(日本化学会誌, 1975, (6), p. 958～962)

# 塩化ナトリウム-塩化カリウム共晶塩中のタンタル塩化物の電極電位

(1974 年 7 月 8 日 受 理)

中　川　一　兵*

塩化ナトリウム-塩化カリウム共晶塩の融解塩中におけるタンタル塩化物 ($TaCl_2$, $TaCl_4$) の標準電極電位 $E^0_{Ta/Ta(II)}$, $E^0_{Ta/Ta(IV)}$, 標準酸化還元電位 $E^0_{Ta(II)/Ta(IV)}$ および平衡反応 Ta(IV)+Ta=2 Ta(II) の平衡定数の $K$ 値を求めた。

結果はつぎのとおりであった。

$E^0_{Ta/Ta(II)}/V_0(+)=-1.81+5.6\times10^{-4}\,T/°K$ (単位：V, $T$：絶対温度)

$E^0_{Ta/Ta(IV)}/V_0(+)=-1.80+7.7\times10^{-4}\,T/°K$

$E^0_{Ta(II)/Ta(IV)}/V_0(+)=-1.80+9.8\times10^{-4}\,T/°K$

$\log K=-(13/T)+0.54$

## 1 緒　　言

融解塩中の金属イオンの電位系列を決める研究が，これまでにおもに，フッ化物[1]，塩化物系[2]について行なわれている。融解塩系では，水溶液系のように一義的な電位系列を決めることはできなくても，その系での電位系列を求めることは実用上意味のあることである。塩化物系では，銀-塩化銀電極を指示電極に用い，測定電位を 1 atm の塩素の電極電位に照合する方法が賞用[2]されている。

標準電極電位を求めるとき，イオン種が一つの場合は比較的容易にその解析ができるが，多成分系の中でもとくに不均化反応をともなう場合の解析は厄介である。Smirnov ら[3]はジルコニウムの塩化物について混成電位を測定し，平衡定数の値を用いて Zr(IV) と Zr(II) の濃度を算出して，それぞれの金属イオンの標準電極電位を計算で求める方法を試みた。この方法を適用できる場合は，比較的容易に標準電極電位を求めることができる。

既報[4]に述べたタンタルの電解精製における電極電位について検討する必要もあり，さきに行なったポーラログラフィーの実験[5]で得られた結果を基礎にして，Smirnov らの方法を適用してタンタル塩化物 ($TaC_2$, $TaCl_4$) の標準電極電位の決定を試みた。

## 2 実 験 方 法

### 2.1 試　料

実験に用いた塩化ナトリウム，塩化カリウムの精製法およびタンタル金属の純度については，既報[4]に述べてあるので省略する。

### 2.2 装　置

測定装置（セル）の略図を図 1 に示した。電位の測定電極Kおよびアノード溶解に用いた可溶性陽極 K′ は炭素棒（分光分析用）の先端にタンタル金属板（純度 99.9%, 1×20×20 mm）をタンタル線で取り付けて作製した。指示電極に銀-塩化銀電極(塩化銀の濃度 $6.2\times10^{-2}$ モル分率) を用いた。

### 2.3 測 定 方 法

タンタル金属イオンの濃度の調製はアノード溶解で行なった。Faraday の法則により濃度を算出するとき，溶出イオンの原子価を 3 価として計算した。後で述べるように，陽極電流密度が 70 mA/cm² 以下において溶出イオンの平均原子価は平均 3.3 であ

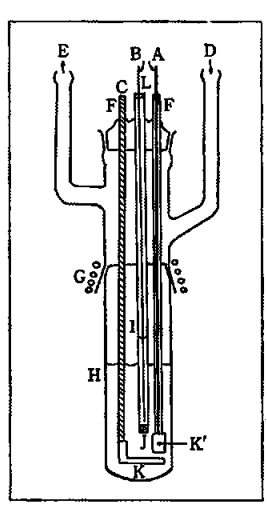


Fig. 1 Potentiometric cell

A : Soluble anode, B : Ag wire, C : Cathode, D : Argon inlet, E : Argon outlet, F : Graphite rod, G : Cooling water tubing, H : Quartz tube, J : Quartz diaghragm, K, K′ : Ta metal, L : Ag-AgCl indicator electrode

* 名古屋工業技術試験所, 620 名古屋市北区平手町

1) K. Grojotheim, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, Bd. 11, 150(1957).
2) S. N. Flengas, T. R. Ingrahan, *J. Electrochem. Soc.*, 106, No. 8, 714(1959).
3) V. Ya. Kudyakov, M. V. Smirnov, *Electrochem. Molten Salts and Slags*, 1, 15(1965).
4) 中川一兵, 桐原朝夫, 工化, 68, 1855(1965).
5) 中川一兵, 日化, 1975, 255.

るが，約 ±0.2 の誤差が見込まれたので3価とした。

溶出後アノード溶解に用いた電極を測定セルから取り除き，所定の温度にたもって平衡状態になるまで放置して（指示電極と測定電極との間の電位が一定になるまで），その後に電位を測定した。電位を横河電位差計（P-1 型）で測定し，また記録計（島津 APR-21）に記録させた。起電力を $10^{-3}$ V まで求めた。測定は 750～850℃ の範囲について行ない，Pt-Pt・Rh で測温した。温度の変動は ±1℃ 以下にたもった。なお本実験はアルゴン雰囲気中で行なった。

### 2.4 電位の計算法

測定される起電力は

$$\mathrm{Ta}\left|\begin{matrix}\mathrm{NaCl\text{-}KCl}(1:1)\\ \mathrm{TaCl_2,\ TaCl_4,\ Ta}\end{matrix}\right\|\underset{\text{石英焼結隔膜}}{\mathrm{NaCl\text{-}KCl}(1:1)\text{-}\mathrm{AgCl}}\left|\mathrm{Ag}\right.\quad [\mathrm{I}]$$

の電池の起電力として示される。塩素基準の電位に換算するために

$$\mathrm{Ag}|\mathrm{NaCl\text{-}KCl}(1:1)\text{-}\mathrm{AgCl}\underset{\text{石英焼結隔膜}}{\|}\mathrm{NaCl\text{-}KCl}(1:1)\,|\,\mathrm{Cl_2}(1\mathrm{atm}),\ \mathrm{C}\ (\text{炭素棒})\quad [\mathrm{II}]$$

の電池の起電力を測定することによって，［I］の塩素基準の電位が求まる。

Ta 電極の平衡電位が平衡反応

$$\mathrm{TaCl_4+Ta=2\,TaCl_2}$$

によるものであるとき（以下 $\mathrm{TaCl_2}$ を Ta(II)，$\mathrm{TaCl_4}$ を Ta(IV) で表わす），Ta(II) および Ta(IV) の単極電位はそれぞれ

$$E=E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}+\frac{RT}{2F}(\ln\gamma_{\mathrm{Ta(II)}}+\ln[\mathrm{Ta(II)}])\qquad(1)$$

$$E=E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}+\frac{RT}{4F}(\ln\gamma_{\mathrm{Ta(IV)}}+\ln[\mathrm{Ta(IV)}])\qquad(2)$$

と示されるが，活量係数 $\gamma_{\mathrm{Ta(II)}}$，$\gamma_{\mathrm{Ta(IV)}}$ および金属イオン濃度 [Ta (II)]，[Ta (IV)] を求めることは実験的に困難である。そこでモル分率で表わされた全濃度を $[\mathrm{Ta}]_i=[\mathrm{Ta\,(II)}]_i+[\mathrm{Ta\,(IV)}]_i$ として，全濃度 $[\mathrm{Ta}]_i$ に対する $[\mathrm{Ta(II)}]_i$ の割合を $x_1$, $x_2$, $x_3$, ……$x_i$ とする。添字 $i$ は $i$ 番目を意味する。したがって $[\mathrm{Ta(II)}]_i$ は $x_i[\mathrm{Ta}]_i$，$[\mathrm{Ta(IV)}]_i$ は $(1-x_i)[\mathrm{Ta}]_i$ と表わされる。$x$ 値が求まり，活量係数が一定であると仮定すれば（活量係数は $x$ 値に含まれる），Ta(II) および Ta(IV) の標準電極電位は，それぞれ

$$E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}=E_i-\frac{RT}{2F}\ln x_i[\mathrm{Ta}]_i\qquad(3)$$

$$E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}=E_i-\frac{RT}{4F}\ln(1-x_i)[\mathrm{Ta}]_i\qquad(4)$$

と表わされる。ここで，$E_i$ は平衡反応 Ta (IV)+Ta=Ta (II) の $i$ 番目の平衡電位である。$E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}$ および $E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}$ が求まれば，酸化還元反応の標準電極電位 $E^0{}_{\mathrm{Ta(II)/Ta(IV)}}$ は（5）式の関係により求められる。

$$E^0{}_{\mathrm{Ta(II)/Ta(IV)}}=2E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}-E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}\qquad(5)$$

以上に述べた議論では $x$ 値を既知数と仮定したが，以下に述べる方法で $x$ 値を算出した。

平衡反応 Ta(IV)+Ta=2 Ta(II) の平衡定数 $K$ は

$$\ln K=\ln\frac{[\mathrm{Ta(II)}]^2}{[\mathrm{Ta(IV)}]}=\frac{4F}{RT}(E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}-E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(II)}})\qquad(6)$$

と表わされる。（6）式の右辺の対数の中は（3）と（4）式により $x_i^2[\mathrm{Ta}]_i/(1-x_i)$ となり，$\ln K_i=x_i^2[\mathrm{Ta}]_i/(1-x_i)$ と表わされる。測定範囲内において，活量係数が一定ならば $K_1=K_2=K_3$, ……$K_i$ と考えられ，$K_1=K_i$（$K_1$, $K_i$ はそれぞれ $x_1$, $x_i$ に対応する平衡定数）とおくと

$$x_1=\frac{1-\dfrac{[\mathrm{Ta}]_i}{[\mathrm{Ta}]_1}\left(\dfrac{x_i}{x_1}\right)}{\dfrac{x_i}{x_1}-\dfrac{[\mathrm{Ta}]_i}{[\mathrm{Ta}]_1}\left(\dfrac{x_i}{x_1}\right)}\qquad(7)$$

の関係が得られる。（7）式の $x_i/x_1$ は平衡電位 $E_i$（$i$ 番目の測定電位）と $E_1$（最初の測定電位）との差をとることによって

$$E_i-E_1=\frac{RT}{2F}\left(\ln\frac{x_i}{x_1}+\ln\frac{[\mathrm{Ta}]_i}{[\mathrm{Ta}]_1}\right)\qquad(8)$$

の関係により求められる。$x_i/x_1$ が求まれば（7）式により $x_1$, $x_2$, ……$x_i$ の値を算出できる。

本実験では $E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}$ および $E^0{}_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}$ をそれぞれ（3）式，（4）式により，$E^0{}_{\mathrm{Ta(II)/Ta(IV)}}$ を（5）式から，平衡定数を（6）式により求めた。

## 3 結果と考察

銀-塩化銀指示電極に対するタンタルの電位の濃度依存性を図2に，塩素基準の電位に換算した電位の温度依存性を図3に示した。また図2の直線部分の勾配から酸化還元反応に関与する電子の数を求めて結果を表1に示した。図3に示した各直線について，濃度および電位の温度係数を表2に示した。表1の平均原子価の値は $X=5-n$ として算出した値である。ここで $X=5-n$ と置いたことは以下に述べる方法で導いた。

最高原子価の塩化物 $\mathrm{TaCl_5}$ を考えて，$\mathrm{TaCl_5}$ が Ta 金属と反応して $\mathrm{TaCl_5}$ が全部 $\mathrm{TaCl_X}$ になったとする。$\mathrm{TaCl_X}$ は浴塩中に存在するタンタル塩化物を平均原子価で表わした塩化物であり，後で述べるように $\mathrm{TaCl_X}$ は $\mathrm{TaCl_4}$ と $\mathrm{TaCl_2}$ の混合物である。

$$X\,\mathrm{TaCl_5}+(5-X)\mathrm{Ta}=5\,\mathrm{TaCl_X}\qquad(\mathrm{A})$$

$$\mathrm{TaCl_X}+(5-X)\mathrm{Cl^-}=X\,\mathrm{TaCl_5}+(5-X)e^-\qquad(\mathrm{B})$$

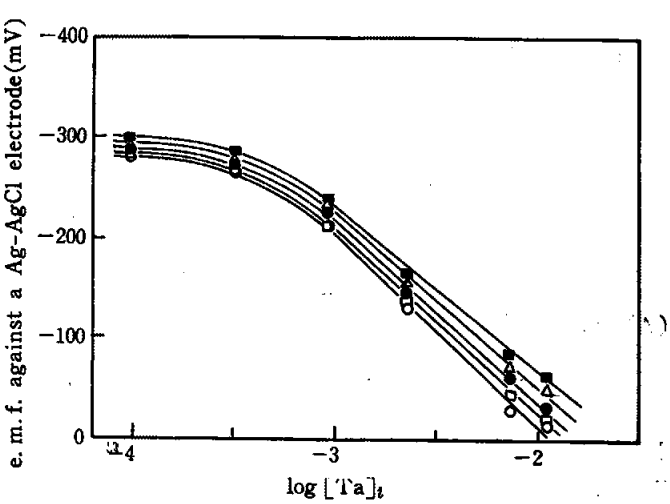


Fig. 2 Electromotive force of the cell :

$$\mathrm{Ta}\left|\begin{matrix}\mathrm{TaCl_X}\longrightarrow[\mathrm{Ta}]_i\\ \mathrm{NaCl+KCl}\,(1/1\ \mathrm{mole})\end{matrix}\right\|\begin{matrix}\mathrm{AgCl}(6.2\times10^{-3})\\ \mathrm{NaCl+KCl}\,(1/1\ \mathrm{mole})\end{matrix}\left|\begin{matrix}\mathrm{Ag},\\ (+)\end{matrix}\right.$$

(−)　　(+)

as a function of log $[\mathrm{Ta}]_i$ at variuos temperatures

Temperature (℃) ——

■ : 750, △ : 775, ● : 800, □ : 825, ○ : 850

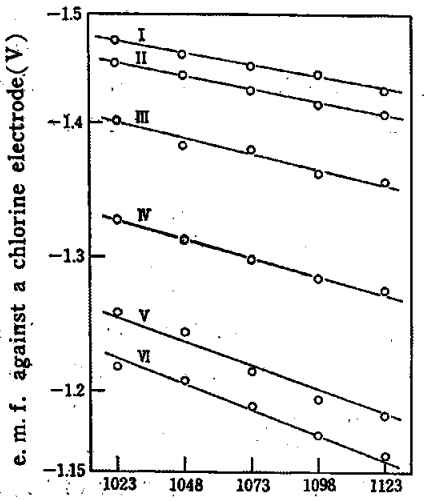


Fig. 3 Temperature dependence of the electromotive force referred to a chlorine electrode at various Ta metal concentrations

Table 1 Average valence of tantalum chlorides determined from the slopes of the parts of the straight lines in Fig. 2

| Temperature (°C) | $n^{a)}$ | $X^{b)}$ $(X=5-n)$ | Average valence of tantalum chlorides |
|---|---|---|---|
| 750 | 1.2 | 3.8 | $TaCl_{3.8}$ |
| 775 | 1.2 | 3.8 | $TaCl_{3.8}$ |
| 800 | 1.2 | 3.8 | $TaCl_{3.8}$ |
| 825 | 1.2 | 3.8 | $TaCl_{3.8}$ |
| 850 | 1.2 | 3.8 | $TaCl_{3.8}$ |

a) $E=E^{0\prime}_{Ta(X)}+\frac{RT}{nF}\ln[Ta]_t$

$[Ta]_t$ : Total Ta metal concentration in mole fraction.

b) $x$ : Average valence.

Table 2 Temperature coefficients of the electromotive force shown in Fig. 3

| Number of straight line | Concentration of Ta (Mole fraction) | Temperature coefficient $dE/dT$ (V) |
|---|---|---|
| I | $9.74\times10^{-5}$ | $3.7\times10^{-4}$ |
| II | $3.41\times10^{-4}$ | $3.6\times10^{-4}$ |
| III | $9.94\times10^{-4}$ | $4.4\times10^{-4}$ |
| IV | $2.43\times15^{-3}$ | $5.3\times10^{-4}$ |
| V | $6.74\times10^{-3}$ | $6.2\times10^{-4}$ |
| VI | $1.06\times10^{-2}$ | $7.3\times10^{-4}$ |

(A) および (B) の反応を考えれば，Nernst の式は

$$E=E^0-\frac{RT}{(-X)F}\ln\frac{a^X_{TaCl_5}}{a_{TaCl_X}\cdot a_{Cl^-(5-X)}} \qquad (C)$$

と表わされるから $n=5-X$ の関係が成立し，$X=5-n$ が導かれる。$n$ は酸化還元反応に関与する電子の数，$X$ は平均原子価である。

上に述べた議論においては $TaCl_5$ が全部 $TaCl_X$ になったと考えており，$TaCl_5$ が存在しているときは $TaCl_X$ の平均原子価を正しく求めることはできない。別に行なったポーラログラフィーの実験[5]によれば，タンタル金属と平衡状態にあるタンタル塩化物の還元過程は Ta(IV) → Ta(II) → Ta であることがわかり，$10^{-3}$ mol 分率以下のタンタル金属イオン濃度では Ta(V) イオンの存在は無視できた。また塩化物イオンの活量は $a_{Cl^-(5-X)}=1$ とみなせるので，勾配は $a_{TaCl_X}$ に依存することになり，$Ta/TaCl_X$ の電位を測定したことと同じことになる。$TaCl_5$ の存在を無視できることは，別に行なった溶出溶解の実験結果（図 4）からも確認できた。このように考えれば，$TaCl_X$ は全濃度 [Ta] に等しいので (C) 式は

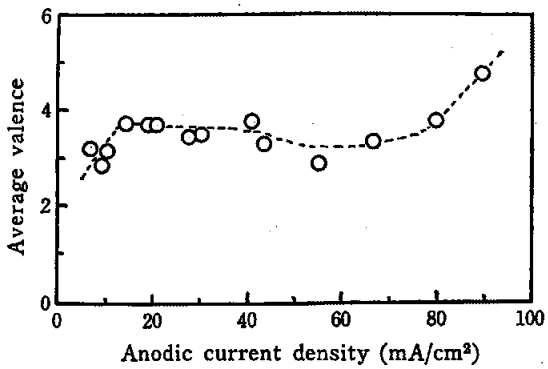


Fig. 4 Relationship between the anodic current density and the average valence of dissolved Ta ions

Solvent : 100 g NaCl+KCl(1/1 mole), Temperature : 800°C, Quantities of electricity : 0.33～0.054 Ah, Soluble anode : Ta metal, Cathode : Graphite

$$E=E^{0\prime}_{Ta(X)}+\frac{RT}{(5-X)F}\ln[Ta]_t \qquad (D)$$

と簡略できる。$E^{0\prime}$ は見かけの標準電極電位である。

ポーラログラフィーの実験結果[5]によれば，Ta 金属と平衡状態にあるタンタル塩化物の還元過程について，Ta(IV) → Ta(II) → Ta への二段波が観察されたこと，電位測定の結果から求めた平均原子価および溶出溶解の実験で求めた溶出イオンの平均原子価の値により，融解塩中において，タンタル金属が存在するとき，Ta(IV)+Ta=2 Ta(II) の平衡反応が起こることが推定された。なお Ta(III) の存在については，Schäfer らは気相反応で 500 °C 以下において，$2\,TaCl_3 \rightarrow TaCl_2+TaCl_4$ の熱分解反応が起こる[6]としており，またポーラログラフィーの実験[5]では Ta(III) の存在は認められなかった。したがって平衡状態にあるとき，Ta(III) は融解塩中に存在しないと考えられた。

図 3 に示した直線 I，II，III の電位の実験式を最小二乗法で求めると

$$E_{I}=-1.83+3.7\times10^{-4}T \quad (V) \qquad (9)$$

$$E_{II}=-1.81+3.6\times10^{-4}T \qquad (10)$$

$$E_{III}=-1.84+4.4\times10^{-4}T \qquad (11)$$

Table 3 Values calculated from eq. (7) and eq. (8)

| | Temperature (°C) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 750 | 775 | 800 | 825 | 850 |
| From $E_I$ and $E_{II}$ | 0.54 | 0.65 | 0.74 | 0.75 | 0.83 |
| From $E_I$ and $E_{III}$ | 0.85 | 0.87 | 0.85 | 0.82 | 0.83 |
| From $E_{II}$ and $E_{III}$ | 0.70 | 0.73 | 0.71 | 0.67 | 0.68 |

6) H. Schäfer, L. Grau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 275, 198 (1954).

Table 4 Proportion of Ta(II) ions in the total number of tantalum ions determined by anodic dissolution and the yield[a)]

| Ta concentrations (mole fraction) | Temperature (°C) | Proportions of Ta(II) ions in the total number of [Ta] ions | Temperatures (°C) | Concentration (mole fraction) | Proportion of Ta(II) ions in the total number of [Ta] ions |
|---|---|---|---|---|---|
| $3.44\times10^{-5}$ | 800 | 0.67 | 750 | $1.15\times10^{-4}$ | 0.44 |
| $6.02\times10^{-5}$ | 800 | 0.57 | 775 | 1.15 | 0.47 |
| $1.15\times10^{-4}$ | 800 | 0.54 | 800 | 1.15 | 0.54 |
| $7.92\times10^{-4}$ | 800 | 0.46 | 825 | 1.15 | 0.67 |
| $2.40\times10^{-3}$ | 800 | 0.44 | 850 | 1.15 | 0.69 |

a) $x=m'/(m-m')$
$m$ and $m'$ are dissolved total amounts of [Ta] ions and reduced amounts of [Ta]′ ions with Ta metal respectively.
$x$ is proportion of Ta(II) ions in the total number of [Ta] ions.

であった。$T$ は絶対温度である。電位を $10^{-3}$ V まで求めたが，最大で ±2 mV の誤差が見込まれたので，少数点以下3ケタ目の値は信頼度が低いので切り捨てた。

(7) 式および (8) 式に $E_{\mathrm{I}}$～$E_{\mathrm{III}}$ の測定電位と濃度の値を代入して，$x_1, x_2, x_3$ の値を算出した。$x_1$ は $E_{\mathrm{I}}$ と $E_{\mathrm{II}}$，$x_2$ は $E_{\mathrm{I}}$ と $E_{\mathrm{III}}$，$x_3$ は $E_{\mathrm{II}}$ と $E_{\mathrm{III}}$ の測定電位の値を用いて求めた。その結果を表3に示した。表3の $x$ 値の信頼度を確かめるために，別に行なった溶出実験で求めた全濃度 [Ta] に対する Ta(II) イオンの濃度の割合の $x$ 値を表4に示した。表4に示した $x$ 値は，溶出イオンの全量を $m$ g，溶出後浴塩中に浸した金属タンタルとの反応量を $m'$ g (金属タンタルの減量から求めた) として，平衡反応を Ta(IV)+Ta=2 Ta(II) と考えたとき，$x=m'/(m-m')$ の関係から求めた。電位の測定値から求めた表3の値と比較するとやや低い値を示しているが，これは $m$ が全量 Ta(IV) で溶出して，その一部が $m'$ (Ta(II) の生成量) に還元されたとき真の値を示すが，実際には図4に示したように，陽極電流密度 70 mA/cm² 以下の平均原子価の値を平均すると平均値は 3.3 であって，全量4価で溶出すると仮定したとき約 18% の誤差を生ずることになるので，表4の値に 18% を加算した値が真の値を示すと考えれば，それほど大きな差異はないといえる。表3および表4に示した $x$ 値の温度変化は，温度の増加にともなって増大しているが，これは Ta(IV)+Ta=2 Ta(II) の標準生成自由エネルギー $\Delta G^0$ が負であり，温度の増加にともなって $\Delta G^0$ の絶対値が大きくなり，反応の平衡が生成系に傾くので Ta(II) の濃度または活量が増加するためである。活量係数は $x$ 値に含まれており，表3および表4の値から推察して，750～850°C，$10^{-4}$ mol 分率以下の濃度においては，活量係数の値が大きく変わることはないと考えられる。

表3の $x$ 値を (3) 式，(4) 式に代入して，$E^0_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}$ および $E^0_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}$ の値を温度範囲 750～850°C について求めに。その結果を図5に示した。$E^0_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}$ について，直線Iは $9.74\times10^{-5}$，$E_{\mathrm{I}}$ および $x_1$ の値を，直線IIは $3.41\times10^{-4}$，$E_{\mathrm{II}}$ および $x_2$ の値を，直線IIIは $9.94\times10^{-4}$，$E_{\mathrm{III}}$ および $x_3$ の値を用いて求めた。また $E^0_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}$ について，直線IVは $9.74\times10^{-5}$，$E_{\mathrm{I}}$ および $x_1$ の値を，直線Vは $3.41\times10^{-4}$，$E_{\mathrm{II}}$ および $x_2$ の値を用いて求めた。

図5に実線で示した直線の実験式を最小二乗法により求めると

$$E^0_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}=-1.78+5.2\times10^{-4}T \quad (\text{直線 I}) \qquad (12)$$

$$E^0_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}=-1.78+5.6\times10^{-4}T \quad (\text{〃 II}) \qquad (13)$$

$$E^0_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}=-1.83+5.9\times10^{-4}T \quad (\text{〃 III}) \qquad (14)$$

$$E^0_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}=-1.79+7.2\times10^{-4}T \quad (\text{〃 IV}) \qquad (15)$$

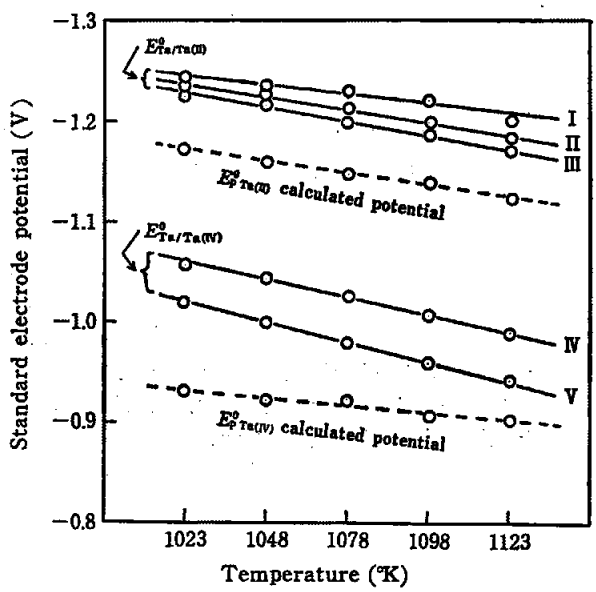


Fig. 5 Temperature dependence of the standard potentials of $E^0_{\mathrm{Ta/Ta(II)}}$ and $E^0_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}$

$$E^0_{\mathrm{Ta/Ta(IV)}}=-1.80+7.7\times10^{-4}T \quad (\text{直線 V}) \qquad (16)$$

であった。電位は $10^{-3}$V まで求めたが誤差のある少数点以下3ケタ目の値は切り捨てた。

$TaCl_2$ および $TaCl_4$ の純物質基準の電位 $E^0_p$ (Glassner の表[7]から算出) を比較参考のため図5に点線で示した。なお Ta(IV) について，鈴木は LiCl-KCl-$TaCl_4$ 系で電位測定を行ない，675°C において $E^0_{\mathrm{Ta(IV)}}=-1.17$ V と報告[8]している。

酸化還元電位 $E^0_{\mathrm{Ta(II)/Ta(IV)}}$ を (5) 式により求めると

$$E^0_{\mathrm{Ta(II)/Ta(IV)}}=-1.80+9.2\times10^{-4}T$$
((12) 式と (15) 式より) (17)

$$E^0_{\mathrm{Ta(II)/Ta(IV)}}=-1.79+9.8\times10^{-4}T$$
((13) 式と (16) 式より) (18)

であった。

平衡反応 Ta(IV)+Ta=2 Ta(II) の平衡定数を (6) 式に (13) 式と (16) 式の値を代入して求めると

$$\log K=-\frac{13}{T}+0.54 \qquad (19)$$

7) A. Glasner, "The Thermochemical Properties of The Oxides, Fluorides, Chlorides to 2500°K", ANL-5750 (U. S. A. E. C.) (1957).
8) T. Suzuki, *Electrochim. Acta*, 15, 20 (1970).

本法で求めた標準電位の信頼度は，タンタル金属イオンの全濃度に対する Ta(II) イオンの濃度の割合を正確に求めること，測定範囲で活量係数がほぼ一定であることに大きく依存する。本法で求めた標準電位 $E^0_{Ta/Ta(IV)}$ と $E^0_{Ta/Ta(II)}$ との差は 800°C において最大 0.26 V であり，Glassner の表[7]から求めた純物質基準の電位 $E^0_p$ のそれは 0.23 V であり大略一致した。またポーラログラフィーの結果[5]では $10^{-4}$ mol 分率の濃度において，Ta(IV) → Ta(II) → Ta への二つの還元波のピーク電位の差は 0.3～0.4 V を示し，$E^0_{Ta/Ta(IV)}$ と $E^0_{Ta/Ta(II)}$ との差 0.26 V と比較したとき，それほど大きな差はなかった。

本実験を遂行するために，終始御指導いただいた名古屋大学工学部桐原朝夫教授に厚く感謝します。

## Electrode Potentials of Tantalum Chlorides in a Molten NaCl-KCl Eutectic

Ippei NAKAGAWA

*Government Industrial Research Institute, Nagoya ; Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi 462 Japan*

The electrode potentials of tantalum chlorides in an eutectic mixture of molten sodium and potassium chlorides were measured against a silver-silver chloride reference electrode. Potential of the reference electrode was referred to a chlorine electrode at the temperature range between 750 and 850°C.

In equilibrium state with Ta metal, Ta(IV) + Ta = 2 Ta(II) was considered at relatively low concentration of tantalum ions in the melt.

The standard potentials, $E^0_{Ta/Ta(II)}$ and $E^0_{Ta/Ta(IV)}$ and the redox potential, $E^0_{Ta(II)/Ta(IV)}$ were determined as follows :

$$E^0_{Ta/Ta(II)/V_0(+)} = -1.81 + 5.6\times10^{-4}\,T/°K$$
$$E^0_{Ta/Ta(IV)/V_0(+)} = -1.80 + 7.7\times10^{-4}\,T/°K$$
$$E^0_{Ta(II)/Ta(IV)/V_0(+)} = -1.79 + 9.8\times10^{-4}\,T/°K$$

where $T$ is absolute temperature.

The equilibrium constant, $K$, of the reaction Ta(IV) + Ta = 2 Ta(II) in the melt was expressed in the following equation,

$$\log K = -(13/T) + 0.54$$