— 一般論文 —

塩化第一銅-塩化カリウム系溶融塩の熱力学的性質

(昭和 43 年 2 月 29 日 受理)

渡辺 信淳・小山 義之^{*1}

塩化第一銅-塩化カリウム系溶融塩の熱力学的性質を求めるため $\text{Cu(s)}/\text{CuCl(l)}(x_1)\text{KCl(l)}(1-x_1)//\text{CuCl}_2(\text{l})(x_1)\text{KCl(l)}(1-x_1)/\text{Cl}_2(\text{g})(1\text{atm})-\text{C}$ なる溶融塩電池を組み 500~800°C の温度範囲にわたって種々の塩化銅モル分率 x_1 において、電池の起電力を測定した。液間起電力を補正した起電力の値から、塩化第一銅-塩化カリウム混合溶融塩中での塩化第一銅の生成自由エネルギー、エントロピー、混合の部分モル自由エネルギー、混合のエントロピー、各成分の活量、活量係数等の数値を算出した。本系の各成分の活量は、理想溶液におけるよりも小さく、混合により系は安定化し、また混合のエントロピーは理想溶液あるいは正則溶液の場合よりも負に偏ることから混合液中で錯イオンが生成するものと考えた。

1 緒 言

オキシクロリネーション反応に用いられる $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ 系触媒は、反応時に触媒担体上で、一部溶融し、 $\text{CuCl}_2\text{-CuCl-KCl}$ 系溶融塩として存在すると考えられる。 $\text{CuCl}_2\text{-CuCl-KCl}$ 系溶融塩について Fontana ら¹⁾ は相律的な研究を行ない、固相における種々の錯化合物の生成を論じ、またこの溶融塩と平衡に存在する気相中の塩素分圧の測定から $\text{Cu}^{2+}+\text{CuCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Cl}_2+\text{Cl}_2$ の平衡について論じているが、溶融塩中のイオンの状態については、まだ十分明らかにされていない。本報では CuCl-KCl 2 成分系溶融塩について、 $\text{Cu(s)}/\text{CuCl(l)}(x_1)\text{KCl(l)}(1-x_1)//\text{CuCl}_2(\text{l})(x_1)\text{KCl(l)}(1-x_1)/\text{Cl}_2(\text{g})-\text{C}$ なる溶融塩電池の起電力の値から、2 成分系混合溶融塩の熱力学的諸特性値を求めた。

CuCl-KCl 系溶融塩の熱力学的特性を求めるにはその溶融塩中で塩化第一銅の生成自由エネルギーを知ればよい。この目的には

の溶融塩電池を組みその起電力が測定できればよいわけであるが、塩素極により、塩化第一銅が酸化されるため、直接にはこの電池を構成することはできない。そこで液間接続のある

なる電池を組み、その起電力を測定すれば、(2)の電池の起電力 E は

$$E = E^0 - \frac{RT}{Fr} \ln a_1 + \frac{RT}{Fr} \ln \frac{(a_{\text{Cl}^-})_1}{(a_{\text{Cl}^-})_2} + E_j \quad (3)$$

で示される。ここに E^0 は塩化第一銅の理論分解電圧、 a_1 は純粋な塩化第一銅の活量を $a_1=1$ の標準状態にとったときの塩化第一銅の活量であり、 $E^0 - (RT/Fr) \ln a_1$ は仮想的な電池 (1) の $\text{Cu} + 1/2 \text{Cl}_2 = \text{CuCl}$ の起電反応による起電力である。 $(a_{\text{Cl}^-})_1$ 、 $(a_{\text{Cl}^-})_2$ はそれぞれ CuCl-KCl および $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ 混合溶融塩中の塩素イオンの活量^{*2}で、 E_j は $\text{CuCl(l)}(x_1)\text{KCl(l)}(1-x_1)//$

$\text{CuCl}_2(\text{l})(x_1)\text{KCl(l)}(1-x_1)$ の液間起電力である。ここで CuCl-KCl 溶融塩中と $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ 溶融塩中における塩素イオンの活量が等しく、したがって Cl_2/Cl^- 極の単極電位が等しいと仮定すれば (3) 式は

$$E = E^0 - \frac{RT}{Fr} \ln a_1 + E_j \quad (4)$$

となる。この仮定はアニオンのみを考えて塩素イオンの分率が 1 であればカチオンに無関係にその活量および活量係数は常に 1 に等しいと仮定したことになり、塩化第一銅の活量係数 f_1 をすべて第一銅イオンのみに負担させたことになる。液間起電力 E_j は相接する 2 液の組成および温度の関数で、容易に求めることはできない。しかし電池 (2) で CuCl のモル分率 $x_1=1$ の場合、すなわち

の電池の場合その起電力 E は

$$E = E^0 + E_j \quad (6)$$

であらわされ、 E^0 の値は CuCl の熱測定から求められた生成自由エネルギーのデータより計算できるので、これから $\text{CuCl(l)}/\text{CuCl}_2(\text{l})$ の液間起電力は求められる。 CuCl モル分率 x_1 が $x_1=1$ 以外の組成では $\text{CuCl(l)}(x_1)\text{KCl(l)}(1-x_1)//\text{CuCl}_2(\text{l})(x_1)\text{KCl(l)}(1-x_1)$ の液間起電力の値は求めることができないが、 $x_1 \rightarrow 0$ に近づくにつれて $E_j \rightarrow 0$ に近づくので Henderson の拡散電位の式が成立つものとして近似的に E_j は CuCl モル分率 x_1 に比例するものと仮定して E_j の値を推定し、(1)の電池の起電力 E から液間起電力をさし引いて消去した。(4)式より液間起電力をのぞいた起電力 E' は

$$E' = E - E_j = E^0 - \frac{RT}{Fr} \ln a_1 \quad (7)$$

で与えられ、これから各組成、温度における塩化第一銅の活量、活量係数、生成自由エネルギー、混合の部分モル自由エネルギー、混合のエントロピー等を計算した。

2 実験方法

塩化第一銅および塩化カリウムは市販の特級品を用い、使用前に塩化カリウムは真空中 500°C で 1 時間乾燥し、塩化第一銅はアルゴン気流中 150°C で乾燥したものをを用いた。塩素ガスは市販のボンベ詰塩素を濃硫酸、塩化カルシウム、五酸化リンで乾燥して使用した。

^{*1} Nobuatsu WATANABE, Yoshiyuki KOYAMA 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町。

^{*2} ここでは、活量の比だけが問題であるから、活量の基準としては、任意の同じ基準をとればよい。例えば純粋な KCl 溶融塩中の塩素イオンの活量を $a_{\text{Cl}^-}=1$ として基準にとり $(a_{\text{Cl}^-})_1$ 、 $(a_{\text{Cl}^-})_2$ をあらわせばよい。

1) C. M. Fontana, E. Gorin, G. A. Kidder, C. S. Meredith, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 363 (1952).

使用したセルを図1に示す。塩素極 (A) は外径 6 mm, 内径 1 mm の炭素管の先端に多孔質炭素をつけたもので、管の内部より 1 atm の塩素ガスを送って塩素極を構成した。銅極 B は径 2 mm の銅線を用いた。C は透明石英ガラス製の二重隔膜で、底部 D を球面スリ合わせで接合し、外管の最低部および内管の底部より 1 cm の位置にそれぞれ 1 mm の小孔を有し、二つの小孔およびスリ合わせ面によって内外の液を連らし、内外の液の相互の拡散混合を防いでいる。これらの電極、隔膜および温度測定用の Pt-PtRh 熱電対 E をアルミナ磁器ルツボに挿入して測定セルを構成した。このセル全体を不透明石英ガラス容器 F に入れ、上部に平面スリ合わせのパイレックスガラス蓋をかぶせ、セルの下部全体を電気炉に入れて所定の温度に保った。電気炉はアルミナ磁製管の外側に直接カンタル線を巻き、カンタル線に接して温度制御用 A, C 熱電対の保護管を入れて温度制御の応答の遅れがないようにしてある。電気炉内部には、2 mm 厚のニッケル製円筒を入れ、炉内の温度分布が一様になるようにした。このようにして浴の温度を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の精度で制御することができた。

図1 起電力測定セル

A: 塩素極, B: 銅極, C: 石英ガラス管, D: 球面スリ合わせ, E: Pt-PtRh 熱電対, F: 石英ガラス容器, G: アルミナ磁器ルツボ, H: CuCl-KCl 浴, I: CuCl₂-KCl 浴, J: Ar, HCl 吹込管

正した。

3 結果と考察

CuCl-KCl 熔融塩の組成を CuCl モル分率 x_1 に 1.0~0.1, 温度 500~800°C の範囲でセル (2) の起電力を測定し、熱起電力を補正した結果を図2および表1に示した。図2の点線の部分はその温度では浴が固化するため、測定が行なえず、外挿した部分である。Hamer ら²⁾ が測熱値から計算した塩化第一銅の生成電池の起電力の値を図2に鎖線で示す。図2の $x_1=1000$ の曲線と鎖線との差が CuCl/CuCl₂ の液間起電力に相当するものと考え、これを用いて前述のように各組成、温度における起電力から液間起電力をさし引いて補正した起電力の値 E' を図3および表1に示した。この起電力の補正值 E' を用いて CuCl-KCl 熔融塩中での各温度、組成における塩化第一銅の生成自由エネルギー ($\Delta\bar{F}_1$), 混合の部分モル自由エネルギー ($\Delta\bar{F}_1^M$), 過剰の自由エネルギー ($\Delta\bar{F}_1^E$), 生成エントロピー (ΔS_1), 混合の部分モルエントロピー ($\Delta\bar{S}_1^M$), 塩化第一銅の活量 (a_1) および活量係数 (f_1) をそれぞれ計算し、結果を表1および図4, 5に示した。これらの各数値の計算には次式以下の関係を利用した。

$$\Delta\bar{F}_1 = -FrE' \quad (8)$$

$$\Delta\bar{F}_1^M = \Delta\bar{F}_1 - \Delta\bar{F}_1^0 = -Fr(E' - E^0) \quad (9)$$

$$\Delta\bar{F}_1^E = \Delta\bar{F}_1^M - \bar{F}_1^{M1} = -Fr(E' - E^0) - RT \ln x_1 \quad (10)$$

ここで Fr はファラデー定数, $\Delta\bar{F}_1^{M1}$ は理想溶液の場合の混合の部分モル自由エネルギーである。

$$\Delta S_1 = -\frac{\partial \Delta\bar{F}_1}{\partial T} = -Fr \frac{\partial E'}{\partial T} \quad (11)$$

$$\Delta\bar{S}_1^M = \Delta S_1 - \Delta S_1^0 \quad (12)$$

$$a_1 = \exp\left(\frac{\Delta\bar{F}_1^M}{RT}\right) \quad (13)$$

$$f_1 = \frac{a_1}{x_1} = \exp\left(\frac{\Delta\bar{F}_1^E}{RT}\right) \quad (14)$$

図2 Cu/CuCl KCl/CuCl₂ KCl/Cl₂-C の起電力

- 2) W. J. Hamer, M. S. Malmberg, B. Rubin, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 8 (1956).

起電力の測定は精密級電位差計, 真空管電圧計, および記録計を用いて行なった。

実験操作は十分に乾燥した塩化第一銅と塩化カリウムを所定の組成になるように秤取し、アルミナルツボGに入れて装填する。両極 A, B および石英隔膜 C を挿入せずに装置全体を真空に引き、過塩素酸マグネシウムで乾燥した塩化水素ガスを導入し、塩化水素気流中で徐々に温度を上げ、塩を熔融し、さらに1時間浴中に塩化水素を吹き込んで浴中の酸素を完全に除いたのち、脱酸素した乾燥アルゴンガスを浴中に吹き込んで塩化水素を追い出した。しかるのち石英隔膜Cを挿入して、球面スリ合わせDを接合しない状態で小孔より CuCl-KCl 熔融塩を塩素電極室内に導入する。スリ合わせ面Dを接合して閉じたのち塩素極より塩素を吹込んで隔膜の内側の浴を CuCl₂-KCl に変化させた。塩素極に 100 ml/min の割合で塩素を通じると塩素を通じはじめてから約 20~30 分で電位が安定した。この状態の2本の塩素極電位を比較すると 1 mV 以内で一致し、よい再現性が見られた。測定中銅極側には約 50 ml/min の速度でアルゴンガスを流し、アルゴン雰囲気を保った。スリ合わせ隔膜の電気抵抗は数十 Ω 以下でまた液間電位は安定で十分精度よく測定を行なうことができた。炭素と銅極間に発生する熱起電力を測定して起電力の測定値を補

表 1 CuCl-KCl 系溶融塩の熱力学的性質

x_1	1.000	0.900	0.800	0.700	0.600	0.500	0.400	0.300	0.200	0.100
E (V)	(0.868)	0.907	0.957	1.008	1.059	1.114	1.174	(1.230)		
E_1 (V)	-0.156	-0.140	-0.125	-0.109	-0.094	-0.078	-0.062	-0.047		
E' (V)	1.024	1.047	1.082	1.117	1.153	1.192	1.236	1.277		
$-\Delta\bar{F}_1$ (kcal/mol)	23.61	24.14	24.94	25.75	26.58	27.48	28.49	29.44		
$-\Delta\bar{F}_1^M$ (kcal/mol)	0	0.53	1.33	2.14	2.97	3.87	4.88	5.83		
$-\Delta\bar{F}_1^{Mi}$ (kcal/mol)	0	0.16	0.34	0.55	0.79	1.07	1.41	1.85		
$-\Delta\bar{F}_1^E$ (kcal/mol)	0	0.37	0.99	1.59	2.18	2.80	3.47	3.98		
a_1	1.000	0.710	0.407	0.249	0.146	0.081	0.042	0.023		
f_1	1.000	0.789	0.509	0.356	0.243	0.162	0.105	0.076		
a_2	0	0.0003	0.009	0.042	0.116	0.241	0.413	0.576		
f_2	—	0.003	0.047	0.140	0.290	0.482	0.688	0.823		

x_1	1.000	0.900	0.800	0.700	0.600	0.500	0.400	0.300	0.200	0.100
E (V)	0.858	0.894	0.942	0.991	1.041	1.094	1.153	1.211		
E_1 (V)	-0.145	-0.131	-0.116	-0.102	-0.087	-0.073	-0.058	-0.044		
E' (V)	1.003	1.025	1.058	1.093	1.128	1.167	1.211	1.255		
$-\Delta\bar{F}_1$ (kcal/mol)	23.12	23.63	24.39	25.20	26.00	26.90	27.92	28.93		
$-\Delta\bar{F}_1^M$ (kcal/mol)	0	0.51	1.27	2.08	2.88	3.78	4.80	5.81		
$-\Delta\bar{F}_1^{Mi}$ (kcal/mol)	0	0.18	0.39	0.62	0.89	1.20	1.59	2.09		
$-\Delta\bar{F}_1^E$ (kcal/mol)	0	0.33	0.88	1.46	1.99	2.58	3.21	3.73		
a_1	1.000	0.746	0.492	0.302	0.190	0.113	0.053	0.035		
f_1	1.000	0.829	0.615	0.432	0.317	0.225	0.158	0.117		
a_2	0	0.003	0.014	0.061	0.147	0.280	0.455	0.626		
f_2	—	0.031	0.038	0.205	0.368	0.560	0.706	0.894		

x_1	1.000	0.900	0.800	0.700	0.600	0.500	0.400	0.300	0.200	0.100
E (V)	0.845	0.881	0.925	0.973	1.021	1.074	1.131	1.193	1.258	(1.337)
E_1 (V)	-0.139	-0.125	-0.111	-0.097	-0.083	-0.069	-0.055	-0.042	-0.028	-0.014
E' (V)	0.984	1.006	1.036	1.070	1.104	1.143	1.187	1.235	1.286	1.351
$-\Delta\bar{F}_1$ (kcal/mol)	22.68	23.19	23.88	24.67	25.45	26.35	27.40	28.47	29.65	31.14
$-\Delta\bar{F}_1^M$ (kcal/mol)	0	0.51	1.20	1.99	2.77	3.67	4.72	5.79	6.97	8.46
$-\Delta\bar{F}_1^{Mi}$ (kcal/mol)	0	0.21	0.43	0.69	0.99	1.34	1.77	2.33	3.11	4.45
$-\Delta\bar{F}_1^E$ (kcal/mol)	0	0.30	0.77	1.30	1.78	2.33	2.95	3.46	3.86	4.01
dE/dT (V/°C)	-0.165	-0.160	-0.190	-0.205	-0.220	-0.215	-0.220	-0.200	-0.140	
ΔS_1 (cal/mol°C)	-3.81	-3.69	-4.39	-4.73	-5.07	-4.97	-5.07	-4.61	-3.22	
$\Delta\bar{S}_1^M$ (cal/mol°C)	0	+0.12	-0.58	-0.92	-1.26	-1.16	-1.26	-0.80	+0.59	
a_1	1.000	0.769	0.538	0.358	0.239	0.150	0.089	0.050	0.027	0.013
f_1	1.000	0.854	0.673	0.512	0.398	0.300	0.222	0.167	0.136	0.125
a_2	0	0.003	0.023	0.080	0.171	0.304	0.452	0.642	0.786	0.898
f_2	—	0.025	0.115	0.267	0.428	0.608	0.753	0.917	0.983	0.998

x_1	1.000	0.900	0.800	0.700	0.600	0.500	0.400	0.300	0.200	0.100
E (V)	0.833	0.870	0.910	0.956	1.002	1.055	1.112	1.174	1.245	1.332
E_1 (V)	-0.137	-0.123	-0.110	-0.096	-0.082	-0.069	-0.055	-0.041	-0.027	-0.014
E' (V)	0.970	0.993	1.020	1.052	1.084	1.124	1.167	1.215	1.272	1.346
$-\Delta\bar{F}_1$ (kcal/mol)	22.36	22.89	23.51	24.25	24.99	25.91	26.90	28.01	29.32	31.03
$-\Delta\bar{F}_1^M$ (kcal/mol)	0	0.53	1.15	1.89	2.63	3.55	4.54	5.65	6.96	8.67
$-\Delta\bar{F}_1^{Mi}$ (kcal/mol)	0	0.23	0.48	0.76	1.09	1.48	1.95	2.57	3.43	4.91
$-\Delta\bar{F}_1^E$ (kcal/mol)	0	0.30	0.67	1.13	1.54	2.03	2.59	3.08	3.53	3.76
a_1	1.000	0.780	0.581	0.412	0.292	0.190	0.119	0.070	0.038	0.018
f_1	1.000	0.867	0.727	0.589	0.487	0.380	0.298	0.233	0.197	0.176
a_2	0	0.006	0.038	0.102	0.195	0.330	0.485	0.647	0.782	0.898
f_2	—	0.061	0.179	0.340	0.487	0.660	0.809	0.924	0.990	0.998

ここで ΔS_1^0 は塩化第一銅の標準生成エントロピーである。

さらに Gibbs-Duhem の式

$$d \ln f_2 = \frac{x_2}{x_1} d \ln f_1 \quad (15)$$

を用いて数値積分により、塩化カリウムの活量 (a_2) および活量係数 (f_2) を求め、あわせて図 4, 5 および表 1 に示した。

図からわかるように CuCl-KCl 系溶融塩中の各成分の活量はいずれも Raoult の法則にしたがう理想溶液の場合の直線より活量が小さく、混合により系が安定化することを示している。この系における CuCl の活量係数 f_1 と組成の関係を図 6 に示した。CuCl のモル分率 x_1 が小さくなるにつれて活量係数も小さくなる。また温度が低いほど活量係数が小さい。これは塩の凝固点に近づくにつれて錯イオンとなる分率が増加することを示している。

図 3 Cu/CuCl-KCl/CuCl₂-KCl/Cl₂-C の起電力 (液間起電力補正)

図 4 CuCl, KCl の活量と組成の関係 (500°C)

混合の部分モル自由エネルギーと組成の関係を図 7 に示す。理想溶液の場合の $\Delta\bar{F}_1^M = RT \ln x_1$ の直線より著しく負に偏っている。混合の部分モルエントロピー $-\Delta\bar{S}_1^M$ と $-\ln x_1$ との関係を図 8 に示す。実測値は理想溶液あるいは正則溶液の場合の $\Delta\bar{S}_1^M = -R \ln x_1$ の直線にく

図 5 CuCl, KCl の活量と組成の関係 (800°C)

表 2 CuCl と KCl 溶融塩の混合エネルギー, ω_{12} (kcal/mol)

x_1	0.900	0.800	0.700	0.600	0.500	0.400	0.300	0.200	0.100
500°C	-36.4 (-23.7RT)	-25.9 (-16.8RT)	-19.6 (-12.8RT)	-13.6 (-8.8RT)	-11.2 (-7.3RT)	-9.6 (-6.3RT)	-8.1 (-5.3RT)		
600°C	-32.4 (-18.7RT)	-21.1 (-12.2RT)	-16.2 (-9.3RT)	-12.5 (-7.2RT)	-10.3 (-6.0RT)	-8.9 (-5.1RT)	-7.6 (-4.4RT)		
700°C	-30.7 (-15.9RT)	-19.1 (-9.9RT)	-14.3 (-7.4RT)	-11.1 (-5.8RT)	-9.3 (-4.8RT)	-7.8 (-4.0RT)	-7.1 (-3.7RT)	-6.0 (-3.1RT)	-4.9 (-2.6RT)
800°C	-30.5 (-14.3RT)	-16.9 (-7.9RT)	-12.5 (-5.9RT)	-9.6 (-4.5RT)	-8.3 (-3.9RT)	-7.2 (-3.4RT)	-6.4 (-3.0RT)	-5.6 (-2.6RT)	-4.6 (-2.1RT)

図 6 CuCl の活量係数と組成の関係

図 8 ΔS_1^M と $\log(1/x_1)$ の関係

図 7 混合の部分モル自由エネルギーと組成の関係

らべて負に偏っている。これは CuCl-KCl が無秩序に混合するのではなく塩化第一銅と塩化カリウムの間になんかの結合が存在することを示している。Fowler らの正則溶液の定義から次の関係が得られる³⁾。

$$\Delta \bar{F}_1^E = x_2^2 \omega_{12} \quad (16)$$

ここで ω_{12} は混合エネルギーである。図 9 にこの過剰の自由エネルギー $\Delta \bar{F}_1^E$ と塩化カリウムのモル分率 x_2^2 の関係を示した。正則溶液では、勾配が ω_{12} に等しい直線となるはずであるが、図 9 にみられるような曲線となる。これは CuCl-KCl 系溶融混合物の正則溶液からのずれを示すものと考えられる。

$$\omega_{12} = \frac{\Delta \bar{F}_1^E}{x_2^2} = \frac{RT}{x_2^2} \ln f_1 \quad (17)$$

3) R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, "Statistical Thermodynamics", Cambridge (1939) p. 357.

図 9 $\Delta \bar{F}_1^E$ と組成 x_2^2 の関係

より ω_{12} を求め表 2 に示した。これらの結果からわかるように混合エネルギーは $-3 \sim -20 RT$ となり、いずれの値も負である。しかも低温ほど負の大きな値をとる。これは混合によって系が安定化し、低温におけるほど錯体生成の平衡定数が大で、錯体が安定に存在するためであると考えられる。Fontana らは CuCl_2 - CuCl - KCl 系溶融塩の固液平衡の測定を行ない、固相中に $\text{K}_2 \cdot \text{CuCl}_3$, KCuCl_3 , K_2CuCl_4 等の錯化合物を認めているが、 CuCl - KCl 系溶融塩中においても、同じように K_2CuCl_3 のような錯体が生成していると考えらるべきであろう。

以上の結果から CuCl - KCl 系溶融塩は混合により系が安定化し、しかもこの現象は低温において特に著しいことがわかる。これは固相で認められた K_2CuCl_3 に相当する錯イオンが溶融塩中でも存在するためであろうと考えられる。

終りに本研究遂行にあたり、終始御指導を賜りました京都大学工学部吉沢四郎教授に対し深謝の意を表し、また東洋高圧工業株式会社より多大の御援助をいただいたことに対し深く感謝いたします。