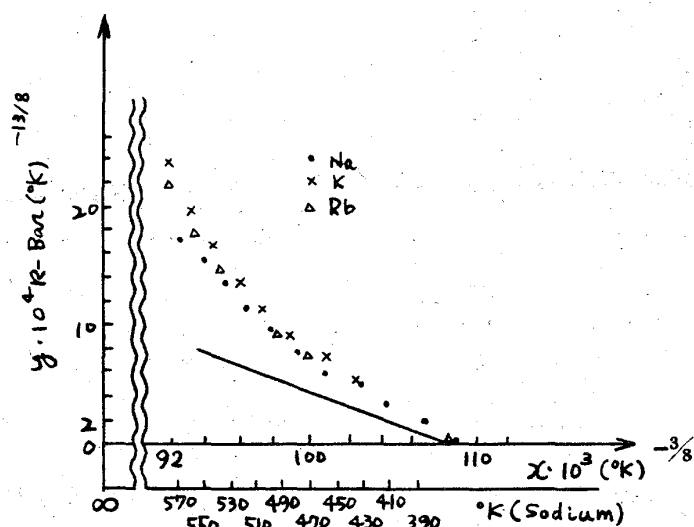




実測値 (κ_S) ○ 200 °K □ 240 °K
 計算値 (κ_T) 200 °K — 240 °K

第3図 Li - NH₃ 系の圧縮率

VI - 1. 溶融銅, 銀, 金合金系の混合熱

について

東北大選研 °板垣乙未生
 矢沢 彬

I 序

銅, 銀, 金と多価B金属との合金の状態図は, 比較的単純な挙動を示す多価B金属同士の状態図と異なっており, 高組成側で複雑な電子化合物を形成しており, むしろ遷移金属合金の状態図と類似している。このような挙動から, 溶融貴金属合金系の熱力学的性質や物理化学的性質に, 多価B金属合金に見られない特異性が生じることが予測される。

II 実験結果

断熱型熱量計を用いて混合熱測定を行ない, 結果は次式の関数を用いて整

理した。

$$\epsilon = \Delta H / x(1-x)$$

ϵ は相互作用エネルギー $\omega = x_{AB} - \frac{1}{2}(x_{AA} + x_{BB})$ に近似的に比例する量である。実験結果を第1～3図に周期律表に順じて示した。

Ⅲ．考 察

1. 混合熱と周期率の関係について

ϵ の同一族内での変化は銅系，銀系ではそれぞれ銅および銀の所属する第4周期，第5周期で最小値を示し，それから周期数が離れるにつれ正方向にずれている。金系では逆に第6周期で最大値を示し，周期数が減るにつれ負方向にずれている。従来の混合熱に関する諸モデルで基本的因子として考えられている Size factor, electronegativity factor を銀系について第1表に示した。同一族内では electronegativity factor はさほどの変化を示さない。銀系の混合熱の規則性から Size factor は第5周期で最小値を示す筈であるが，実際は周期数が増すにつれ大きくなっており，下述するような他の因子をも考慮する必要があるものと考えられる。

2. ϵ の組成依存性について

銅系，銀系では化合物生成合金の ϵ はそれらの高組成側で急激に負に大きくなっており，高組成側で相互作用エネルギーが急激に増大していることを示している。

N. Engel⁽¹⁾ は，銅，銀，金は金属状態では 8.5 個の d 電子と 2.5 個の外殻電子からなる遷移金属的な電子構造を示す，という仮説をたてている。この妥当性については今後の検討を要するが，この仮説を用いると， ϵ の挙動がうまく説明できるように思われる。Engel の仮説および結晶構造と外殻電子数の関係⁽²⁾を用いて銅－ガリウム合金の電子分布を計算した結果を第4図に示す。銅の高組成側でかなりの bonding d 電子が存在することになり，これらが共有結合のような形で相互作用エネルギーに大きな寄与をしていることが考えられる。金系の ϵ は金組成の 1 次関数で示されるが，この現象はイオン結合性の強い化合物 AuX_2 の影響が融体中に存在するためと考えられる。

3. 銅, 銀, 金合金系の混合熱の比較

金系の混合熱は electronegativity factor が著しく大きいため, 銅や銀系に比べて負に大きな値を示す。銅系の Size factor は銀系に比べて著しく大きいにもかかわらず, 混合熱は銀系より負に大きな値を示している。上述の d bonding の概念を用いて, 相互作用エネルギーに対する銅の 3 d 電子の寄与が銀の 4 d 電子による寄与よりも大きいとすると, この現象を説明できる。

参 考 文 献

- 1) N. Engel: Acta Met., 15 (1966), 557.
- 2) W. Hume-Rothery and G. V. Raynor: The Structure of Metals and Alloys, Institute of Metals Monograph No. 1. (1954).

第 1 表 銀合金の E, S

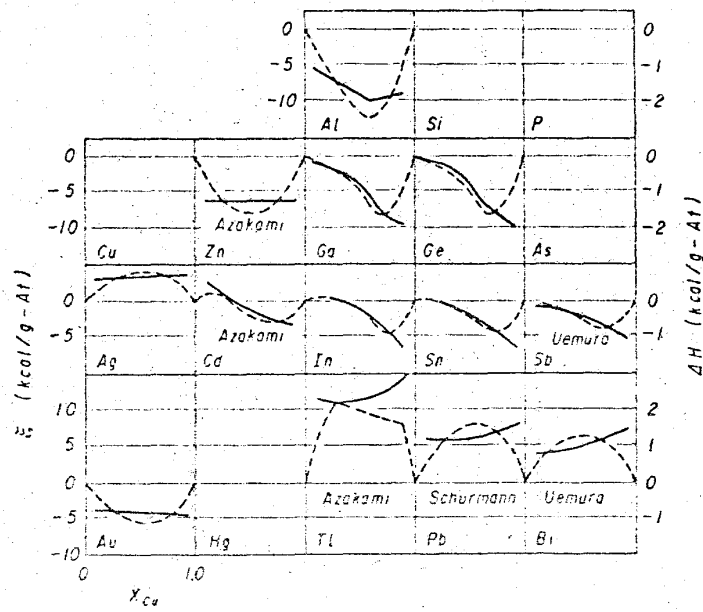
E=0.16 S=0.03 A l	E=0.01 S=0.04 S i	E=0.04 S=? P
E=0.09 S=0.01 G a	E=0.01 S=0.09 G e	E=0.01 S=? A s
E=0.04 S=0.40 I n	E=0.01 S=0.47 S n	E=0 S=0.61 S b
E=0.01 S=0.56 T l	E=0.01 S=0.68 P b	E=0 S=0.80 B i

$$E = (\chi_{Ag} - \chi_B)^2$$

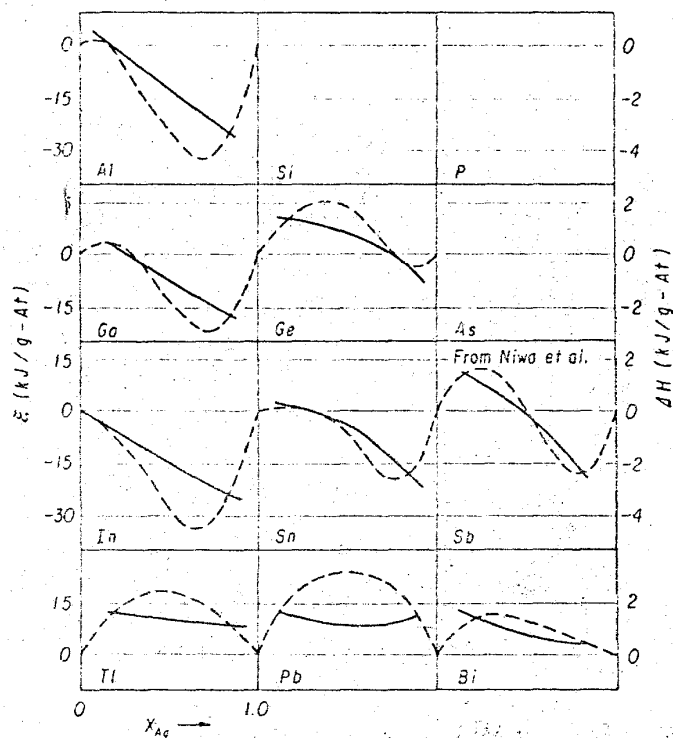
$$V = \frac{|V_{Ag} - V_B|}{V_{Ag}}$$

χ : 電気陰性度

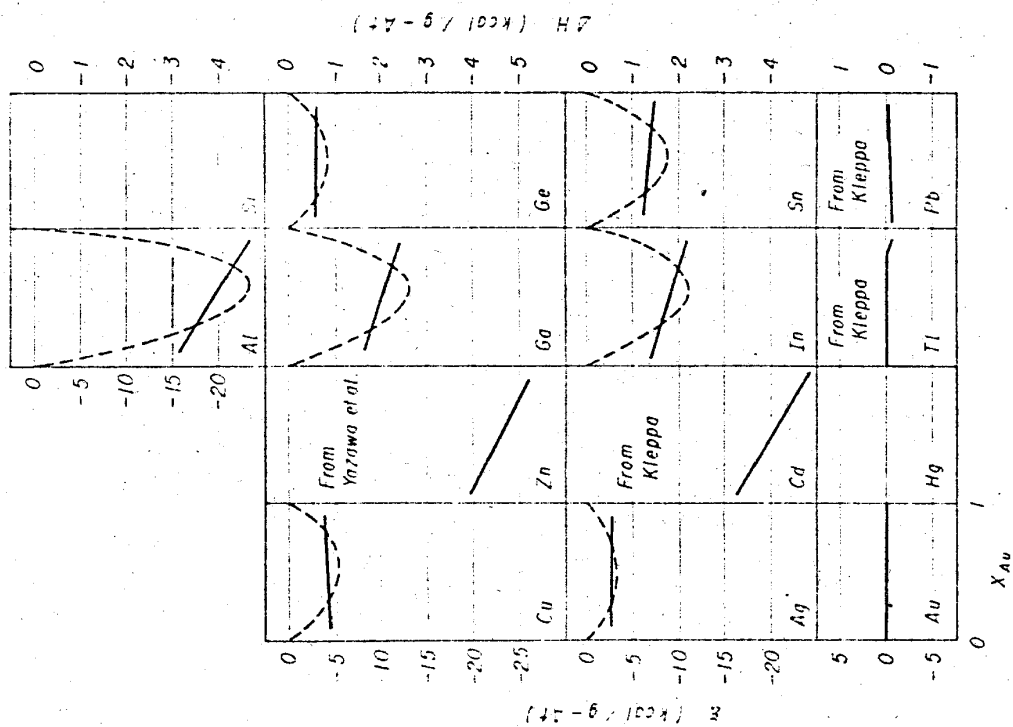
V: 原子容積
(1モル)



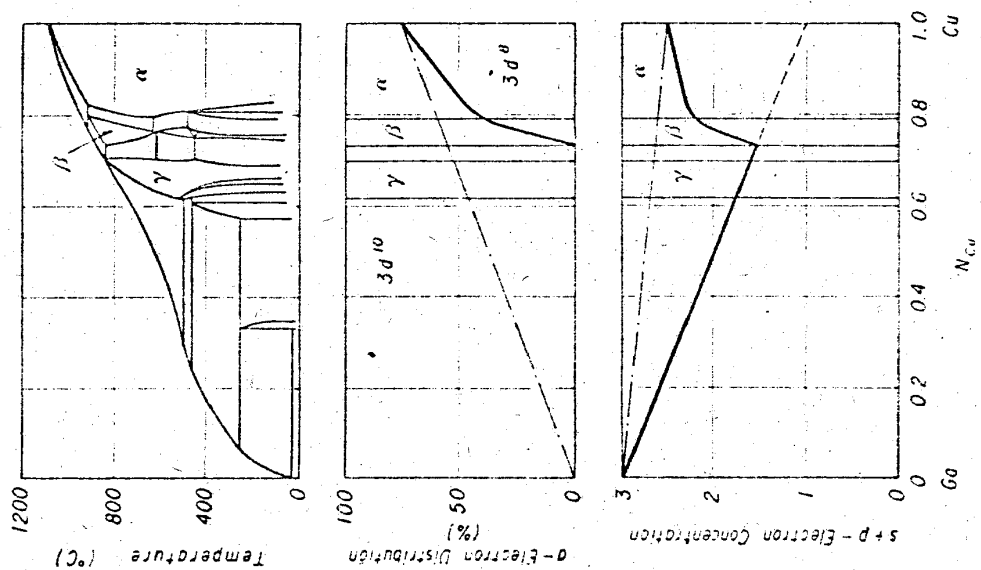
第 1 図 銅合金の混合熱 (1100°C)



第 2 図 銀合金の混合熱 (970°C)



第3図 金合金の混合熱 (1100°C)



第4図 銅-ガリウム合金（固相）の電子分布