溶融 MgCl_2 - KCl および KNO_3 - NaNO_3 2 成分系の表面張力

江 島 辰 彦* 中 村 英 次**

Tatsuhiko Ejima and Eiji Nakamura : Surface Tensions of MgCl_2 - KCl and KNO_3 - NaNO_3 Binary Melts. Surface tensions of MgCl_2 - KCl and KNO_3 - NaNO_3 binary melts have been measured by means of the maximum bubble pressure method over the temperature ranges of 650~875°C and 270~405°C respectively.

The variation of the constituent ionic species with composition for the MgCl_2 - KCl binary system has been estimated by comparing the results obtained with those determined for the KNO_3 - NaNO_3 binary system having relatively strong ionic characters. The results obtained are summarized as follows :

(1) For both systems, the surface tension shows an approximately linear decrement with increasing temperature at each composition. The surface tension and its temperature coefficient of molten MgCl_2 are considerably low as compared with those of other chlorides but these are markedly increased by the addition of KCl . These trends are considered to be indicating the associating property as in the case of molten ZnCl_2 previously studied by the authors.

(2) The variation of the surface tension at the melting point with composition is well corresponding to the phase diagram for the KNO_3 - NaNO_3 system, but not for the MgCl_2 - KCl system, particularly on the MgCl_2 -rich side. The temperature coefficient of surface tension corresponding to the surface entropy per unit area and the surface enthalpy per unit area vary monotonously with composition in the KNO_3 - NaNO_3 system, but show notable inflections at about 30 and 80 mol% KCl in the MgCl_2 - KCl system. The surface heat of mixing per unit area for the MgCl_2 - KCl system shows a maximum and a minimum at about 30 and 90 mol% KCl .

(3) The surface tensions calculated from a modified Guggenheim equation agreed very well with the experimental values for KNO_3 - NaNO_3 binary melts, indicating that this system can be treated as a nearly ideal solution.

(4) It is also found that the variations of the surface properties with composition are well corresponding to the changes of the other physicochemical properties in the MgCl_2 - KCl system.

(Received September 4, 1974)

I. 緒 言

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であるばかりでなく、理論的立場から液体を構成する粒子間に働く相互作用や液体構造を論議するのに不可欠な物性値の一つである。

著者らは溶融塩系についてより一層理解を深めるために、溶融混合塩の物理化学的諸性質に関する一連の研究として、さきに溶融 ZnCl_2 - PbCl_2 系および MgCl_2 - KCl 系の平衡状態図、密度、電気伝導度、粘性係数、表面張力および超音波伝導などの測定を行ない構成するイオン種の組成に伴う変化状態を推定した^{(1)~(3)}。その結果、従来構造に敏感な物性と考えられている電気伝導度、粘性係数、表面張力、超音波伝導なども或るイオン種に対しては鈍感になり見落しやすくなるので、これら諸物性の変化を総合的見地から検討しイオン種の変化状態を推察する必要があることを見出した。

本報告は、それらの研究の一環として溶融 MgCl_2 - KCl

および KNO_3 - NaNO_3 系の表面張力を最大泡圧法によって測定し、液体構造を推察する基礎資料とするものである。

II. 実 験

表面張力の測定法については既に前報⁽³⁾に詳述したので本報では省略する。本研究では、 KNO_3 - NaNO_3 系に対しては Fig. 1(a) に示すような石英製吹管、 MgCl_2 - KCl 系には大小 2 本の日本化学陶業 KK 製 HB 管を Fig. 1(b) のごとくに溶着して用いた。各測定毎に吹管を洗滌しエメリー紙で研磨し形状を整えるようにして実験した。とくに MgCl_2 - KCl 系では 1 本の吹管の使用を 2 組成と定め、検定済みの新しい吹管を使用し精度を向上させるようにした。測定温度の吹管内径は、常温顕微鏡下で測定した内径を次式によって補正して求めた。

$$\begin{aligned} \text{石英吹管の場合 } r_t^\circ\text{C} &= r_{20^\circ\text{C}} \{1 + 5.8 \times 10^{-7} (t - 20)\} \\ \text{HB 吹管の場合 } r_t^\circ\text{C} &= r_{20^\circ\text{C}} \{1 + 4.9 \times 10^{-6} (t - 20)\} \end{aligned} \quad (1)$$

吹管の浸漬深さをそれぞれ 5.00, 7.50, 10.00 および 12.50 mm とし、脱泡間隔約 120 sec, 10~15 個の気泡を

* 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: 住友軽金属工業株式会社 (Graduate School, Tohoku University, Sendai.
Present address: Sumitomo Light Metal Industries, Ltd., Nagoya)

Fig.1 Schematic diagram of the nozzle used.

離脱させたときのマンノメーターの最大立ち上りの読みの平均をその浸漬深さでの最大泡圧とした。

本研究で対象とした $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 系および $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系のうち前者の系では KNO_3 , NaNO_3 とも非常に高純度のものが市販されているので、それらを真空乾燥したのち混合溶融して試料としたが、後者の系の MgCl_2 は吸湿性が著しく、加熱に際して加水分解を起すなど無水の MgCl_2 を得ることが困難であるので、塩化アンモニウムを加えて複塩とし、これを熱分解して無水 MgCl_2 を得る方法を採用した。 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系の試料の精製・調製および分析法については前報⁽⁴⁾に詳述したので本報告では省略する。

III. 実験結果

熔融 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系について $650\sim 875^\circ\text{C}$ の温度範囲にわたり表面張力を測定した結果を Fig.2 に示す。表面張力の計算に使用した密度の値は著者の 1 人がさきにアルキメ

Fig.2 Surface tensions of $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ binary melts.

デス法によって決定したもの⁽⁴⁾である。図より明らかなように、 MgCl_2 含有量が増すほど、また温度が上昇するほど表面張力は低下する。温度上昇に伴う表面張力の減少の割合は、 MgCl_2 含有量の増加とともに減少し、純 MgCl_2 ではほぼ零で変化しないことが判る。

本研究において、吹管の浸漬深さを変えて求めた密度の値と前報のアルキメデスの 2 球法によって求めた密度の値を比較した結果、全試料について 1% 以内の誤差で良く一致することがわかった。このことは、本測定が精度良く行なわれており、十分信頼に足るものであることを示している。

次に、熔融 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系の構造変化を理論的に考察するための参考資料として、理想的混合を示すと考えられている $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 系の表面張力を $270\sim 405^\circ\text{C}$ の温度範囲にわたって測定した。この際表面張力の計算には Murgulescu の測定した密度の値⁽⁵⁾を使用した。Fig.3 に示すごとく、 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 系の表面張力は、 NaNO_3 含有量の減少、温度の上昇とともに減少する。 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系および $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 系とも、各組成における表面張力は温度の上昇とともにほぼ直線的に減少する。表面張力と温度の間に直線関係が成立するものと仮定し、最小自乗法を用いて求めた温度式を Table 1 に示す。

Fig.3 Surface tensions of $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ binary melts.

本研究で対象としたこれらの系の表面張力を測定した報告がないので、それぞれの系を構成する純粋塩の表面張力の測定結果を比較して Fig.4 に示した。Fig.4(b) に示す純 KCl の測定結果は文献値⁽⁶⁾⁽⁷⁾と非常に良い一致を示したが、純 MgCl_2 については Reding⁽⁸⁾ のものよりはむしろ Grjotheim ら⁽⁷⁾ の値に近い値を示した。純 MgCl_2 の測定結果が一致しないのは、前述の試料の吸湿性および加水分解性に起因するところが大きく、とくに Reding の研究では試料精製に対する考慮が十分でなかったためであると思われる。一方、純粋の KNO_3 , NaNO_3 については、

Table 1 Equations for the surface tensions of $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ and $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ binary melts.

System	Composition	Surface tension (dyn/cm), t (in $^\circ\text{C}$)
$\text{MgCl}_2\text{-KCl}$	0% KCl	$(65.46 \pm 0.12) - (0.25 \pm 0.15) \times 10^{-2} t$
	15% KCl	$(89.12 \pm 0.76) - (2.24 \pm 0.09) \times 10^{-2} t$
	33% KCl	$(113.5 \pm 0.8) - (4.9 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
	50% KCl	$(117.8 \pm 0.5) - (5.3 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
	60% KCl	$(126.5 \pm 1.1) - (6.1 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
	67% KCl	$(125.7 \pm 0.5) - (5.6 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
	76% KCl	$(127.4 \pm 0.7) - (5.6 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
	90% KCl	$(139.5 \pm 1.0) - (6.1 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
$\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$	0% NaNO_3	$(137.9 \pm 0.5) - (8.2 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
	20% NaNO_3	$(137.7 \pm 0.4) - (7.8 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
	35% NaNO_3	$(137.9 \pm 0.2) - (7.8 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
	50% NaNO_3	$(137.7 \pm 0.4) - (7.5 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
	65% NaNO_3	$(136.4 \pm 1.0) - (6.9 \pm 0.3) \times 10^{-2} t$
	80% NaNO_3	$(135.8 \pm 0.4) - (6.5 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$
	100% NaNO_3	$(134.5 \pm 0.5) - (5.6 \pm 0.1) \times 10^{-2} t$

Fig. 4(c) に示すごとく, KNO_3 の場合は Bloom ら⁽⁶⁾ および Boardmann ら⁽⁹⁾ の測定結果と良く一致したが, Dahl ら⁽¹⁰⁾ および Bertozzi ら⁽¹¹⁾ の測定値より若干低い値を示した. 純 NaNO_3 の場合は, Bertozzi ら⁽¹¹⁾, Bloom ら⁽⁶⁾ および Boardmann ら⁽⁹⁾ の測定値のほぼ中間の値を示した. Dahl らの測定は白金-白金ロジウム製の吹管を用いた最大泡圧法, Bertozzi らは Wilhelmy Slide 法で吹管の材質および実験法の差違からこのような差が現われたのであろう.

IV. 考 察

熔融 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系および $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 系の表面張力と組成の関係を状態図と対比させそれぞれ Fig. 5 および 6 に示した. 図中の実線は表面張力の等温曲線, 破線は Table 1 の表面張力の温度式から求めた液相線温度における表面張力を示したものである. 融点上一定温度での表面張力は破線とほぼ同一の形状の曲線を示したので図示することを省略した. 図より明らかなごとく, 理想的混合溶液系と考えられている $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 系の融点直上の表面張力の組成変化曲線は, 液相線の形状とかなり良い対応を示すが, 熔融 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系のそれは液相線の形状と良い対応を示すとはいいがたく, 特異な変化を示すことがわかる.

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.

$$\sigma = G/a \quad (2)$$

ここで, G は表面自由エネルギー, a は表面積である. また, 単位面積あたりの表面エントロピー, S^s/a は

$$S^s/a = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{a} \right) = - \frac{d\sigma}{dT} \quad (3)$$

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

$$H^s/a = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) \quad (4)$$

となる. 表面張力の温度係数, $-d\sigma/dT$, すなわち単位面

Fig. 4 Comparison of surface tensions determined by the maximum bubble pressure method with those reported by the others.
(a) MgCl_2 , (b) KCl , (c) KNO_3 and NaNO_3

Fig. 5 Composition dependence of surface tension and the phase diagram of $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ binary system.

Fig. 6 Composition dependence of surface tension and the phase diagram of $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ binary system.

積あたりの表面エントロピー, S^s/a , および単位面積あたりの表面エンタルピー, H^s/a , と組成の関係を Fig. 7 に示す。本研究で対象とした熔融塩系では, 表面張力は広い範囲にわたって一定の温度係数を有するため, 式(4)に

Fig. 7 Variations of surface enthalpy per unit area, and temperature coefficient of surface tension with composition.

(a), (b) : for $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ binary system

(c), (d) : for $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ binary system

よって求められる H^s/a は温度に依存しない量となる。純 KCl , 純 KNO_3 および純 NaNO_3 の表面張力の温度係数および表面エンタルピーは, 典型的イオン性液体と考えられる他のアルカリ金属塩化物と同程度の値, $60\sim 90 \times 10^{-3} \text{ dyn/cm}^\circ\text{C}$ および $150\sim 220 \text{ erg/cm}^2$ を示すのに対し, 純 MgCl_2 は $2.5 \times 10^{-3} \text{ dyn/cm}^\circ\text{C}$, 66 erg/cm^2 と極めて小さい値で, 錯イオン形成の傾向の強い CdCl_2 および ZnCl_2 と同程度の値を示す。

Fig. 7 に示すごとく, 熔融 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 系では組成の変化とともに $d\sigma/dT$ および H^s/a とも単調に変化するが, 熔融 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系では $d\sigma/dT$ および H^s/a とも KCl 含有量の増加に伴い急激に増加し, おおよそ $30\sim 80 \text{ mol}\%$ KCl の組成範囲でその変化が緩慢となり, それ以上の組成では再び急激に増加するようになる。

単位面積あたりの表面混合熱 $\Delta H^s/a$ は次のように表われる。

$$\frac{\Delta H^s}{a} = \frac{H^s}{a} - \left\{ N_1 \left(\frac{H^s}{a} \right)_1 + N_2 \left(\frac{H^s}{a} \right)_2 \right\} \quad (5)$$

ここで, H^s/a および $(H^s/a)_i$ はそれぞれ混合塩および成分塩 i の単位表面あたりの表面エンタルピー, N_i は成分塩 i のモル分率である。 $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$, $\text{NaNO}_3\text{-AgNO}_3$ 系のように理想的混合を示すと考えられている系では $\Delta H^s/a$ が零となるが, 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⁽³⁾⁽⁶⁾。 Fig. 8 は前報⁽³⁾の $\text{ZnCl}_2\text{-PbCl}_2$ 系と本研究で得られた $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$, $\text{KNO}_3\text{-}$

Fig. 8 Variations of surface heat of mixing per unit area with composition for MgCl_2 -KCl, KNO_3 - NaNO_3 and PbCl_2 - ZnCl_2 binary systems.

NaNO_3 系の結果を対比させて図示したものである。図より明らかなように、錯イオン形成の傾向の強い ZnCl_2 - PbCl_2 系では $\Delta H^2/a$ が全系にわたって大きく負に偏倚するのに対し、 KNO_3 - NaNO_3 系では共晶組成 (1:1) 付近に極大値を有する僅かな正の偏倚を示すことから、理想的混合に極めて近いことがわかる。しかし、 MgCl_2 富側では約 30 mol% KCl に極大値を有する正の偏倚、KCl 富側では逆に約 90 mol% KCl に極小値を有する負の偏倚を示す MgCl_2 -KCl 系のような複雑な変化を示す系は他に例がない。このことは MgCl_2 -KCl 系の組成に伴う構造変化が非常に複雑であることを示唆しているものであるといえよう。

次に前報⁽³⁾に詳述した空孔理論の適用を本研究についても考えてみよう。Table 2 は純粋塩の融点における空孔数をそれぞれ次に示す式に従って求めたものを示したものである。

$$N_h = \frac{\Delta V_f}{v_h} = \frac{\Delta V_f}{0.68} \left(\frac{\sigma}{kT} \right)^{2/3} \quad (6)$$

$$N_h = \frac{V_m - \sum V_{\text{ion}}}{v_h} \quad (7)$$

ここで、 N_h , N_h は空孔数、 ΔV_f は溶融時の体積増加、 v_h は平均空孔体積、 k はボルツマン常数、 T は絶対温度、 V_m は融点におけるモル体積、 $\sum V_{\text{ion}}$ はイオン体積和である。

Table 2 Hole volumes and apparent numbers of holes for KNO_3 , NaNO_3 , MgCl_2 and KCl melts.

Salt	Liquidus temp. (°C)	$V_h (\times 10^{23} \text{ cm}^3)$	$N_h (\times 10^{-23})$	$N_h' (\times 10^{-23})$
KNO_3	334	1.42	1.2	11.6
NaNO_3	306	1.21	3.6	9.4
MgCl_2	713	6.72	2.0	4.0
KCl	770	3.74	2.2	7.7

$\sum V_{\text{ion}}$ の計算には Pauling⁽¹²⁾ のイオン半径を用いたが、 NO_3^- イオンについては回転を考慮に入れた Janz ら⁽¹³⁾ の値を使用した。表より明らかなように、 N_h および N_h' の値は必ずしも良く一致するとはいえないが、しかし N_h および N_h' のいずれの場合も、他の塩にくらべて MgCl_2 の Mg の配位子の数が 2 倍であるにもかかわらず空孔数が逆に小さい。このことは、前報⁽³⁾ の ZnCl_2 の場合同様錯イオン形成の傾向が強いことを示唆するものである。

2 成分系混合溶液では、ほとんどすべての場合、表面張力は加成性に対し負の偏倚を示すことが認められている。加成性からの負の偏倚を説明するため、Guggenheim⁽¹⁴⁾ は各成分のモル体積が等しく、また各成分の 1 分子あたりの表面積が等しいと仮定して次のような関係式を導出した。

$$\exp\left(-\frac{\sigma a}{kT}\right) = x_A \exp\left(-\frac{\sigma_A a}{kT}\right) + x_B \exp\left(-\frac{\sigma_B a}{kT}\right) \quad (8)$$

ここで、 σ_A , σ_B は混合溶液を構成する各成分溶液の表面張力、 x_A , x_B は各成分のモル分率、 a は表面層における 1 分子あたりの平均表面積である。混合融融塩系では各成分分子の表面積が等しいことは稀であるほか、Blender⁽¹⁵⁾ が指摘しているように成分塩のカチオン半径が大きく異なるような場合理想溶液にはならない。そこで Guggenheim は式 (8) から正則溶液の表面張力を表わす関係式を誘導し、これに Hoar ら⁽¹⁶⁾ が修正を加えている。しかし、混合溶液塩系では最隣接粒子間の相互作用および第 2 隣接粒子間の相互作用も同時に変化するので、正則溶液に対する式をそのまま適用することはできない。一方、Bertozzi ら⁽¹⁷⁾ は加成性からの負の偏倚すなわち最大過剰表面張力が $[(d_1 - d_2)/(d_1 + d_2)]^2$ なる方法係数の 1 次函数として表わすことができることを見出し、表面張力の負の偏倚はクー

$$\Delta \sigma_{\text{max}}^E = -e^2 \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right) [(d_1 - d_2)/(d_1 + d_2)]^2 \quad (9)$$

ロン・エネルギーの変化 (カチオン間の反発力の変化) によるものであると結論している。ここで、 d_i は成分塩 i のカチオン・アニオンの半径の和である。しかしながら融融塩系では分極のような相互作用の方がクーロンエネルギーの変化より過剰表面張力に大きな寄与を与えるであろうと考えられる。

Bertozzi らの求めた過剰表面張力が成分塩の表面張力の差に無関係であることは、Guggenheim を始めとする多くの理論に反することから Grjotheim ら⁽¹⁷⁾ は式 (8) に示す理論式に種々の修正を加えて検討した。その結果、モル分率の代りに体積分率を用いる方がより理論的に妥当であり、実測値との良い一致を示したと述べている。

$$\exp\left(-\frac{\sigma a'}{kT}\right) = \varphi_A \exp\left(-\frac{\sigma_A a'}{kT}\right) + \varphi_B \exp\left(-\frac{\sigma_B a'}{kT}\right) \quad (10)$$

ただし、 φ_A , φ_B は成分塩 A, B の体積分率、 a' は 1 分子あたりの表面積で次のように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} \varphi_A &= \frac{V_A x_A}{(V_A x_A + V_B x_B)} = \frac{V_A x_A}{V} \\ \varphi_B &= \frac{V_B x_B}{(V_A x_A + V_B x_B)} = \frac{V_B x_B}{V} \\ d' &= \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

ここで、 V_A, V_B は成分塩の部分モル体積、 V はその組成における混合熔融塩のモル体積、 N はアボガドロ数である。

理想混合溶液に近いと考えられている $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 系について、Boardmann ら⁽⁹⁾ は式(10)より求めた表面張力の方が式(8)より実測値とよりよい一致を示したと述べている。彼等は表面張力の算出にモル分率より体積分率を用いる方が、粒子径の異なる混合熔融塩系ではより合理的であると述べている。したがって、これらのことを参照すると $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系にみられる理想的混合熔融塩系に対してより良い一致を与える式(10)の計算結果 σ_G と実測の表面張力 σ_{exp} の差 $\Delta\sigma (= \sigma_{\text{exp}} - \sigma_G)$ は、その他の因子例えば錯イオンの形成や解離などに大きく影響されることになるものと考えられる。理想的混合を示すと考えられている AgCl-AgBr や $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$, $\text{NaNO}_3\text{-AgNO}_3$ では $\Delta\sigma$ は負の小さな値を示すのに対し、 $\text{CdCl}_2\text{-PbCl}_2$ 系のように錯イオンの形成や解離が認められている系では正および負の大きな偏倚を示すことが知られている⁽⁹⁾。これらのことに基づいて考えると、Fig. 9 から明らかなように本研究で対象とした $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 系は熔融状態において理想溶液に

Fig. 9 Comparison of surface tensions measured and those calculated from the modified equation.
 σ_G : calculated, σ : measured

近い性質を示し、 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系は錯イオンの形成・解離の傾向の著しく強い塩であることが良くわかる。

以上のように表面張力の測定結果に基づいて検討すると $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系の構成イオン種の変化の状態を知ることができるが、粘性係数、電気伝導度、超音波伝導など他の構造敏感な物性値の組成変化を総合的に検討してイオン種の形状を推定する必要がある^{(1)~(3)}ので、次報で詳述することにする。表面張力の組成依存性と他の物理化学的諸性質の組成変化がどのような対応を示すか、文献にみられるそれらの組成変化と対比させて示したのが Fig. 10 である。図より明らかなごとく、約 17 mol% KCl 付近で $\Delta\sigma$ および過剰モル体積 V^E ⁽⁴⁾ はそれぞれ極大値および極小値を有し、約 70 mol% KCl 付近で $\Delta\sigma$ および混合エンタルピーの組成変化 $\frac{\Delta H^M}{X(1-X)}$ ⁽¹⁸⁾、過剰比電気伝導度 κ^E は⁽⁷⁾ 極小値、 V^E は極大値を示すなど、非常に良く対応していることがわかる。このことは、著者らの測定が妥当なもので、またこれらの組成でイオン種が大きく変化することを示しているものと考えられる。

Fig. 10 Relation between composition and other physicochemical properties of $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ binary system.

κ^E : excess specific conductance

$\frac{\Delta H^M}{X(1-X)}$: composition dependence of enthalpy of mixing

V^E : excess molar volume

V. 結 言

最大泡圧法により熔融 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ 系の表面張力を 650 ~ 875°C の温度範囲にわたって測定した。得られた結果

を理想的混合溶液に近いと考えられている熔融 KNO_3 - NaNO_3 系の表面張力の測定結果と対比させ、イオン種の組成に伴う変化状態を推定した。本研究結果を要約すると次のようになる。

(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される。純 MgCl_2 の表面張力および表面張力の温度係数は小さいが、 KCl の添加によって増加する。

(2) 融点直上の表面張力の組成による変化は、 KNO_3 - NaNO_3 系では状態図の液相線と極めて良い対応を示すが、 MgCl_2 - KCl 系とくに MgCl_2 富側ではあまり良く対応するとはいえない。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は、 KNO_3 - NaNO_3 系では NaNO_3 含有量の増加とともに単調に減少するが、 MgCl_2 - KCl 系では KCl 含有量の増加とともに 30 mol% KCl 付近まで急激に増加したのち一旦緩慢となり、80 mol% KCl 以上の組成で再び急激に増加する。一方、単位面積あたりの表面混合熱は、 KNO_3 - NaNO_3 系の場合僅かな正の偏倚を示すのみではほぼ零に近い値を示すが、 MgCl_2 - KCl 系では 30 mol% KCl および 90 mol% KCl 付近にそれぞれ極大値および極小値を有する複雑な変化を示した。

(3) Guggenheim が算出した理想溶液系の表面張力の式を体積分率を加味して補正した結果、理想的混合溶液に近いといわれる KNO_3 - NaNO_3 系では補正を加えないものよりも実測値と良く一致することがわかった。錯イオン形成の傾向の強い MgCl_2 - KCl 系について過剰表面張力 $\Delta\sigma$ ($=\sigma_{\text{exp}}-\sigma_G$) を求めたところ 45 mol% KCl を境にして MgCl_2 富側では正、 KCl 富側では負の大きな偏倚を示すことを見出した。

(4) 表面張力の測定結果に基づく構成イオン種の組成に伴う変化状態を推察することができることを見出し

た。また、他の物理化学的諸性質の組成依存性と表面張力のそれとが非常に良く対応することを認めた。

最後に本研究を遂行するにあたり実験に協力された東北大学工学部金属工学科の嶋影和宣、山村 力、星 政義および選鉱製錬研究所の梅津良昭の諸氏に感謝する。

文 献

- (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) 梅津良昭, 川田正美, 中村英次, 江島辰彦: 金属学会誌, **37**(1973), 1139.
- (4) 江島辰彦, 小笠原正俊: 金属学会誌, **39**(1975), 293.
- (5) I.G.Murgulescu and S.Zuca: *Electrochim. Acta*, **14**(1969), 519.
- (6) H.Bloom, F.G.Davis and D.W.James: *Trans. Faraday Soc.*, **56**(1960), 1179.
- (7) K.Grjotheim, J.L.Holm, B.Lillebuen and H.A. Øye: *Acta Chem. Scand.*, **26**(1972), 2050.
- (8) J.N.Reding: *J. Chem. Eng. data*, **11**(1966), 239.
- (9) N.K.Boardmann, A.R.Palmer and E.Heymann: *Trans. Faraday Soc.*, **51**(1955), 277.
- (10) J.L.Dahl and F.R.Duke: *J. Phys. Chem.*, **62**(1958), 1142.
- (11) G.Bertozi and G.Sternheim: *J. Phys. Chem.*, **68**(1964), 2908.
- (12) L.Pauling: *The Nature of Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, (1960), 514.
- (13) G.J.Janz and D.W.James: *Electrochim. Acta*, **7**(1962), 427.
- (14) E.A.Guggenheim: *Mixtures*, Oxford Clarendon Press, London, (1952), 166.
- (15) M.Blender: *J. Chem. Phys.*, **34**(1961), 697.
- (16) T.P.Hoar and D.A.Melford: *Trans. Faraday Soc.*, **53**(1957), 315.
- (17) G.Bertozi and G.Sternheim: *J. Phys. Chem.*, **68**(1964), 2908; **69**(1965), 2606; **70**(1966), 1838.
- (18) O.J.Kleppa and F.G.McCary: *J. Phys. Chem.*, **70**(1966), 1249.