

Cr-S 系不定比相の固溶体生成エンタルピーの測定

内田 隆, 浅倉こずえ, 脇原将孝, 谷口雅男*

(平成2年10月22日受理)

Enthalpy of Formation of a Solid Solution
in the Cr-S System

Takashi Uchida, Kozue Asakura, Masataka Wakihara, and Masao Taniguchi*

(Received October 22, 1990)

Enthalpy changes of combustion (ΔH_c) of nonstoichiometric chromium sulfides; trigonal- Cr_2S_3 (t- Cr_2S_3) and rhombohedral- Cr_2S_3 (r- Cr_2S_3), were measured by using a Tian-Calvet type twin-calorimeter. The enthalpy change of phase transformation from t- Cr_2S_3 to r- Cr_2S_3 ($\text{CrS}_{1.471}$ to $\text{CrS}_{1.478}$) was found to be; $\Delta H_T/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -83.16$. In the nonstoichiometric t- Cr_2S_3 phase ($\text{CrS}_{1.402}$ - $\text{CrS}_{1.471}$), the ΔH_c value stayed unchanged at about $-840\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in the compositional range of $\text{CrS}_{1.450}$ - $\text{CrS}_{1.471}$, while it increased with decreasing sulfur composition (x in CrS_x) up to c.a. $-420\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at $\text{CrS}_{1.402}$, suggesting that the crystal lattice of CrS_x becomes more stable at lower sulfur compositions in the t- Cr_2S_3 phase. The enthalpies of the formation of solid solution (ΔH^{ss}) in the t- Cr_2S_3 phase were also estimated by assuming $\text{CrS}_{1.478}$ (sulfur-rich end of the t- Cr_2S_3 phase) as the standard state and that the more sulfur deficient compositions than $\text{CrS}_{1.478}$ were considered to be formed by the dissolution of Cr atoms into $\text{CrS}_{1.478}$. ΔH^{ss} was almost zero in the compositional range of $\text{CrS}_{1.450}$ - $\text{CrS}_{1.471}$, while it increased with decreasing sulfur composition x in $x < 1.450$. It went through a maximum of c.a. $370\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at $\text{CrS}_{1.440}$ and then decreased.

1. 緒言

Cr-S 系には, 単斜晶系 CrS, 六方晶系 Cr_7S_8 , 同 Cr₅東京工業大学工学部化学工学科: 東京都目黒区大岡山
2-12-1 〒152*神奈川工科大学工学部工業化学工学科神奈川県厚木
市下萩野1030 〒243-02Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology: Ookayama, Meguro-ku Tokyo
152, Japan*Department of Applied Chemistry, Kanagawa Institute of Technology: 1030 Shimohagino, Atsugi,
Kanagawa 243-02, Japan

S₆, 単斜晶系(monoclinic) Cr₃S₄, 三方晶系(trigonal) Cr₂S₃, および菱面体晶系(rhombohedral) Cr₂S₃の各相が知られている。これら各相はいずれも NiAs 型構造 (Fig. 1) を母体としているが, CrS では低温で単斜晶系に歪んでいる。また, 硫黄組成が $x > 1$ (CrS_x) である各相では NiAs 構造の 1 層おきの Cr 面から Cr 原子がぬけて空孔となり, つまり, Cr 原子が完全に充填された金属面 (fully occupied layer; F.L.) と空孔を含む金属面 (partially occupied layer; P.L.) が六方晶系の C 軸方向に交互に積重なる構造をとる。上述の各相は, P.L. 内で Cr 原子が Fig. 2 に示すように, 規則的に配列 (ordering) することにより形成されるが, 多くの相は不定比均一相を持つ²⁾。また, Cr₃S₄ 相では格子が歪んで単斜晶系を示す。Cr₂S₃ 相 (六方晶系) は

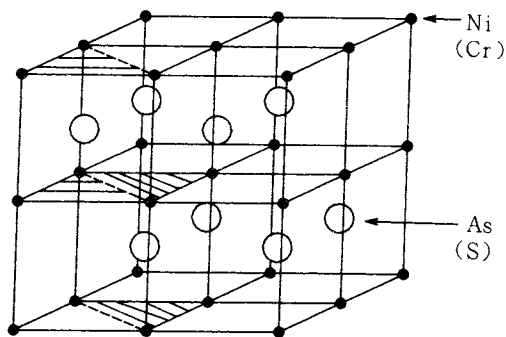


Fig. 1 Illustration of the NiAs structure.

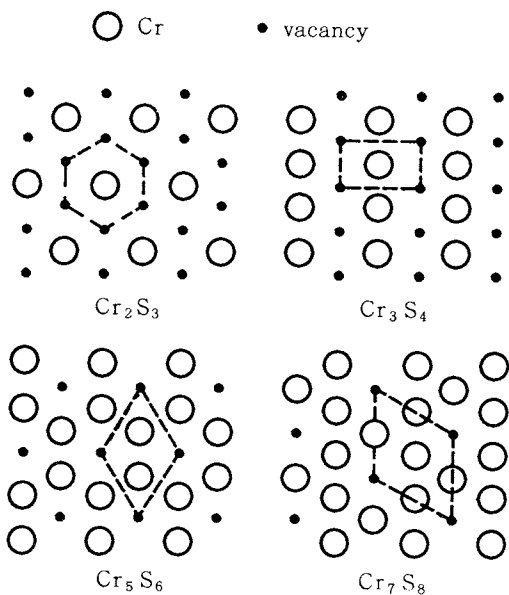


Fig. 2 Atomic arrays of chromium in the partially filled chromium layers of Cr_2S_3 , Cr_3S_4 , Cr_5S_6 , and Cr_7S_8 .

やはり不定比相を示すが、硫黄組成の低い領域では三方晶系、定比の Cr_2S_3 に近い領域では菱面体晶系の2種類の結晶構造 (Fig. 3) をとり、両者の間には狭い二相共存領域が見られる。

以上のように Cr-S 系化合物の結晶構造、および相関係は比較的詳しく調べられている。

一方、Cr-S 系の熱力学的特性について、Hager と Elliott⁹⁾ は



の反応の1375-1570K における Gibbs エネルギーとして

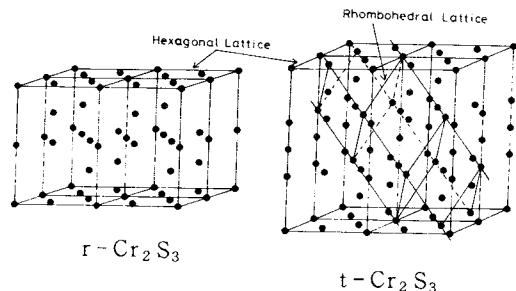


Fig. 3 Schematic illustrations of the crystal structures of trigonal- Cr_2S_3 (t- Cr_2S_3) and rhombohedral- Cr_2S_3 (r- Cr_2S_3). Sulfur atoms are eliminated for simplicity.

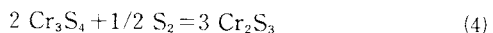
$$\Delta G_r^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 112.1 - 6.7 \times 10^{-3} (T/\text{K}) \quad (2)$$

を得た。また、Young ら⁴⁾ は 973K における CrS の生成 Gibbs エネルギーとして

$$\Delta G_r^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -140 \pm 8 \quad (3)$$

を得た。Hager らの式を 973K に外挿し、 H_2S の 973K での生成 Gibbs エネルギー ($\Delta G_r^\circ = -42.554 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) を考慮すると 973K での CrS の生成 Gibbs エネルギーは $-148.13 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と見積もられ、Young らと測定範囲は異なるが、互いに大きな矛盾はない。

Igaki ら⁶⁾ はブルドンゲージを用いて、Cr-S 系の平衡硫黄分を測定し、



の硫化反応に対し、 $1270 < (T/\text{K}) < 1370$ の温度範囲で、次のような Gibbs エネルギーを報告している。

$$\Delta G_r^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -246.9 + 0.162 (T/\text{K}) \quad (5)$$

この式の 973K への外挿値は $-89 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、Young ら⁴⁾ の報告する $-(77 \pm 2) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ との一致はあまり良くない。

O'Hare⁷⁾ は (2) 式のデータと CrS° , H_2 , Cr および H_2S° の熱力学データ ($\Phi_m^\circ(T, T)^\circ$) を用いて、熱力学第三法則から $\Delta H_m^\circ(\text{CrS}_{\text{crst}, 298.15}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -154 \pm 2$ を得た。Mills⁸⁾ はやはり (2) 式のデータから、第二法則を用いて $\Delta H_m^\circ(\text{CrS}_{\text{crst}, 298.15\text{K}}) = -145 \pm 17 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得ている。

以上のように、Cr-S 系化合物の熱力学データに関しては、各研究者間のデータの整合性は不十分であり、また研究例もあまり多くない。

著者らは、これまでに、Nb-S 系¹⁰⁾, Ti-S 系¹¹⁾, Ta-S 系¹²⁾ 不定比硫化物の酸化雰囲気中での燃焼熱を高温カ

ロリメーターを用いて測定し、各不定比相における固溶体生成エンタルピーを決定してきた。本研究ではこの手法を用いて Cr-S 系化合物の不定比相について、各組成試料の燃焼熱を測定し固溶体生成エンタルピーを求めることを目的とする。

2. 実験方法

金属クロム粉末 (100メッシュ, 99.9%) を硫化水素雰囲気中で 800°C まで徐々に昇温し、その後 2 日間反応させる。生成物をメノウ乳鉢中で粉砕した後、同様の硫化を再度行なう。これにより金属クロムは完全に硫化されて $X > 1.5(\text{CrS}_x)$ の高硫黄組成硫化クロムを得ることができる。Cr₃S₄, trigonal-Cr₂S₃ (以後 t-Cr₂S₃ と略す) および rhombohedral-Cr₂S₃ (以後 r-Cr₂S₃ と略す) 各相の不定比組成試料は、H₂S/H₂ 系緩衝気体混合法^{13,14)}を用いて硫黄分圧 (P_{S₂}) を 10⁻⁸ ~ 1 atm の範囲内で制御し、この制御した P_{S₂} のもとで上述の硫化クロムを、反応温度 800°C で平衡になるまで (14-16 時間) 反応させて得た。得られた不定比硫化物の組成は、試料を空气中で 1000°C で 24 時間加熱して Cr₂O₃ に酸化する際の重量変化から決定した。測定精度は X (CrS_x) の値で ±0.003 であった。

2.1 高温カロリメーター

本研究で用いたカロリメーターは双子型高温熱伝導カロリメーター (Tian-Calvet 型カロリメーター^{15,16)} と呼ばれ、温度を厳密に制御した恒温体中に 2 つの等価な伝導型カロリメーターを熱的に対称な位置に設置したものである。詳細については前報¹⁰⁻¹²⁾に記す。Calvet¹⁶⁾によれば、このような、伝導型カロリメーターにおいては、試料で発生または吸収した全熱料を、Q、反応開始後の試料と恒温体との時間 t における温度差を ΔT(t) とすると、

$$Q = K \int_0^{\infty} \Delta T(t) dt$$

の関係がある。ただし、K は定数であり、同一の装置で同一の測定条件 (温度、試料の熱容量等) であればつねに一定の値となる。従って、発熱量 (または吸熱量) Q は、直列に接続された熱電対によって検出された温度差 ΔT(t) を時間積分した値に比例し、発(吸)熱量既知の反応により、定数 K を求めておけば、Q の値そのものを知ることができる。

本研究では、市販の Nb₂O₅ を水素気流中で 950°C, 14 時間還元することにより得られる NbO₂ が 630°C の酸素気流中で NbO_{2.5} (Nb₂O₅) に酸化される時の燃焼熱: ΔH_m/kJ·mol⁻¹ = -153.75¹⁷⁾を用いて定数 K を決

定した。

熱対称の位置におかれた、もう一つの全く等価なセルは、気温の変化等により、恒温体の温度が微小に変動した時の ΔT(t) への影響を相殺するためのものである。

サーモパイルからの出力は数 μV と低いので、マイクロボトルメーター (Ohkura; AM1001) により増幅後、AD コンバーター (Canopus; CAD12-4) によりデジタル化し、RS-232C を通してパーソナルコンピュータ (NEC PC-9801F2) に取込んで、データの処理および保存を行なった。

2.2 Cr-S 系不定比相の燃焼熱測定

Cr-S 系各不定比組成硫化物は X 線回折 (Cukα) により、単相であることを確認した後、粒径を 53~61 μm (250~270 mesh) にそろえた。予備実験から t- および r-Cr₂S₃ 相に属する試料は、約 10 mg を酸素雰囲気中で 630°C で酸化すると数分以内に完全に Cr₂O₃ にまで酸化されることを確認できたが、monoclinic-Cr₃S₄ (m-Cr₃S₄) 相についてはカロリメーターの上限温度の 650°C 以下では完全には酸化されなかった。したがって、燃焼熱測定は t- および r-Cr₂S₃ 相についてのみ行なった。

測定手順は前報に記したものと同様である¹⁰⁻¹²⁾。セル内に流す酸素の流速は 2 cm/s とした。

3. 結果および考察

3.1 Cr-S 系の平衡硫黄分圧一組成等温線

反応温度 800°C においてさまざまな硫黄分圧のもとに生成した試料の組成分析から得られた平衡硫黄分圧

Table 1 Enthalpies of combustion (-ΔH_c) for the Cr-S system.

	Composition x (in CrS _x)	-ΔH _c (kJ·mol ⁻¹)
t-CrS _x	1.402	385.8 ± 16.9
	1.419	517.9 ± 15.7
	1.424	582.1 ± 15.0
	1.429	644.8 ± 9.9
	1.442	822.7 ± 14.9
	1.457	584.5 ± 6.4
	1.461	581.6 ± 10.9
	1.471	855.5 ± 8.6
r-CrS _x	1.478	938.6 ± 4.2

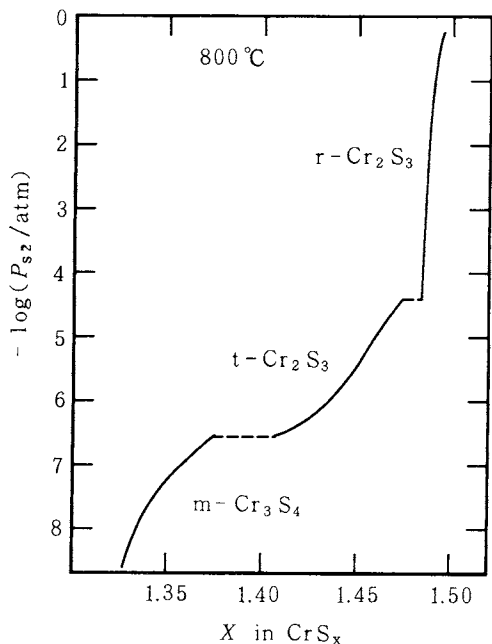


Fig. 4 Equilibrium sulfur partial pressure-composition isotherms of the Cr-S system at 800°C.

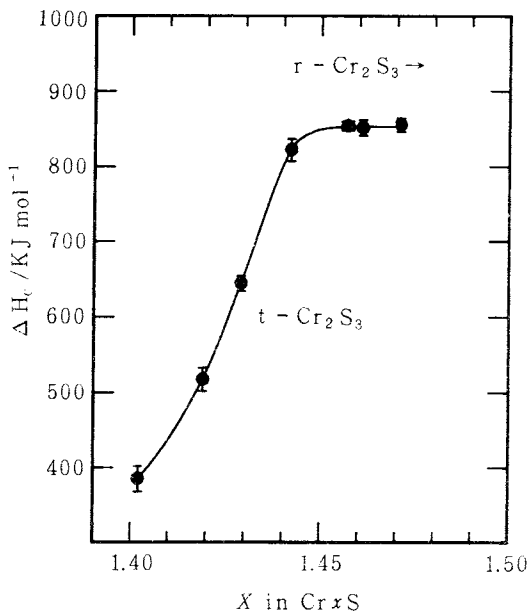


Fig. 5 Compositional variation of combustion enthalpy observed for t- and r-Cr₂S₃ phases.

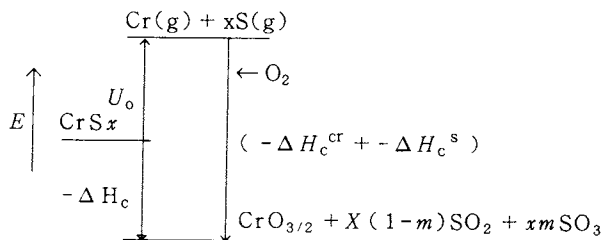


Fig. 6 Schematic diagram of the energy states in the combustion reaction of chromium sulfides.

一組成等温線を Fig. 4 に示す。monoclinic-Cr₃S₄, t- および r-Cr₂S₃ 各相の間にはそれぞれ短い二相共存領域が見られ、これらの相転移は一次転移であると考えられる。r-Cr₂S₃ 相の組成幅は図に示されるように非常に小さい。

3. 2 燃焼熱の測定

t- および r-Cr₂S₃ 両相における燃焼熱-ΔH_cを Table 1 および Fig. 5 に示す。Fig. 5 中のエラーバーは Table 1 の平均偏差を表す。ここで観測される燃焼熱 ΔH_cは、次式で表されるような意味をもつ。

$$\Delta H_c = \Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{S}_3) + x \{ m \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) + (1-m) \times \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) \} + U(\text{CrS}_x)$$

ただし、U(CrS_x) は CrS_x 結晶を元素に分解する時のエンタルピー変化であるが、固体反応では、

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

において ΔV=0 であり、エンタルピー変化はすなわち、内部エネルギー変化(凝集エネルギー)と考えることができる。式中 m は硫黄の燃焼に際して発生する SO₂ と SO₃ の比 (0 < m < 1) を表すが現在明確な値は得られていない。しかし、本実験の条件下では m は組成によらず一定であると仮定する。U(CrS_x) は正の値であり、他は負の値であるため、Fig. 6 に示すような概念図を描くことができる。Fig. 6 から明らかのように、同じ硫黄組成では凝集エネルギーが大きいほど、即ち結晶が安定なほど、観測される燃焼量(-ΔH_c)は小さくなること分かる。

Fig. 5 によれば -ΔH_c は X < 1.45 で急激に減少しており、硫黄組成減少とともにより結晶が安定になることが予想される。Cr₃S₄ 相の試料を 630°C で完全酸化することができなかったことから、Cr₃S₄ 相においては結晶の凝集エネルギーは、t-Cr₂S₃ 相よりさらに大きいと考えられる。

Fig. 4 で等温線に不連続の観測された t- および r-

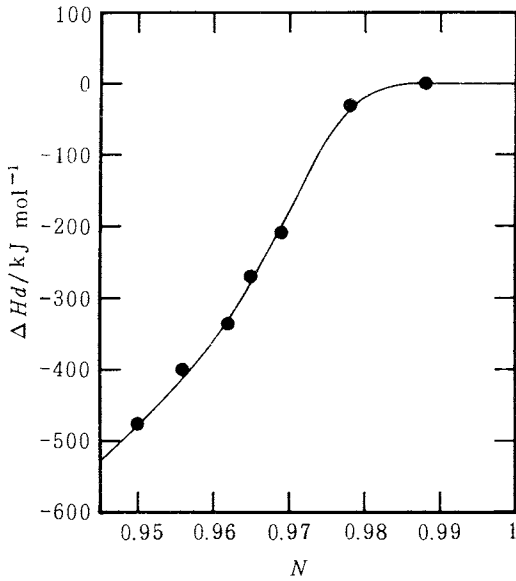


Fig. 7 Plot of the deviation of combustion enthalpy from that of the standard state ($\text{CrS}_{1.475}$) vs. molar fraction of $\text{CrS}_{1.475}$, N in the nonstoichiometric $\text{Cr}_{1+a}\text{S}_{1.475}$ ($t\text{-Cr}_2\text{S}_3$) phase.

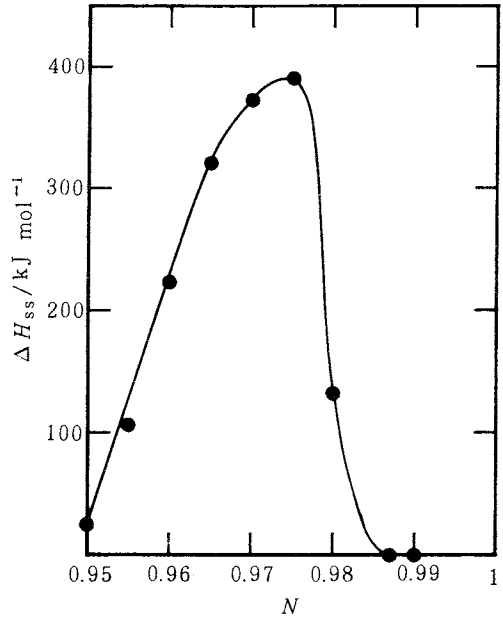


Fig. 9 Partial molar enthalpy of solid solution vs. molar fraction of $\text{CrS}_{1.475}$, N .

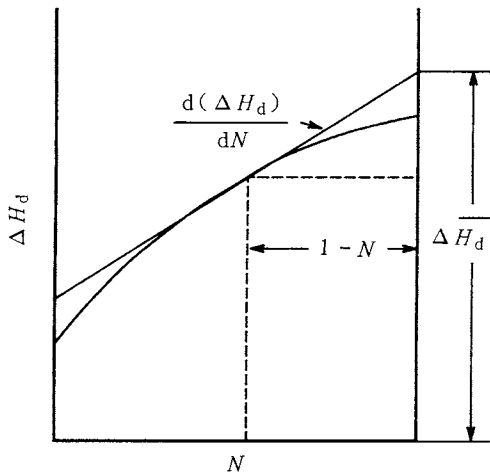


Fig. 8 Illustration of the graphical method to obtain partial molar enthalpies of solid solution, $\text{Cr}_{1+a}\text{S}_{1.475}$.

Cr_2S_3 相の間で、燃焼熱にも不連続が見られ、この相転移が一次転移であることを裏づける結果となった。 $t\text{-Cr}_2\text{S}_3$ 相から $r\text{-Cr}_2\text{S}_3$ 相への相転移エンタルピー $-\Delta H_t$ は、

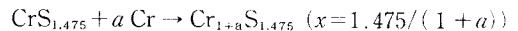
$$(\Delta H_t/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -83.16$$

と見積もられた。 $r\text{-Cr}_2\text{S}_3$ 相では $-\Delta H_t$ が大きくなっており、結晶の安定性は減少する。

3. 3 固溶体生成エンタルピー

Fig. 5の燃焼エンタルピーをもとに、 $t\text{-Cr}_2\text{S}_3$ 相の不定組成における固溶体生成エンタルピーを計算する。

$t\text{-Cr}_2\text{S}_3$ 相には定比組成 ($\text{CrS}_{1.500}$) が存在しないので、最も硫黄組成の高い $\text{CrS}_{1.475}$ を基準状態として選び、これより低硫黄組成側の不定比組成 (CrS_x) は、 $\text{CrS}_{1.475}$ に Cr が固溶して生成すると考える。すなわち、



この時、 $\text{Cr}_{1+a}\text{S}_{1.475}$ (CrS_x) と、基準となる $\text{CrS}_{1.475}$ とのエンタルピー変化を ΔH_d とすると、

$$\Delta H_d = (-\Delta H_c) - (-\Delta H_c, x=1.475)$$

ここで、 $(-\Delta H_c)$ 、 $(-\Delta H_c, x=1.475)$ はそれぞれ CrS_x 、 $\text{CrS}_{1.475}$ (基準組成) における燃焼熱を表す。また、 $\text{Cr}_{1+a}\text{S}_{1.475}$ における $\text{CrS}_{1.475}$ のモル分率、 N とすると、 N は次式で表される。

$$N = 1/(1+a)$$

Fig. 7 に ΔH_d と N の関係を示す。次に、この図を用いて $\text{CrS}_{1.475}$ に Cr が固溶する部分モルエンタルピーを求める。この部分モルエンタルピーを ΔH^{ss} と表すと、 ΔH^{ss} は Gibbs-Duhem 式を用いて、次式により計

算することができる (Darken および Gurry¹⁸⁾ 参照)。

$$\Delta H^{ss} = \Delta H_d = \Delta H_d + (1 - N) [d(\Delta H_d)/dN]$$

この式は、 ΔH_d すなわち ΔH^{ss} が、Fig. 8 に示すように、曲線に各組成で接線を引くことにより、それらの接片から求められることを表す。Fig. 9 に、このようにして得られた t-Cr₂S₃ 相の不定比相内における固溶体生成エンタルピーを示す。Fig. 9 が示すように、 ΔH^{ss} は Cr 濃度の小さいところではほぼ 0 であり、その後 Cr 濃度の増加とともに ΔH^{ss} も増大するが、 $N = 0.974$ (CrS_{1.473}) をピークとして再び減少する。固溶の始まる極初期には理想的な混合が起こり、固溶体の生成エンタルピーはほぼ零となることが予想される。

文 献

- 1) F. Jellinek, *Acta Cryst.* **10**, 620 (1957).
- 2) H. Rau, *J. Less-Common Met.* **55**, 205 (1977).
- 3) J. P. R. Hager and J. F. Elliot, *Trans. Met. Soc. AIME* **239**, 513 (1967).
- 4) D. J. Young, W. W. Smeltzer, and J. S. Kirkaldy, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1221 (1973).
- 5) *JANAF Thermodynamical Tables, 3rd Edition*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Suppl. 1 (1985).
- 6) K. Igaki, N. Ohashi, and M. Mikami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 1424 (1971).
- 7) P. A. G. O'Hare, *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 675 (1987).
- 8) K. C. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides, and Tellurides*, Butterworths, London (1974).
- 9) V. P. Glushko, L. V. Gurvich, G. A. Bergman, I. V. Veits, V. A. Medvedev, G. A. Khachkuruzov, and V. S. Yungman, *Thermodynamicheskie Svoystva Individual' nikh Veshchestv*, Vols. I-IV, Nauka: Moscow, 1978-1982.
- 10) M. Nishio, N. Kuwata, H. Hinode, M. Wakihara, and M. Taniguchi, *Thermochim. Acta* **88**, 101 (1985).
- 11) N. Kuwata, M. Nishio, H. Hinode, and M.

Wakihara, *Ibid* **109**, 181 (1986).

- 12) A. Oshima, N. Kuwata, K. Asakura, T. Uchida, and M. Wakihara, *Ibid* **157**, 123 (1990).
- 13) T. Uchida, H. Hinode, M. Wakihara, and M. Taniguchi, *Met. Trans. B* **12B**, 71 (1981).
- 14) T. Uchida, T. Yoneyama, M. Yoshida, M. Wakihara, and M. Taniguchi, *Mat. Res. Bull.* **25**, 1263 (1990).
- 15) M. Tian, *Bull. Soc. Chim. Fr. Ser. 4* **33** 427 (1923).
- 16) E. Calvet, C. R. Hebt, *Seances Acad. Sci* **226**, 1702 (1948).
- 17) 日本熱測定学会, "熱力学データベース MALT" 科学技術社, 1986.
- 18) L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGRAW-HILL Co., Inc., New York, 1953.

要 旨

不定比硫化クロム, trigonal-Cr₂S₃ (t-Cr₂S₃) および rhombohedral-Cr₂S₃ (r-Cr₂S₃) の燃焼熱 (ΔH_c) を双分子型, Tian-Calvet タイプカロリメーターを用いて測定した。t-Cr₂S₃ から r-Cr₂S₃ (CrS_{1.471} → CrS_{1.478}) への相転移エンタルピーは: $\Delta H_T/kJ \cdot mol^{-1} = -83.16$ と計算された。t-Cr₂S₃ の不定比相内 (CrS_{1.402} - CrS_{1.471}) において、 ΔH_c の値は CrS_{1.450} - CrS_{1.471} では -840 kJ · mol⁻¹ でほぼ一定であったが、 X (in CrS_x) < 1.450 では硫黄組成 X の減少とともに増加し、CrS_{1.402} では約 -420 kJ · mol⁻¹ となった。これは t-Cr₂S₃ 相内で硫黄組成の減少とともに結晶格子が、より安定になることを示す。t-Cr₂S₃ 相内での固溶体生成エンタルピー (ΔH^{ss}) も見積もられた。CrS_{1.475} (t-Cr₂S₃ 相の硫黄過剰側最終組成) を基準組成とし、これに Cr が固溶することにより不定比組成が形成される。 ΔH^{ss} は CrS_{1.475} - CrS_{1.450} ではほぼ零であったが、硫黄組成の減少とともに増加し、370 kJ · mol⁻¹ をピーク値 (硫黄組成: CrS_{1.440}) として再び減少した。