熔融 $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ 2 成分系の表面張力*

梅 津 良 昭** 川 田 正 美***
中 村 英 次**** 江 島 辰 彦**

Yoshiaki Umetsu, Masami Kawada, Eiji Nakamura and Tatsuhiko Ejima : Surface Tension in the Binary $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ System. The surface tensions of binary $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ melts have been measured by the maximum bubble method in the temperature range up to about 200°C above the liquidus. The changes of liquid structure or the constituent ionic species have also been estimated on the basis of the present results and the data on the density, electric conductivity and viscosity reported in the previous papers. The results are summarized as follows :

(1) At each composition the surface tension shows an approximately linear decrement with rising temperature. The surface tension of molten ZnCl_2 has a considerably low value and a low temperature coefficient as compared with other chlorides. This seems to indicate the associating property as previously suggested by the authors.

(2) There are inflection points at about 50 mol% PbCl_2 in the plots of surface tension, temperature coefficient of surface tension and surface enthalpy per unit area against composition. It is to be noted that $d\sigma/dT$ corresponding to the surface entropy per unit area, varies only slightly with PbCl_2 content in the composition range less than 50 mol% PbCl_2 . This is quite similar to the trends which were previously observed in the transport properties of this binary system such as electric conductivity and viscous flow.

(3) The results obtained in this work also supports that the estimation suggested in the previous paper for changes in constituent ionic species with composition of this binary liquid system is adequate one.

(Received July 19, 1973)

I. 緒 言

融体の表面張力は製錬過程に含まれる諸現象を解析する際の重要な因子の一つで、熔融塩電解に例を求めても電極のぬれ、陽極効果、熔融金属と浴の界面の状態や電極面で発生するガスの挙動など、さらに、乾式製錬における反応界面の形成、フラックスの流れやぬれなど表面張力と密接な関係を有する現象が非常に多い。さらに表面張力は液体を構成する粒子間の相互作用を考える際にも有効な尺度となる量で、液体構造を論議する際の不可欠な物性の一つである。

著者らはこれまでに $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ 熔融 2 成分系に対し、平衡状態図の決定をはじめとして密度、電気伝導度および粘性係数の測定を行ない、それらの結果から本系を構成するイオン種の組成にとまらう変化状態について推定を行なった⁽¹⁾⁽²⁾。本報はその一環として $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ 熔融 2 成分系の表面張力を最大泡圧法により測定し、その結果を前に

報告した諸性質の挙動と比較検討して本 2 成分系の構造について検討した結果を報告するものである。

II. 実 験

表面張力の測定法の中で理論的に十分な検討が加えられている方法として最大泡圧法、毛管法および静滴法などがあげられるが、本研究では対象とする系が塩化物であることから熔融塩系に対して最も適していると考えられている最大泡圧法を採用した。

本法は試料液体中に垂直に浸漬した吹管の先端から気泡を離脱させるのに要する最大圧(最大泡圧)を測定し、これから表面張力を求めるものである。内径 r の吹管を密度 ρ の液体中に z だけ浸漬させたとき、気泡を離脱させるのに要する最大圧 $P_{\max}$ は

$$P_{\max} = \rho \cdot g \cdot z + \frac{2\sigma}{r} \quad (1)$$

で表わされる。しかし、本実験では最大泡圧を示すときの気泡が完全な半球状であるかどうかを確認し難く、気泡は球状を保って成長するものと近似して(1)式から直接表面張力を求めることができるほど径の小さい吹管を使用することが困難であるので、マノメータを用いて最大泡圧を測

** 東北大学工学部金属工学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学大学院、現在：株式会社日本軽金属総合研究所(Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address : Nippon Light Metal Research Laboratory, Limited, Kanbara)

**** 東北大学大学院(Graduate School, Tohoku University, Sendai)

* 1973 年 4 月金属学会東京大会に一部発表

(1) 梅津良昭, 江島辰彦 : 金属学会誌, **37** (1973), 993.

(2) 梅津良昭, 石井芳一, 沢田隆久, 江島辰彦 : 金属学会誌, **37** (1973), 997.

(3) R. Schrödinger : Ann. Physik, **46** (1915), 413.

定し、(2)式に示す Schrödinger の式⁽³⁾を用いて表面張力を求めるようにした。

$$\sigma = \frac{r g}{2} (h \rho_m - z \rho_s) \left[1 - \frac{2 r \rho_s}{3 (h \rho_m - z \rho_s)} - \frac{r^2 \rho_s^2}{6 (h \rho_m - z \rho_s)^2} \right] \quad (2)$$

σ : 試料液体の表面張力

g : 重力の加速度

h : マノメータ液の最大立ち上り

ρ_m : マノメータ液の密度

ρ_s : 試料液体の密度

z : 吹管の浸漬深さ

r : 吹管先端の内半径

最大泡圧法による実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。測定装置は Jaeger⁽⁴⁾の装置に近年の報告^{(5)~(8)}を参考にして改良を加え製作したものである。

1: Ar cylinder, 2: gas purification furnace, 3: gas reservoir, 4: fine controlling valve, 5: manometer, 6: cylinder, 7: scale for measurement of the position of nozzle, 8: driving device, 9: bubbling tube, 10: thermocouple, 11: cathetometer, 12: thermostat, 13: sample

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for surface tension measurement

内容積約 1500 mL のガス溜めから流量微調整バルブを通してアルゴンガスを供給し一定の脱泡間隔で気泡を発生させ、そのときの最大泡圧を水槽内で $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に保持したマノメータによって測定した。マノメータ液(*n*-ジブチルフタレート)の最大立ち上りはカセトメーターにより 1/100 mm まで読みとった。ガス溜め内のアルゴンガスの圧力は水銀柱の高さより求め測定時間内での圧力変動が無視できる程小であることを確認した。

ガス溜めから吹管先端までは、バイレックス管、銅、ニッケル製管で連結して圧力の吸収を防ぐと同時にマノメータと吹管先端の間をできるだけ短くして管内の圧力降下を小さくするようにした。吹管先端は試料のぬれおよび熔融

塩に対する耐食性を考慮し Pt-20% Rh 合金で作製した。その概略図を Fig. 2 に示す。吹管先端の形状についてはこれまでも種々検討されており^{(7)~(9)}、先端にわずかに肉厚部を有するものが良好であるといわれている。本研究では、種々の形状の吹管先端を試作し、水、エチルアルコールおよびグリセリンを標準試料として 20°C において表面張力を測定し、さらに気泡の発生状態を写真撮影して比較

Fig. 2 Schematic diagram of the nozzle used

検討した結果、本装置の場合 Fig. 2 に示すような先端にわずかに平坦部を有するものが最も良好な結果を与えることがわかった。また、本研究では各測定ごとにエメリー紙で研磨し形状を整えるようにした。測定温度における吹管の内径は、Pt-20% Rh 合金の熱膨張係数 (International Critical Table より)

$$l_t c = l_0 (1 + 8.79 \times 10^{-6} t + 1.61 \times 10^{-9} t^2) \quad (3)$$

を用いて計算した。

吹管の各部分の接合部はそれぞれスリ合わせ加工し、さらに水ガラスを焼きつけ、実験温度で気密が保たれていることを確認したうえで使用するようにした。この吹管を直径 50 mm、長さ 250 mm のシリンダーにとりつけ、これをリバーシブル・モータを用いた駆動装置により 1/100 mm/sec の速度で垂直上下運動をさせるようにした。吹管の昇降距離は駆動部に組みこんだ読みとり顕微鏡 Z 軸により 1/100 mm の精度で読みとった。

加熱には堅型のエスイット抵抗炉を用いて、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内で温度を制御するようにした。試料温度は石英製保護管を用い試料中に挿入したアルメル・クロメル熱電対により測定した。

試料の精製および分析は前報⁽¹⁾に述べた方法にしたが行なった。測定温度でつぼ内の液高が約 4 cm になるように試料の量を決定した。

熔融試料中に吹管を所定の深さまで降下させ、約 120 sec の脱泡間隔で 10~15 個の気泡を離脱させ、マノメータの最大立ち上りが $\pm 1.5/100 \text{ mm}$ 以内で一定値を示すようになったときの読みの平均をその浸漬深さでの最大泡圧とした。表面張力は浸漬深さをそれぞれ 5.0, 7.5 および 10.0 mm と変えて測定したときの最大泡圧の値より求めた。

標準試料として純水、エチルアルコールおよびグリセリ

(8) 渡辺俊六, 矢辰正義, 斎藤恒三: 東北大学選研発表, 25(1969), 67.

(9) 川合保治, 白石博章, 山田 昇: 鉄鋼基礎共同研究会, 溶鋼溶滓部会第 5 分科会資料, (1970), 124.

(4) F.M. Jaeger: Z. anorg. Chem., 101(1917), 1.

(5) 小野清雄, 郡司好喜, 荒木 透: 金属学会誌, 33(1969), 299.

(6) S. Watanabe: Trans. JIM, 12(1971), 17.

(7) 足立 彰, 森田善一郎, 喜多善史, 笠間昭夫, 浜松茂喜: 金属学会誌, 35(1971), 1188.

Table 1 Surface tension of distilled water, ethyl alcohol and glycerine

	Surface tension (dyne/cm) (20°C)		
	H ₂ O	Ethyl alcohol	Glycerine
Exp. value	72.77	22.47	63.29
Ref. value	72.75	22.75	63.4

ンを用い装置の検定を行なった結果を Table 1 に示す。本測定装置により得られた値と報告値とがよく一致したことから、十分な信頼性を有するものと判定した。

III. 実験結果

熔融 $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ 系に対し液相線上 200°C までの温度範囲にわたり表面張力を測定した。表面張力の計算に使用した密度の値は著者らが先にアルキメデス法により求めたものである。

純 PbCl_2 , ZnCl_2 および熔融混合塩の表面張力の温度依存性を Fig. 3 に示した。本研究で得られた純 PbCl_2 の表面張力は, Lorenz⁽¹⁰⁾ や Dahl ら⁽¹¹⁾ の報告値よりもやや低い値を示すが温度依存性は非常によく一致した。ここでみられる差は試料の精製法, 純度および計算に用いた密度の値などが異なるために生ずるものであると考えられる。一方, 純 ZnCl_2 については測定温度範囲内で温度に対して直線的に表面張力が変化し, Ellis ら⁽¹²⁾ の報告にみられる低温域での表面張力の上昇を認めることはできなかったが, 380°C 以上では Ellis らの値と極めてよい一致を示した。本 2 成分系の表面張力の各測定点でのバラツキは最大 $\pm 2.0\%$ で極めてよい再現性を示した。図より明らかなごとく, いずれの組成でも表面張力は温度の上昇とともにほぼ直線的に減少する。そこで表面張力が温度の 1 次関数で表わされるものと仮定し最小二乗法を用いて整理し, その結果を Table 2 に示した。

吹管の浸漬深さを変え, それにともなう最大泡圧の変化から密度を求め, アルキメデスの原理にもとづく 2 球法に

Fig. 3 Surface tensions of $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ binary melts

より測定結果と比較した。最大泡圧と密度の間には表面張力が浸漬深さに依存しない場合

$$\rho_s = \frac{h_1 - h_2}{z_1 - z_2} \rho_m \quad (4)$$

なる関係が存在する。ここで ρ_s , ρ_m はそれぞれ試料およびマノメータ液の密度, h_1 , h_2 は吹管の浸漬深さが z_1 , z_2 のときのマノメータ液の最大立ち上りである。本研究結果を検討した結果, 上記の関係が実験誤差範囲内でよく成立することを認めた。2 球法による密度の値と最大泡圧法による結果を比較すると Fig. 4 に示すごとく $\pm 2.2\%$ の範囲で一致した。両法による結果が良好な合致を示すことから, 本研究における圧力測定が十分な精度で行なわれたものと考えられる。

IV. 考察

$\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ 熔融 2 成分系の各組成における表面張力の温度依存性は Table 2 に示すごとく直線によって近似される。

表面張力の組成にともなう変化を検討する場合, 等温下で比較すると液相線温度からその温度までの温度差が組成

Table 2 Equation for the surface tension of $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ binary system

$\text{PbCl}_2(\text{mol}\%)$	Surface tension (dyne/cm), t in °C	$H^*/a(\text{erg/cm}^2)$
100	$(129.62 \pm 2.10) - (10.48 \pm 0.34) \times 10^{-2}(t - 501)$	210.73
84	$(112.65 \pm 4.55) - (8.16 \pm 0.37) \times 10^{-2}(t - 448)$	171.49
68	$(95.37 \pm 2.13) - (3.70 \pm 0.31) \times 10^{-2}(t - 392)$	119.98
53	$(82.30 \pm 1.26) - (1.48 \pm 0.17) \times 10^{-2}(t - 334)$	91.29
35	$(67.42 \pm 1.20) - (0.94 \pm 0.14) \times 10^{-2}(t - 299)$	72.80
23	$(63.04 \pm 0.75) - (0.78 \pm 0.19) \times 10^{-2}(t - 287)$	67.52
11	$(59.71 \pm 0.69) - (0.93 \pm 0.15) \times 10^{-2}(t - 307)$	65.10
0	$(55.73 \pm 0.59) - (0.82 \pm 0.12) \times 10^{-2}(t - 318)$	60.58

(10) R. Lorenz and F. Kanfler: 熔融塩物性表, 電気化学協会熔融塩委員会編, (1968), 310.

(11) J. L. Dahl and F. R. Duke: J. Phys. Chem., **62** (1958), 1498.

(12) R. B. Ellis: G. J. Gruber and T. A. Litovitz: J. Chem. Phys., **40** (1964), 13 より.

Fig.4 Comparison of densities measured by the maximum bubble pressure method with those obtained by the Archimedeian method
(Straight lines show the results obtained by the Archimedeian method)

Fig.5 Composition dependence of surface tension for the binary PbCl_2 - ZnCl_2 system
 t_0 : melting or liquidus temperature

によって異なるため、一定の液体状態での比較ができない欠点がある。そこで融体の表面張力は液相線温度までの温度範囲で温度に対して直線的に変化するものと仮定して外挿によって求めた融点および融点上 100°C における表面張力と組成の関係を Fig. 5 に示した。図より明らかなごとくいずれの場合にも 50 mol% PbCl_2 付近を境にして組成依存性に変化が認められる。

次に表面張力を熱力学的量として扱い考察を進める。液体の表面張力 σ は単位面積あたりの表面自由エネルギーとして定義される。すなわち

$$\sigma = \frac{G}{a} \quad (5)$$

と表わされる。ここで a は表面積、 G は表面自由エネルギーである。また単位面積あたりの表面エントロピー S^s/a は

$$\frac{S^s}{a} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{a} \right) = -\frac{d\sigma}{dT} \quad (6)$$

で与えられる。したがって単位面積あたりの表面エンタルピー、 H^s/a は

$$\frac{H^s}{a} = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) \quad (7)$$

となる。

Fig.6 Temperature coefficient of surface tension, $d\sigma/dT$, for the binary PbCl_2 - ZnCl_2 system

表面張力の温度係数、 $-d\sigma/dT$ 、すなわち単位面積あたりの表面エントロピー、 S^s/a 、と組成の関係を Fig. 6 に示す。図より明かなように S^s/a は 0~50 mol% PbCl_2 の組成域では組成に依存せず ZnCl_2 とほぼ同程度の値を示すが 50 mol% 以上の PbCl_2 組成域では PbCl_2 の増加にともなって急激に増大する。

一方、本 2 成分系の各組成における表面張力は広い温度範囲にわたって一定の温度係数をもつため (7) 式によって求められる H^s/a は温度に依存しない量となる。(7) 式によって求めた H^s/a を Table 2 に示す。純 PbCl_2 は典型的なイオン性液体であると考えられる溶融アルカリ金属塩化物と同程度の H^s/a を有するのに対し、純 ZnCl_2 の H^s/a は極めて小さく錯イオン形成の傾向が強い CdCl_2 と同程度の値を示す。 H^s/a と組成の関係を示す Fig. 7(a) から H^s/a の組成に伴う変化は 50 mol% PbCl_2 以下の組成域では小さいが 50 mol% PbCl_2 付近を境にして急激に増加することがわかる。

単位面積あたりの表面混合熱、 $\Delta H^s/a$ 、は

$$\frac{\Delta H^s}{a} = \frac{H^s}{a} - \left\{ N_1 \left(\frac{H^s}{a} \right)_1 + N_2 \left(\frac{H^s}{a} \right)_2 \right\} \quad (8)$$

で表わされる。ここで H^s/a および $(H^s/a)_i$ はそれぞれ混合溶融塩および成分 i の単位面積あたりの表面エンタルピー、 N_i は i 成分のモル分率である。 NaNO_3 - NaNO_2 、

$\text{NaNO}_3\text{-AgNO}_3$ のように理想的混合と考えられる系では $\Delta H^s/a$ が 0 となるが、錯イオンの形成が考えられる系では $\Delta H^s/a < 0$ となる傾向が認められている⁽¹³⁾。本系の場合 Fig.7(b) より明らかなごとく $\Delta H^s/a$ は全系にわたって負の値を有し 50 mol% 付近に極小値を示す。これは Fig.5 および Fig.6 に示した表面張力およびその温度係数の組成依存性が $\text{PbCl}_2 : \text{ZnCl}_2 = 1 : 1$ の組成付近で変化することとよく対応する。

Fig.7 Relation between composition and surface enthalpy

- (a) surface enthalpy per unit area, H^s/a ,
(b) surface heat of mixing per unit area, $-\Delta H^s/a$,

次に、熔融塩系に対して適用が試みられている空孔理論に基づいてこの系を考えてみる。

Fürth⁽¹⁴⁾は液体中の空孔を半径 r の球と考え、この空孔を形成するのに要するエネルギーは表面張力にさからって新しい表面をつくるのに要する仕事と圧力にさからってなされる仕事の和で表わすことができるものと仮定して空孔の平均体積, v_h , を

$$v_h = 0.68 \left(\frac{kT}{\sigma} \right)^{3/2} \quad (9)$$

で表わした。空孔理論により熔融時の体積増加, ΔV_f , が v_h なる平均体積を有する空孔の導入によって生ずるものであると考えると、熔融時に導入される空孔の数 N_h は 1 モルの塩あたり

$$N_h = \frac{\Delta V_f}{v_h} = \frac{\Delta V_f}{0.68} \left(\frac{\sigma}{kT} \right)^{3/2} \quad (10)$$

で与えられる。塩化物の熔融時の体積変化については純塩に対する測定結果を Bockris 等⁽¹⁵⁾が報告しているが混合塩系や本系の 1 成分である PbCl_2 については熔融時の体積

変化および融点まで外挿し得る固体の密度のデータが見あたらず(10)式による空孔数の算出はできない。そこで融点における液体はアニオン、カチオンおよび(9)式で示される体積 v_h を有する球状の空孔が混在したものであると考え、融点において熔融塩中に含まれる空孔の数 N_h を

$$N_h = \frac{V_M - \sum V_{\text{ion}}}{v_h} \quad (11)$$

で求めてみる。ここで V_M は熔融塩の融点におけるモル体積, $\sum V_{\text{ion}}$ は Pauling⁽¹⁶⁾ が示したイオン半径を用いて計算したイオンの体積和である。種々の熔融塩化物に対し表面張力および密度のデータを用い(11)式により N_h を求め比較検討してみた。体積 v_h の空孔が熔融塩中に均一に分布するものと仮定するとアルカリ金属塩化物では N_h は $6.3 \sim 7.2 \times 10^{23}$ となり塩化物 1 分子に対して大略 1 個の空孔が存在することになり、イオン性の強い 2 価の塩 BaCl_2 , PbCl_2 などでは $N_h \approx 13 \times 10^{23}$ で 1 分子あたり約 2 個の空孔が存在することになる。ところが錯イオン形成が考えられている MgCl_2 , CdCl_2 などでは, N_h がそれぞれ 4.2×10^{23} , 6.5×10^{23} と小さい値を示す。これをカチオンに注目して考えてみると、イオン性の強い塩では金属イオンの隣接位置に空孔が配位することを示唆していることになる。このことはアルカリ金属塩化物では $\text{M}^+\text{-Cl}^-$ 結合が空孔の導入によって極端に弱められること、すなわちイオン解離の傾向が著しいことと対応するものと考えられる。これに対し MgCl_2 , CdCl_2 などでは融点において存在する空孔数が少ないことから、熔融状態においても M-Cl 結合が破壊されることなく残存する割合が多くなり、これは熔融状態において錯イオンが存在することと対応するものと考えられる。本測定結果から求めた ZnCl_2 の N_h は 5.9×10^{23} で錯イオン形成の傾向を示す塩化物と同程度の値を示すことから、熔融状態においても固体の構造が残存する可能性が大きいものと考えられる。

また、表面におけるイオンの配列の無秩序性の尺度と考えられる表面エントロピー ($-d\sigma/dT$) をみてもアルカリ金属塩化物は $70 \sim 80 \times 10^{-3} \text{ erg/}^\circ\text{K}$ ⁽¹⁷⁾ と類似した一定の値を示すのに反し, MgCl_2 ⁽¹⁷⁾, CdCl_2 ⁽¹⁸⁾ および ZnCl_2 などはイオン性の強い 2 価の塩と比較して著しく小さい値を示している。このことは上記の N_h による分類とよく対応し興味深い。

本 2 成分系に対して計算した各組成における N_h の値を Table 3 に示す。 N_h は会合性の著しい ZnCl_2 では前出のごとく小さい値を有するが、 PbCl_2 の添加にともなって増加しイオン性の増加の傾向を示唆している。これらの空孔数 N_h による議論では熔融塩中の自由体積 ($V_M - \sum V_{\text{ion}}$)

(13) H. Bloom, F.G. Davis and D.W. James: Trans. Faraday Soc., **56**(1960), 1179.

(14) R. Fürth: Proc. Camb. Phil. Soc., **37**(1941), 252.

(15) J.O'M. Bockris, A. Pilla and L. Barton: Molten Salts Handbook, Academic, New York, (1967), 46.

(16) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, (1960).

(17) K. Grijotheim, J.L. Holm, B. Lillebuen and H.A. øye: Acta Chem. Scand., **26**(1972), 2050.

(18) G. Bertozzi and G. Soldani: J. Phys. Chem., **72** (1968), 353.

はすべて空孔によるものと考えていること、イオン体積の算出に際して Pauling のイオン半径を使用していること、体積 v_h の空孔の均一分布を仮定していることなど多くの仮定の上になつて N_h を算出してはいるが、定性的に液体構造の変化状態を説明するにはこの N_h は十分役立つ数値であるといえる。従来示された検討⁽¹⁹⁾では固体結晶中に存在する可能性のある空格子や結晶格子中の空隙を過小評

価しているのに対し本報告では格子中の空隙の大部分が熔融状態で空孔の一部として作用すると考え考察を進めた。

さらに本 2 成分系の密度、状態図、粘性、電気伝導度および本研究の表面張力の測定結果を比較対照し、それらの総合的見地から下記のような本系の構造についての検討を行なった。

著者らは先に $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ 溶融 2 成分系の状態図、密

Table 3 Hole volumes calculated from surface tension and apparent numbers of holes for the $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ binary system

PbCl_2 (mol%)	Liquidus temperature (°C)	$v_h \times 10^{23} (\text{cm}^3)$	$N_h' \times 10^{-23}$
100	501	1.57	13.51
84	448	1.75	11.51
68	392	2.00	10.07
53	334	2.15	8.74
35	299	2.67	7.29
23	287	2.89	7.16
11	307	3.32	6.72
0	318	3.78	6.03

Fig.8 Relation between composition and physico-chemical properties of binary melts (a) thermal expansion coefficient, β , (b) viscosity coefficient at the temperature 50°C above liquidus line, η , (c) apparent activation energies for viscous flow, E_ϕ , and specific conductivity, E_κ , (d) phase diagram

Fig.9 Relations between composition and surface properties of binary melts and ionic species existing predominantly in the melt estimated from the data obtained $\sigma_{m.p.}$: surface tension at the liquidus temperature, $d\sigma/dT$: temperature coefficient of surface tension, H^s/a : surface enthalpy per unit area, $\Delta H^s/a$: surface heat of mixing per unit area

(19) たとえば J.O'M. Bockris : *Modern Aspects of Electrochemistry*, Butterworths Scientific Publication, (1959), 201.

度、電気伝導度および粘性係数の測定結果から本系におけるイオン種の組成にともなう変化を推定した⁽²⁰⁾。すなわち ZnCl_2 は熔融状態においても会合性を有するが、 PbCl_2 の添加により結合の破断がおこりイオン種の微細化が進行し、50 mol% PbCl_2 以上の組成域ではイオン性が支配的になると述べた。これらの結果と本研究で得られた表面張力のデータを対比し構造に関して考察を進める。

純 ZnCl_2 では表面張力の値およびその温度係数が小さい。 ZnCl_2 にイオン性の強い PbCl_2 を添加すると 50 mol% PbCl_2 以下の組成域では表面張力、温度係数および単位面積あたりの表面エンタルピーなどが組成によってあまり大きな変化を示さないのに対し、50 mol% PbCl_2 をこえる組成範囲ではこれらの量は PbCl_2 の量の増加にしたがって著しい増加を示すようになる。液体の表面の粒子は内部の粒子にくらべ隣接する粒子の数が少ないために周囲の粒子からの安定化の度合が少なく過剰な自由エネルギーをもち、これが表面張力となって現われると考えると錯イオンの形成など粒子の安定化がおこる場合表面張力は小さくなる傾向を示す。この観点から本 2 成分系の表面張力をみると、純 ZnCl_2 は熔融状態においても会合性が著しく大型のアニオンや重合分子を含むものと考えることができ、前報の移送現象の測定結果からの推定とよく一致する。この ZnCl_2 にイオン性の強い PbCl_2 を添加すると ZnCl_2 の大型イオン種の結合の破断がおこって微細化し会合性が弱められる。 PbCl_2 添加量の増加にともない 50 mol% PbCl_2 まで微細化が進行するがそれ以上ではほぼ完了するものと思われる。これは Fig. 8 および 9 にみられるごとく、諸量の組成依存性が 50 mol% PbCl_2 付近で変化を示すことから推定される。この組成の融体中に存在する可能性のある錯イオンとしては、 PbCl_2 から供給される Cl^- がすべて ZnCl_2 のイオン種の微細化に消費されたと考えたときのイオン種、すなわち

で示される ZnCl_4^{2-} が考えられる。これは結晶の X 線回折結果⁽²⁰⁾ および熔融 ZnCl_2 を含む系のラマン・スペクトル⁽²¹⁾ などから推定された構造単位と合致する。さらに 50 mol% 以上の PbCl_2 組成域ではこの最小の錯イオンの安定性も減少し単位イオンによるイオン性が支配的となり、 ZnCl_2 側の組成域に比較して PbCl_2 組成への依存性が著しく大きくなるものと考えられる。前報および本研究の結果、従来報告された ZnCl_2 を含む系に関する知見にもとづいて本 2 成分系に対して考えられるイオン種の変化を Fig. 9 に併記した。なお本系の状態図にみられる 40~50 mol% PbCl_2 での液相線の屈曲もこのようなイオン種の変化と密接な関係を有するものと思われる。

V. 結 言

最大泡圧法により $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ 熔融 2 成分系の表面張力を液相線温度上約 200°C までの温度範囲で測定した結果を前報の密度、粘性係数および電気伝導度の測定結果と比較検討し、本 2 成分系のイオン種の組成にともなう変化を推定した。本研究結果を総括すると以下のごとくなる。

(1) 各組成で表面張力は温度の上昇とともに減少し、その温度依存性は直線で近似できる。純 ZnCl_2 では表面張力およびその温度係数が小さく、 PbCl_2 の添加により増加する。

(2) 融点における表面張力、表面張力の温度係数、単位面積あたりの表面エンタルピーなどは、いずれも 50 mol% PbCl_2 付近で組成依存性に変化を示す。とくに単位面積あたりの表面エントロピーに対応する $d\sigma/dT$ は 50 mol% 以下の PbCl_2 組成域ではほとんど変化せず純 ZnCl_2 と同程度の値を示す。また、表面混合熱は 1:1 組成付近で極小値を示す。

(3) 著者らが前報の測定結果から推定したイオン種の変化のモデルに基づいて考えると、本研究の表面張力の測定結果もよく説明できることがわかった。

正 誤 表

銅合金液体の混合熱について (金属学会誌 第 37 巻 8 号 834 頁)

竹内 榮 植村 治 池田 晋

頁	行	誤	正
835	右段 上 13 行目	の Cu-In, Cu-Sn, Cu-Ge, Cu-Sb 系...	の Cu-In, Cu-Sn, Cu-Ge, Cu-Ga 系...
836	Fig. 7 中	Cu-Sb	Cu-Ga
836	Fig. 7 説明	Heat of mixing of liquid Cu-Sb alloys observed at 1090°C	Heat of mixing of liquid Cu-Ga alloys observed at 1090°C
840	右段 上 13 行目	(1) Cu-Bi, Cu-Sb, Cu-Sn, Cu-Ge.....	(1) Cu-Bi, Cu-Ga, Cu-Sn, Cu-Ge.....
840	右段 上 20 行目	(3) これに対して Cu-Sb, Cu-Ge,.....	(3) これに対して Cu-Ga, Cu-Ge,.....

(20) B. Brehler : Z. Krist., 115(1961), 373.

(21) たとえば D. E. Irish, B. MacCarroll and T. F. Young : J. Chem. Phys., 43(1965), 1765.