塩化マグネシウムを主体とする混合塩の状態図 及びその熔融状態に於ける電気伝導度について

THE DIAAGRAM AND THE ELECTRIC CONDUCTIVITY OF MAGNESIUM ELECTRO-BATH

江 上 一 郎^{*}
ICHIRO EGAMI

細 田 正^{**}
TADASHI HOSODA

The diagram and the electric conductivity of magnesium electro-bath have a great effect on magnesium electrolysis. They were measured, especially for MgCl_2 - CaCl_2 - NaCl .

In the electric conductivity measurement, Wheat's stone bridge was used. The amplifier and the cell was designed to be accurate. The diagram was made by the thermal-analysis.

The results are as follows:

- 1) The electric conductivity decreases linearly as temperature.
- 2) The electric conductivity decreases suddenly near the melting-point.
- 3) Calcium chloride have a large effect on the electric conductivity of bath.
- 4) The knick point near the melting point in the electric conductivity-temperature curve has the same temperature as in the thermal analysis.
- 5) A ternary eutectic is formed at 432°C . MgCl_2 33%, CaCl_2 21%, NaCl 46%.

緒 言

熔融塩電解に依る金属の精錬は主としてアルミニウム、マグネシウム等の軽金属に行はれている。この中マグネシウムの電解は弗化物電解と塩化物電解に分けられるが塩化物電解がその殆ど占めている状態で、現在アメリカに於ても殆どこれに依っている。

一般に熔融塩電解はその浴として種々の塩の混合物が用いられる。これは浴の融点、粘性、密度、電気伝導度等を考慮して決定されるものである。ここにマグネシウム電解浴特に塩化物浴の融点及び電気伝導度について得られた結果を報告する。

塩化物電解浴としては、塩化マグネシウム (MgCl_2) を主体として塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl)、及び塩化カルシウム (CaCl_2)、等を配合して用いられる。

これらの MgCl_2 系の二元系の状態図については Me-nge⁽¹⁾ 或は佐藤等に依つて研究されており、ここには三元系特に MgCl_2 - CaCl_2 - CaCl について研究を行つた。

又熔融塩の電気伝導度については 19 世紀末より色々の人々に依つて研究されて来ているが、最近には種々の新しい方法に依つて研究されている。我々は MgCl_2 を主体とした二元或は三元系についてその添加物の影響、温度に依る影響等、は融点附近に於ける変化等について

電導度よりしらべてみた。

電気伝導度

1 装 置

測定はホイートストン電橋を用いて行つた。その原理は Fig.1 に示す如く $R_1/R_2 = a_1/a_2$ になつた時に T に

は電流は流れないのでその時の D の読みを読めば $R_2 = R_1 a_2 / a_1$ より R_2 が求められる。そして比電導度は $K = C / R_2$ として求められる。

この時の被測定塩は種々の容器に入れるので当然その容器の形状に依つて R_2 は変つて来る上式の C はその時の容器固有の抵抗である。依つて予め C を求めておけばそれよりは求められる。

^{*} 東京大学生産技術研究所 工学博士
Prof. of Tokyo University

^{**} 東京大学 大学院特別研究生

Fig. 2

Fig. 3

この際に用いる電流は簡単な真空管発振器にて1,000サイクル位の交流を共振させて用いた。この時の測定関係図は Fig2 に示す。

発振電流は電橋部に送られ、それを増巾部を通して受話器にて聞く。更に K_2 の切換スイッチにて検流部に切換えて検流計 (G) にて平衡点を求める。この際に用いた増巾器は Fig3 に示す。

II 測定容器

測定容器は水溶液の場合とは異なり種々の考慮を払わねばならない。使用容器は Fig4 に示す。図に示した容

Fig 4

器は透明石英にて作り両槽の間に細管をもうけ、又槽上部に連通管を作り、腕の上部にはガス出入口をもうけガスを通してその雰囲気中にて測定する様にした。細管の中央部には熱電対を入れる様にして浴温を直接測定する様にした。電極は白金板白金線を用いた。

この容器の容器恒数 (C) は $C=130$ と定めて測定を行った。容器恒数の測定結果に及ぼす影響については W. Biltz, W. Klemn. ⁽³⁾ に依つて研究されているが $C=70$ 以上になるとその測定値は大体一定した値が得られる事を報告している。即ち温度に依る容器の変化、電極の変化、或いは浴面の変化等の影響を出来るだけ小さくしなければならぬ。R. Lornz, A. H. Aten 等も容器恒数を可成り大きくして正確な測定を行つている。

電極に白金黒をつける事は水溶液に於ては良く行はれる事であるが、熔融塩に於ても白金黒をつけた方がよいという人もあるが、本実験に於てはその必要を認めなかつた。

III 測定方法及び試料

(1) 容器恒数

前述せる如く比電導度と容器恒数の間には

$$K = \frac{C}{r} \text{ なる関係がある。}$$

故はKの既知なるものを用いてrを測定すればCが分かる。依つてkの既知のものとしては KCl の水溶液が精密に測定されてあるのでここには 0.1N KCl 水溶液を用いて測定した。

KCl は大印特製のものを再結晶させて用いた。これに用いる水は普通の蒸留水では CO_2 を含んでいるので、この CO_2 を完全に除去して用いた。

以上の様にして決定された容器恒数は常温に於けるものである。これが高温に於て如何なる変化を示すかを験するために RNO_3 のその融体に於ける比電導度が可成り精密に測定されてあるのでこれを用いて測定を行つた。それに用いたの値は Jeager, Kapma ⁽⁶⁾ のものである。Fig5 に示す如く良く一致するのでこのままの容器恒数を用いて以下測定を行つた。

Fig 5

又測定の際における温度変化については Ryschkewitsch ⁽⁷⁾ は温度上昇した場合と降下した場合とはその測定値は3%の差異ありとしているが、本実験に於て行つた結果に依れば、0.7 C/min 以下とすれば上昇、降下何れの場合も同じ値が得られる事が分つたので以下の測定値は皆温度降下しながら行つたものである。

(2) 試料

MgCl_2 : MgCl_2 は普通 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の様な含水塩の形であるので、これを脱水して使用した。即ちこれらの含水塩と等モルの NH_4Cl を加えて混じ徐々加熱を行いこの二つの塩の複塩を作らせ、更に加熱を行いて脱水を行つた。この様にして出来た MgCl_2 は $\cdot \text{H}_2\text{O}$ は殆どなくて MgO が 0.7~0.4% 程度含まれていた。

CaCl_2 : CaCl_2 も同様に含水塩としてあつたので同様に加熱脱水を行つて使用した。

NaCl : NaCl はこれの吸湿分を除くために加熱熔融し

たものを用いた。

(ハ) 実験方法

上記方法にて作った試料を夫々所定比に秤量して既に加熱されてある測定容器に入れて急激に熔融し、同時に一方よりガスを通じて酸化を防ぎ乍ら温度を降下させながら測定を行つた。その装置は Fig6 に示す。使用せる

ガスは Cl_2 又は HCl ガスを用いた。

III 測定結果

(1) MgCl_2 - CaCl_2

Fig 7 に示すのは Menge の決定した状態図で単純共

晶型である。これらの各組成について測定した結果

Fig8: 温度—比電導度、Fig9 は 850°C 、 800°C に

ける組成比—電導度を示す。

Fig8 に於いては CaCl_2 の添加と共にその温度勾配は漸次変化し、各組成とも融点近傍に於て測定し得ざるほどに急激な比電導度の低下を示した。

Fig9 に於て見るに CaCl_2 の添加が非常に大きな影響を及ぼしている事が分かる。

(2.) NaCl - CaCl_2

Fig10 にその状態図を示す。同様に単純共晶型であるこの温度—比電導度、組成—比電導度は Fig12 に夫々示す。

Fig11 に於ては CaCl_2 の添加と共に多少温度勾配は

変化し、且共晶附近の組成のものは初晶点附近に於て温度勾配が漸次変化している。

Fig12 に於ては前と同様に NaCl_2 の添加の影響の著しい事が分かる。

(3) MgCl₂-NaCl

この系は NaCl- MgCl₂ の複塩の存在を示す。Fig

Fig 14

13 に示され、あるが、この外に 2NaCl·MgCl₂ の複塩も存在するという人もあるが後に示す如く我々の測定した所では MgCl·NaCl₂ 一つであつた。これは KCl-MgCl₂ と類似した系でこれらの複塩の融体中の挙動については古くから種々の論議のある所で KCl-MgCl₂ KCl-MgCl₂ に於ては多少の研究はなされているが、NaCl-MgCl₂ に於ては余りない様である。Fig14には

の温度比電導度を示し、Fig15 は組成比電導度を示す Fig15 より分る様にその複塩の組成近傍に於て多少平坦になる傾向を示す。これは KCl-MgCl₂ に於ても同様に現はれる所であつて、後に KCl-MgCl₂ の場合と一緒に報告する予定である。

(4) MgCl₂-CaCl₂-NaCl

三元系における一つの例として Fig16 に NaCl20%

(数字はモル比を示す)

として MgCl₂/CaCl₂ を変化させて得られた結果を示す。各塩とも初晶点上より温度勾配は漸次変化して、初晶点に於て急激な比電導度の低下をみた。

以上の二元系、三元系の測定結果を総合しこれを850°Cに於ける電導度の等しい所を各組成について示すと Fig17 の如くなる。同様の事は各温度について出来る事

Fig 17

で三元系に於ける比電導度—温度—組成の関係が明らかになる。

更に温度—比電導度—組成に於ける急変点を取りてみれば例えば MgCl_2 - CaCl_2 については Fig. 18 の如く大体熱

分析の結果と一致する事が分かる。

状態図

(I) 測定方法

測定方法は普通の熱分析の一法に依つた。試料は磁性ルツボの中に入れ熔融十分攪拌し、裸の Pt-PtRh 熱電対を入れ爐の上部を完全に密閉し冷却速度 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ とし冷却曲線をつた。

(II) 試料

試料は電導度測定に於けると同様にして作ったものを用いて行つた。

Fig 19

この場合 MgCl_2 , CaCl_2 は非常に酸化され易き塩故に測定に当つては真空中又はガス雰囲気中にて行行可であるが本実験に於ては空气中にて爐の蓋を十分に閉ぢて行つた。従つて試料組成は所定秤量した組成とは変つて来るので後に酸化物を定量して補正を行つた。かくして各二元系について既に決定されてあるものと比較を行い、後三元系を測定した。

(III) 測定結果

(イ) MgCl_2 - NaCl (□) MgCl_2 - CaCl_2 (△)

CaCl_2 - NaCl (◇) (○) (△) 夫々 Fig. 19, Fig. 20, Fig. 21 に示す。

Fig. 19 に於ては大体良く一致する事が分る。Fig. 20 には本実験の結果は共晶温度が多少近く出ている。Fig. 21 では共晶温度は低く且共晶組成は NaCl 側によつた。

Fig 21

以上の様にかくして行つた結果は既に決定された結果と大体良く一致を示す同様の方法にて三元系を測定して行つた。

(二) $MgCl_2$ - $CaCl_2$ - $NaCl$

測定結果は Fig. 22 に示す。

かくして決定された結果は

共晶温度 $432^\circ C$

共晶組成 $MgCl_2$ 33% $CaCl_2$ 21% $NaCl$ 46%

総 括

以上の如く測定を行つた結果次の事が判明した。

- (1) 比電導度に於ては各塩とも大体温度と共に直線的に変化する。
- (2) $CaCl_2$ の添加は大きな影響を及ぼす。
- (3) 初晶点に於ては比電導度は急激な変化を示すが中には初晶点より上の温度で漸次温度勾配を変化して行くものもある。これは共晶組成の塩ほどその傾向は大きい。
- (4) 電導度測定に依り求めた初晶点と熱分析にて求めたものとは良く一致する。
- (5) 温度-組成-比電導度の簡単な関係図が出来た。
- (6) $MgCl_2$ - $CaCl_2$ - $NaCl$ の共晶温度、共晶組成を決定した。

参考文献

- (1) O. Menge Z. Anorg. Chem. 72(1911)162
- (2) 佐 藤 金属の研究 10(1933)290
- (3) W. Klemm Z. Phys. Chem. 110(1924)318
- (4) R. Lorenz Z. Phys. Chem. 59(1907) 19
- (5) A.H. Aten Z. Phys. Chem. 78(1912) 1
- (6) Jeager, Kapma Z. Anorg. Chem. 113(1920) 49
- (7) Ryschkewitsch Z. Elekt. Chem. 39(1933)531

★アルミニウム・ポケットブック (P 158、¥350)

軽金属に関する製造業者、使用者、研究者等の実務上必要な各種データ及び日記、メモ等を集録し体裁は携帯用に小型版とし、ルーズリーフ式、上質ゴムレザの表紙を使用してデータの変更の場合は随時補足追加出来るようにしたもので主な内容は下記の通りである。

(1) 構造物の物理的機械的性質、Alの耐蝕性用途、成分等。(2) 各国地域別レート換算、度量衡換算、ゲージ Al各種製品の重量、枚数。(3) 海外規格、JIS、JES、建築材料標準寸法、型材の形状標準、塗装仕様書。(4) 世界の Al 生産、日本の軽金属及び加工品生産量。(5) 軽金属関係会社工場名簿。

★軽金属情報(旬刊 B5 P12 頒価 20 号分概算 400円)

海外各国軽金属工業の生産、用途、価格、需給、技術その他動向及び国内軽金属の生産、消費、輸出入、在庫その他業界の諸情勢を報道(昭和 27 年 3 月 10 日 No.144 発行)

★軽金属資料(旬刊 B5 P 20 頒価半年 25 号分概算 1,000 円)

内外軽金属工業の趨勢、統計資料を始め、建築車両、船舶、鋌山、化学、機械、石油、包装、容器、電線、熔接、鋅接、表面处理、技術等の各分野に亘る総合的な資料を集録(昭和 27 年 3 月 5 日 No. 139 発行)

★軽金属工業統計月報(月 1 回 B5 P 16 頒価 40 円)

我国軽金属工業の製錬、加工、貿易の各部門に亘る生産、消費、在庫、貿易状況等の調査統計資料を集録したもので業界の動向を把握するための好個の資料

★軽金属工業統計 1952 年版(B5 P 20 頒価 50円)

軽金属の製錬、加工の生産、消費、輸出入、原材料輸入および計画量等の統計資料を取纏めた他過去に於ける各種統計資料も併載(27 年 2 月 29 日発行)

★マグネシウム工業の回顧 (B5 P 305 頒価 500 円 ¥ 60 円)

軽金属統制会発行前軽金属統制会置村忠雄編

(1) マグネシウム製法の変遷、研究、試験。(2) 技術の交流 (3) 製造技術の指導。(4) 原料並に副原料。(5) 各社の生産設備及び生産実績。(6) マグネシウムの品位、価格配給制度について。(7) 終戦時における各社の状況等マグネシウム全般に亘つて記載してあり、関係者必携の参考資料。

★軽金属史 (P 5 B 321 定価 220 円) 軽金属協会、金属工業調査会発行、置村忠雄編、アルミ、マグネ工業につき本邦の創始期から終戦に至る迄の生産(計画、実績)技術、製造方法等の詳細な発展過程を総合的、各社別に記載した唯一の史的参考資料

以上各資料御希望の方は下記によつて御申込下さい。

④ 申込先 東京都中央区銀座東 6 の 7 (木挽館) 軽金属協会

⑩ 送金方法 郵便小為替又は振替口座東京 118744 で御送金願います。