

タンタル熔融塩電解に関する基礎的研究 (第3報)

熔融塩のイオンの形と平衡について

井内 俊明* 小野 健二*

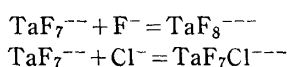
Studies on the Production of Tantalum by Electrolysis of Fused Salt. (III)
On the Ionic Form and the Equilibrium of the Fused Salt. By Toshiaki IUCHI
and Kenji ONO.

The purpose of the present work is to investigate what are the character and the ionic form of the components making up the electrolytic bath in the fused state.

The alkali sides of the binary phase diagrams, $\text{KF-K}_2\text{TaF}_7$, $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$, $\text{KBr-K}_2\text{TaF}_7$, $\text{KF-KCl-K}_2\text{TaF}_7$, $\text{KBr-KF-K}_2\text{TaF}_7$, and $\text{NaCl-K}_2\text{TaF}_7$ were made out. The freezing point depression equation was applied to the liquidus curves of the alkali halides on the assumption of the eutectic diagrams as follows:

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{\Delta H}{R} \ln a_A}$$

where $a_A = \gamma_A \prod_i N_{+}^{v_i} \prod_j N_{-}^{v_j}$. N_{+} and N_{-} were adopted Temkin ionic mole fraction. The complex ionic equilibrium were concluded from the agreement of the measured value with the theoretical.



The relation between the equilibrium constants K_1 and K_2 was $K_1 > K_2$.

(Received Dec. 3, 1960)

1. 緒 言

タンタルの熔融塩電解では五酸化タンタルの溶媒に弗化タンタルカリ, ハロゲン化アルカリの混合系を使用するが第1報によると $\text{KF-K}_2\text{TaF}_7$ 系および $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 系の2つの溶媒系の状態図は共晶型であることが判つた. 筆者らは更に $\text{KBr-K}_2\text{TaF}_7$ 系, $\text{KF-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 系, $\text{KBr-KF-K}_2\text{TaF}_7$ 系, $\text{NaCl-K}_2\text{TaF}_7$ 系のハロゲン化アルカリ側の状態図を作製しすべての系を共晶型と仮定して氷点降下の理論式と Temkin のイオンモル分率を用いて熔融状態におけるイオンの形を考察した.

タンタルの熔融塩電解の機構については定性的な反応式が若干¹⁾²⁾³⁾提出されているが, 電極反応の基本的な系についての研究が少いためと電解が複雑系で行なわれるため測定値の理論的取扱が困難な現状にある. また系が高温の弗化物熔融塩のため実験が困難でありかつ熔融塩自身の基礎的知識が少く, 殆んど未解決の状態にある.

筆者らはまず五酸化タンタルの溶けていない溶媒系のうちでも単純な二元系を選び, 実験の精度や試薬の純度の制限からハロゲン化アルカリ側について実験値と理論値の一致を種々の仮定のもとに考察し, 溶媒系の熔融状態における若干の知識を得たので報告する.

選鉱製錬研究報告 第349号 1960年秋季日本金属学会講演会に発表.

* 東北大学選鉱製錬研究所

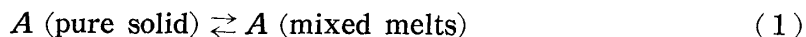
1) Drossbach, P.: Z. Elektrochem. 57 (1953), 555.

2) Drossbach, P. and P. Petrick: Z. Elektrochem. 61 (1957), 410.

3) Ostroushko, Y. I. and G. A. Meerson: Tsvestnye Met. 31 (1958), 38.

2. 熔融塩の氷点降下に関する一般的考察

共晶型状態図の液相線上に於いては(1)の如く純粋な成分 A の固相と混合熔融塩中の成分 A が平衡している.



このとき成分 A の活量 a_A と温度 T , 圧力 P の間に(2)式の関係が成立つ.

$$d \ln a_A = \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2} - \frac{\Delta V}{R} \frac{dP}{T} \quad (2)$$

(2)式において R は気体定数, ΔH は液相と固相のモルエンタルピーの差, ΔV は液相と固相のモル容積の差である. ΔH は T の函数であるが T の変化の狭い範囲では近似的に T に無関係とすることが出来かつ(2)式の第2項は一般に小さな値となり無視することが出来る. 以上の近似のもとに(2)式を T_0 から T まで積分し T について解くと

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{\Delta H}{R} \ln \frac{a_A(T)}{a_A(T_0)}} \quad (3)$$

熔融塩は一般に強電解質に属し, 成分 A は分子の状態ではなく種々のイオンの形になつて溶けている. ここで成分 A が ν_i^+ モルの陽イオン B_i^+ と ν_j^- モルの陰イオン C_j^- に解離しているとする. 即ち

$$A = \sum_i \nu_i^+ B_i^+ + \sum_j \nu_j^- C_j^-$$

このとき成分 A の活量 a_A は(4)式で与えられる.

$$a_A = \gamma_A \prod_i N_+^{\nu_i^+} \prod_j N_-^{\nu_j^-} \quad (4)$$

(4)式において γ_A はイオン活量係数, N_+ , N_- はそれぞれ陽イオン, 陰イオンのイオンモル分率である. イオンモル分率のとり方には Herashymenko, Temkin, solid solution の3つの種類があり⁴⁾多くの実験結果は Temkin のイオンモル分率が妥当であると報告されている⁵⁾. Temkin のイオンモル分率の物理化学的意味は, 陽イオンと陰イオンの取扱いを別個に考えかつ電荷の数にも無関係にイオンの数を考える方法である. Herashymenko のイオンモル分率は, 気体イオンに当てはまる例が多くまた solid solution のイオンモル分率は混合イオン結晶にみられる. この事から考えると Temkin のイオンモル分率は丁度 Herashymenko と solid solution の中間的取扱い方を示し熔融状態が気体と固体の中間的状态にあることを示している.

本報告においても次式で示される Temkin のイオンモル分率を採用して実験結果を考察した.

$$N_+ = \frac{n_i^+}{\sum_i n_i^+} \quad N_- = \frac{n_j^-}{\sum_j n_j^-}$$

ここで n はイオンのモル数を表す.

測定値と種々の理論値を比較する場合, 両値の誤差の範囲内で議論しないと意味がないので次に測定誤差と理論値の計算誤差について検討する. 1例として $KCl-K_2TaF_7$ 系の $N_{KCl}=0.9$ で K^+ , Cl^- , TaF_7^{3-} を仮定した点について温度誤差を求める. (3)式を上記の仮定の条件に当てはめて後述する様な計算を行うと $T = T_0 / [1 - \Delta H / R \ln N_{KCl}]$ が導かれる. T の誤差として大きく影

4) Flood, H., T. Førlund and K. Grjotheim: The Physical Chemistry of Melts. (1953), 47.

(5) Flood, H., T. Førlund and B. Roald: J. Amer. Chem. Soc. 71 (1949), 572.

響するのは ΔH と活量の項であると考えて温度誤差式 $|\Delta T|$ を導くと

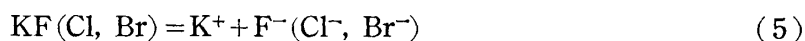
$$|\Delta T| \leq \frac{T_0}{R} \left(1 - \frac{\Delta H}{R} \ln N_{\text{KCl}}\right)^{-2} \left\{ |\ln N_{\text{KCl}} \Delta(\Delta H)| + \left| \Delta H \frac{\Delta N_{\text{KCl}}}{N_{\text{KCl}}} \right| \right\}$$

上式において T_0 は KCl の融点である。本報告に使用した KCl の融点は 770°C であり $T_0 = 1,043^\circ\text{K}$, ΔH は, Kwbaschewski⁶⁾ らによると $\Delta H = -6.1 \pm 0.3 \text{ Kcal/mole}$ 従つて $|\Delta(\Delta H)| = 0.3 \text{ Kcal/mole}$, ΔN_{KCl} は本実験の精度から誤差 $\pm 1\%$ と仮定し $|\Delta N_{\text{KCl}}| = 0.001$ とした。上式に各数値を代入すると $|\Delta T| = 0.5^\circ\text{C}$ となり, これは本実験の温度測定誤差 $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲内にあり従つて測定値と理論値の比較が可能である。

3. 測定結果および考察

測定装置, 測定条件, 試料は第2報と同じである。

本報告で取扱う成分 A は K_2TaF_7 の純度と装置の制限からハロゲン化アルカリ側のみとする。ハロゲン化アルカリは熔融状態において (5) (5') の如く解離していると仮定する。

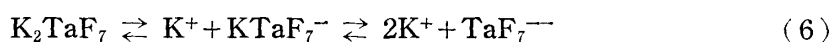


従つて $\nu^+ = 1$, $\nu^- = 1$ である。又考察する範囲は K_2TaF_7 の濃度稀薄なところとし $r_A = 1$ と仮定して理論値を計算する。従つてハロゲン化アルカリの活量 a は

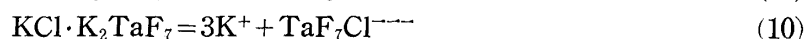
$$a = N_+ \cdot N_-$$

測定値は稀薄溶液の限界である溶質のモル分率 $0.15^{6b)}$ まで求めた。

K_2TaF_7 の解離には種々の解離が仮定出来る。水溶液での解離の場合には (6) が考えられる。



融体はその性質が固体に近くまた考察する温度範囲は融点附近であるので固体の立場からとも考え得る。すなわち KF と TaF_5 の間には KTaF_6 , K_2TaF_7 , K_3TaF_8 などの錯塩が知られており従つて次の如き解離を仮定するのは妥当である。



ここで注意すべきは K^+ の解離であるが, 熔融状態は K^+ の濃度が高い事から考えると (6) の第2の解離より第1の解離が成立つように考えられるが後述の如く結果は逆であり (6) の平衡は成立たない。

ΔH の数値は Kubaschewski^{6c)} らの測定値を用いた。ハロゲン化アルカリの融点は筆者らのものと ΔH の測定に使用したものとは $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲で一致しており, 計算には筆者らの融点の測定値を用いた。

以下個々の系について考察し最後に全系を総括して論ずる。

1) KCl- K_2TaF_7 系および NaCl- K_2TaF_7 系

KCl- K_2TaF_7 系が (5) と (7) から成立つと仮定すると

$$a_{\text{KCl}} = N_{\text{K}^+} \cdot N_{\text{Cl}^-}$$

6) Kwbaschewski, O. and E. LL. Evans: Metallurgical Thermochemistry. (1958), (a) 296, (b) 41, (c) 286.

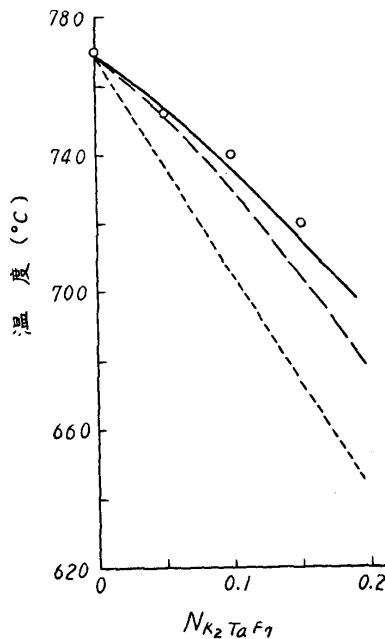
$$N_{K^+}=1 \quad N_{Cl^-}=\frac{n_{Cl^-}}{n_{Cl^-}+n_{TaF_6^-}+n_{F^-}}$$

また, $n_{Cl^-}=n_{KCl}$, $n_{TaF_6^-}=n_{K_2TaF_7}$, $n_{F^-}=n_{K_2TaF_7}$ であり, $N_{K_2TaF_7}=n_{K_2TaF_7}/n_{KCl}+n_{K_2TaF_7}$, $N_{KCl}=n_{KCl}/n_{KCl}+n_{K_2TaF_7}$ とおくと $N_{KCl}+N_{K_2TaF_7}=1$ であるから

$$a_{KCl}=\frac{N_{KCl}}{2-N_{KCl}}$$

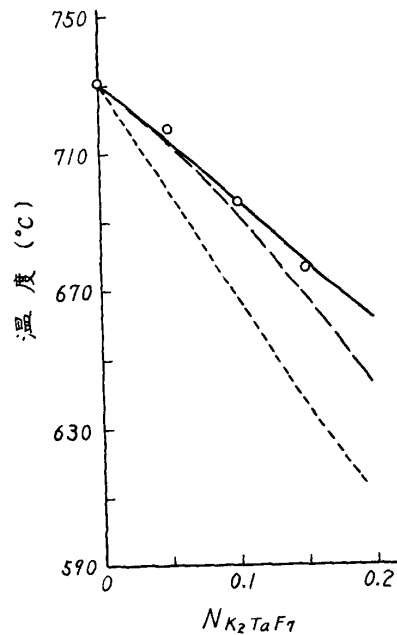
(3) 式に上式と $\Delta H=-6.1$ Kcal/mole, $T_0=1043^\circ\text{K}$ を代入して氷点降下曲線を描くと第1図の最下方の曲線となり測定値と一致しない. 上と同じような計算方法によつて $KCl-K_2TaF_7$ 系が(5)と(8)および(5)と(10)から成立つと仮定して理論曲線を求めると第1図の如くなり, 測定値は TaF_7^{--} を仮定した曲線と一致している. この曲線は(6)の第2の解離をする場合にも相当しているが第1の解離をする場合の曲線と一致するため K_2TaF_7 から K^+ が1個出るか2個出るかその差が判らない. これは $N_{K^+}=1$ となつてしまうためである. それで筆者らは $NaCl-K_2TaF_7$ 系をとり K^+ について $N_{NaCl}=0.9$ の点について考察した.

(5') と (6) の第1の解離を仮定すると $a_{NaCl}=N^2_{NaCl}$ となり, (5') と (6) の第2の解離を仮定すると $a_{NaCl}=N^2_{NaCl}/2-N_{NaCl}$ となり測定値は後者と一致した. KCl と $NaCl$ は融点は異なるがいずれも面心立方格子の結晶であり化学的に等しいと考え KCl 系でも K_2TaF_7 は2個の K^+ を出すと考えられる. またこれは K_2TaF_7 の結晶中で K^+ が対称的に存在していることとも一致する. 以上の結果から $KCl-K_2TaF_7$ 系は K^+ , Cl^- , TaF_7^{--} から成立つと考えた.



第1図 $KCl-K_2TaF_7$ 系

----- K^+ , Cl^- , TaF_6^-
 ——— K^+ , Cl^- , TaF_7^{--}
 ——— K^+ , Cl^- , TaF_7Cl^{--}
 ○ 測定値



第2図 $KBr-K_2TaF_7$ 系

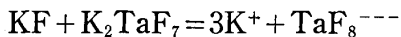
----- K^+ , Br^- , TaF_6^-
 ——— K^+ , Br^- , TaF_7^{--}
 ——— K^+ , Br^- , TaF_7Br^{--}
 ○ 測定値

2) $KBr-K_2TaF_7$ 系

前系は温度が高くて K_2TaF_7 の蒸発が激しく測定が困難で KCl と性質がよく似た融点の低い KBr 系について測定を行つた. また KBr も面心立方格子の結晶であり, 前の系での仮定の当否を調べる意味もあつて測定を行つた. 測定値, 理論曲線を第2図に示す. 前系から期待されると同じ結果である. 即 K^+ , Br^- , TaF_7^{--} から成立つている.

3) $\text{KF-K}_2\text{TaF}_7$ 系

(5) と (7), (5) と (8), (5) と (9) を仮定した場合の理論曲線と測定値は第3図であり, 測定値は K^+ , F^- , TaF_8^{3-} の曲線と一致している. 従つてこの系では次の反応が起つていると考えられる.

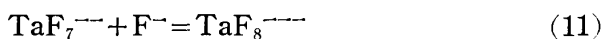


KCl 系. KBr 系から期待するところでは TaF_7^{2-} の曲線と一致するように思われるが結果は TaF_8^{3-} と一致しているがこれの考察については後述する.

4) $\text{KBr-KF-K}_2\text{TaF}_7$ 系

タンタルの熔融塩電解には KBr を使用しないが, KCl は高融点でかつ KCl 系は蒸発が激しく測定精度が落ちるので KCl の代りに KBr を使用した. KCl と KBr は化学的に似ており, 前述の如く両者の結果は同じであるので KBr 系から得られた結果は KCl 系にも当てはまるものと考えた.

(5) と (8), (5) と (9) を仮定した場合の理論曲線と測定値は第4図である. $\text{KF-K}_2\text{TaF}_7$ から期待される TaF_8^{3-} ではなく TaF_7^{2-} を仮定した曲線が測定値と一致している. 筆者らはこれの原因を次の如く考えた. この系は $\text{KF-K}_2\text{TaF}_7$ に関して稀薄であり TaF_8^{3-} が生成しても解離し易い傾向にあると考えられ, 従つて TaF_8^{3-} と TaF_7^{2-} には次の平衡があることが予測される.



(11) の平衡恒数 K_1 が考えられる.

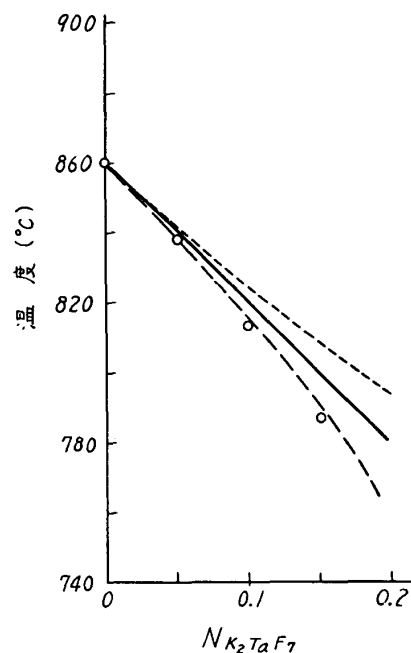
$$K_1 = \frac{[\text{TaF}_8^{3-}]}{[\text{TaF}_7^{2-}][\text{F}^-]}$$

上式の右辺の括弧は括弧内のイオン種の活量を表す.

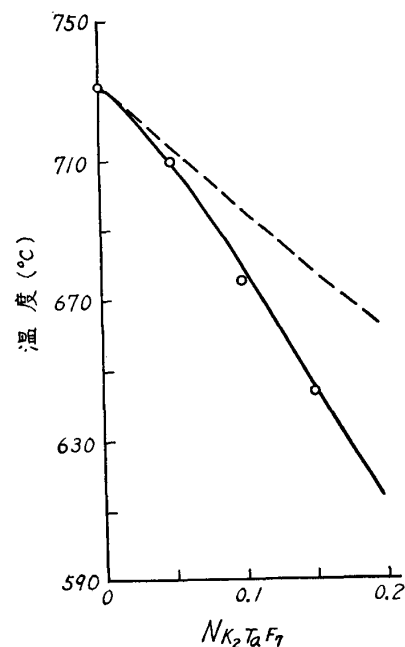
5) $\text{KF-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 系

第2報で考察した如く $\text{KF-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 系は Ta_2O_5 の溶媒系として秀れた特性を持つていた. ここで考察する範囲は KF の濃度の高い所であり, 実際の電解浴は KF の濃度のもつと低い所が良好なわけであり, むしろ $\text{KBr-KF-K}_2\text{TaF}_7$ 系の KBr を KCl に置換えた系の方が実際の電解浴組成に近いのであるが, KF, KCl, K_2TaF_7 が共存している系は電解浴として興味があると思われるので本系を取上げて考察を行った.

(5) と (8), (5) と (10) を仮定した場合の理論曲線と測定値は第5図である. 図からこの系は K^+ , F^- , Cl, TaF_8^{3-} から成立つていることが判る. この様な結果になつた原因は次の様に考えることが出来る. $\text{KBr-KF-K}_2\text{TaF}_7$ 系と同じ様に次の平衡が成立つていると仮定する.

第3図 $\text{KF-K}_2\text{TaF}_7$ 系

----- K^+ , F^- , TaF_6^-
 ——— K^+ , F^- , TaF_7^{2-}
 - · - K^+ , F^- , TaF_8^{3-}
 ○ 測定値

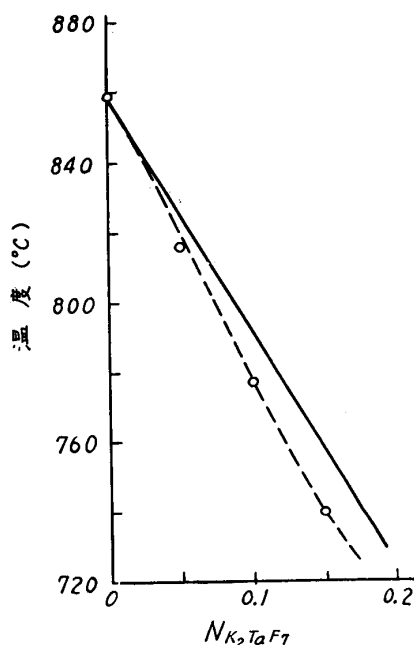
第4図 $\text{KBr-KF-K}_2\text{TaF}_7$ 系

——— K^+ , Br^- , F^- , TaF_7^{2-}
 ----- K^+ , Br^- , TaF_8^{3-}
 ○ 測定値

(12) の平衡恒数 K_2 を考える.

$$K_2 = \frac{[\text{TaF}_7\text{Cl}^{---}]}{[\text{TaF}_7^{---}][\text{Cl}^-]}$$

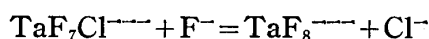
第1～5図に $\text{TaF}_7\text{Cl}^{---}$ と一致している曲線が無い. $\text{TaF}_7\text{Cl}^{---}$ が氷点降下の活量に直接的に影響を及ぼす系としては $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 系が期待されるのであるが, この系は TaF_7^{---} の曲線



第5図 KF-KCl-K₂TaF₇ 系
 — K⁺, F⁻, Cl⁻, TaF₇⁻⁻⁻
 - - - K⁺, F⁻, Cl⁻, TaF₈⁻⁻⁻
 ○ 測定値

と一致していた. 従つて TaF_8^{---} に相当する $\text{TaF}_7\text{Cl}^{---}$ は一見存在していない様に思われるが, しかし (12) の平衡恒数 K_2 が非常に小さい数値と仮定すると $\text{TaF}_7\text{Cl}^{---}$ の生成が量的に少くなり, 現象的には $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 系では TaF_7^{---} が活量変化に直接的に影響を及ぼしたと見るのが妥当である. 本系においても K_2 を小さな数と考えた本系は $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$ に関して稀薄であるため (12) の平衡は左へずれる. しかし共存する F^- は (12) によつて生成する TaF_7^{---} と (11) の平衡関係にあり, ここで $K_1 > K_2$ と仮定すると TaF_8^{---} が生成されることになり, 量的関係が仮定と良く一致する. K_1, K_2 の関係は, F^- と Cl^- のイオン半径を比較すると $K_1 > K_2$ の仮定が妥当性をもつことが判る. すなわち第1表より判る如く F^- は Cl^- に比べイオンの大きさが小さいため錯イオンの中心原子の Ta に配位する場合 Cl^- より F^- が強く結合出来, 従つて TaF_8^{---} はより安定であることが言える. また熔融塩は高温にあるためイオンの熱運動が激しく, $\text{TaF}_7\text{Cl}^{---}$ より小さな TaF_8^{---} の方が安定に存在出来ると考え得る.

以上の結果から本系においては見かけ上次の反応が考えられる.



第1表 イオン半径 (Å)

イオン	F^-	Cl^-	Br^-
イオン半径	1.36	1.81	1.95

筆者らの実験経験によると第2報で述べた如く $\text{KF-K}_2\text{TaF}_7$ 系は $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 系より高温の系であるにもかかわらず蒸発量が少く浴が安定である. これは前系に比べ後系が弗化タンタルカリの蒸発量が激しいということで, $K_1 > K_2$

であることと良く一致する. KF を添加することは (11) の平衡を右へずらせて TaF_8^{---} を生成させ, 蒸発による浴組成変化を効果的に抑えることを意味している. Drossbach⁷⁾ は電解実験の結果から KF の使用を推奨しておらないが, 第2報の結果と合せて考えると KF は Ta_2O_5 を良く溶かしかつ浴を安定にするなどの秀れた特徴をもっており電解浴成分として使用する価値があると考えられる.

$\text{KF-K}_2\text{TaF}_7$ および $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$ の融点附近にも (3) 式を適用して考察出来るが種々の制限から問題が多過ぎるので割愛した. しかし Flood⁷⁾ らは KMgCl_3 の活量変化を Mg^{++} の如きアルカリ側と異つたイオンの原因に帰したが, 筆者らは以上の結果からみて Brynestad⁸⁾ らが, Na_3AlF_6 の解離について報告した如く, 熔融錯塩の氷点降下は, イオンの解離度が影響すると考えた方が妥当であると考えられる.

本実験において種々のイオンの形を考えたが, 結論に至るまでの種々の仮定が妥当性をもつこ

7) Flood, H. and S. Urens : Z. Elektrochem. 59 (1955), 834.

8) Brynestad, J., K. Grjotheim and S. Urens : Z. Elektrochem. 63 (1959), 707.

とから、その仮定を正しいものとして議論を進めて来たわけであるが、筆者らとしては、イオンの形が直接的に測定されんことを切望している。

4. 総 括

K_2TaF_7 -ハロゲン化アルカリ系状態図のハロゲン化アルカリ側の液相線上において $TaF_7^{--} + F^- = TaF_8^{--}$, $TaF_7^{--} + Cl^- = TaF_7Cl^{--}$ の平衡関係が存在し、各平衡恒数 K_1 , K_2 の間に、 $K_1 > K_2$ の関係がある。

本実験に協力して下さった当所小野研究室の大久保あや子さんに感謝します。