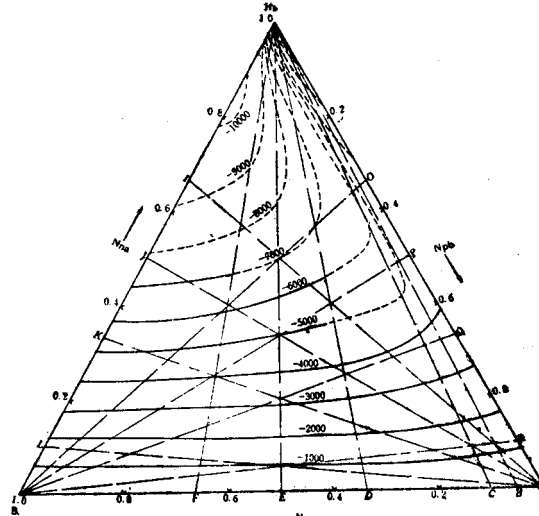


Fig. 12— L_0 -activity lines of Rb-Bi-Na ternary solution at °C.

activity line: Pb—, Bi— · — · —, Na— · — · —.

며 이 ΔG_i^* 와 組成의 關係로서 決定한 等活性度線은 Fig. 12와 같다. Fig. 12에서는 高鉛쪽의 bismuth 活性度에 關하여 特히 $a_{Bi}=0.10\sim 0.01$ 間의 等活性度線을 決定하였다. Pb-Bi-Na 系의 各成分의 거동은 이 等活性度線으로서 그 傾向을 알 수 있다. 即 Pb의 活性度는 全 組成에 걸쳐서 Raoult의 法則을 따르는 線 위에 있거나 또는 약간 positive deviation을 하고 Na 및 Bi의 活性度는 다같이 3元系의 廣範圍에 걸쳐서 크게 negative deviation을 나타내었다. Na의 活性度係數는 Bi 쪽으로 向하여 減少하며 Bi의 活性度係數는 N_{Bi} 약 0.30 以下の Pb 濃度 높은 組成에서는 Q ($N_{Pb}/N_{Na}=2$)-Bi 線 부터 Na 쪽에 걸쳐서 Bi의 活性度係數가 急減하는 傾向을 띠운다. 따라서 金屬間化合物 生成에 依한 原子間의 結合力과 活性度の 正負 deviation과의 關係부며 Bi 및 Na 間에 있어서의 金屬間化合物 生成의 強力한 傾向을 알 수 있다. 그리고 Fig. 9의 等 ΔG^* 線과 Fig. 10의 等 ΔH 線이 그의 同類型이며 따라서 partial molal quantities의 組成에 關한 傾向도 類似한 것을 豫測할 수 있는데 本研究에서 決定한 各曲線의 傾向으로서 이것을 確認할 수 있었다.

V. 結 論

粗鉛의 乾式脫鉛法에 關한 기초의 연구의 一端으로서 Dittmer 法의 기초가 되어 있는 Pb-Bi-Na 系에 關하

여 實驗을 실시하였다. 即 (1) 熔融 Pb-Bi 系, (2) Pb-Na 系, (3) Bi-Na 系 및 (4) Pb-Bi-Na 系の 極濃淡電池를 裝置하여 (1)에서는 370°~570°C 로, (2) (3) (4)에 있어서는 각각 380°~530°C, 382°~534°C 및 396°~534°C 의 溫度範圍에서 起電力을 측정하였다. 이들 結果는 모두가 起電力이 溫度에 대하여 直線關係임을 알 수 있었다.

각 2元系의 427°C 에 있어서의 熱力學的 諸量은 다음과 같은 傾向을 띠고 있었다. 即 각 성분들의 活性도는 모두 全組成에 걸쳐 negative deviation 을 나타내고 그 活性度係數는 (1), (2), (3)의 順序로 減少하였다.

Pb-Bi 系는 b 値가 -1111인 regular solution 이며 Pb 의 mole fraction 0.90 以上の 高鉛側조성에 있어서 Bi 의 活性度係數는 거의 一定值, 0.54이다. Pb-Na, Bi-Na 系는 兩者 모두 이들의 金屬間化合物 NaPb 및 NaBi에 해당하는 組成에서 ΔH 및 ΔG^\times 의 最高負值를 표시하는 傾向이 있으며, 이것은 NaPb 및 NaBi가 鹽類似結晶 構造를 가질 可能性이 있기 때문이라고 생각된다.

Pb-Bi-Na 系에서는 427°C 에 있어서의 等 ΔG^\times 線 및 等 ΔH 線이 거의 同類型이며, partial molal quantities 의 組成에 관한 傾向도 類似함을 確認하였고, Pb-Bi 系 쪽에서 最小值, Bi-Na 系의 NaBi 化合物에 해당하는 組成에서 最高負值를 나타내고 있다. 또 427°C 에 있어서의 等活性度線을 決定하여 본 結果, Pb 의 活性도는 全組成에 걸쳐 Raoult 의 法則에 따르든지 혹은 약간 positive deviation 을 나타내고 있는 반면, Na 및 Bi 의 活性도는 모두 3元系의 廣範圍에 걸쳐서 크게 negative deviation 을 보이고 있으며, 여기서 Na 및 Bi 간의 강력한 NaBi 生成傾向을 생각할 수 있다. 또 Pb-Bi-Na 3元系는 高 Na 쪽의 組成일수록 regular solution 부터 크게 deviation 하였다.

引用 文 獻

- 1) J.O. Betterton and Y. Lebedeff: *Trans. AIME*, **121**, 205(1936)
- 2) L. Jollivet: *Comptes Rendus*, **228**, 1495(1949)
- 3) T.R.A. Davey: *Trans. AIME*, **206**, 341(1956); *J. of Metals*, **8**, 341(1956)
- 4) T.R.A. Davey: *Erzmetall*, **10**, 53(1957)
- 5) National Lead Co.: U.S. Patent No.2, 365,177(1944)
National Lead Co.: U.S. Patent No.2, 402,316(1946)
- 6) C. Wagner: "Thermodynamics of alloys", (1952), p.13
- 7) L.S. Darken and R.W. Gurry: "Physical Chemistry of Metals", Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New York, (1953), p. 271
- 8) L.S. Darken: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2909(1950)
- 9) C. Wagner and G. Engelhardt: *Z. Phys. Chem. (A)*, **159**, 241(1932)
- 10) H.S. Strickler and Seltz: *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2084(1936)
- 11) J.F. Elliot and J. Chipman: *ibid*, **73**, 2683(1951)
- 12) U. Gonser: *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **1**, 1 (1954)
- 13) M. Kawakami: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **167**, 345 (1927~1928)
- 14) O.J. Kleppa: *J. Phys. Chem.*, **59**, 345(1955)
- 15) F.E. Wittig and F. Huber: *Z. Elektrochem.*, **60**, 1181(1956)
- 16) W. Oelsen and R. Bennewitz: *Arch. Eisenhüttenw.*, **29**, 663(1958)
- 17) P. Roy, R.L. Orr and Ralph Hultgren: *J. Phys. Chem.*, Aug. 1034(1960)
- 18) K. Hauffe and Vick: *Z. Elektrochem.*, **53**, 151(1949)
- 19) B. Porter and M. Feinleib: *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 300(1956)
- 20) P.M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys" 2nd Ed., McGraw-Hill Book Co., (1958)
- 21) K. Hauffe and C. Wagner: *Z. Elektrochem.*, **46**, 160 (1940) C. Wagner: "Thermodynamics of Alloys" (1952), p. 45
- 22) E. Zintl, J. Goubeau and W. Dullenkopt: *Z. Physik. Chem.*, **A 154**, 1(1931)
- 23) E. Zintl and H. Kaiser: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **211**, 113(1933)
- 24) E. Zintl and B. Brauer: *Z. Physik. Chem.*, **B 245** (1933)
- 25) W. Hume-Rothery: *J. Inst. Metals*, **35**, 295(1926)