

# 混合熔融鹽の電気傳導度

江上一郎・細田正

熔融鹽の電気傳導度は 19 世紀末に F. Bram によつて直流により初めて測定されて以來 Kohrausch, R. Lorenz, W. Biltz. etc. の人々によつて研究されてきた。最近 Isotope を用いてその電気傳導の現象が研究されているがこれらは後述するような鹽を構成するイオンの運動を知るための基礎研究として行はれている。一方においては實際の電解浴を對稱として直接に電解のための測定が漸次行われつゝある。

## 1. 熔融鹽の電気傳導

電解によつて金屬を精鍊する方法は水溶液電解と熔融鹽電解とに分けられる。銅・亜鉛等は水溶液電解により、アルミニウム・マグネシウム・カルシウム等は熔融鹽電解によつて作られる。このように熔融鹽電解は電解冶金の一つの重要な分野となつてゐる。この熔融鹽電解に浴として用いる熔融鹽は水溶液とは異なつた種々の性質を持つてゐる。いまこれを電気傳導という面から少しく考えてみよう。

一般に鹽は陰陽イオンからなると考えられてゐるのでその電気傳導はこれ等二種のイオンの運動によつて行われると考えられてゐる。そして鹽の水溶液では水という溶媒の中でイオンが運動しているが熔融鹽では讀んで字の通り固體の鹽が熔融したもので、従つてそのような溶媒はなくそれ等のイオンの集合體のようなものである。又水溶液では運動しているイオンはその周圍に水の分子を伴つてゐるので、實際のイオンの大きさより大きなものが電気傳導にあづかつてゐるのであるが、熔融鹽ではそのような事は考えられない。固體の鹽はイオンが規則的に配列し束縛された状態にあり、従つて電気的不良導體であるが熔融すれば容積が増しイオン相互間の距離が増加した状態と比較的自由に活潑に運動し得るようになり従つて良導體となる。その比電導度は大體數  $\Omega/cm$  のオーダーで水溶液の約 10 倍程度である。逆に高温から段々温度を下げて行くとイオンの運動は徐々におとろえて電導度は温度と共に大體直線的に減少して行き融點近くになると急激に減少する。この融點附近の急激な減少は純粹な鹽になるほど明瞭であるが二つ以上を混合した鹽では一般に減少の割合が少くその状態は混合比或は鹽によつて異なる。又混合鹽の比電導度は必ずしも混合比に比例した變化を示さないで、温度或は鹽によつてそれぞれ異なつた様相を呈する。

熔融鹽の電気傳導度を知る事は次に述べるように電解を行う上に極めて大切な事である。すなわち一般に熔融

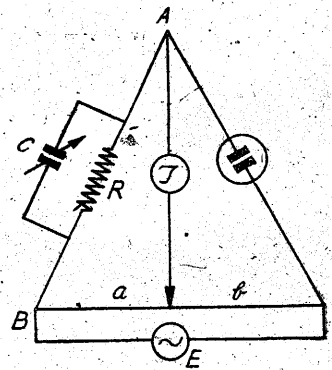
鹽電解では一種の鹽のみを用いる事はほとんどなく、大抵二種以上の鹽を混合したものを用いる。混合鹽は後述の状態圖から明かなようにその融點が低下して電解を行ひやすくなるので、主にその目的で混合鹽とするのであるが、これ等の鹽の粘性や密度等と併せて電導度を知る事は浴組成の決定上重要な事からである。又電解槽を設計する場合には浴抵抗を知り陰陽兩極間の距離、或は極の浸漬面積等を定める必要がある。さらに又熔融鹽の電導度を知ればそのイオンの状態や運動或は鹽相互の関係、温度による變化、金屬との關係、複鹽の存在、等基礎的問題を考究する資料が得られ電解に伴つて起る種々の問題を解決する上に大いに役立つことになる。

## 2. 電気傳導度測定法

熔融鹽にかぎらず水溶液でもその電導度を測定するには一般にホイートストンブリッジが用いられる。それは第 1 圖に示す通りのものである。すなわち電源 E から交流をブリッジに通した際

$$X/R = b/a \dots (1)$$

の關係が成立する場合には、電流は流れず従つて T では交流音は聞えない。この時の  $b/a$  を求めれば (1) から  $X = R \cdot b/a$  として X は求められる。そして比電導度を  $\kappa$  とすれば



R = 既知抵抗 X = 被測定抵抗  
ab = 可變抵抗 c = コンデンサー  
E = 交流電流 T = レシーバー

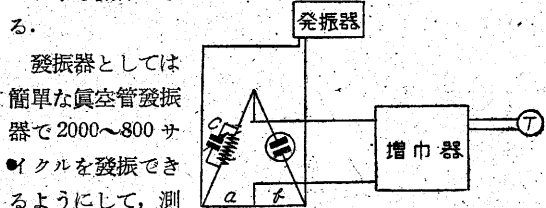
第 1 圖

$$\kappa = c/X \dots (2)$$

として求められる。こゝに c は容器固有の恒數で容器恒數といわれる。(2) で c が分つていれば (1) から求めた

Xとからκが分るが、このcを求めるには逆にκの正確に分つているものを用いてXを求めればcは確定できる。そのκ既知のものとして使用されるものはKCl水溶液 0.01N, 0.1N, 1N 等である。

実際に測定に當つてはEとして發振器を用いて發振させ増幅器を通してレシーバーにて聞く。すなわち第2圖のような關係にある。



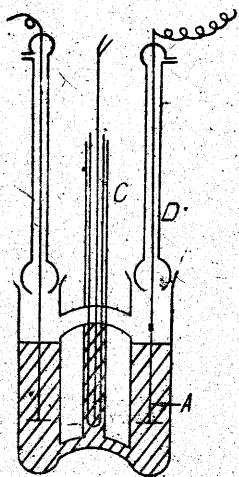
第2圖

發振器としては簡単な真空管發振器で2000~800サイクルを發振できるようにして、測定に當つては1000サイクルを用いる。これはレシーバーで聞く場合1000サイクル位が一番聞きやすいからで、この際レシーバーの振動板も1000サイクルに合わせておくのが良い。さらに被測定抵抗は純抵抗部分のみではなく、分極作用によつてキャパシタンス類似の作用を有するので、それを補償するようにR側にコンデンサーを入れてやる必要がある。この有無は感度に非常に影響する。

3. 測定容器

被測定鹽を入れる容器は水溶液の場合だと温度が低いからかなり簡単にできるのであるが、熔融鹽の場合では温度が高いから種々の考慮を拂わねばならない。すなわち(1)耐熱性である。(2)膨脹係数が小さい。(3)電氣の不良導體である。(4)鹽に侵蝕されない。(5)細工がしやすい。等を考え合わせて作らねばならない。以上の事を考慮して透明石英を用いて第3圖のような容器を作つた。

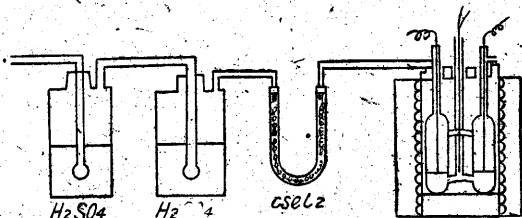
電極Dは白金線および白金板でそれを保持する腕Bと浴槽Aは摺り合わせで接している。そして腕にはガスの流出入口をつけた。又兩槽の下端は細管にて連結し兩極間の抵抗を大にし容器恒數C=130にした。さらに兩槽の上の部分は連通管にて連ねて兩槽の壓を等しくなるようにした。



A=熔融鹽 B=透明石英 C=熱電對 D=白金 E=ブリッジへ

第3圖

ようにした。このような容器を用いて第4圖のようにし



第4圖

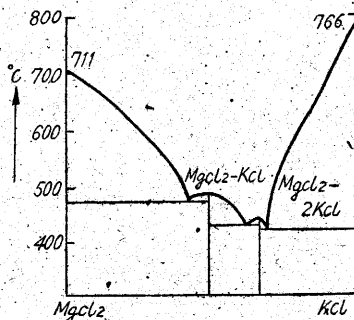
て測定した。すなわち容器は管状電氣爐に入れ一方からHCl 或は Cl<sub>2</sub> ガスを硫酸、鹽化カルシウムを通して水分をのぞき容器に導きガス雰圍氣とした。

4. 測定方法

所定組成の鹽を入れ約 900°C 附近から 1°C/min 以下の冷却速度にて測定して行く。これ以上温度の變化を大きくすると熱的に不平衡となり正しい値は得られない。

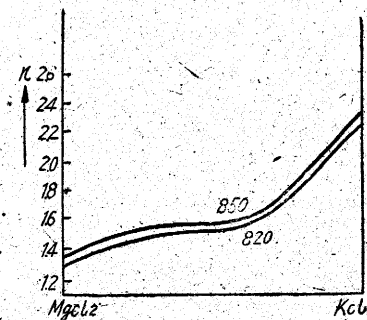
各組成とも初晶の析出する温度まで測定して行つた。

第5圖は、Menge<sup>1)</sup>によつて決定された状態圖でこの系はカーナライトとして良く知られているものである。この圖から分るように MgCl<sub>2</sub>·KCl, MgCl<sub>2</sub>·2KCl の二つの複鹽が存在している。この系について測定して組成と比電導度との關係を示したのが第6圖である。MgCl<sub>2</sub>·KCl の組成のところで平らになる傾向を示しているが、これは Treadwell<sup>2)</sup> が同系について測定した密度の結果と同じ現象を示しているので、複鹽が融體でもその存在を示すものと思われる。



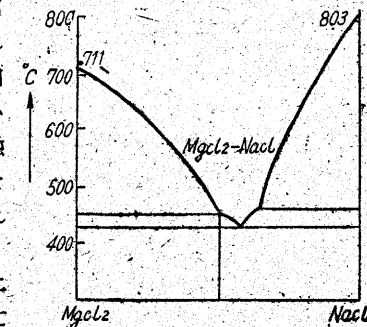
第5圖

第6圖は、Menge<sup>1)</sup>によつて決定された状態圖でこの系はカーナライトとして良く知られているものである。この圖から分るように MgCl<sub>2</sub>·KCl, MgCl<sub>2</sub>·2KCl の二つの複鹽が存在している。この系について測定して組成と比電導度との關係を示したのが第6圖である。MgCl<sub>2</sub>·KCl の組成のところで平らになる傾向を示しているが、これは Treadwell<sup>2)</sup> が同系について測定した密度の結果と同じ現象を示しているので、複鹽が融體でもその存在を示すものと思われる。



第6圖

第7圖は同様に Menge<sup>1)</sup>によつて測定されたもので



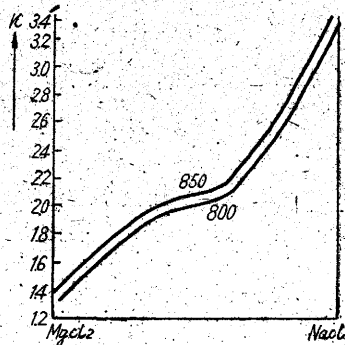
第7圖

第5圖と同じように複鹽が存在する。そしてその測定結果が第8圖で第6圖と同じような傾向を有している。

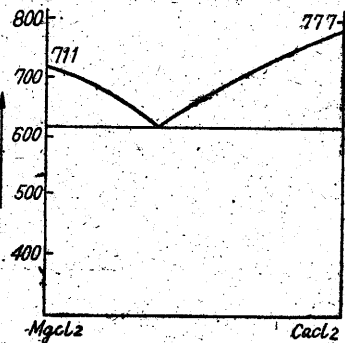
第9圖は  $MgCl_2-CaCl_2$  の状態圖で前二者と異なり簡単な共晶系である。

この系について比電導度と温度との關係を示したのが第10圖で  $CaCl_2$  添加と共にその温度勾配も漸次變化して行き  $CaCl_2$  の影響の大きい事が分る(圖中の数字は  $CaCl_2 = MgCl_2$  のモル比を示す)。これは又第11圖より分るように、 $CaCl_2$  を添加すれば急激に電導度が變化する。この事は第12圖の  $NaCl-CaCl_2$  系でもよく現われて  $NaCl$  に  $CaCl_2$  を少し添加しても急激な變化を示す。

電解實驗の結果は  $CaCl_2$  添加によつて陰極電流効率は上昇している。これは他の物理化學的な性質の變化と

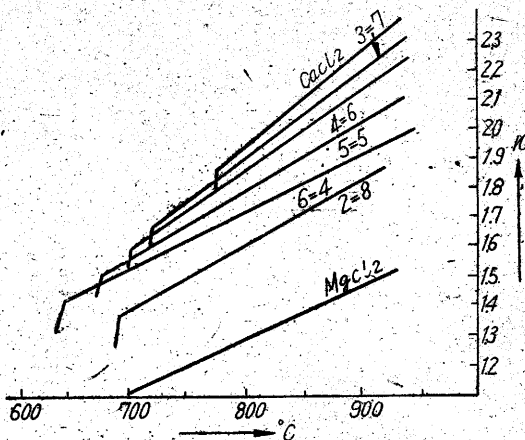


第8圖



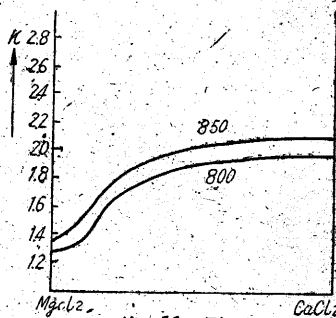
第9圖

以上は二元系についてみたのであるが、次に三元系についてみよう。すなわち  $NaCl-CaCl_2-MgCl_2$  について

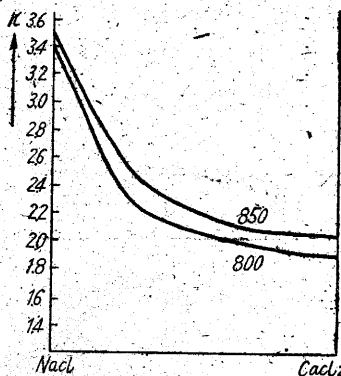


第10圖

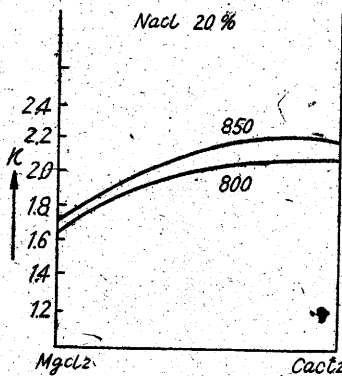
各組成を測定した結果の一例として  $NaCl$  10% として  $MgCl_2, CaCl_2$  を變化させて測定したのが第13圖である。このようにして各組成についてしらべた結果をまとめ、850°Cでの比電導度の等しい線を結ぶと第14圖となる。同様な事が各温度について分るから温度-組成-比電導度の關係が明らかになる。



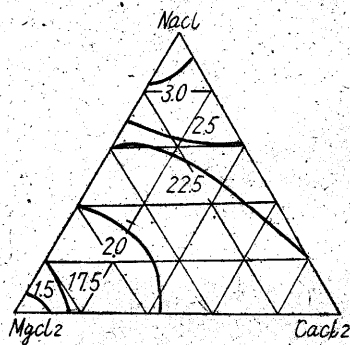
第11圖



第12圖



第13圖



第14圖・850°Cにおける等比電導度線

相俟つて、このような結果をきたしたことはもちろんである。すなわち電導度を低下さすことなく融點を低下させ、かつ密度を大にして金屬の凝集性が良くなつたこと等に基因している。又第10圖の温度比電導度曲線の急激に變化する點をとれば、状態圖の初晶點と大體一致する。この事から電導度測定によつて初晶點を決定する事ができる。

以上のように電氣傳導度は電解を行うに當り考慮しなければならぬもの一つであるが、さらにその外の物理化學的性質の測定と相俟つて基礎的研究から實際上有利な電解法を樹立すべく研究を進めているのである。

文 献

- 1) Menge: Z. Anorg. Chem. 72 (1911) 162
- 2) Treadwell: Helv. Chem. Acta. 22 (1939) 445