熔融 NaCl-CaCl₂ および NaCl-MgCl₂ 2 成分系の超音波の音速

江島辰彦* 嶋影和宣* 横尾俊信**
加藤達夫*** 松本俊一郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 1 (1982), pp. 53-59

Velocities of Ultrasonic Waves in Molten NaCl-CaCl₂ and NaCl-MgCl₂ Binary Systems

Tatsuhiko Ejima*, Kazuyoshi Shimakage*, Toshinobu Yoko**,
Tatsuo Kato*** and Shunichiro Matsumoto**

Velocities of ultrasonic waves in molten NaCl-CaCl₂ and NaCl-MgCl₂ binary systems have been measured with a U.S. spectrometer by the double-transducer method over the frequency range from 5 to 55 MHz. Experimental results obtained are summarized as follows:

(1) Velocities of ultrasonic waves for these systems increased in the order of pure MgCl₂ < pure NaCl < pure CaCl₂. The relation between the ultrasonic velocity and the experimental temperature was represented by a straight line having a negative temperature gradient over the entire range of composition.

(2) Thermodynamic quantities such as the adiabatic and isothermal compressibilities, the heat capacity at constant volume and the internal pressure were calculated from the measured velocity data, and their composition dependences were obtained. The adiabatic compressibilities and the internal pressure calculated from the measured ultrasonic velocity changing with composition were explained by considering the change in the constituents existing in the melt.

(3) On the basis of the present results, the liquid structures of these binary systems were discussed. The present results were well supported by a presumption derived from the results of density, viscosity coefficient and surface tension measurements which were reported in previous investigations.

(Received September 7, 1981)

I. 緒 言

著者らはこれまでマグネシウム電解浴の主成分で、工業的に重要である MgCl₂ を主体とする混合熔融塩に対して、密度⁽¹⁾、表面張力⁽²⁾、粘性率⁽³⁾などの諸物性の測定に関して一連の研究を行ってきた。本研究はその系統的研究の一環として熔融 NaCl-CaCl₂ 2 成分系および熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系の超音波の伝播速度を U.S. スペクトロメータ、石英伝導子および水晶振動子からなる装置を用いて測定し、得られた音速から等温圧縮率、断熱圧縮率、内部圧などの熱力学的諸量を求め、両 2 成分系の結果を対比し組成に伴う構成イオン種の変化の状況を推察しようとするものである。

NaCl-CaCl₂ 2 成分系は熔融状態でイオン性を示すが、分極効果が大いと考えられている系であり、NaCl-MgCl₂ 2 成分系は熔融状態でイオン性と共有結合性を示し、錯イオ

ン形成傾向が著しく、組成に伴う構造化学種の変化が複雑であると考えられており、その物理化学的諸性質やそれらを左右する諸因子と融体構造との関連を究明する上では非常に興味を持たれている系である。そこで本報告では両 2 成分系の音波物性の挙動を比較検討し、熔融状態における組成に伴う構成イオン種の変化について推察した結果を報告する。

II. 実 験

1. 原 理

媒質中の粒子の変位速度が音波の位相速度に比べて十分に小さく、また媒質の密度が音波の伝播によって変化するが、近似的には位置・時間の平均値、すなわち音波を加えないときの密度で表わされるという音響近似のもとでは、媒質中の音波の伝播速度 U_L は式(1)で与えられる⁽⁴⁾。

$$U_L = (M/\rho)^{1/2} \quad (1)$$

* 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 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学大学院、現在：ブラザー工業株式会社 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Brother Industrial Co., Ltd., Nagoya)

ここで M は弾性率, ρ は媒質の密度である.

波長 λ の縦波音波が媒質中を伝わるとき, $\lambda/2$ の間隔で高温部と低温部が生ずる. このとき温度の伝導時間が音波の伝導時間より十分に長ければ, 音波の伝播は断熱的となる. すなわち媒質の熱伝導率が小さく, 音波の周波数が低いほどより断熱的となる. 熔融塩系における音波の伝播が断熱的であると仮定すれば, 音速から断熱圧縮率 β_s , 等温圧縮率 β_T , 定容比熱 C_v , 内部圧 P_{int} などの熱力学的諸量を次の関係式から求めることができる⁽⁴⁾⁽⁷⁾.

$$\beta_s = 1/M = 1/\rho U_L^2 \quad (2)$$

$$\beta_T = \beta_s + TV\alpha^2/C_p \quad (3)$$

$$C_v = C_p - \beta_s/\beta_T \quad (4)$$

$$P_{int} = T\alpha/\beta_T \quad (5)$$

ここで T は絶対温度, α は熱膨張係数, C_p は定圧比熱である.

2. 実験装置および方法

複変換パルス法による U.S. スペクトロメータを用い, 5~55 MHz の周波数領域で超音波の位相遅れを検出し, 伝播速度を求めた. 装置および測定方法の詳細は著者らの一人が既に報告⁽⁶⁾しているのので, ここでは省略するが, 試料セル内に装入した上部伝導子を垂直方向に Δx だけ移動し, そのときの遅延時間 Δt を測定すると音波の伝播速度 U_L は式(6)によって求めることができる.

$$U_L = \Delta x / \Delta t \quad (6)$$

本研究のように高温で測定を行う場合には常温部の下部振動子で発生させた超音波を下部伝導子を通し高温の熔融試料中へ誘導し, これを上部伝導子を通して常温の上部振動子へ伝えなければならない. そのため伝導子を長くする必要がある. このように伝導子を長くすることによって伝導子内での超音波の減衰や干渉, 伝導子と熔融試料の界面ならびに水晶振動子間の音響的カップリングに起因する実験誤差が大きくなる可能性がある. そこでこの誤差がどの程度かを知るため, 精確に音速が求められている水, エチルアルコールについて測定を行ってみた. その結果測定値は実験誤差内で文献値⁽⁶⁾と一致しており, また高温の熔融 KNO_3 および熔融 NaNO_3 について行った測定結果も従来の測定値⁽⁷⁾と良く一致し, 満足すべき値が得られたので, 熔融 NaCl-CaCl_2 2 成分系および熔融 NaCl-MgCl_2 2 成分系に対して本装置を用いて音速を満足のいく精度で測定することが可能であるものと判断した.

3. 試料の調製および分析

市販の MgCl_2 は一般に 6 水和物で, 吸湿性が著しく, 加水分解し易いので, 単純な真空中加熱では Mg(OH)Cl や MgO を生成し, 純粋な無水 MgCl_2 を得ることができない. そこで無水 MgCl_2 を得る方法として塩化アンモニウムを市販の $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に加えて複塩を生成させ, それを脱水, 脱塩化アンモニウムを行う方法を採用した. 市販の特級試薬 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に等モルの NH_4Cl を混合して蒸留

水に溶解し, それを加熱して $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ なる複塩を生成させる. これを約 383 K の温度で 2 日間乾燥し, 脱水・脱塩化アンモニウム装置に装入して約 723 K で熱分解し, NH_4Cl を除去して無水 MgCl_2 を得た. 次にこの無水 MgCl_2 粉末を NC タンマン管に入れ, 塩化水素吹込み精製炉に装入し, 融点上約 100 K に昇温して試料中に乾燥塩化水素ガスを約 1 h 吹込み, 酸化物除去を行った. その後未反応の状態を試料中に溶存する塩化水素を除去するためアルゴンガスを約 1 h 吹込み, 真空脱ガスをし純粋な無水 MgCl_2 を得た. また NaCl および CaCl_2 は市販の特級試薬を無水 MgCl_2 の場合と同様に塩化水素ガス吹込み装置により乾燥塩化水素で脱水と酸化物除去を行い, 純粋な試料とした. これらの試料はドライボックス中で目的組成になるように秤量し, 実験に用いた.

試料の化学組成は実験終了後に試料を純水に溶解希釈し, Mg および Ca は原子吸光分析法, Na は蛍光分光分析法によって定量分析して決定した.

III. 実験結果および考察

本研究では熔融 NaCl-CaCl_2 2 成分系に対しては 5~55 MHz の周波数を使用し, 熔融 NaCl-MgCl_2 2 成分系に対しては 5~35 MHz の周波数を用い, 温度を変えて超音波の伝播速度の測定を行った. その結果本研究において対象とした両 2 成分系においては伝播速度の周波数依存性は認められず, 実験誤差内で一定値を示したので, 各周波数の測定値を平均し, その値を測定結果として示す.

まず最初に音速の測定結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す. Fig. 1 は熔融 NaCl-CaCl_2 2 成分系の温度依存性を示す結果で, Fig. 2 は熔融 NaCl-MgCl_2 2 成分系の温度依存性の測定結果である. これらの図から分るように両 2 成分系の音速はいずれの組成でも温度の上昇とともに直線的に減少する傾向が認められる. そこで, 得られた測定値を絶対温度の 1 次式として最小自乗法により整理した. その結果を Table 1 に示す. Table 1 には純 NaCl , 純 CaCl_2 , 純 MgCl_2 について他の研究者の報告値⁽⁸⁾⁽⁹⁾も示してある

Fig. 1 Temperature dependence of sound velocity for molten NaCl-CaCl_2 binary system.

Fig.2 Temperature dependence of sound velocity for molten NaCl-MgCl₂ binary system.

Table 1 Temperature dependence of sound velocity for molten NaCl-MCl₂ (M=Ca, Mg) binary systems.

$U_L = U_L^0 - \alpha \cdot T$ (U_L in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, T in K)

NaCl- X_{CaCl_2} mol%	$U_L^0 / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\alpha / \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Temp. range /K
Pure NaCl	2647 ± 17 2636	0.844 ± 0.014 0.846 (8)	1111-1202
15.8	2682 ± 22	0.847 ± 0.020	1038-1167
31.7	2657 ± 8	0.786 ± 0.008	965-1122
43.7	2660 ± 7	0.765 ± 0.007	874-1022
58.3	2649 ± 4	0.721 ± 0.004	882-1046
70.0	2724 ± 8	0.753 ± 0.007	955-1104
87.7	2874 ± 9	0.839 ± 0.008	1033-1154
Pure CaCl ₂	2950 ± 17 2863	0.837 ± 0.015 0.757 (9)	1083-1199 1053-1288
<hr/>			
NaCl- X_{MgCl_2} mol%			
14.2	2409 ± 8	0.779 ± 0.008	1025-1178
29.7	2170 ± 8	0.663 ± 0.008	882-1083
40.7	2053 ± 7	0.612 ± 0.008	773- 977
54.0	1959 ± 8	0.578 ± 0.009	843-1041
67.0	1748 ± 1	0.467 ± 0.001	949-1107
85.3	1451 ± 9	0.310 ± 0.008	978-1134
Pure MgCl ₂	1216 ± 20 1198	0.145 ± 0.018 0.103 (8)	1002-1143 1003-1323

が、いずれの塩も同程度の値を示しており、本測定結果は妥当性の高いものと判断される。また 993 K と 1093 K の温度における両 2 成分系の音速の組成依存性を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。Fig. 3 に示した熔融 NaCl-CaCl₂ 2 成分系においては純 NaCl の音速が最も小さく、CaCl₂ の添加とともに音速は漸次増大し、純 CaCl₂ で最も大きい値を示す。一方 Fig. 4 の熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系では純 NaCl の音速が最も大きく、MgCl₂ の増加とともに次第に減少し、純 MgCl₂ で最小値を示す。

熔融 NaCl-CaCl₂ 2 成分系および熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系の音速から式(2)～式(5)を用いて断熱圧縮率 β_s 、等温圧縮率 β_T 、定容比熱 C_v 、内部圧 P_{int} を計算し、それらを最小自乗法により絶対温度の 2 次式として整理した。得られた結果を Table 2 および Table 3 に示す。これらの計算に用いた密度は Grijthoim らの測定結果⁽¹⁰⁾

Fig.3 Composition dependence of sound velocity for molten NaCl-CaCl₂ binary system.

Fig.4 Composition dependence of sound velocity for molten NaCl-MgCl₂ binary system.

を使用し、モル体積 V 、熱膨張係数 α は式(7)、式(8)より求めた。

$$V = (x \cdot M_{\text{NaCl}} + (1-x) \cdot M_{\text{MCl}_2}) / \rho \quad (7)$$

$$\alpha = V^{-1} (\partial V / \partial T)_P \quad (8)$$

ここで x は NaCl のモル分率、 M_{NaCl} および M_{MCl_2} (M=Ca, Mg) は NaCl, MCl₂ の分子量、 ρ は密度である。また定容比熱は純粋塩の定圧比熱を Janz⁽¹¹⁾ によって編纂された熔融塩ハンドブックから引用し、混合塩のそれは加成性が成立するものと仮定して求めた[†]。

式(2)から求めた断熱圧縮率の温度依存性を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。両 2 成分系の断熱圧縮率はいずれの組成でも温度の上昇とともに単調に増加し、その値は純

† 混合塩系においてはデータが不備のため加成性を仮定した。

Table 2 Temperature dependences of heat capacity at constant volume, C_v and internal pressure, P_{int} for molten NaCl-MCl₂ (M=Ca, Mg) binary systems.
 $f(T)=a+b\cdot T+c\cdot T^2$ (T in K)

NaCl- X_{CaCl_2} mol%	$C_v/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$			$P_{int}/N\cdot m^{-2}$		
	$a/10$	$b/10^{-2}$	$c/10^{-6}$	$a/10^8$	$b/10^5$	$c/10^2$
Pure NaCl	4.34	1.83	-11.0	25.1	-17.7	6.09
15.8	5.27	1.58	-9.59	22.7	-17.4	7.07
31.7	7.14	-0.621	0.241	9.37	4.96	-2.28
43.7	8.24	-2.52	8.42	2.01	22.6	-11.0
58.3	8.57	-2.83	7.96	3.89	22.3	-10.8
70.0	9.33	-3.46	11.6	1.31	26.8	-12.7
87.7	9.81	-2.99	10.6	1.93	24.3	-11.3
Pure CaCl ₂	8.64	-0.059	-2.24	16.4	-1.73	0.552

NaCl- X_{MgCl_2} mol%						
14.2	6.65	-1.22	2.69	8.30	6.64	-4.02
29.7	7.64	-1.74	6.16	0.618	15.3	-7.49
40.7	7.69	-1.46	3.93	1.86	12.9	-6.33
54.0	8.30	-2.23	7.07	0.416	16.2	-8.09
67.0	8.33	-1.11	2.06	1.98	8.64	-3.71
85.3	8.77	-0.644	0.103	1.18	6.18	-2.12
Pure MgCl ₂	9.60	-1.01	3.40	-4.23	11.8	-4.59

Table 3 Temperature dependences of adiabatic compressibility, β_s and isothermal compressibility, β_T for molten NaCl-MCl₂ (M=Ca, Mg) binary systems.
 $f(T)=a+b\cdot T+c\cdot T^2$ (T in K)

NaCl- X_{CaCl_2} mol%	$\beta_s/N^{-1}\cdot m^2$			$\beta_T/N^{-1}\cdot m^2$		
	$a/10^{-19}$	$b/10^{-13}$	$c/10^{-16}$	$a/10^{-19}$	$b/10^{-13}$	$c/10^{-16}$
Pure NaCl	-1.51	3.48	-0.122	-0.718	1.97	1.20
15.8	-1.48	3.85	-0.621	-1.24	3.44	-0.073
31.7	0.406	0.626	0.580	0.513	0.502	0.884
43.7	1.26	-1.14	1.39	1.37	-1.27	1.76
58.3	1.04	-0.75	1.10	1.22	-1.03	1.64
70.0	1.45	-1.59	1.45	1.60	-1.82	1.87
87.7	1.46	-1.69	1.41	1.55	-1.79	1.65
Pure CaCl ₂	-0.071	1.01	0.114	-0.0008	0.957	0.289

NaCl- X_{MgCl_2}						
14.2	1.84	-2.05	2.54	2.36	-3.04	3.58
29.7	2.68	-3.08	3.10	2.82	-3.28	3.55
40.7	1.67	-0.766	2.02	1.80	-0.955	2.55
54.0	2.81	-3.09	3.40	3.08	-3.59	4.23
67.0	2.37	-1.18	2.42	2.61	-1.60	3.05
85.3	2.48	-0.396	1.63	2.68	0.097	2.12
Pure MgCl ₂	11.3	-13.4	7.36	11.3	-13.4	7.47

Fig.5 Temperature dependence of adiabatic compressibility for molten NaCl-CaCl₂ binary system.

Fig.6 Temperature dependence of adiabatic compressibility for molten NaCl-MgCl₂ binary system.

CaCl₂ が最も小さく、純 NaCl、純 MgCl₂ の順に大きくなる傾向を示す。このように純 MgCl₂ の断熱圧縮率が他の塩に比べて最も大きな値を示すのは MgCl₂ が熔融状態で大型の錯イオンの形成傾向が著しいことを示唆している。次に断熱圧縮率の 993 K および 1093 K における組成依存性を Fig.7 および Fig.8 に示す。図中の細線は式(9)で求めた加成性を示したものである。

$$\beta_{S,ideal} = \frac{x \cdot \beta_{NaCl} \cdot V_{NaCl} + (1-x) \beta_{MCl_2} \cdot V_{MCl_2}}{x \cdot V_{NaCl} + (1-x) V_{MCl_2}} \quad (9)$$

ここで x は NaCl のモル分率、 V_{NaCl} および V_{MCl_2} は NaCl, MCl₂ (M=Ca, Mg) のモル体積、 β_{NaCl} および β_{MCl_2} は NaCl, MCl₂ (M=Ca, Mg) の断熱圧縮率である。Fig.7 の熔融 NaCl-CaCl₂ 2 成分系における断熱圧縮率は 993 K, 1093 K のいずれの場合も CaCl₂ のモル分率が増加するにしたがい単調に減少する。しかしその減少の割合は小さ

Fig.7 Composition dependence of adiabatic compressibility for molten NaCl-CaCl₂ binary system. (Fine lines refer to ideality)

Fig.8 Composition dependence of adiabatic compressibility for molten NaCl-MgCl₂ binary system. (Fine lines refer to ideality)

く、理想挙動を仮定して求めた加成性に対し、わずかに正に偏倚しているに過ぎない。すなわちこの系では Na⁺ イオンと Ca²⁺ イオンのイオン半径⁽¹¹⁾がそれぞれ 0.095 nm, 0.099 nm と同程度の寸法を有し、NaCl および CaCl₂ の両者ともイオン解離傾向が強いため、混合に際して構造変化が小さいことを示している。これに対し Fig.8 に示した熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系では MgCl₂ のモル分率が増加するにしたがい断熱圧縮率が著しく増大し、純 MgCl₂ で最も大きな値を示す。また加成性に対しては全組成範囲にわたって負の偏倚を示し、約 50 mol% MgCl₂ 付近でその偏倚量が最大値を示す。この負の挙動は NaCl に MgCl₂ を添加すると大きな構造を有する MgCl₂ の重合体あるいは大型の錯イオンが NaCl の解離によって供給される遊離 Cl⁻ イオンによって破壊され、微細化が進行してイオン化が促進され、密充填構造をとるようになるためであると考えられる。

また内部圧によって液体の種類を分類することが可能であるといわれているので、本研究の純粋塩の内部圧を式(5)を用いて求め、他の研究者^{(12)~(14)}によって得られた種々の液体の内部圧とを比較して Table 4 に示す。内部圧は液体中の構成粒子間の引力および反発力に起因するもので、液体を構成する粒子間の凝集力を表わす重要な物性値である。Table 4 から分るように有機液体の内部圧は 2.4~3.7×10⁸ N・m⁻² と小さな値を示し、典型的なイオン性液体では 9.3~15×10⁸ N・m⁻²、液体金属では 28~32×10⁸ N・m⁻² の大きな値を示す。有機液体が小さな値を示すのは分子間力の結合が弱い van der Waals 力であるのに対し、液体金属では内部圧が大きく結合力が著しく強いことを示している。本研究で対象とした NaCl および CaCl₂ の内部圧は 13.1×10⁸ N・m⁻², 15.2×10⁸ N・m⁻² で典型的なイオン性液体と同程度であることが分る。一方 MgCl₂ の内部圧は 3.4×10⁸ N・m⁻² の小さな値を示し、有機液体で認められる内部圧の値と同程度であることから、MgCl₂ 融体では構成粒子間力が主として van der Waals 力であることが示唆される。すなわちラマンスペクトルなどの研究⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾から明らかにされているように MgCl₂ 融体中には重合体あるいは大型の錯イオンが存在し、それらの内部の結合は部分的に共有性を有する比較的強い結合であるが、内部圧を支配する構成粒子間の結合力は弱い van

Table 4 Classification of the liquid by the internal pressure near melting point. 10⁸ N・m⁻²

Organic liquid	Ionic liquid	Liquid metal
(C ₂ H ₅) ₂ O 2.4 ⁽¹²⁾	LiCl 13.0 ⁽¹²⁾	Zn 41 ⁽¹⁴⁾
n-C ₇ H ₁₆ 2.5 ⁽¹²⁾	KCl 11.1 ⁽¹²⁾	Cd 28 ⁽¹⁴⁾
CCl ₄ 3.4 ⁽¹²⁾	CsCl 9.3 ⁽¹²⁾	Cu 32 ⁽¹⁴⁾
C ₆ H ₆ 3.7 ⁽¹²⁾	PbCl ₂ 15.0 ⁽¹³⁾	

This work	Mg ₂ Cl	3.4
	CaCl ₂	15.2
	NaCl	13.1

der Waals 力であることを暗示していると言える。次に熔融 NaCl-CaCl₂ 2 成分系および熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系の 1093 K の温度で得られた内部圧の組成依存性を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。熔融 NaCl-CaCl₂ 2 成分系における内部圧は純 NaCl で最も小さく、CaCl₂ のモル分率が増加するにしたがい単調に増加し、60 mol% CaCl₂ 付近から一定値を示す。しかし内部圧の組成による変化の割合は小さく、構成粒子間の結合力に著しい差は認められない。Fig. 10 に示した熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系の内部圧は純 NaCl が最も大きく、MgCl₂ のモル分率の増加に伴い急激に減少し、30 mol%~60 mol% MgCl₂ の範囲でほぼ一定値を示し、その後急激に減少して純 MgCl₂ で最小値になるという特異な挙動を示す。内部圧は構成粒子間の凝集力の程度を示す物性値であるから、本系では組成の変化によって融体構造が変わることがわかる。すなわちイオン解離傾向が著しい NaCl に会合性の強い MgCl₂ を加えると MgCl₂ の共有橋かけ結合が遊離 Cl⁻ イオンによって切断され、MgCl₄²⁻ 錯イオンが形成され⁽¹⁷⁾、構成粒子間の凝集力が弱くなるため内部圧は急激に減少し、理想挙動を仮定した加

成性に対し負の偏倚を示すようになる。さらに MgCl₄²⁻ 錯イオンが化学量論的に形成される 33 mol% MgCl₂ 付近ではその効果が支配的となり、内部圧は一定値を示すようになり、さらに MgCl₂ 含有量が増加すると最小単位の錯イオンである MgCl₄²⁻ 錯イオンの量は減少し、大型の錯イオン、例えば鎖状の錯イオンなどが形成され、内部圧は再び減少し、純 MgCl₂ 融体で最小値を示すようになる。このように熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系は錯イオンの形成・解離の傾向が著しく構成イオン種の組成による変化が複雑な系であることがわかる。

また両 2 成分系の構成イオン種と密接な関連を有するモル体積、粘性率、表面張力など他の物性値の組成変化を総合的に検討してイオン種の組成による変化を推定する必要があるので、Fig. 7 および Fig. 8 に示した断熱圧縮率の加成性からの偏倚量である過剰断熱圧縮率の組成依存性を過剰モル体積⁽¹⁰⁾、過剰粘性率⁽¹⁷⁾および過剰表面張力⁽¹⁸⁾の組成依存性と比較して Fig. 11 に示す。熔融 NaCl-CaCl₂ 2 成分系においては全組成範囲にわたって過剰モル体積、過剰粘性率は正の偏倚を過剰表面張力は負の偏倚を示してい

Fig. 9 Composition dependence of internal pressure, P_{int} for molten NaCl-CaCl₂ binary system. (Fine line refers to ideality)

Fig. 10 Composition dependence of internal pressure, P_{int} for molten NaCl-MgCl₂ binary system. (Fine line refers to ideality)

Fig. 11 Composition dependences of excess molar volume, V^E , excess viscosity coefficient, η^E , excess surface tension, σ^E , and excess adiabatic compressibility, β_s^E , for molten NaCl-MCl₂ (M=Ca, Mg) binary systems at 1073 K.

る。各物性値の過剰量がこのような挙動を示すのは本 2 成分系では Na⁺ イオンと Ca²⁺ イオンのイオン半径の寸法差が小さく、主に電荷密度の大きい Ca²⁺ イオンによって共通アニオンである Cl⁻ イオンの分極がおこり、結合が強化される程度で混合による構造変化が小さいことによるものであると考えられる。したがって過剰断熱圧縮率も若干正の偏倚を示すにすぎない。一方熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系においては過剰モル体積は NaCl 富側でわずかに正に偏倚し、40 mol%MgCl₂ 以上の組成では大きく負の偏倚を示しており、組成により体積挙動による構造変化が著しいことが分る。また過剰粘性率は負の偏倚、過剰表面張力は正の偏倚を示しているが、これは NaCl に MgCl₂ を添加すると Cl⁻ イオンの供給により MgCl₂ 融体中に部分的に存在する共有橋かけ結合が破壊され、大型粒子の微細化が著しく進行し、イオン化が促進されることに起因する。過剰断熱圧縮率は負の偏倚を示し、40~50 mol% 付近で偏倚量が最大となる。前述したように MgCl₂ は熔融状態で重合体あるいは大型の錯イオンが存在し、このような粒子から構成されている融体では粒子間の相互作用も小さく、イオン解離傾向の強い NaCl のような単位イオンよりなる液体よりも断熱圧縮率の値が大きい。したがって NaCl に MgCl₂ を添加すると MgCl₂ のイオン化が進行し、過剰断熱圧縮率は負の偏倚を示すものと考えられる。以上イオン解離傾向の強い融体である熔融 NaCl-CaCl₂ 2 成分系と会合性の強い熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系の物性値を比較したが、両 2 成分系の物性値の組成依存性には著しい差があることが認められた。

IV. 結 言

複変換パルス法による U.S. スペクトロメータを用い、5~55 MHz の周波数範囲にわたって熔融 NaCl-CaCl₂ 2 成分系および熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系の超音波の音速の測定を行った。得られた結果は次のように要約される。

(1) 熔融 NaCl-CaCl₂ 2 成分系および熔融 NaCl-MgCl₂ 2 成分系の音速はいずれの組成においても温度の上昇とともに直線的に減少した。両 2 成分系で音速は純 MgCl₂<純

NaCl<純 CaCl₂ の順序で大きい値を示すことが判明した。

(2) 音速の値から断熱圧縮率、等温圧縮率、定容比熱、内部圧などの熱力学的諸量を求めた。断熱圧縮率および内部圧の組成依存性に対しては両 2 成分系の組成に伴う構成イオン種の変化を考慮して説明を行った。

(3) 本研究で得た過剰断熱圧縮率と他の物性値との組成依存性について検討し、両 2 成分系の組成にともなう融体構造の変化について考察した。

文 献

- (1) 江島辰彦, 小笠原正俊: 日本金属学会誌, **37** (1974), 293.
- (2) 江島辰彦, 小笠原正俊: 日本金属学会誌, **41** (1977), 778.
- (3) 江島辰彦, 岩崎和春, 斎藤元治: 日本金属学会誌, **41** (1977), 786.
- (4) 和田八三久: 音波物性, 共立出版, (1969), 22.
- (5) 江島辰彦, 三橋俊夫: 日本金属学会誌, **39** (1975), 687.
- (6) 化学便覧: 基礎編 II, 丸善, (1975), 566, 568.
- (7) J.O'M. Bockris and N.E. Richards: J. Phys. Chem., **61** (1957), 44.
- (8) S. Strenberg and V. Vasilescu: Rev. Roumaine Chim., **15** (1970), 1665.
- (9) J.O'M. Bockris, A. Pilla and J.L. Barton: Rev. Chim. Acad. Rep. R. P. Roumaine, **7** (1962), 59.
- (10) K. Grjotheim, J.L. Holm, B. Lillebuen and H.A. øye: Trans. Faraday Soc., **67** (1971), 640.
- (11) C.J. Janz: *Molten Salt Handbook*, Academic Press, (1967), 1, 200.
- (12) 横尾俊信, 中野正博, 江島辰彦: 日本金属学会誌, **44** (1980), 508.
- (13) 江島辰彦, 横尾俊信, 加藤達夫: 日本金属学会誌, **44** (1980), 525.
- (14) G.M.B. Webber and R.W.B. Stephend: *Physical Acoustics*, Vol. IV-B, Ed. by W. Mason, Academic Press, New York, (1968), 53.
- (15) K. Balasubrahmanyam: J. Chem. Phys., **44** (1966), 3270.
- (16) V.A. Maroni, E.J. Hathaway and E.J. Cairns: J. Phys. Chem., **75** (1971), 155.
- (17) K. Grjotheim, J.L. Holm, B. Lillebuen and H.A. øye: Acta Chem. Scand., **26** (1972), 2050.
- (18) D. Dumas, B. Fjeld, K. Grjotheim and H.A. øye: Acta Chem. Scand., **27** (1973), 319.