



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	塩化アルミニウム-塩化ナトリウム混合溶融塩の電気化学的研究 : AlCl ₃ -NaCl混合溶融塩中におけるAlCl ₃ の生成電池及び濃淡電池の起電力と熱力学的諸性質に関する研究
Author(s)	成田, 敏夫; Narita, Toshio; 石川, 達雄 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 131-143
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40865
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_131-144.pdf



塩化アルミニウム—塩化ナトリウム 混合熔融塩の電気化学的研究

— AlCl_3 - NaCl 混合熔融塩中における AlCl_3 の
生成電池及び濃淡電池の起電力と
熱力学的諸性質に関する研究 —

成 田 敏 夫*

石 川 達 雄*

緑 川 林 造*

(昭和43年1月16日受理)

Electromotive Forces for Galvanic-cells and Concentration-cells and some Thermodynamical Properties of Aluminium Chloride in the Molten Aluminium Chloride- Sodium Chloride System

Toshio NARITA*

Tatsuo ISHIKAWA*

Rinzo MIDORIKAWA*

(Received January 16, 1968)

Abstract

In order to obtain some information on the thermodynamical properties of aluminium chloride in molten aluminium chloride-sodium chloride mixtures, the equilibrium electromotive force for the galvanic-cells and the concentration-cells consisting of various concentrations (51~65 mole % AlCl_3) of the molten mixtures were determined at a lower temperature range from 110°C to 260°C.

When chlorine gas was introduced into the melt, a suitable cell arrangement was induced to compensate for the change of temperature and composition of the molten mixtures around the tungsten electrode.

As chlorine electrode materials, tungsten and glassy carbon were satisfactory, however platinum, molybdenum and the common carbon electrode could not be used due to their respective depolarization effect and/or disintegration.

It was found that a reversible chlorine electrode could be formed only when the W electrode became polarized to such an extent as to evolve a certain amount of chlorine gas and the anolyte became saturated with chlorine bubbling. Electromotive forces were thus obtained by means of extrapolation of the corresponding decay curves after switching off the polarizing current.

* 冶金工学科

* Department of Metallurgical Engineering.

The thermodynamical properties of the molten mixtures, activity and other properties, calculated from the electromotive forces obtained, were found to indicate a considerable negative deviation from ideality.

According to the plots for the themodynamical quantities vs. mole fraction of AlCl_3 in the molten mixtures, the dissolved state of aluminium chloride might change in three regions corresponding to the concentrations thereof.

The boundary concentrations of these regions were 62 mole % and 53 mole % of aluminium chloride, which agreed approximately with the eutectic and peritectic compositions on the phase diagram of the AlCl_3 - NaCl system.

目 次

1. 緒 言	132
2. 実験方法	133
2-1 熔融塩の調製	133
2-2 実験装置及び測定方法	134
2-3 熔融塩生成電池の起電力測定	135
3. 実験結果	136
3-1 生成電池の起電力	136
3-2 濃淡電池の起電力	137
3-3 混合熔融塩の起電力及びその温度係数と熱力学的特性値	137
4. 結果と考察	140
5. 総 括	142
6. 文 献	143

1. 緒 言

塩化アルミニウムは $\ddot{\text{O}}\text{rsted}^{1)}$ により最初にアルミニウムの単離に用いられた歴史を持ち、そのアルカリ塩化物との混合塩は比較的低融点を示すことに注目され、古くからアルミニウムの電解精製及び電解鍍金等の熔融塩電解の基礎的、及び、工業的研究の対象となってきた。今から二十数年前、緑川²⁾ は塩化アルミニウム—塩化ナトリウム (又は、塩化カリウム) 混合塩を用いるアルミニウムの低温電解精製に関する研究において、その応用上の諸条件について広範囲に精査したが、その際、これら混合熔融塩中に金属アルミニウムが低温 (150~200°C) で溶解し、更に条件の変化により再析出する現象³⁾ (緑川現象と名付けられている) を発見した。

金属がその熔融塩中に溶解する現象は金属霧として古くから認められ、Rorenz 及び、その協同研究者等⁴⁾ の広範に亘る組織的研究以来現在までに多くの報文が発表されている。しかし、その本質については不明な点があり、その中には基礎的に究明を要する課題が含まれており、又、工業的見地から見てもその解明は重要な意義を持つものであると考えられる。

かかる観点から、筆者等は塩化アルミニウム—塩化アルカリ混合塩におけるアルミニウムの溶解、及び、再結晶現象のメカニズムの解明に関する研究を実施中であるが、本報告はその

基礎的研究の一部を成すものであって、塩化アルミニウム—塩化ナトリウム混合塩の熱力学的性質に関する研究である。

従来、塩化アルミニウムを含む混合塩浴の熱力学的、又は、電気化学的研究に関する報文の発表されたものは比較的少なく、その中で注目すべきものとしては、Treadwell 等⁵⁾、Yntema 等⁶⁾、及び、Delimarskii 等⁷⁾の報文が挙げられるに過ぎない。これらの研究の中で、塩化アルミニウムの生成電池の平衡電位を実測したものは Treadwell 等⁵⁾の研究があるのみである。彼等は、Al (solid)/AlCl₃·NaCl·KCl (liquid)/Pt-Cl₂ (gas), なるガルバニ電池の起電力を測定して、その結果から塩化アルミニウムの生成自由エネルギー、及び、エンタルピーを求めている。

また塩化アルミニウムの分解電圧については、Yntema 等⁶⁾は AlCl₃-NaCl-KCl 三元共晶塩中において多数の金属塩化物を溶解して、各金属のカソード分極曲線を測定しているが、塩化アルミニウムの分解電圧として 2.07 V (218°C) を与えている。Delimarsky 等⁷⁾はアルミニウムの融点以上の温度 (700°C) において、AlCl₃-NaCl (又は KCl) 熔融塩中で各種金属塩化物の分解電圧を測定して、塩化アルミニウムに対して 1.82 V (700°C) を与えている。緑川⁸⁾は以前の研究において、AlCl₃-NaCl 共晶組成付近で白金電極を用いて塩化アルミニウムの分解電圧を測定し、162°C で 2.18 V を得ている。

以上の諸研究においては熔融塩中における塩化アルミニウムの活量、及び、その他の熱力学的諸量に関する取り扱いが全く行なわれていない。従って、筆者等は上述の観点から、塩化アルミニウムを含む混合熔融塩の熱力学的諸性質を知るために本研究を実施した。

本実験においては、平衡電位の測定方法並びに、電極材料の適否に留意して同一熔融塩中の塩素電極に照合させたアルミニウム電極の平衡電位を測定した。また別に各種組成の熔融塩間でアルミニウム電極につき濃淡電池を形成させ、その起電力の組成、及び、温度依存性を検討した。これらの測定結果に基づいて、混合塩中の塩化アルミニウムの熱力学的諸量を求めた。

2. 実験方法

2-1 熔融塩の調製

塩化アルミニウムは粗塩化アルミニウム (日本曹達株式会社製) を精製して用いた。

精製法は以前緑川⁹⁾の行った方法と同様である。塩化ナトリウムは特級試薬を充分乾燥して使用した。

混合塩を調製するには、先づ、粗塩化アルミニウムと特級塩化ナトリウムを等モル比に混合し、これをフラスコ中でアルミニウム屑と共に加熱溶解する。これを適当な温度 (200~300°C) に長時間保持すると混合塩は無色透明になる。次いで、この透明な塩を傾瀉により内径 30 mm、長さ 40 cm のハリオガラス管に移す。しかし、このようにして得られた熔融塩にも若干の黒色浮遊物が存在しており、これらを除くため、更に、アルミニウム片を添加して 200~250°C に長時間保持する。この操作により黒色浮遊物は凝集して底部に沈降する。この状態で、振動を

与えることなく加熱炉中で冷却凝固させる。このようにして得られた混合塩は重金属塩等を含まず純白色であって、充分純粋なものと見做し得る。これをガラス管中に凝固したままの形で保存し、必要に応じて分取して使用した。

各種組成の混合塩は前述のようにして精製した等モル混合塩に精製塩化アルミニウムを添加して調製した。

起電力測定の際は、微量の不純物、特に水分、HCl 等を除去するために測定槽内で約一昼夜定電位電解精製、及び、金属アルミニウムによる還元を行った後、測定を開始した。

2-2 実験装置及び測定方法

塩素電極とアルミニウム電極とからなる生成電池の起電力測定に用いた電解槽を **Fig. 1** に示した。この電解槽の特徴は陰極室及び陽極室の前に測定用混合塩と同組成の混合塩を入れた槽(前置槽)を持っていることである。塩化アルミニウムを含む混合塩においては、塩素ガスの流出と共に塩化アルミニウムが蒸発損失し、起電力測定中に組成の変化を招くのみでなく、塩素ガスの直接導入は電極近傍の熔融塩の局部的温度低下を生ずる欠点を有する。これらの欠点を除くため、塩素ガスを一旦前置槽の熔融塩中を通過せしめ、ガスの予熱と塩化アルミニウムの供給を行なった。この結果、測定中の熔融塩の組成変化、電極近傍の温度変化は無視し得る程度に減少した。

塩素電極は“2-3”の項で詳述するように、塩素ガス導入状態で電解を行ない塩素を発生させる方法により構成した。又、その電位は電解電流切断後の、所謂電位減衰曲線から決定した。この際、各電極室は高純度アスベスト繊維で隔離されている。アルミニウム電極は径 1.2 mm の高純度アルミニウム線 (99.99% up) をガラス管に溶封したものであって、アルカリ洗浄後アルコール脱脂、乾燥して使用した。

起電力の測定は約 2 V の蓄電池を測定回路に逆起電力として直列に接続し、その差を記録計 (東亜電波 EPR-10 A 型) に記録した。この際、蓄電池の起電力及び安定性は、各測定毎に精密級電位差計で確認した。

濃淡電池の起電力測定は、高純度アスベスト繊維で隔離した簡単な U 字管セルを使用し、その起電力は高内部インピーダンスの記録計に記録させ、一定値に達した後精密級電位差計で精読した。生成電池、及び、濃淡電池の各電極室の組成は、測定終了後化学分析により決定した。恒温槽としてはシリコン油浴を用い、温度は $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内で制御された。

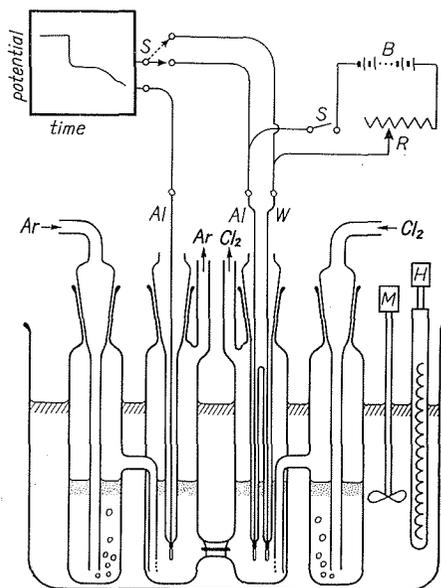


Fig. 1. E.M.F. Measurement Apparatus.

2-3 熔融塩生成電池の起電力測定

熔融塩ガルバニ電池 ($M/MX_n/X_2$, M は金属, X はハロゲンを表わす) における金属電極は交換電流密度¹⁰⁾ が大きであってその電位は安定かつ可逆性の良いことが知られているから, 可逆性のハロゲン電極が適切に構成されるならばこの電池の可逆起電力を実測することは原理的には困難がない筈である。しかし実際には水溶液の場合のように可逆性の良い熔融塩ガルバニ電池を構成することは困難である。その主要原因として, 電極金属と熔融塩との反応¹¹⁾ (金属の溶解による Pyrosol の生成も含む) 及び電極材料とハロゲンとの反応¹²⁾ の2者が挙げられる。これらの困難を避けるため適切な熔融塩溶媒 (例えば, $LiCl-KCl$ ¹³⁾ 及び $NaCl-KCl$ 共晶塩¹⁴⁾ を用いて電極金属の溶解を抑制し, また塩素電極に代るべき安定な照合電極 (例えば $Ag/AgCl$ ¹⁵⁾, $Pt/PtCl_2$ ¹⁶⁾) を使用する測定法が近年広く採用されている。更に塩素電極電位の安定化を図るためにガラス¹³⁾ 又は磁製の隔膜¹⁷⁾ を利用する試みも行なわれている。

本研究における測定温度範囲は $110\sim 260^\circ C$ であって, 従来提案されている照合電極は高融点を持つために使用出来ない。またガラス隔膜等も実験温度が低いために用いられない。従って, 本研究においては, 塩化アルミニウム—塩化ナトリウム系における塩化アルミニウムの生成電池の構成法として前述の方法が選ばれ, これによって可逆電位を求めようとした。

先づ塩素電極材料に関する予備的実験により次の事が明らかにされた。

(1) タングステン線, グラッシーカーボン棒 (東海電極製) は塩素電極材料として安定であって再現性が良好である。しかし, 白金線, モリブデン線電極は比較的復極 (Depolarization) が大きく, 炭素棒 (市販品) は浴中で膨潤して崩壊が著しいので, これらは塩素電極として使用に耐えない。

(2) アノード室中に塩素ガスを導入飽和させた塩素電極は一定の塩素ガス流量の下では一定の電位を示すが, 流量が変化すると電位も変化し平衡電位を実現することは困難である。この現象は実験温度が低いために電極材料と塩素との吸着平衡が成立し難いことに基因すると考えられる。それで分極電流によって発生する塩素による塩素電極の平衡を促進する方法を採用した。即ち, 電解によってアノードに塩素を発生せしめた後電流を切断し直ちに電極電位の減衰曲線を求める方法である。これによって比較的安定であつ再現性 (± 10 mV) の良い結果が得られた。

同一組成の熔融塩中で $Al/AlCl_3 \cdot NaCl/Cl_2$ なる電池の起電力を次の各方法により測定した結果を Fig. 2 に示した。

(A) 石英砂隔離, 塩素ガス導入飽和

(B) アスベスト隔離, 塩素ガス導入飽和

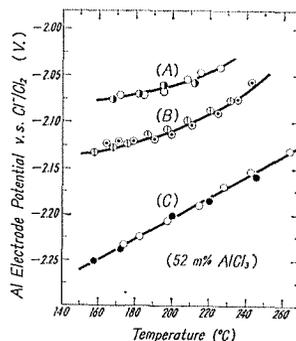


Fig. 2. E.M.F. of formation cells obtained with various methods.

(A) Cl_2 bubbling, Quartz sand diaphragm

(B) Cl_2 bubbling, Asbestos diaphragm

(C) Cl_2 bubbling, and Cl_2 electrolytic evolution, Asbestos diaphragm

(C) アスベスト隔離, 塩素ガス導入飽和, 電解電流切断後の電位減衰曲線より電位の決定

上記測定には総て塩素電極材料としてタングステン線を使用した。

以上の結果より, 塩化アルミニウム-塩化ナトリウム混合熔融塩中では, 塩素ガス導入飽和のみでは完全な塩素電極とはならず一種の複合電極になっているものと見做される。これは電解電流切断後の塩素電極の電位減衰曲線の変化からも察知される。その一例を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 において, 陰極の電位減衰曲線にはオーム降下 (E_{iR}) の後, 電位は時間的に一定である。一方, 陽極の電位減衰曲線において E_{iR} に続いて, 塩素をバブリングしない場合, 電位は直ちに卑の方向に移動するが塩素をバブリングしていると約 2.2 V 附近に電位の停滞が認められる。これより塩素電極の電位は E_{iR} と電位停滞線の延長上の交点として求められる。本研究においては総てこの方法により生成電池の平衡起電力を決定した。

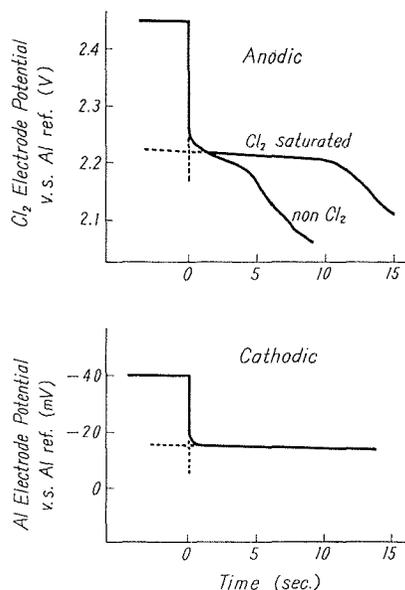


Fig. 3. Anodic and Cathodic decay curves.

3. 実験結果

3-1 生成電池の起電力

各種組成の生成電池 $\text{Al}/\text{AlCl}_3(\text{N}_1)\cdot\text{NaCl}/\text{Cl}_2(\text{W})$ の起電力を前述の電解電流切断後の電位減衰曲線より求めた結果を Fig. 4 に示した。これらの電位は塩素電極電位に対するアルミニウム電極の電位をプロットしたものである。尚, 塩化アルミニウム-塩化ナトリウム混合熔融塩では, 塩化アルミニウムの濃度の増加とともに蒸気圧が急激に増大することが筆者等¹⁸⁾ の測定により認められているので, 各種組成の混合熔融塩の塩素電極電位に対して混合熔融塩の蒸気圧の値を補正する必要がある。

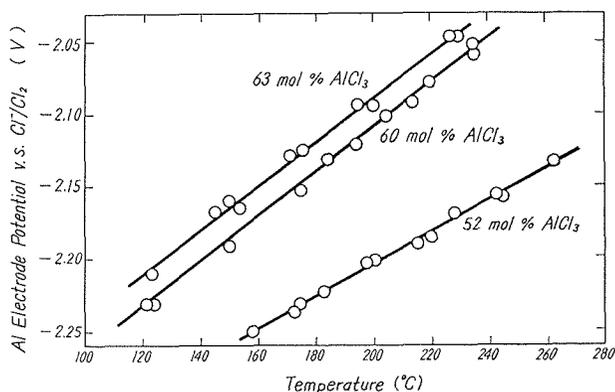


Fig. 4. E.M.F. of formation cells.

塩素電極の電位, $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$, は Nernst の式により表わされる。

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Cl}^-})^2}{P_{\text{Cl}_2}}$$

今、混合熔融塩の塩化アルミニウムの蒸気圧を P_S (mmHg), 全圧を P_T (mmHg) とすれば塩素ガスの分圧, P_{Cl_2} , は $P_T - P_S$ で与えられる。この時、塩素電極電位を一気圧に換算するための補正值は塩素圧力の異なる二つの塩素電極間の電位差に等しいから $\frac{RT}{2F} \ln \frac{760}{P_{\text{Cl}_2}}$ で与えられる。また、混合熔融塩中の塩素イオンの活量が混合熔融塩の組成及び温度に依存せずかつ 1 であると仮定して $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ の値を計算した。Fig. 4 にはかようにして補正をして算出した結果を示した。

3-2 濃淡電池の起電力

前節においては、熔融塩生成電池 $\text{Al}/\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}/\text{Cl}_2$ (W) の起電力の測定結果について述べたが、本節では塩素電極の使用を避けて同様の目的を達するため塩化アルミニウムについて濃淡電池, Al/AlCl_3 (N_1) \cdot $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ (N_2) NaCl/Al , を構成しその起電力を測定した結果について述べる。

この種の濃淡電池の起電力は一般に

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} + E_j$$

によって与えられる。ここで、 E_j は液間電位差である。塩化アルミニウム—塩化ナトリウム系においては電導に関与するものは主として塩化ナトリウムであるから、上記濃淡電池の E_j に関与するのは塩化ナトリウムのみと考えられる。

従って E_j は次の式によって与えられる。

$$E_j = \frac{RT}{F} \left[t_{\text{Na}^+} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}^1}{a_{\text{Na}^+}^2} - t_{\text{Cl}^-} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^1}{a_{\text{Cl}^-}^2} \right]$$

この系において $a_{\text{Cl}^-}^1 \approx a_{\text{Cl}^-}^2$ とおくことが出来るし、またこの系における t_{Na^+} の値は明らかでないが $a_{\text{Na}^+}^1/a_{\text{Na}^+}^2$ は 1 に近い値であるから、 E_j は極めて小さい値となるので、本実験においてはこれを無視して差支えないものとした。

Fig. 5 に上記濃淡電池の起電力に対する熔融塩組成及び温度依存性の測定結果の一例を示した。また Fig. 6 には各種組成濃淡電池の起電力測定値をまとめて、生成電池の起電力測定値と共に示した。

3-3 混合熔融塩の起電力及びその温度係数と熱力学的特性値

Fig. 6 に示した結果から混合熔融塩中の塩化ア

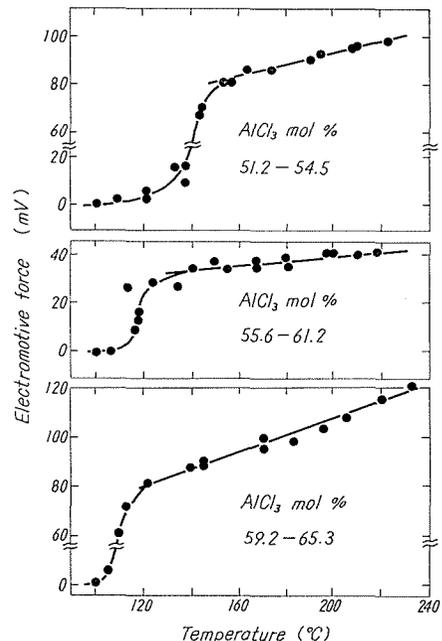


Fig. 5. E.M.F of concentration cells.

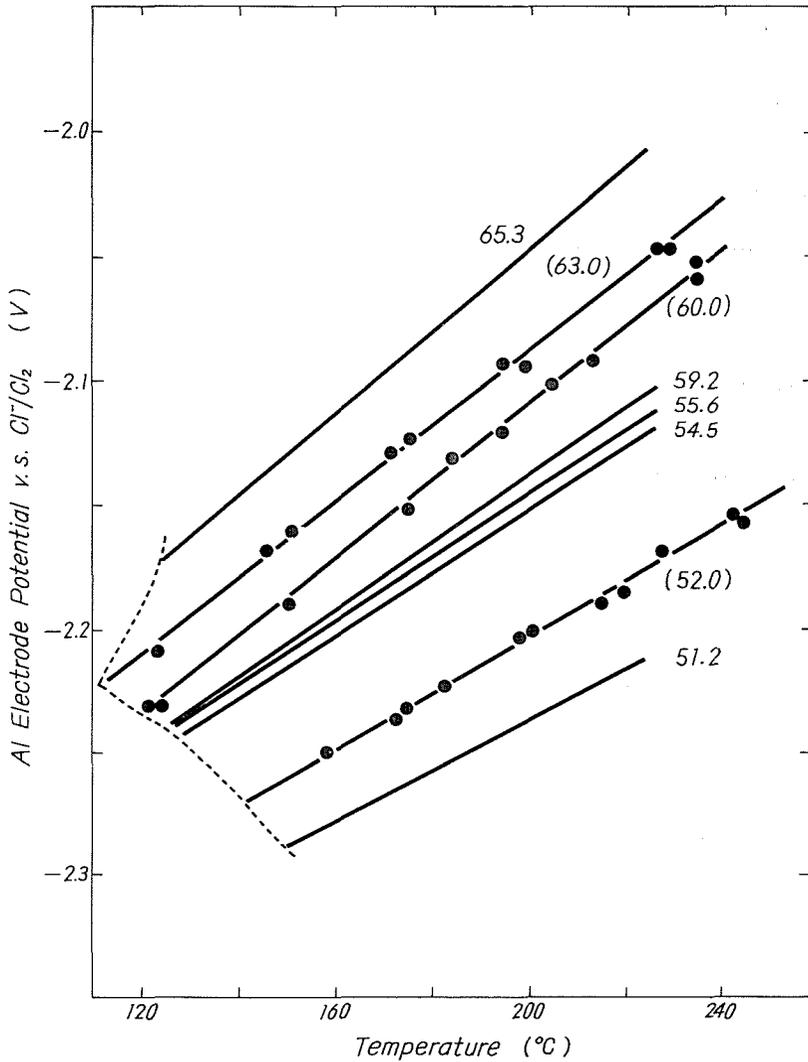


Fig. 6. E.M.F. v.s. Temperature plots for eight fused NaCl-AlCl₃ mixtures. Parentheses indicate E.M.F. of formation cells.

ルミニウムの熱力学的特性値が求められる。**Table 1** に 192.6°C (純塩化アルミニウムの融点) における計算値を示した。

各種組成の混合熔融塩中の塩化アルミニウムの活量を求めるためには、純塩化アルミニウム (融体) の分解電圧 (E°) の値が必要である。この E° の値は、(i) 測熱値を用いる計算によるか、(ii) 生成電池 Al/AlCl₃ (融体)/Cl₂ の起電力を測定するか、のいずれかの方法により求められる。しかし、純塩化アルミニウムの測熱値特に融体の定圧比熱及び融解のエンタルピー、エントロピーの値は正確に求められておらず、更に、上記電池の起電力は純塩化アルミニウムの昇華性¹⁹⁾ と非電導性²⁰⁾ のために常圧下では測定不可能である。従って、融体の純塩化アルミニ

Table 1. Thermodynamic Properties of $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ mixtures
All values are computed from the curves in Fig. 6 at 192.6°C

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
N	100	65.3	63.0	61.2	60.0	59.2	55.6	54.5	52.0	51.2
E	2.092	2.060	2.104	2.120	2.126	2.140	2.156	2.166	2.212	2.246
$-\Delta F$	144.7	142.5	145.6	147.1	147.8	148.0	149.2	149.8	153.0	155.4
\bar{F}	0	+2.2	-0.9	-2.4	-3.1	-3.3	-4.5	-5.1	-8.3	-10.7
$-dE/dT$	0.6	1.72	1.46	1.41	1.40	1.39	1.35	1.27	1.10	1.05
$-\Delta S$	41.5	119.0	101.0	97.5	96.8	96.2	93.4	87.9	76.1	72.6
ΔS^M	0	77.5	59.5	56.0	55.3	54.7	51.9	46.4	34.6	31.1
a	1.00	10.4	0.381	0.076	0.036	0.029	0.008	0.004	0.0001	0.00001
r	1.00	15.9	0.604	0.124	0.06	0.05	0.014	0.0077	0.00025	0.00002
α	0	+9.97	-1.6	-6.02	-7.64	-7.82	-9.39	-10.2	-15.6	-19.7
$T\Delta S^M$	0	36.1	27.7	26.1	25.8	25.5	24.2	21.6	16.1	14.5
H^M	0	38.3	26.7	23.7	22.7	22.2	19.8	16.5	7.8	4.4

- N : mole percent of AlCl_3
 E : electromotive force (Volt)
 ΔF : free energy of AlCl_3 formation (Kcal/mol)
 \bar{F} : partial molal free energy of mixing (kcal/mol)
 ΔS : entropy change (cal/deg.)
 ΔS^M : entropy change of mixing (cal/deg. mol)
 dE/dT : temperature coefficient of E. M. F. (mV/deg.)
 a : activity of AlCl_3 in mixtures
 r : activity coefficient of AlCl_3
 α : alpha function of AlCl_3
 H^M : partial molal enthalpy of mixing (kcal/g. mol)

Table 2. Theoretical Decomposition Potentials of Aluminium-chloride calculated by Various Equations

Substance	Temp.	Symbol	Value	ref.
Al (C)		C_p	$4.80 + 3.22 \times 10^{-3} T$	23
Al (C)		S	6.75	
$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$		C_p	$8.28 + 0.56 \times 10^{-3} T$	
$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$		S	53.31	
$\text{Al}_2\text{Cl}_6 \text{ (C)}$		C_p	$26.50 + 56.00 \times 10^{-3} T$	
$\text{Al}_2\text{Cl}_6 \text{ (C)}$		S	75.8	
$\text{Al}_2\text{Cl}_6 \text{ (C)}$	25°C	ΔH°	-333.8 Kcal/mol	
$\text{AlCl}_3 \text{ (g)}$		C_p	$19.8 - 2.64 \times 10^{-5} T^{-2}$	
$\text{AlCl}_3 \text{ (C)}$		C_p	$13.25 + 28.0 \times 10^{-3} T$	
$\text{AlCl}_3 \text{ (l)}$		C_p	31.2	21

Heat Data used in Calculation

Temp. (°C)	Theoretical Decomposition Potential (Volt)				
	1 Eq. 3	2 Eq. 4	3 Eq. 5	4 Mean	5 Eq. 6
120	2.145	2.135	2.137	2.136	2.068
160	2.122	2.108	2.111	2.113	2.033
180	2.108	2.095	2.099	2.101	2.016
192.6	2.099	2.087	2.091	2.092	2.004

$$\text{Eq. 3} \cdots \Delta F_T^0 = -335,540 + 18.28 T \log T - 23.94 \times 10^{-3} T^2 + 58.8 T$$

$$\text{Eq. 4} \cdots \Delta F_T^0 = -332,185 + 18.28 T \log T - 23.94 \times 10^{-3} T^2 + 55.3 T$$

$$\text{Eq. 5} \cdots \Delta F_T^0 = -331,116 + 21.57 T \log T - 24.38 \times 10^{-3} T^2 + 43.9 T - 97,500 \times T^{-1}$$

$$\text{Eq. 6} \cdots \Delta F_T^0 = -345,000 - 65.25 T \log T + 319.2 T$$

ウムの E° の決定は出来ない。Table 1 に示した塩化アルミニウムの活量は、混合熔融塩中では塩化アルミニウムは溶解しているけれども、固体塩化アルミニウムの標準生成自由エネルギー (ΔG_T) を目的の温度に外挿して得られた値を用いて計算により求めたものである。 $-\Delta G_T$ の温度式及び他の測熱値を Table 2 に示した。

一方、H. Moser²¹⁾ は融体塩化アルミニウムの定圧比熱として $C_p = 31.2$ (m.p. < $T < 500^\circ\text{K}$) を報告しているが、試みにこの数値を用いて E° を計算すると 500°K で $1,510\text{ V}$ となり異常に小さい値が得られる。従って、本研究においてはこの値を採用しないこととした。また Hamer 等²²⁾ もこの値を採用していない。Table 2 に示した Kubashwesky と Evans²³⁾ の $-\Delta G_T$ の近似式では誤差が $\pm 9\text{ kcal/mol}$ あり、これは約 $\pm 65\text{ mV}$ に相当する。

4. 結果及び考察

各種組成の混合塩中の塩化アルミニウムの活量をそのモル% に対してプロットしたのが Fig. 7 である。これより塩化アルミニウムの活量は理想性から著しく負に偏倚していることが認められる。また、53 モル% より塩化アルミニウムの少ない組成領域で塩化アルミニウムの活量は急激に減少しており、更に 62 モル% より塩化アルミニウム過剰な組成領域では塩化アルミニウムの活量が徐々に増大していることが知られる。一方、65 モル% 塩化アルミニウム混合熔融塩の場合、塩化アルミニウムの活量が 1 以上になっている。これは不合理であるが、その理由は今明確にすることは困難である。実験上の誤差もその一因と考えられる。

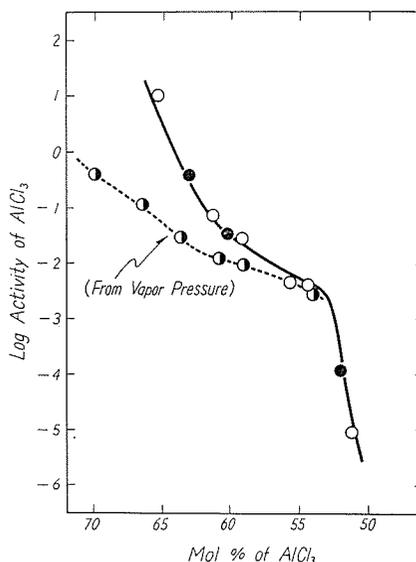


Fig. 7. Activity change with AlCl_3 mol. % in $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ mixtures at 192.6°C .

Dotted line indicates the values obtained from vapor pressure measurement.¹⁸⁾

Fig. 7 に蒸気圧測定¹⁸⁾ より得られた塩化アルミニウムの活量を比較のために示した。これより、塩化アルミニウムの比較的過剰な組成領域において、塩化アルミニウムの活量は両者に著しい差があることが認められる。

Fig. 8 に起電力の温度係数の組成依存性を示した。

Fig. 9 には混合熔融塩中の塩化アルミニウムの自由エネルギー、エンタルピー及びエントロピーの過剰部分モル量 ($F_{\text{AlCl}_3}^{\text{XS}}$, $H_{\text{AlCl}_3}^{\text{XS}}$, $T S_{\text{AlCl}_3}^{\text{XS}}$) と塩化アルミニウムのモル%との関係を示した。これより、これら過剰部分モル量は理想性から著しく偏倚しており、 $F_{\text{AlCl}_3}^{\text{XS}}$ に対して、53 モル% 塩化アルミニウムより塩化アルミニウムが少ない組成領域では $H_{\text{AlCl}_3}^{\text{XS}}$ が比較的大きく寄与し、63 モル% 塩化アルミニウムより塩化アルミニウムの過剰な組成領域では $T S_{\text{AlCl}_3}^{\text{XS}}$ と $H_{\text{AlCl}_3}^{\text{XS}}$ が同程度に寄与していることが認められる

以上の結果から塩化アルミニウム—塩化ナトリウム混合熔融中の塩化アルミニウムの熱力学的諸特性値はそのモル%に対していずれも同じ挙動を示し、次の三つの組成領域に分類される。

- (1) 塩化アルミニウムが62モル%より多い組成

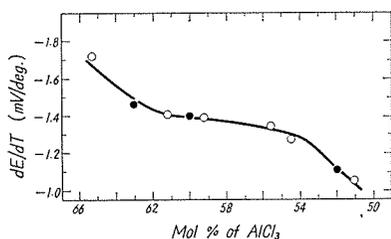


Fig. 8. Effect of composition on entropy change.

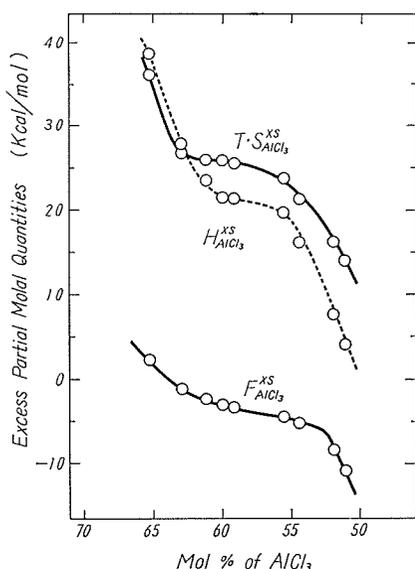


Fig. 9. Excess Partial molal quantities of mixing of AlCl_3 in $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ mixtures at 192.6°C .

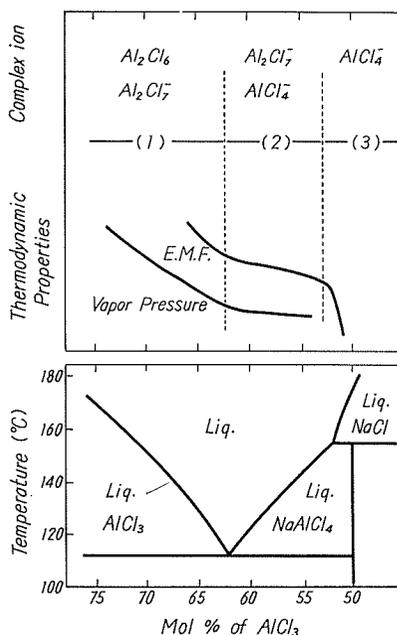


Fig. 10. Schematic diagram of thermodynamic properties and complex ions of AlCl_3 in $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ mixtures.

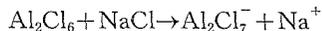
(2) 塩化アルミニウムが 62 モル% から 53 モル% の範囲の組成

(3) 塩化アルミニウムが 53 モル% より少ない組成

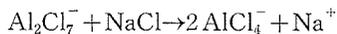
これらの結果を模式的に示したのが **Fig. 10** である。また, Fig. 10 には比較のため蒸気圧測定から求めた結果及び塩化アルミニウム—塩化ナトリウム系の相平衡状態図⁹⁾ も示してある。これより, 塩化アルミニウム 53 モル% 及び 62 モル% の組成は状態図の包晶反応及び共晶の組成に略々一致していることが認められる。

以上の諸結果は塩化アルミニウム—塩化ナトリウム混合熔融塩中において塩化アルミニウムが錯塩を形成していることを示唆するものと考えられる。その形態について論ずることは本研究の将外ではあるが, 既にその存在がラマンスペクトル分光法²⁴⁾ 及びその他の方法²⁵⁾ によって認められている AlCl_4^- 及び塩化アルミニウム—アルカリ金属塩化物の混合熔融塩中においてその生成の妥当性が支持されている²⁶⁾ Al_2Cl_7^- の 2 種の形の錯塩のみを考慮するものとするれば, 本実験の組成領域においては次の段階の錯塩形成を推定することは可能であろう。

今, 或る温度において, Al_2Cl_6 に NaCl を添加し混合熔融塩を調製するものとする, AlCl_3 の濃度が 62 モル% 以上の組成領域では次式に従って



先づ Al_2Cl_7^- を生成し, NaCl が増加するに伴って下記のように AlCl_4^- が生成する。



これら二種 (Al_2Cl_7^- , AlCl_4^-) の形態の錯塩が共存する組成領域を経て, 更に NaCl が増加し当モルに相当する領域では AlCl_4^- のみが存在することになるであろう。筆者等の蒸気圧測定¹⁸⁾ において認められたこの組成領域で温度が高くなるに伴ない気相中のナトリウム含量が増加する事実は, この種錯塩の存在を裏書きするものと考えられる。

5. 総 括

本実験の結果を要約するとつぎのようである。

(1) 生成電池 $\text{Al}/\text{AlCl}_3(\text{N}_1)/\text{NaCl}/\text{Cl}_2$ の起電力測定において, 安定かつ再現性の良い塩素電極電位が塩素ガスバブリング状態において電解電流切断後の電位減衰曲線から決定された。

(2) 塩素電極材料としては, 本実験の温度範囲ではタングステン線及びグラッシーカーボン棒が適当で, モリブデン, 白金, 多孔質炭素は不適當である。

(3) 生成及び濃淡電池の温度及び組成依存性より求められた混合熔融塩中の塩化アルミニウムの活量は理想性から著しく負に偏倚している。また熱力学的諸特性はいずれも組成に対して同じ挙動を示し, かつ三つの組成領域に分類された。その境界の組成は 62 モル% 及び 53 モル% 塩化アルミニウムであり, これらは共晶及び包晶反応の組成に略々一致している。これらの結果は混合熔融中における塩化アルミニウムの錯塩形成を示唆するものと推定した。

附 記

本研究に使用した経費の一部は旭硝子工業技術奨励金に負うものであって、ここに感謝の意を表す。また実験に使用した高純度アルミニウムを提供された日本軽金属株式会社の好意に謝意を表わす。

文 献

- 1) 亀山直人：電気化学の理論及び応用下巻，1 (1964)，p. 305 丸善。
- 2) 緑川林造：電化，24，(1956)，366；24，(1956)，419；24 (1956)，511；24，(1956)，562。
- 3) 緑川林造：ibid，25 (1957)，13。
- 4) Rorenz：電気化学の理論及び応用下巻，1 (1954)，p. 14，丸善。
- 5) Treadwell W. D., Telebesi L.: Helv. Chim. Acta., 18 (1935), 103.
- 6) Yntema, L. F., Verdieck R. G.: J. Phys. Chem., 48 (1944), 268.
- 7) Delimarskii I. U. K., Markov: Electrochemistry of Fused Salts, p. 137 (1961), Sigma Press.
- 8) 緑川林造：電化，24 (1961)，279。
- 9) 緑川林造：ibid., 23 (1955)，72。
- 10) Delimarskii I. U. K., Markov: Electrochemistry of Fused Salts, p. 61-, p. 123- (1961), Sigma Press.
- 11) Kjukola K., Wagner C.: J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 308.
- 12) 高橋正雄：横浜国立大学材料基礎工学研究報告，No. 1 (1966)，p. 4-。
- 13) Yang L., Hadson R. G.: Trans. AIME, 215 (1959), 589.
- 14) Flengas S. N., Ingraham T. R.: J. Electrochem. Soc., 106 (1959), 714.
- 15) Yang, L. Hadson R. G.: J. Electrochem. Soc., 106 (1959), 986.
- 16) Laitinen H. A., Liu C. H.: J. Amer. Chem. Soc., 80 (1959), 1015.
- 17) Lamb V. A.: J. Electrochem. Soc., 106 (1959), 895.
- 18) 成田敏夫，石川達雄，緑川林造：電化，36 (1968) 4月号掲載決定
- 19) Smith A., Meijering J. L.: Z. phys. Chem., 31 (1938), 98.
- 20) Biltz, Klemm: Z. anorg. allg. Chem., 152 (1926), 275.
- 21) Moser H.: Z. Phys., 37 (1936), 737.; Metallurgical Thermochemistry, p. 310 (1958), Pergamon Press.
- 22) Hamer W. J., Malmberg, M. S. Rubin B.: J. Electrochem Soc, 103 (1956).
- 23) Kubaschewski O. Erans E. LL.: Metallurgical Thermochemistry, p. 336 (1958) Pergamon Press.
- 24) Gerding H., Houtgraaf H.: Recueil des travaux chimiques des pay-bas, 72 (1953), 21.
- 25) Baimahow, et al: Trans. Lemngrad Ind. Inst. Sect Metallurg. Eng., No. 1 (1938); C. Z. 1940-II, 2437.
- 26) Morrey J. R., et al: J. Phys. Chem., 67 (1963), 744, 748.