

溶 融 塩 の 精 製 に つ い て

On the Purification of Fused Salts

明 石 和 夫*・黄 仁 基*・降 旗 節 夫*

Kazuo AKASHI, Jen-Chi Huang and Setsuo FURIHATA

金属の採取法として溶融塩電解法が重要な位置を占めていることはいうまでもないが、それに関連して溶融塩物性や電気化学に関する諸実験において正確に目的とする情報をうるためには、それを妨害する要素とくに塩中の不純物を除去する前処理が必要なることを強調したもので、主として筆者らの経験に基づき、内外の文献を参考にしつつ塩の精製法につき概説してみた。

1. ま え が き

金属の電解採取法は、その金属塩（溶質）を水（溶媒）に溶解した水溶液を電解する方法と、水に溶解させずにそのまま溶融したいわゆる溶融塩（融解塩ともいう）を電解する方法の二つに大別される。水以外の非水溶媒を用いる電解法もあるが工業的に用いられている例がきわめて少ないので、一応省くことにする。さてこのような電解法によって目的とする金属をなるべく純粋な状態で採取するためには、まず第一に原料として用いる金属塩中の不純物含有量ができるだけ少ないことが要求される。溶融塩電解ではほとんどの場合、原料の金属塩に、他の適当な金属塩（アルカリあるいはアルカリ土類金属のハロゲン化物が多い）を添加した混合塩を用い、この添加塩が水溶液電解の場合の溶媒である水に当たるが、前述の目的のためには原料の金属塩と同様にあるいはそれ以上に純度の高いものが必要となる。しかし工業的電解では、採取する金属の純度が実用的に十分な程度に高ければよいので、少くとも試薬特級に類する高純度の塩を用いる例は比較的少ない。たとえば筆者らがとくに経験の深いマグネシウムの工業的電解採取浴に用いる原料塩の $MgCl_2$ 、溶媒塩の $NaCl$, KCl , $CaCl_2$ など、いずれも工業塩とよばれる範囲に入るものである。近年上述の溶融塩電解に直接あるいは間接に関連して、溶融塩の物性や電気化学的研究がさかんに行なわれるようになってきた。溶融塩物性の厳密な測定のためには、純粋の塩が必要であることはいうまでもない。溶融塩の電気化学たとえば電極の過電圧測定などは直接的に工業的電解現象と関連してくるわけであるが、水に溶けた微量イオンに対する電気化学分析の手法を、溶融塩溶媒中の微量イオンの挙動解析に適用しようとする研究が、工業的電解の研究とは直接的なかわりを持たずに独自に発展している。たとえば電極面に対する微量イオンの拡散による移動現象を利用して微量イオンの濃度、イオン価、拡散定数（電場がかかっている状態での）などを知らうとする研究で、ポーラログラフィーやクロノポテンシオメトリーとよばれる電気化学分析法が応用されており、特定イ

オンの関与する電気化学的情報を明確に知るためには、他の不純物イオンの濃度水準をできるだけ低くしてそれらによる妨害をとりぞくことが必要で、溶媒塩の精製操作が不可欠となってくる。

溶媒塩としては化学的に安定で分解電圧が大きいことが望ましく、アルカリ金属やアルカリ土類金属の塩化物やフッ化物、硝酸アルカリ、硫酸アルカリなどがよく用いられ、またなるべく低い温度で実験する目的のためには、共晶を作りやすい2成分系あるいは3成分系の混合塩が溶媒として選ばれる。アルカリ塩化物やアルカリフッ化物は工業的電解浴の溶媒としても重要なものである。なお溶融塩を扱っている研究者が意外に見落している重要な事は、過去20年間に固体物理の基礎的研究にイオン結晶としてのアルカリハロゲン結晶が多く用いられたことがきっかけとなって、アルカリハロゲン塩の精製手段が急速に発展したことで、これによって不純物の水準が年々低くなってきたといっても過言ではない¹⁾。

塩中の不純物としては水分、酸化物、水酸化物、有機物、重金属などを主なものとして挙げることができるが、本解説ではこれら不純物を除去するために従来用いられてきた精製法を分類比較して、各々の特徴を明らかにするとともに、現在筆者らが用いている方法による精製結果につき簡単に触れることにする。ただし筆者らの実験ではアルカリ塩化物の溶媒塩を主に用いる関係上精製法もアルカリハロゲン化物に関するものに一応限定しておく。

また従来の溶融塩に関する実験報告において、塩の精製レベルについて明記してないものもかなり見受けられ、問題点が多いことを付記しておく。

2. アルカリハロゲン化物の精製法

(1) 市販塩の不純物レベル

市販されているアルカリハロゲン化物の特級試薬中の不純物レベルは、メーカーによってまちまちであるが、大ざっぱにアルカリ金属は数百 ppm、ハロゲンは 1000 ppm、アルカリ土類金属は 10~100 ppm と見られる^{2,3)}。このほか規格にその最大許容量が指定されていない水への不溶分が、肉眼で識別できるほど多量に含まれていることがしばしばある。この不溶分は恐らく塩の製造過程

* 東京大学生産技術研究所 第4部

中において混入してきたもので、たとえばスポンジ、紙、木片などであり、ほとんどのメーカー品中に発見できたという報告もある¹⁾。アメリカでは超高純度のアルカリハロゲン化物が市販されているが、アルカリ金属やアルカリ土類金属のような不純物の上限は約 10 ppm で、必ずしも十分に低い値とはいえ、しかもメーカーによっては、陰イオンのレベルについての記載を全く省いているものもある。以上のような事実を考慮すると、特級試薬品といっても、精製しないでそのまま熔融塩実験に用いることは、せっかく得られた実験値の信頼性に疑いを生じさせることにもなりかねないので、なるべく避けた方が望ましい。

(2) 水分とガスの影響

アルカリハロゲン化物はリチウムとナトリウムのフッ化物を除いて、水に対する溶解度が大きい。アルカリヨウ化物と臭化物では、室温より高い温度でも結晶水が強固に結合しているものが多い。したがってヨウ化物と臭化物の吸湿性をもっとも強いはずである。塩の表面に飽和水溶液ができ²⁾、吸着水の蒸気圧が著しく低下し、塩を乾燥するとき脱水時間を長くする原因となる。塩の表面の吸着水の皮膜中 (MX 塩の水溶液と考える) に M^+ と X^- のほかに水のイオン積に相当する濃度の H^+ と OH^- が存在する。もし HX 酸が MOX 塩基よりも強い場合 (すなわち HX の解離定数 $K_{HX} > MOH$ の解離定数 K_{MOX})、 M^+ と OH^- が結合して MOH が生成して不純物となる。たとえば容器にガラスや石英を用いた場合、成分の SiO_2 が酸性のために MOH 塩基と反応し³⁾、そのために容器が失透することが多いので、MOH はもっとも有害な不純物の一つである。 K_{HX} は $X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ の順に大きくなるので臭化物とヨウ化物がとくに加水分解されやすい。その加水分解過程は温度に強く依存している。すなわち温度の上昇とともに水のイオン積が著しく増大するからである。したがって加水分解により生ずる水酸化物の濃度を低く抑えるためには、温度をきわめて徐々に上昇させながら水をとりぞく方法が有効である。もう一つの加水分解生成物 HX もまた容器の壁を腐蝕して、塩に不純物を持ち込む原因となるが、一般に HX は MX よりも蒸気圧が高いので、真空乾燥により HX を有効に除くことができる。

ハロゲン化物はフッ化物からヨウ化物へと結合エネルギーが小さくなるので、それにつれて高温での蒸気圧が大きくなり熱分解しやすくなる。筆者らは KI-KBF₄ 系のボロン電解採取に関する諸実験において、かっ色の気体の発生を確認した⁵⁾。これは KI が高温において部分的に解離してヨウ素を遊離すること、塩中あるいはふんい気中に存在する少量の水分が KI と反応して加水分解を起して HI が生成し、熔融塩中に飽和して逸出することの二つが原因であると考えられる。

熔融塩へのガスの溶解度は一般に大きく、このことは

後で述べる活性ガスを利用する塩の精製法にとって大変都合がよい。ただし熔融塩を凝固させる際に、固体中のガスの溶解度が低くなり、固液界面に気泡が生成してくるので、凝固させる前に数 mmHg 以下に減圧して、ガス抜きを行なうことが必要である。ただし、アルカリハロゲン化物の蒸気圧から考えて、長時間真空に保つと蒸発による損失が大きくなる。一方高い蒸気圧を塩の蒸留精製に利用することもできるわけである。

なお、熔融アルカリハロゲン化物の表面張力は水と同じ程度のものであるが、酸化物や水酸化物が不純物として存在すると、1 ppm 達しなくても¹⁾、この表面張力を減少させ、熔融アルカリハロゲン化物と容器壁とがぬれやすくなる。すなわちこの“ぬれ”の度合は酸素を含むイオン種が熔融アルカリハロゲン化物中に存在するかどうかを鋭敏に示す指標になりうる。塩が容器壁に強固に付着しているときは、熔融するときに生じる大きな密度差により応力を誘起して、容器壁が剥がれ、塩中に不純物が混入し汚染の原因となるので、塩の熔融と凝固のくり返しは避けたほうがよい。塩と容器壁との間の化学作用による異種成分の混入ももちろんのことながら、この種のトラブルも精製に際して十分に考慮にいれなければならない。

(3) 精製上の問題点

(2) で述べたように塩に吸着した水分を真空中で除去すれば加水分解が起こらず、不純物としての水酸化物が熔融塩に入るのを防ぐことができる⁶⁾。しかし、水への不溶分や不純物金属イオンは真空にするだけでは除去できない。一般に精製にはいくつかの方法を組み合わせる必要がある。湿式化学法で不溶分、金属イオン、有機分を除去し³⁾、再結晶⁷⁾させてから真空乾燥し、高温において活性ガスで酸素を含む不純物を除去するなどの一連な方法が必要となってくる。

湿式法や高温での精製処理法において精製用の容器から直接原料塩に不純物が持ちこまれることがよくある。石英やパイレックスガラスやパイコールなどはアルカリ塩化物、臭化物、ヨウ化物の容器として適当なものであるが、高温においては、浴の熱分解生成物と容器との反応、容器への浴の浸食、容器からの不純物の浴中への拡散などが促進されるおそれがあり、短時間で実験を完了させることが賢明であろう。水溶液や強酸を用いた湿式精製過程では、ポリプロピレン、ポリエチレン及びテフロンを使用することが適切であり、たとえば食塩溶液を用いた 2 価陽イオンの浸出試験において、テフロンとポリエチレンでは 10 ppb 程度の不純物しか検出されなかったのに対し、石英や実験室用のガラス類では不純物が 1~10 ppm に達することがわかった¹⁾。フッ化物の処理にはガラス類を用いることは禁物で、上述したプラスチック容器が適当である。フッ化物に対して白金容器を用いる場合、フッ化物の乾燥が不十分であると、高温で加

水分解を起こして HF を生成し、白金の腐蝕を速めることになる。フッ化物に Ni や Mo のような純金属や高純度アルミナなどのルツボが良く用いられる⁹⁾が、筆者らの経験ではこれらの使用についてやや疑問がある。むしろ窒化ホウ素 (BN) などの窒化物系に適当なものがあろう。塩化物に対しては Ta の容器がすぐれていると思われる⁹⁾。フッ化物に対しては白金以外に黒鉛製の容器がよく用いられる。しかし黒鉛ルツボの壁から黒鉛粒子が剝離して溶融塩中に混入することがしばしばある。とくに凝縮する際に塩の密度差に起因する機械的応力で剝離する現象があることはすでに述べた。分光分析用黒鉛や原子炉材用の黒鉛は純度が高く (不純物 ≤ 10 ppm)、溶融塩を汚さない点ではすぐれているが機械的強度の面で問題がある。最近開発されたパイログラファイトやグラシーカーボンなどは機械強度が黒鉛より強く、剝離現象も生じにくい、純度は分光分析用黒鉛よりは劣り、自由な形状に細工することが困難であるし、衝撃に弱い。筆者らの研究室ではフッ化物を用いる実験にグラシーカーボンルツボをよく用いている。BN も機械的性質は黒鉛とよく似ている¹⁰⁾。しかし BN は焼結がかなり困難で、焼結を促進するためにバインダーを用いると BN の純度が低下し、塩中に不純物を持ちこむことになり、バインダーを用いない BN では塩が滲透しやすく、くりかえして実験に使用することができない欠点がある。

容器の洗浄法は材質が異なっても大体類似している。付着物の除去には酸がよく用いられる。湿式洗浄後、空のルツボをハロゲン化物ガス (たとえば HCl) 中および真空中で交互に焼成することによって、溶融塩の汚染源となる容器表面の酸化物や水酸化物および金属不純物などを揮発性物質に変えて除去することができる。黒鉛容器の場合、高真空中で 1000~1200°C に加熱処理する方法がよい。筆者らはパイレックスや石英容器を 60% HClO₃ 中で 30 分煮沸し、150°C の真空乾燥を行なってよい結果を得ている。

原料の調製段階ではどうしても環境による汚染を完全に防ぐことができない。とくにアルカリハロゲン化物の吸湿性が大きいので、大気中での取り扱いにはできるだけ避けるべきで、グローブボックス中で取り扱うべきである。筆者らは真空乾燥機をそのまま入れることのできるようなアクリル板製の簡易グローブボックスを自作して使用している。試料の乾燥、秤量、精製容器への装入などをこのボックスの中で行なっている。大量の塩を処理する場合、壁にエポキシ塗料を施した部屋に静電除塵した空気を送り込む方法で環境からの不純物の混入を十分防ぐことができると報告されている⁹⁾。

(4) 湿式化学精製法

水溶液においては、有機物の除去のために活性炭の吸着法が、重金属の除去のために前電解が行なわれている¹¹⁾。溶融塩では有機物が高温で分解し、浴中に炭化物

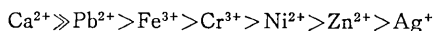
を生じる原因となり、重金属は電極反応に関与するイオン種となる¹²⁾。そこで高温化学精製過程の前に湿式法により不溶分と金属を取り除く必要がある。溶液の滷過はすべての湿式化学精製法の最初に行なわれる。粗い沈殿物の滷過には滷紙を用いてもよいが、滷液に有機質繊維が混入してくることがあるため、ガラスや石英のフィルターのほうがよいとされている。さらに繊維または微粒子による汚染を生じないセルローズエステル膜フィルターがすぐれており、アルカリハロゲン化物の水溶液滷過に好適である¹¹⁾。この膜フィルターは吸湿しないように製造時に少量のグリセリンを塗ってあるので使用前に水中で煮沸して除く必要がある。

(1) 溶媒抽出法

溶媒抽出法はアルカリハロゲン化物の不純物の除去に応用される。溶媒への分配率の違いによつて優先的にある不純物を溶解除去し、不溶分は滷過して除去する方法である。ここでは液—液抽出法について述べる。不混和の二液相への溶質 (溶解した不純物) の分配率によって、溶質の抽出ができる。多くの金属イオンは有機溶媒を用い、無電荷錯体を形成させることによって抽出することができる¹³⁾。二液相 (水相と有機相) 間の分配率は溶媒と水相の pH に依存するが、他の有機溶媒の少量添加によって抽出を促進させることもできる。これらの原理と操作法については多くの著書がある²³⁾。次に示すいくつかの方法がアルカリハロゲン化物の水溶液抽出に用いられている。Rakasanyi と Voszka¹⁴⁾ は NaCl に対し、pH7 のシクロヘキサンの 0.18 M TTA (thenoyltrifluoroacetone)+0.014 M TOPO (trioctylphosphine oxide) を用いて不純物を抽出し、不純物レベルは極めて低くなったが、TTA によりフッ素が導入される可能性もある。KCl に対しては methyl isobutyl keton (ヘキソン, hexone)—0.5 M TTA を用いての抽出が行なわれているが、Butler⁹⁾はこの TTA—ヘキソン抽出を 2 回行なって、2 価以上の多価陽イオンの総量を 300 ppb まで低下させることができた。TTA 抽出は主にアルカリ土類イオン、遷移金属及び Al のような三価陽イオンの除去に利用できる。pH 11 においてクロロホルムの 2% 8-hydroxy quinoline+2% *n*-butylamine を用いて NaCl の精製を行なった報告がある¹⁴⁾が、Ba の分配率が悪く、また Na-hydroxy quinolate が pH 11 以下で沈殿してくるので不純レベルは 1 ppm より以下には下げられなかった。また pH 12.5 においてクロロホルム—0.1% GHBA (glyoxal-bis-hydroxyanil) を用い、NaCl 中の多価陽イオンの総量を 500 ppb まで低下させた例がある。このような不純物レベルの限界は Ba と Sr の錯体の安定度によって決まってくるものである。なお GHBA 抽出の前に、妨害する金属イオンを四塩化炭素—dithizone で除去している。

(2) イオン交換法

イオン交換法の大きな利点は、装置が安価に作製でき、操作が簡単で短時間内に大量の溶液を処理することができることである。もっとも簡単な操作法は、イオン交換樹脂と塩を混合して容器に入れ、純水を加えて振とうし交換反応が起こらせる方法で、そのあとで溶液を濾過すればよい。あるいはイオン交換樹脂をカラムに詰め、溶液を通してやるだけでよい。流速を下げて繰返しカラムを通すことによって一層の効果がある。DOWEX A-1 の弱酸性陽イオン交換樹脂は KCl と NaCl の精製に用いられる。DOWEX A-1 の塩化物中の陽イオンの選択順位は次のように与えられている¹⁾。



濃厚溶液中ではこの選択順位は変わらない。Ransanyi と Voszka¹⁴⁾ によればアルカリ土類イオンの分配系数は溶液の pH 値に強く依存する。彼らは pH 10 において NaCl 中の二価陽イオンを、イオン交換法により 100ppb 以下に下げることができた。KCl と NaCl の水溶液を、Chelex 100 陽イオン交換樹脂 (Bio-Rad) と AG 2-X10 陰イオン交換樹脂 (Bio-Rad) に通して、タリウムを 1 ppm、二価と多価陽イオンの総量を 100 ppb まで下げることができたという報告もある。これらのイオン交換法による精製は、いずれも水溶液に対するものである。しかし、最近、ある種の結晶体や非晶体 (ガラス類) の熔融塩に対するイオン交換能力が、水溶液イオン交換樹脂のそれより大きいことがわかってきており、熔融塩系のイオン交換精製法の発展が大いに期待される。

(3) 沈殿法

溶液中の特定の成分と選択的に反応する試薬を加えて、溶解度の低い化合物を生成させ、沈殿させて分離する方法である。Gruzensky¹⁵⁾ は 80°C において H₂S を NaCl の水溶液に吹き込んで精製した。生成した金属硫化物を濾過により除去したのち、酸性になった (pH=2) 溶液を煮沸して H₂S を追い出し、さらに溶液を pH 7~8 の間でエチルアルコール-0.5% アリザリンで処理して精製した。沈殿物のスペクトル分析では Ca, Mg, Cu, Fe, Ni, Al, Cr, Pb, Rb, Si, Sr, Mn, Ag, Sn, Ti, V などの存在が確認された。この精製した水溶液を再結晶させたものでは、二価陽イオンの濃度が 50 ppb であった。西と一瀬¹⁶⁾ は市販 LiCl の 40 wt% の水溶液に、3~4% のシュウ酸アンモニウムと炭酸アンモニウムの等量混合液を加えて一週間放置後濾過し、溶液中に Li に当量の炭酸アンモニウムを入れ、生成した炭酸リチウムの沈殿を濾別後塩酸を加えて LiCl を再生した。

不純物の濃度がとくに低いときに沈殿法によって除去することは一般的には困難である。沈殿物の溶解度が非常に小さい場合でも、ごく希薄な溶液では過飽和現象やコロイドの生成がともなうからである。そこで、たとえばアルミニウム製錬においてアルミン酸溶液中に水酸化

アルミニウムの種を加え、水酸化アルミニウムの沈殿生成を促進させるのと似たような方法が採用される。すなわち NaCl を精製するために、最初に存在する Ca の 1,000 倍の過剰の Ca を添加して、炭酸カルシウムとして沈殿させるような方法も採用されている。

(5) 高温化学精製法

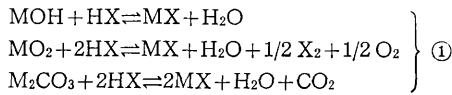
高温の空气中に放置するとアルカリハロゲン化物中に酸化物、水酸化物が生成する。たとえば、空气中で熔融 KCl より引上げ法により結晶を生長させると、結晶中に酸化物と水酸化物が数 ppm 程度含まれてくる¹⁷⁾。したがって塩の加熱あるいは熔融は乾燥した不活性ガスまたは減圧ふん囲気中で行なう必要がある⁶⁾。よく乾燥した KCl を用い、脱湿した Ar あるいは N₂ の気流中で結晶の引上げ成長を行なうと、結晶中の水酸イオンと酸化物のレベルは最初の原料中のレベルにひとしくなる¹⁾。酸素含有化合物や、不純物としてのハロゲンイオン、および有機物の除去精製は高温でハロゲンガスあるいはハロゲン化合物ガスで処理することによって可能となる。大部分の重金属不純物もこのような処理で揮発性のハロゲン化物に変わり、昇華して容易に分離されるが、浴中に残るものもある⁴⁾。ガスで精製処理を行なう場合、容器を真空にしてからガスを充填封入し密閉状態にする方法と、やや加圧ぎみに容器内にガスを流動させる方法とがある。流動法は比較的操作が簡単にできるが、装置全体に耐蝕性材料を使わなければならない。筆者らはすべてガラスで配管する方法を採用し、ビニール管やゴム管はなるべく使用しないようにしている (テフロン管などは用いることがある)。流動法の特長は次の二点である。

1. 反応ガスを不活性ガスに容易に混合することができる。また、反応ガスのみで処理する時は、不活性ガスと簡単に入れ変えることができる。
2. ガス状の反応生成物を容器から容易に除去できる。

流動法の欠点は大量のガスが熔融塩と接触するので、ガス中から不純物が塩に導入されるおそれのあることである。塩が少量の時は密閉法が簡単である。ガスを用いる高温化学処理法では、乾燥段階において、加水分解を防ぐためにゆっくりと昇温させる必要がある。真空中で加熱する場合の昇温速度はポンプの排気速度によって決まってしまう。容器と真空ポンプの間にはドライアイスや液体窒素のトラップを入れる。それを怠ると真空油が放出する低い蒸気圧の油蒸気が熱分解して炭素化合物となり、浴を汚染することがある。塩とふん囲気との反応で生成した不純物の浴への溶解度が大きい場合は問題である。容器の腐食を最小限にするためには、精製はなるべく低温すなわち融点に近い温度 (融点直上) で行なった方がよい。

ハロゲンガスとハロゲン化合物ガスによる高温精製過程は次のように考えられる。

I. ハロゲン化水素 (HX)―酸化物, 水酸化物及び炭酸化合物などのような酸素を含む不純物のハロゲン化水素による中和反応は, 形式的に次のような可逆反応式で表わすことができる¹⁸⁾.

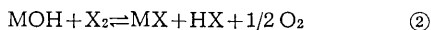


ここで M = アルカリ金属

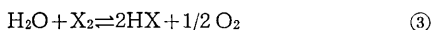
X = ハロゲン

過剰なハロゲン化水素の存在下では平衡が純塩 MX の生成する方向へ進む。水, 酸素, 二酸化炭素のような反応生成物が, 再び不純物として塩の中に残らないように分離除去する必要がある, それにはガス流動法が適している⁹⁾. Laitinen らは LiCl-KCl を 0.1~0.2 mmHg の減圧下で 6 hr 乾燥した後, 洗浄した磁製ボールミルで混合粉率し, 電解セル中に入れ, 室温で 3 日間真空乾燥してから 300°C まで 8 時間かけて徐々に加熱した。ついで HCl をゆっくり導入してから塩を溶融し, 500°C に保持して HCl を浴に飽和させたのち, 3 時間真空に引いて浴から HCl を追い出し, 乾燥した Ar ガスでセルを大気圧に保った。また, Laitinen¹²⁾ は後に真空乾燥と汜過を行なえる装置を用いて, HCl ガスを 1 時間溶融浴中に吹き込み, ついで乾燥した N₂ で HCl を追い出し, さらに真空下で脱ガスをを行った。この N₂ 吹きこみ―真空脱ガスを三回繰返した後に, 塩を目の微細な石英フィルターで汜過して電解に供した。このほか Osteryoung⁹⁾, Susman²⁰⁾ が HCl ガスを用いる精製を行なっている。

II. ハロゲンガス (X₂)―Maricel と Hume²¹⁾ は未精製の LiCl-KCl 混合塩に乾燥 Cl₂ を 40 分 Ar ガスを 20 分吹き込んで, 約 1 時間内に精製を完了させた。酸素を含む不純物の除去に対して, ハロゲンガスのほうがハロゲン化水素より効果が少ないと推測する人もあるが, 筆者らの経験からはそのように断言はできない。X₂ による反応は



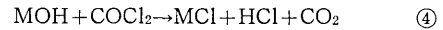
のように進行するならば生成した HX がふたたび①式のような反応で MOH と反応して MX と平衡を保つはずである。しかし②式のような反応については疑問視する向きもある。試料に水分があった場合



のような反応が進行し, ついで①式に示される MX 生成反応を伴うであろうとする説もある。しかし実験により確認されたわけではない。十分乾燥した試料には Cl₂ が効果的で, 十分乾燥していない試料には HCl が効果的であるとされており, Cl₂ と HCl により交互に処理する方法も提案されているが²³⁾, この理由についても十分な説明はなされていない。H₂O は浴中の O²⁻ と H₂O(g) + O²⁻ = 2OH⁻ の平衡を保つが, 結論的には Cl₂ 吹き

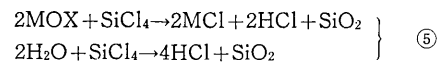
こみも, HCl 吹きこみも O²⁻ の濃度を低下させて上式の平衡を左にずらし, OH⁻ が減少すると考えてよからう。

III. ホスゲン(COCl₂)―反応は次のように示される¹⁸⁾.



ホスゲンを用いると H₂O の生成がなく, 反応時間もハロゲン化水素によりはるかに短縮される。しかしホスゲンは猛毒であるため, 取り扱いとくに注意しなければならない。そのほか, 塩化物の精製に四塩化炭素やクロロホルムのような塩素化合物を用いることもある。しかしこれらのハロゲン化物は高温において熱分解を起して, 浴に炭素が持ちこまれる可能性がある。

IV. 四塩化ケイ素 (SiCl₄)¹⁾―SiCl₄ の反応は次の通りである。



生成した SiO₂ の浴への溶解度が低いので, 汜過して取り除ける。

V. 酸素 (O₂)―酸素は塩の精製にはあまり用いられないが, 沈殿法の前処理¹⁶⁾に利用されることがある。Warren²²⁾ は KCl 中に酸素を長時間吹き込んで多くの不純物を沈殿分離させた。

以上活性ガスによる高温化学精製法につき概略を述べたが, 活性ガス処理のあとにはかならず不活性ガスを通して, 溶融塩浴やふん四気中に残留する活性ガスを完全に追い出すことが必要であり, 不活性ガスも活性ガスと同様に使用前に十分に脱湿乾燥して, 再び水分を塩の中に持ち込まないように注意するとともに, 不純物として含まれる酸素もできるだけ除去しなければならない。

活性ガス (Cl₂, HCl など) は濃硫酸で洗ったのち活性炭, AlCl₃, Mg(ClO₄)₂, などを充填したカラムを通過させて水分と有機物を除去することができる。一旦ドライアイスアルコールや液体窒素で冷却したトラップに凝縮させるのち蒸発させる操作のくり返して精製を行なうから用いる場合もある。

不活性ガス (Ar がもっとも多く用いられる) は濃硫酸, シリカゲル, 活性アルミナ, Mg(ClO₄)₂, P₂O₅, モレキュラーシーブなどを通して脱湿したあと, 加熱した Cu, Ti, Zr (切り屑やスポンジ, 網などの形状で用い, Cu は約 400°C, Ti, Zr は約 900°C に保つ) を充填したカラムを通して脱酸する。脱酸剤に Na, Li を用いる例もある¹⁸⁾。

(6) 溶融塩精製法の組合わせ

2, 3 でも述べたように溶融塩中の不純物を取り除くには一つの方法だけでは不十分である。そこで湿式化学法と高温化学法を組合わせて行なうのが適当と考えられる。精製手順の概要は以下の系統図に示す通りである。

最終の一つ前の段階で, 精製を終った溶融塩を汜過しているが, 筆者らの経験でもこれは省くことのできない

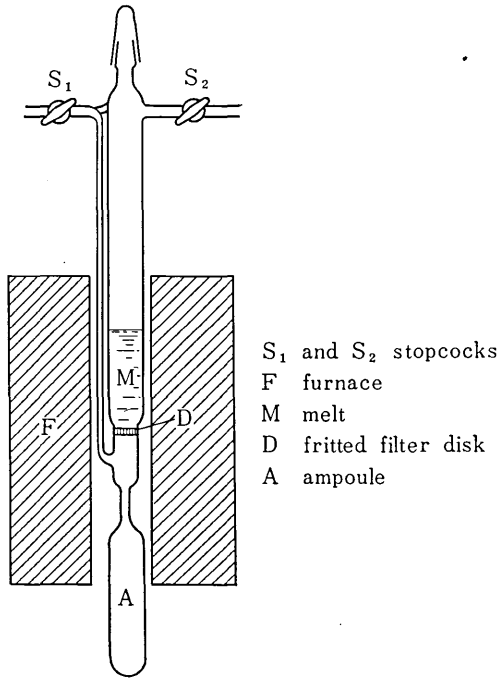
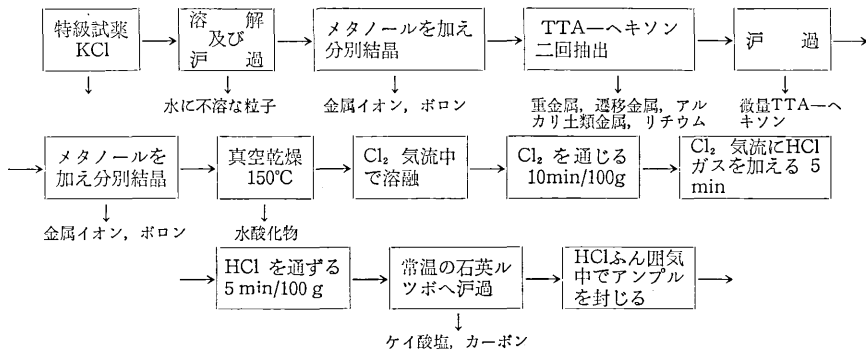


Fig. 1 Quartz tube for the fusion and filtration of alkali halides under halogens and hydrogen halides¹⁾²⁾

重要な段階である。この溶融塩ろ過装置³⁾は Fig. 1 に示す。

(7) 精製後の塩の清浄度の判定

溶融塩は精製完了後、電気化学測定に用いる前に、浴の清浄度を検査する必要がある。微量不純物の分析については各種の発光分光分析法、吸光分光分析など適用できる方法がいくつもあるが、精製後ただちに実験を行なう場合にはポーラログラフィを用い、残余電流の大きさを清浄度を評価するのが簡便である。従来の研究報告において、塩の精製を行なった後の清浄度を調べずにすぐに電気化学測定に移っている例がときどき見受けられるので注意を要する。ポーラログラフィの検出限度はおよそ 10 ppm~100 ppb である²³⁾。高感度ポーラログラム装置では Cu, Pb, Cd, Zn については 1 ppb まで検出できるという報告もある¹⁾。

(8) 物理的精製法

分別結晶法として、一方向凝固法やゾーン融解法などが適用される。主として固体物理測定のための高純度のハロゲン塩単結晶を得るための方法なので、重要ではあるが今回の解説では一応省略する。文献(1)を参照されたい。このほか水溶液の分別結晶法も利用されている。なお分別結晶法よりもさらに一般的なものに分別蒸留法がある。塩と不純物の蒸気圧の差を利用して適当な温度と真空度により両者を分離する。真空系の気圧が 10⁻⁴ mmHg 以上になると蒸発する分子の平均自由行程は 1 cm 以上になるので、塩を凝縮させるコンデンサーの表

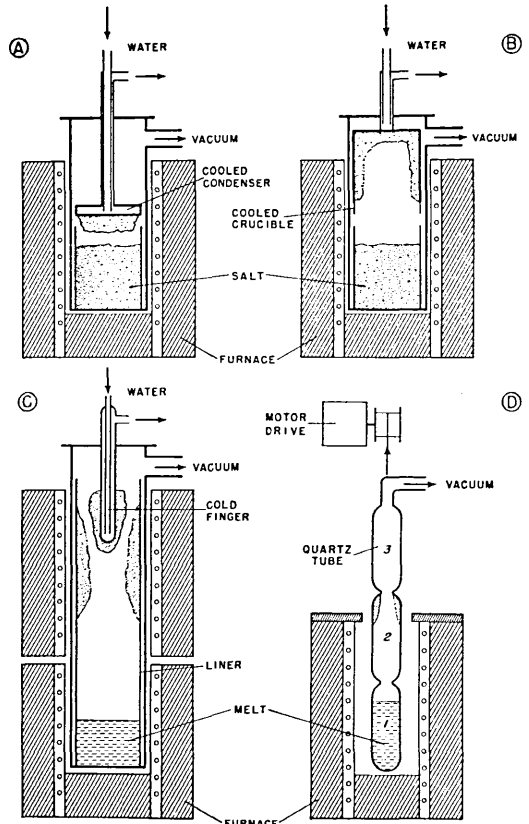


Fig. 2 Various experimental setups for fractional sublimation and distillation of alkali halides under high vacuum¹⁾

面を、蒸発表面からその程度の距離以内に近づける必要がある。蒸留装置の数を Fig. 2 に示す¹⁾。

3. 精製実験結果

筆者らは現在電気化学測定の前実験として、真空乾燥した特級試薬の LiCl-KCl 混合塩（湿式精製処理はしていない）の高温化学精製を試みている。以下に結果の一部を記し、問題点について述べる。

溶融塩精製実験を行なう容器の蓋に最初は合成ゴム栓を用いたが、耐熱耐腐食性が良くないため、後の実験ではパイレックス製のキャップにかえた。

LiCl, KCl を 0.585 mol と 0.415 mol の割合で混合し、120°C で 6 時間真空乾燥後、内径 53 mm、長さ 300 mm のパイレックス筒に入れ、No. 21 の合成ゴム栓の蓋をした。ゴム栓にはガスの入口、出口、電極などを配置するために六つの穴を開けた。これは Fig. 3 に示す通りである。塩容器を 1.5 kW のカンタル抵抗炉に入れ、常温から 300°C まで真空に引きながら徐々に加熱後 Cl₂ で置換し、400°C に達したとき溶融した LiCl-KCl 中に Cl₂ 導入用石英管をいれ、20 分間 Cl₂ を通じる。その後脱水、脱酸した Ar ガスを 1 時間半通じて Cl₂ を除いた。Cl₂ の脱水および Ar の脱水、脱酸装置

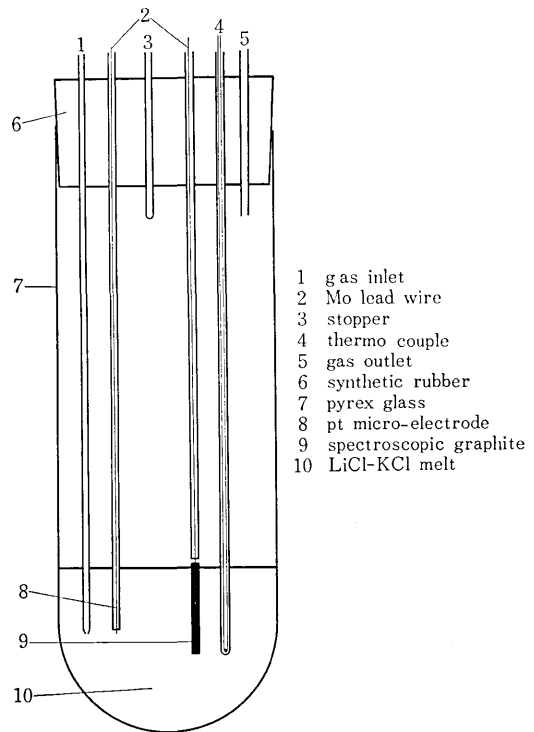


Fig. 3 Purification cell with rubber stopper

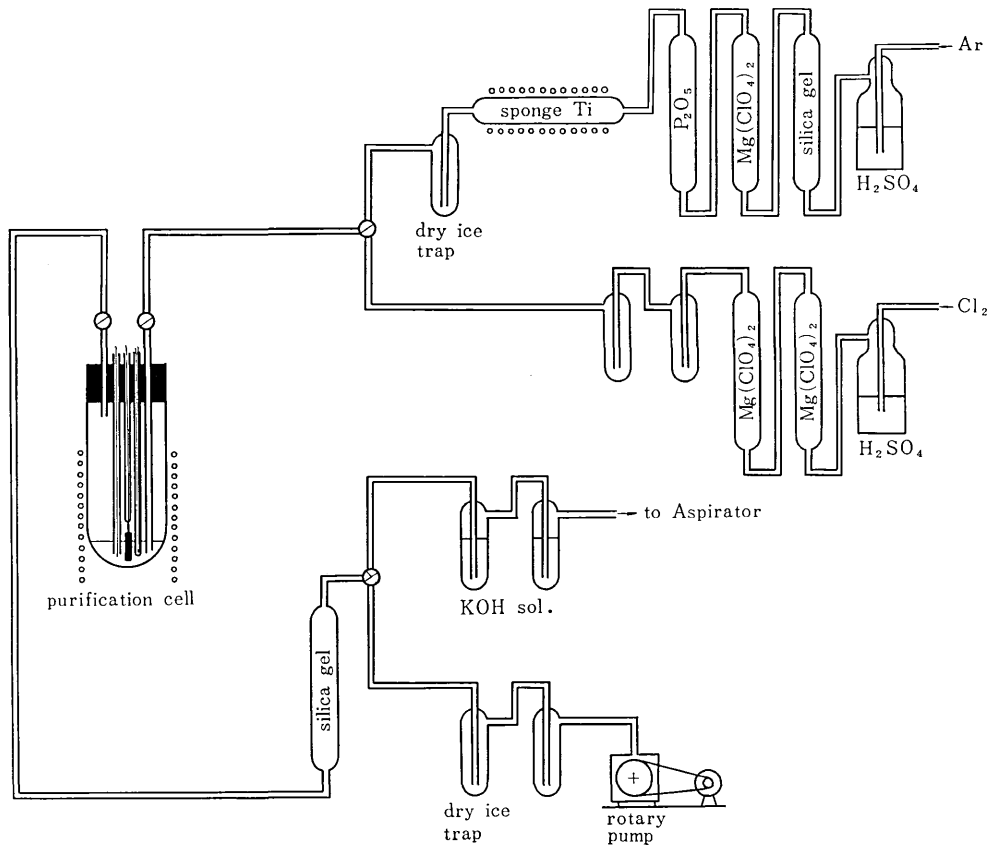


Fig. 4 Purification and exhaust system for gases

を Fig. 4 に示す。塩の残余電流は Fig. 5(ゴム栓使用)に示すように Ar の吹き込み時間の増加とともに減少するがある程度以上になると変化しなくなる。これは Cl₂ の追い出しが完了した時点である。Fig. 6 は水冷可能な摺り合わせパイレックスキャップと不透明石英セルから成る精製容器で、ガス吹き込みのパイプ類は合成ゴム栓に通して、パイレックスキャップに固定させた(この部分だけはゴム栓を用いた)。精製操作は上述の手順と同様である。実験中キャップとセルの摺り合わせ部分に塗ってあったダイフロン(フッ素グリース)が焼付いて、あとで蓋をはずすことが困難になったり、あるいはガスの内圧によって蓋が吹き上げられ、活性ガスが洩れたりすることがあった。このため Fig. 7 のようにキャップもセルにもフランジを付けて、この部分を摺り合わせにし、両者を止め金で締め付け、実験中キャップが吹き上げられたり、実験後キャップが取りはずせなくなったりすることがないようにした。ガスの入口、出口、電極類を先端に封入したパイプ類は O リング付きのテフロンホルダ

(日本理化学器機 K.K., NRK 048-1935, 及び NRK 048-2942)に通して、キャップに固定させた。活性ガスとしては Cl₂ ガスの代わりに HCl を用いた。精製した塩の残余電流の一例を Fig. 8 に示す。Fig. 5 にくらべ、残余電流はいくらか低くなったが -2.5V のところに小さい還元波があり、全般的に残余電流がまだ残っていて、OH⁻ や、溶媒よりも還元しやすいイオン種が少量ながらもまだ残存していると思われる。Laitinen ら²⁴⁾の LiCl-KCl に対する同じような精製法での結果では、Pt 微小極 (0.8 mm²) を用いて残余電流が 3 μA 以下まで低下しているので、筆者らの実験でも、まだまだ残余電流を低下させる余地がある。出発原料の相違もあるが重金属の塩素化と揮発がまだ不十分なのではないかと思われる

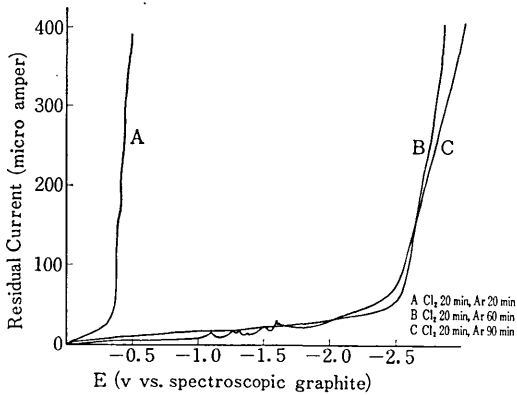


Fig. 5 Polarograms of LiCl-KCl after Cl₂ and Ar gas bubbling

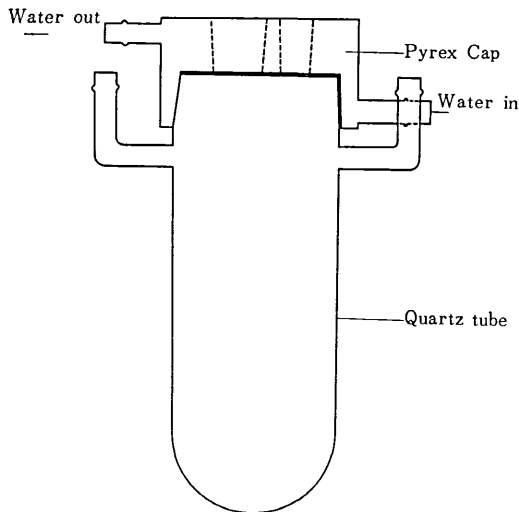


Fig. 6 Purification cell with pyrex cap (I)

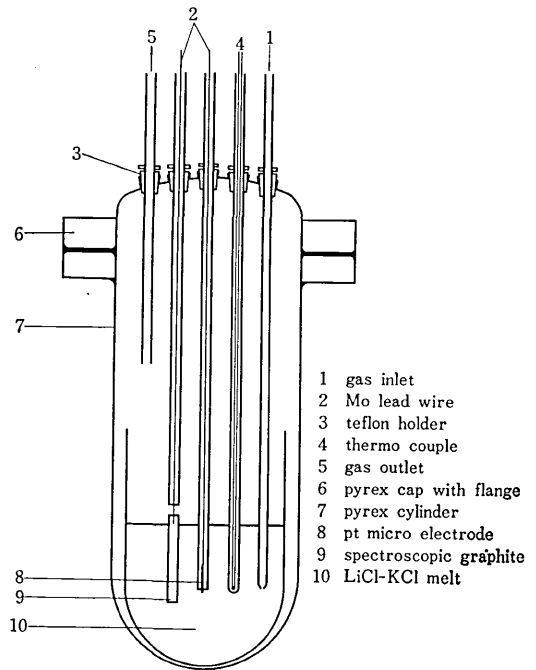


Fig. 7 Purification cell with pyrex cap (II)

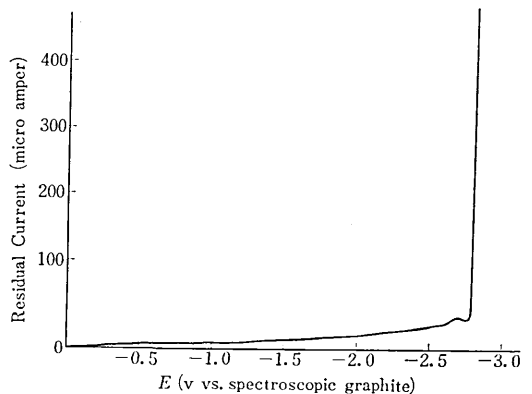


Fig. 8 Polarogram of LiCl-KCl after HCl 120 min and Ar 120 min bubbling

る。Maricle と Hume²¹⁾ らは Cl₂ を 40 分, Ar を 20 分通した結果, 残余電流は約 5 μA になったと報告している。Laitimen の方法では 55.6 g の塩を精製するのに 3 日間を要したが, Maricle と Hume は同量の塩を用い一時間で精製を終っている。したがってわれわれの実験でも, 使用する塩の量と通ずる活性ガスの量が同じならば, 同じ時間内に精製が完了するはずである。しかし, 原料中の不純物は国産品と外国製のものではかなり異なるものと考えられるので, Fig. 5, Fig. 8 に示すように, 同じ精製法を採用しても, 残余電流で判断する限り同じような精製度は得られていない。

次には精製の最後の段階で塩の汙過ができるような装置を用いて, LiCl-KCl を精製した。試料を乾燥した後 Fig. 9 に示すような装置に入れ, 精製時間を短縮するために常温から乾燥した HCl を流しながら溶融する

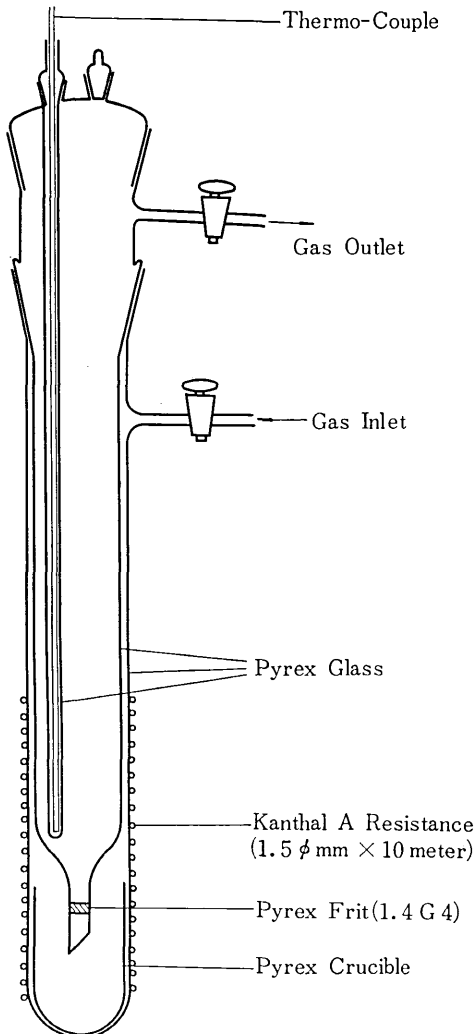


Fig. 9 Pyrex tube for the fusion and filtration of LiCl-KCl

まで徐々に加熱し, 400°C に達してから HCl を 30 分吹きこみ, ついで Ar を 60 分通じ HCl を追い出してから汉過した。汉過後 150°C まで冷えた時に精製管の底からルツボを引き上げ, Fig. 7 に示す電解セルに移し, Ar 気流中で 400°C まで加熱して, 二極法により, ポーラログラムをとった。その結果が Fig. 10 の A である。-1.5V では気泡の発生に相当する極大波があり, OH⁻ や HCl などの除去が不十分であると考えられる。そこで電解セルのガス導入管をおろし, 再び HCl と Ar のそれぞれ 30 分間吹き込みを行なった結果が Fig. 10 の B である。こうしても残余電流がまだ十分に低下したとはいえない。ただし -1.0V までは残余電流がほとんどゼロに近づいている。-1.0V を超えたところでの残余電流は OH⁻ や HCl による影響とは考えられないので, 原料中の重金属か, あるいは溶媒より還元しやすいイオン種による還元波の影響と思われる。なお, ポーラログラフィ実験ではグラシーカーボンや分光分析用黒鉛の対極から塩中に不純物が混入するおそれもあるが, 短時間の電位掃引実験であるから, その影響は考えにいなくてもよいと思われる。

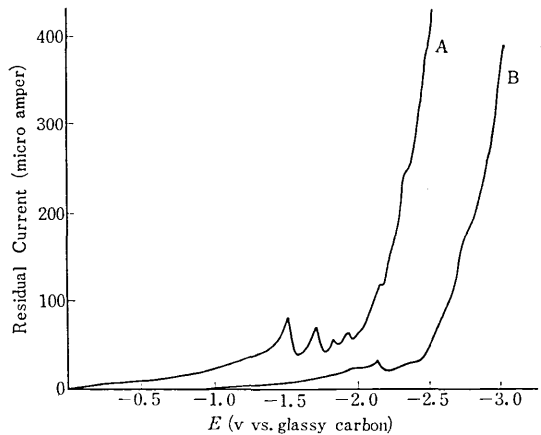


Fig. 10 Polarograms of LiCl-KCl after HCl, Ar gas bubbling and filtration
A: HCl bubbling 30 min., Ar bubbling 60 min and filtration.
B: HCl bubbling 30 min., Ar bubbling 30 min after treatment of A

4. む す び

多くの文献を参考にしながらアルカリハロゲン化物を中心に金属塩の精製法について述べ, とくに溶融塩の高温化学精製(乾式精製とよんでもよからう。)が溶融塩の諸物性や電気化学の測定に際して不可欠の前処理であることを強調した。筆者らの実験結果から判断すると, 国産の特級試薬を出発原料とした場合, 長時間の加熱真空処理, 活性ガスの吹き込み, 不活性ガスによる活性ガスの追い出し, 汉過の 4 段階から成る精製法を適用する

と、活性ガスの吹き込み時間を非常に長くしないと不純物としての重金属を十分に揮発除去できないようである。したがって湿式精製法あるいは真空分別蒸留法によって特級試薬中の不純物もある程度除き、つぎに活性ガス精製を行なうことを考えている。また活性および不活性ガスの精製(脱湿, 脱酸)手段の改善も考慮している。このような注意を払ったのちの精製結果については、近い機会に本誌速報欄で述べるつもりである。

(1973年3月1日受理)

参 考 文 献

- 1) F. Rosenberg, Purification of Alkali Halides, in Ultra-purity methods and techniques, ed. by M. Zief and R. Speights, Marcel Dekker (New York) 1972.
- 2) A. Glasner and P. Avinur, *Talanta*, **11** (1964) 761, 775.
- 3) C. T. Butler, J. R. Russel, R. B. Quincy, Jr., and D. E. Lavalley, *J. Chem. Phys.*, **45**(1966)968.
- 4) H. A. Laitinen, Polarography in Molten Salts, in International Congress of Polarography, Kyoto (1966), Pure and Applied Chemistry, Vol. 15, No. 2.(1967).
- 5) 黄, 明石, 江上, 黄の修士論文, 東大, 1969.
- 6) H. J. Gardner, C. T. Brown and G. I. Janz, *J. Phys. Chem.*, **60** (1956) 1458.
- 7) J. Chow and C. R. McKinney, *Annal Chem.*, **30** (1958) 1499.
- 8) G. W. Mellors and S. Sendroff, Electrode Reaction in the Electrolysis of Fused Salts, in Application of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Process, ed. by G. R. Fitterer, Gordon and Breach Science Publishers (New York) 1967.
- 9) J. D. V. Norman and I. J. Egan, *J. Phys. Chem.*, **67** (1963) 2460.
- 10) 明石, 湯瀬, 伊藤, 金属, 1964年8月15日号, p. 64.
- 11) M. Rosen. H. H. Bauer and P. J. Elving, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 878.
- 12) H. A. Laitinen, R. P. Tischer, and D. K. Roe, *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960) 546.
- 13) A. M. Poskanzer and B. M. Foreman, Jr., *J. Inorg. Chem.*, **16** (1961) 323.
- 14) K. Raksányi and R. Voszka, *Kristall und Technik*, **4** (1969) 227, also see ref. 1.
- 15) P. M. Gruzensky, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 3807.
- 16) 西, 一瀬, 電気化学, **32** (1964) 155.
- 17) B. Fritz, F. Luty and J. Anger. *Z. Physik*, **174**(1963) 240.
- 18) M. Lébl and T. Trnka, *Z. Physik*, **186** (1965) 128.
- 19) D. L. Hill, J. Perano and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960) 698.
- 20) S. Susman, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 83.
- 21) D. L. Maricle and D. V. Hume, *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960) 354.
- 22) R. W. Warren, *Rev. Scient. Instr.*, **33** (1962) 1378.
- 23) J. Heyrovsky, Principle of Polarography, Interscience (New York) 1962.
- 24) H. A. Laitinen, W. S. Ferguson, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957) 516.

