

第十三章 熔盐、炉渣熔体导电性的研究方法

§ 1. 引言

熔盐、炉渣熔体导电性的研究对冶金生产和理论工作都有很重要的意义。

用熔盐电解法制取金属是现代冶金生产常用方法之一，而确定电解的工艺条件时，熔盐电导是必需数据之一，它可以告诉我们最合适的电解质成份和温度。用导电度大的电解质，可以提高电流效率，节约电能。

电渣重熔能够显著地改善合金钢的性能，要求熔渣有一定的导电性，以保证产生所需的热量，使金属熔化。这就需要选用具有合适导电性的炉渣。

在有的生产过程中，利用导电性随着渣—金两相成分变化而变化的规律，监督和控制冶炼过程进行的速度，以更有效地寻找程序控制的途径。

在理论方面通过熔盐、炉渣导电性的测定，结合其它物理化学性质研究，可以估计熔体中离子的结构形式及反应机构。例如，在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系组成电导性质图上，于 1400°C 时相当于 CaSiO_3 成分处曲线有折点，这说明在熔体中存在有 SiO_3^{2-} 离子。

水溶液的电导研究做的工作比较多，数据也比较准确，理论方面也较成熟，而熔盐和炉渣的电导，因高温实验难做，至目前为止还没有一个被大家一致公认可靠的电导数据，数据有分歧。所以在求电导池常数时，不得不用 KCl 溶液的比电导来做标准。

从文献中看到，目前关于电导方面的工作分为两类。第一类是冶金生产中的实际熔盐或炉渣熔体，多为三种以上成分的复杂多元体系电导，误差均大，约在 $\pm 15\%$ 左右。第二类是理论工作的，原料都很纯，测量仪

器比较精确，测定条件比较严格，体系多为简单体系，如一元、二元系等，其误差约 $\pm 4 \sim 5\%$ 。

这两类工作都需要做，前者直接为生产服务，后者为生产实践做一些理论方面的探讨。从研究对象看，一般金属如铝等电解质的电导研究的较多，而难熔金属，稀有金属的盐类电解质电导研究的少，尤其低价氧化物等体系研究得更少，因这些化合物不稳定，实验比较难做。熔盐体系研究的比炉渣体系的多。

§ 2. 熔盐、炉渣熔体的导电性测量方法概述

因为物质的导电性和物质的电阻成反比，所以测定熔盐、炉渣熔体的导电性就像测定金属导体的导电性一样，就是测定其电阻，然后根据电导和电阻的反比关系，计算出电导。

在电解质溶液和熔体中，电的传递是靠着在电场作用下离子向两极的移动，与金属导体一样，熔体的电导也遵守下面的关系式：

$$\text{电阻, } R = \rho \frac{\ell}{a}$$

$$\text{电导, } G = \frac{1}{R}$$

$$\text{电阻率, } \rho = R \frac{a}{\ell}$$

$$\text{电导率, } \kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{a} = \frac{K}{R}$$

式中 R 为导体的电阻， ρ 为电阻率（比电阻），电阻率是长为一厘米，截面积为—平方厘米导体的电阻，在一定温度下它只与导体的材料（即物质的本性）有关。 ℓ 为导体的长度（cm）， a 为导体的截面积（ cm^2 ），导体的电阻与其长度成正比，与横截面积成反比。而电导正相反。

电阻的单位是欧姆（ Ω ），电阻率的单位是欧姆·厘米（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ），

电导率的单位是欧姆⁻¹·厘米⁻¹ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

式中 $\frac{\ell}{a}$ 对一定的电导池讲,当电解质横截面积和两极间的距离一定时, $\frac{\ell}{a}$ 是一个定值,所以称为电导池常数,以 k 表示。 k 的单位是 cm^{-1} 。

为了比较电解质的导电能力,在实际测定中都是测电导率的数值,而不是测电导的数值,因为电导率是由物质的本性决定的。求电导率首先要测出 R ,还要知道 k 值。

在理论研究中,有时也用克分子电导及克当量电导来表示电解质的导电能力。克分子电导表示熔体中从一克分子电解质生成的所有离子的导电能力,克当量电导表示从一克当量电解质生成的所有离子的导电能力。克分子电导常用符号 μ 表示,而克当量电导则用符号 λ 表示。

克分子电导(μ)及克当量电导(λ)与电导率之间有下列关系:

$$\mu = x \frac{M}{d} = x v$$

$$\lambda = \frac{\mu}{n} = x \frac{v}{n}$$

式中, x — 电导率,

M — 熔盐或熔渣的克分子量,

v — 熔盐或熔渣的克分子体积,

d — 熔盐或熔渣的密度,

n — 价数。

μ 和 λ 的单位都是欧姆⁻¹·厘米² ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)。实际上都是先测定电解质的电导率,然后换算成克分子电导及克当量电导。

导电性的测定方法:

由上讨论知,要求得一熔体在一定温度下的电导率,只须知电导池常数 k 以及测定该条件下的电阻值即可算出。

关于熔盐和炉渣导电性研究方法的问题,差不多都是集中在如何精确

地测定电阻 R 以及如何准确地测定电导池常数 k 的问题上。

测定电阻的方法有直流电法和交流电法，应用最早的是直流电法，设备比较简单，但是当直流电通过电解质时会发生电解作用，在极上有沉淀物或气体产生，从而产生一个相反的电势—极化电势，电流反向流动，使原来用相同材料做的两电极的对称性破坏，而电极附近熔体的成分也发生变化，量变引起质变，从而引起导电性的变化，而使测量结果产生误差或得到错误的结论。所以直流电法多用在测定金属熔体的电导上，在熔盐和炉渣电导测定方面，此法现在已基本上被淘汰。用交流电法可以基本消除极化影响，如果电流是严格对称时，则每一半波电流所产生的极化作用可被下一半波电流所抵消，极化所产生的浓度变化也同时得到恢复。交流电法可以准确地测出电解质的电阻，反映出熔体导电能力的内在规律。

§ 3. 交流电法测电导

1. 电桥法

测定熔盐、炉渣的电导应用的最多的方法就是电桥法。电桥法中应用多的又是惠斯登电桥法，当电阻很小的情况，则用凯尔文双臂电桥。

(1) 交流电桥法的基本线路

惠斯登电桥法的线路图如下：

主要组成部分有：

1. — 电导池，
2. — 交流电桥，包括 R_2 ， R_3 ， R_4 三个臂；
- 3 — 检流装置（指示器）；
- 4 — 交流电源（声频发生器等）
- 5 — 可变电容器；
- 6 — 电极。

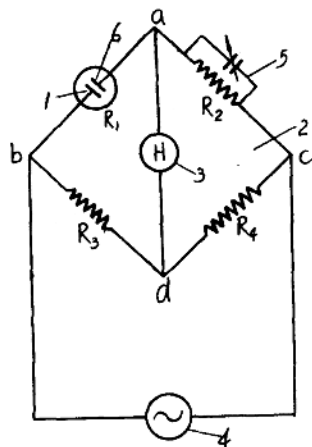


图 1.

对于直流电桥，电桥平衡的条件是：a点和d点的电动势相等，检流装置中没有电流。

即，

$$\frac{I_1 R_1}{I_2 R_2} = \frac{I_3 R_3}{I_4 R_4}$$

关系中 $I_1 = I_2$, $I_3 = I_4$ ，所以，

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$

但是在交流电路内情况很复杂。因磁场在变化，磁力线总在移动切割线圈，因而就在线圈内感应产生一和电源电动势相反的电动势，形成抵抗电源的电流的阻力，这种阻力叫做感抗，另外线圈各圈间还有少量的分布电容，而电导池两电极之间及连接管等部分还有电容存在，对交流电也形成阻力，这种阻力叫做容抗。感抗和容抗称为电抗，交流电路的总阻力叫做阻抗，以Z表示， $Z^2 = R^2 + X^2$ （R—电阻 X—电抗）。所以对交流电，欧姆定律的形式是 $E = I Z$ ，惠斯登电桥的平衡条件是

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_3}{Z_4}$$

即不是电阻的平衡而是阻抗的平衡。

要想使电阻也平衡，必须采取如下措施。

①尽量消除自感，使感抗趋于零

采取对消办法。在制做电桥或高周波电阻箱时，标准电阻线圈应采取双线绕法，将一根电阻线对折，并联成两根，平行缠绕，如图2所示，电阻线一头接电源输入，一头接电源输出，这样在两根平行线内产生的感应电动势大小相等，方向相反，互相抵消，使感抗趋于零，电阻线愈均匀，缠制的愈精细，线圈数愈少，感抗愈趋于零。

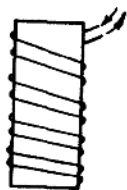


图 2

②消除分布电容

线圈间分布电容可通过线圈的交错绕法，使电阻线之间接触面积尽量减小来减小。

③补偿电导池两极和连接管之间所形成的电容

这种电容的影响无法从电桥制作本身来解决。因为，当两极插入电解质中后，形成较复杂的电路系统，可用如下线路来表示：

R_x —两电极间电解质溶液的真正电阻，

C_x —两电极间电容，

C_0 —插入液体中那部分管子间的电容，

r_x —在电极表面上的过渡电阻。

r_x 可利用加大电极表面积的办法使其趋于零。其它部分与此相当的线路绘于

图4。

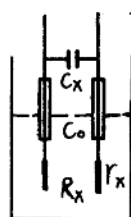


图3

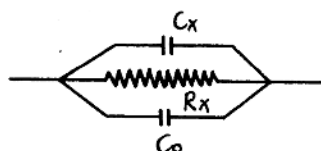


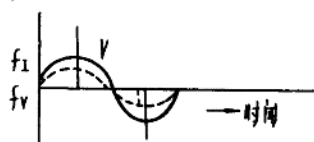
图4

C_x 和 C_0 构成电容 C ，所以在惠斯登电桥线路中的 R_1 (即 R_x)支路上相当并入一电容 C 。

电容电路和电阻电路的相位是不同的。交流电路内如果只有纯电阻(不含电容)，那末在这个电阻上的电压和电流是同相的。这就是说电压和电流同时达到正方向的最大值，也同时达到零值和负方向的最大值。如图5所示。

在纯电容电路内，则在未通电时，它的电压是0。刚开始充电时，它的电流很大，但电容器上因刚开始充电，电容器上的电压并不是很高，当电容器上的电荷不断增多时电容器上的电压渐渐升高，它的电压适合电源的电压方向相反，于是电路内的电流就降低下来，因此在纯电容电路内电流超前于电压 90° ，如图6所示。

在电阻、电容共存的线路内，情况就比较复杂，电压和电流的大小是



(在纯电阻线路内,电压
V和电流不同相)

图 5

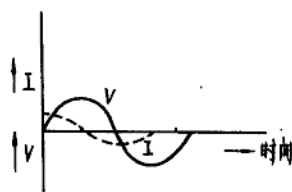


图 6

综合的表现,但是,肯定电压和电流有相位差存在,相位差的大小在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 之间。因为有相位差存在。所以在惠斯登电桥的 R_1 和 R_2 支路上,电流不能相等,因为 R_2 支路上只有纯电阻,为了使两支路的电流能相等,即电桥能达到平衡,必须在对称的 R_2 支路上也并联一个电容器,使产生相同的相位差。这样也就抵消(补偿)了电导池的电极电容的影响。

并联电容的大小不易计算,需由实验确定,一般都是并联一个可变电容箱 ($0.001\mu F - 10\mu F$ 左右) 用调电阻和电容的办法来找电桥的平衡点,如电容值不合适就找不到平衡点。

平衡时,

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$$

相当于纯电阻线路,由 R_2 , R_3 , R_4 可计算出 R_1 (R_x) 值或直接读出。

几欧姆或几十欧姆到几万欧姆范围内的电阻,用惠斯登通电桥测量已可满足要求,但对更低的电阻,它的精确度则逐渐降低。在惠斯登电桥线路内,联线的电阻和接点间的电阻是忽略不计的。如果所测的电阻与这些电阻同数量级,或者更小时,惠斯登电桥就不能使用了,所以对电抗小的电解质或电导池常数小时,就采用双臂电桥测电阻。

双臂电桥的特点就是降低了联线电阻和接触电阻的影响。其它消除电

感应和电容所采取的措施和惠斯登电桥法相同。双臂电桥线路图如下:

2. 电压、电流法

对于炉渣体系, 很多实验证明, 50 赫芝的电流就可以消除极化, 所以可用市频电流做电源, 而不需要声频发生器, 可使实验装置简化。利用简单方便的伏特计—安培计线路来测量电阻。(即根据电流、电压 用欧姆定律计算电阻)

如果仪表比较精密, 可以得到 $\pm 1-2\%$ 的精确度 (精确度决定于选用仪表的级数)。

实验装置如图 8 所示

- 1—电导池
- 2—炉子,
- 3—金属或石墨载体,
- 4—中心电极,
- 5—电流表,
- 6—电压表,
- 7—测温 mV 表或电位表计。

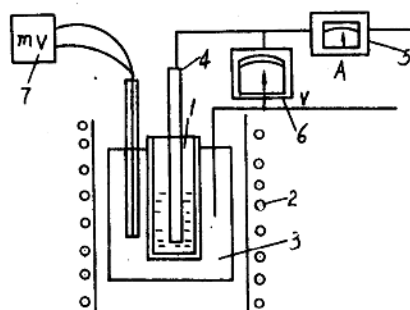


图 8.

坩埚放在高温炉 (感应炉或碳管炉或钨丝炉等) 中加热, 坩埚可做为一个电极, 另一个电极利用螺旋升降装置固定于坩埚中的适当位置, 在二电极的引线中并联一个交流电压表, 串连一个交流电流表。电源可用市频电。

§ 4. 影响电导测量准确度的因素

要想准确地测定熔体的电导，必须认识其规律，知道有那些影响因素，概括起来须具备下列几个条件：

1. 精密的电桥，合理的屏蔽，（对电压、电流法要精密的表）
2. 稳定的交流电源，合适的频率，
3. 灵敏的平衡点指示器，
4. 合理的电导池构造，
5. 准确地测定电导池常数，
6. 电解质的成分要准确，
7. 严格地控制和测准温度。

下面分别讨论这些问题：

1. 电桥和屏蔽

视要求而定，可以选用1.5%，1%，0.1%或0.01%级交流电桥，也可以用同级的高周波电阻箱组成电桥。测定实际生产的电解质体系，选用1~15%级电桥即可。如果电导池的电阻不小于100欧姆，则用现代的惠斯登电桥的任何一种线路都可以足够精确地来测定电解质溶液的电阻。

为了消除外电场对电桥的静电干扰，精密的电桥和电阻箱往往把整个设备装在封闭的金属机壳内，这是因为任何外来干扰源所产生的电场，其电力线将垂直终止于封密机壳的外表面上，而不能穿进机壳内部。再将外壳接地，将感应所产生的电荷导入大地即可起到屏蔽的作用。

为了防止外电场对检零装置等的干扰，测量线路都要采用屏蔽导线，并且要对称屏蔽，以消除电桥和大地间产生的不平衡电容。

屏蔽导线和电桥外壳一起接地，应尽可能地缩短接地线，并且最好

也能将接地线装入屏蔽管中。一定不能用水管或暖汽管作为接地线，因为水管和暖汽管分布在建筑物的各个部分，很容易与电线相接近，而这些电线都是干扰源，反而使测量设备产生干扰。所以应单独安装接地线。接地钢杆应当埋入地下一米左右深。

2. 高频电源

为了能消除极化的影响，要求电源有足够的频率和能给出对称的正弦波形。

常用的真空管振荡器和音频讯号发生器最适用的交流电源是音频讯号发生器，其频率可调的范围广，如电阻电容式音频讯号发生器，其频率范围为 $20 \sim 20,000$ 周/秒。

如何选择合适的电源频率呢？这要根据实验确定。

频率太低，要产生极化作用使测量产生误差，频率太高，要产生“集肤效应”，使测量的结果偏低，这是由于在高频电路中，导线内部的磁场排斥电流到表面上来，即所谓“集肤效应”，这种效应是随着频率的增高而增加的，因为减小了实际通过电流的导线截面积，所以导线的电阻显著的增加。

实践证明，对熔盐体系，频率选择 $1000 \sim 8000$ 周不超过 5000 周比较合适。对熔渣体系频率远小于 1000 周就可以。有的还可以小至如 50 周等。

3. 平衡点指示器

是指示电桥平衡点用的。

对于 50 周/秒的电源（用在工业测定电导上）常用振动检流计指示平衡点。

对于高频电源，常用耳机、真空管毫伏表或示波器做平衡点指示器，耳机能检出 10^{-9} A 的电流，构造简单，价钱便宜，但外影响大（如声音

影响等), 频率大于4000周/秒时, 超过实验者的听觉灵敏度范围就不能使用了, 主观误差较大。示波器的灵敏度和耳机差不多, 但可以通过看波形的对称性, 来观察平衡点比耳机直观, 是较好的平衡点指示器。

4. 电导池

选择合适的电导池材料和设计合理的电导池结构是非常重要的。

电导池材料应当满足下列两点要求:

- ①电导池材料应不与电解质发生化学作用;
- ②电导池的热膨胀系数应小。

常用的材料为: 对于550°C以下的熔盐可以应用硬质玻璃, 对于550°C到850°C的熔盐可以应用石英电导池。在有空气存在时, 石英会被熔盐侵蚀, 但是在惰性气氛保护下, 石英对熔盐是稳定的, 对于氟化物熔盐则需要用铂电导池。测定炉渣电导时需用钼、铁、石墨或耐火材料如氮化硼等做电导池。

在设计电导池时应当考虑到下面因素:

(1)电导池的电阻应当大一些。理论研究指出, 由极化所引起的误差取决于 $P^2/\omega R^2$ 之值, 其中 P 为极化电动势, R 为电导池中电解质的电阻, ω 为交流电的频率。显然, 选择实验的条件应使 ωR^2 远超过 P^2 时, 则可以使这一误差变得相当的小, 只要使 ω 和 R 都大, 就可以做到这一点。另外, 电阻大, 电桥的测量误差也小。欲使 R 大, 应使电导池常数 $\frac{l}{a}$ 大, 即 l 大, a 小。

(2)需要预防由于通电时放出热量使电解质变热, 要做到这一点可以应用比较多量的溶液或者使电导池是长而窄的管状, 以使电解质与炉子能很好地进行热交换。

(3)电导池应当尽量便于操作。

现在适用于熔盐体系研究的有下列几种类型的电导池:

- ①U形毛细管式电导池

电解质的电阻主要由毛细管部分决定。 l 大 a 小，即狭而长，电导池常数大，几十~几百 cm^{-1} 左右又便于进行热交换，用料少但电导池加工稍困难，操作稍麻烦同时易有气泡。在倒出样品时，熔盐易堵塞毛细管，清洗困难。

这种形式的电导池如图9所示。

毛细管孔径 $1\sim 2\text{ mm}$ ，毛细管一边长度 $40\sim 60\text{ mm}$ 止部放大管直径 $10\sim 14\text{ mm}$ ，电极丝 $0.5\sim 2\text{ mm}$ ，电极片 $\phi 6\sim 12\text{ mm}$ 。

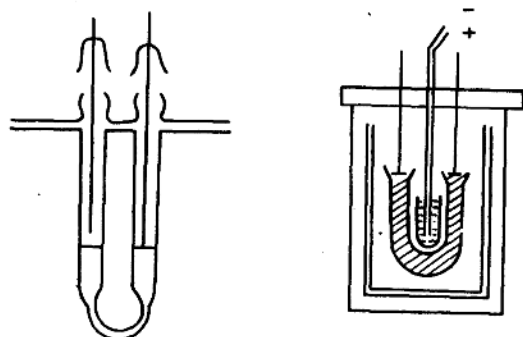


图 9

②直立毛细管式电导池，如图10所示。

这种形式的电导池操作方便，易清洗，但因毛细管部分不能太长（超出炉子恒温带）所以电导池常数比①式小，如毛细管的孔径 $\phi 1\text{ mm}$ ，长 15 mm 左右，电导池常数约 200 cm^{-1} 左右。如果电解质不是太昂贵，而电桥的精密度又允许，还是用这种形式的电导池较好。

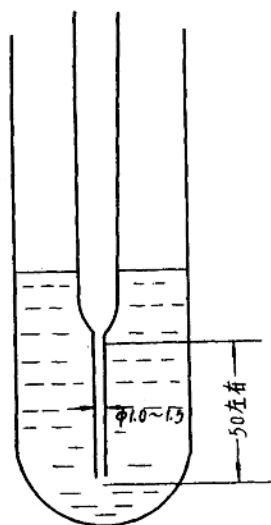


图 10

(3) 坩埚本身做为一个电极的电导池

氟化物盐及砷等与石英、玻璃容器起化学反应，需用铂容器，而铂容器很难加工，所以不能应用上述形式的电导池。常用的为下面形式：

此种形式电导池常数很小。

4. 其它形式的

图 1 2 形式的电导池电导池常数也小。图 1 3 形式的有很大的优越性，相当于不连通的 U 形毛细管式电导池。电导池常数大，可以采用。

电导池的电极：

选用的电极材料必须不与电解质发生化学作用，并且在加热的情况下在空气中也要是稳定的而且导电性要大一些。对熔盐体系研究，常用的电极材料是铂，为了减小电极和电解质之间的界面电阻，在电极下端熔接一铂片，增加接触面积，如图 1 4 所示。



图 1 1

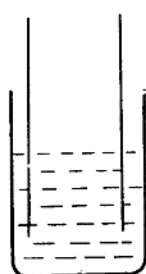


图 1 2

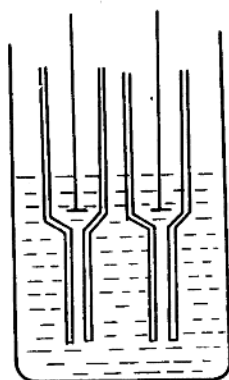


图 1 3



图 1 4

常用的铂丝直径 0.5 ~ 2 mm 之间，铂片厚度 0.2 ~ 0.5 mm。为了使电导池常数 $\frac{L}{a}$ 不变，电极间距离应固定，一般都是把铂丝镶在石英管内固定起来。

对氟化物体系，如前所述，因为必须应用铂容器，所以铂容器本身就可以做为一个极。

对熔渣体系因为温度关系不能应用铂做电极，坩埚本身如能导电（石墨、铁、钼等）常做为—极，另一极可用同样材质的片，丝棒。

5. 电导池常数的测定

如前所述，电导率 $\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{a} = \frac{K}{R}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 准确的直接测量 a 和 ℓ 值是困难的，因为电导池的毛细管部分直径常是不一致的，而液体的长度也不易测准，尤其是有的熔盐在遇到空气时对石英容器有一定的侵蚀性，所以在研究一个体系的电导过程中，在做每一次试验时都需要测定电导池常数，而因毛细管已被侵蚀， a 和 ℓ 是无法测定的。所以在电解质电导的研究中，几乎全用间接的方法测定电导池常数。

间接法就是在待测电导池中放入一种已由其它方法准确求得了电导率 (κ) 的溶液，并测定溶液的电阻 (R)，则可以直接由 $\kappa = \frac{K}{R}$ 式算出该电导池的常数 K 值。然后再在电极位置不变的情况下，测定被研究体系的电阻，因 K 已知，即可算出电导率 (κ)。

现在一般都采用 KCl 溶液的电导率来做为标准求电导池常数，因为它的电导率已经很准确地被测定出来。

常用的是 1.0N ， 0.1N ， 0.01N 的 KCl 溶液，这些溶液的电导率列于表 1 中。

也有一些研究者所用的 KCl 溶液是按 1分米^3 溶液中含有 KCl 1.0 、 0.1 或 0.01 克分子的溶液来算，这些溶液浓度以 1.0D ， 0.1D 和 0.01D 表示（其中字母 D 是用 1分米^3 中的克分子数所表示的浓度），在 0°C 时 1分米^3 溶液等于 0.999973 升。这种浓度表示方法不通用，换算麻烦。

选择那一种浓度的溶液，由被研究体系的电阻范围决定，最好选用和被研究体系电导相近的 KCl 溶液来做标准，对熔盐体系因为电导性较大，常选用 1.0N 的 KCl 溶液来做标准，对炉渣体系因导电性较小，常选用 0.1N KCl 溶液来做标准。但这也不是绝对的，应具体情况具体分析。

氯化钾溶液的电导率

表1.

温度 °C	1.0 N	0.1 N	0.01 N
10	0.08319	0.00933	0.001020
15	0.09252	0.01048	0.001147
16	0.09441	0.01072	0.001173
17	0.09631	0.01095	0.001199
18	0.09822	0.01119	0.001225
19	0.10014	0.01143	0.001251
20	0.10207	0.01167	0.001278
21	0.10400	0.01191	0.001305
22	0.10594	0.01215	0.001332
23	0.10789	0.01239	0.001359
24	0.10984	0.01264	0.001386
25	0.11180	0.01288	0.001413
26	0.11377	0.01313	0.002819
27	0.11574	0.01337	0.002873
28	——	0.01362	0.002927

测电导用的水。一般蒸馏水由于含有 CO_2 、 NH_3 等杂质，水本身就具有一定的电导性，所以应使用二次蒸馏水或离子交换水。

在测定电导池常数以前，应先找出合适的电源输出功率和频率，根据实验确定对 KCl 溶液，1000~3000周/秒的频率比较合适。

频率确定以后还要找出合适的电极插入深度，即测定一系列插入深度下的电阻值，这样在应用时比较方便，已知深度就可查知电阻值。对U形毛细管电导池插入深度对电导影响不大。

电导池热膨胀系数的校正。

因为测定电导池常数是在恒温槽中进行的，对于高温实验，K值应进行电导池热膨胀的校正。石英容器的热膨胀系数很小，所以可以不进行高温修正。

铂容器的修正计算方法如下：

如果以 K_{t_1} 表示在标定温度 t_1 时的电导池常数，则在高温时的电导池常数 K_{t_2} 可根据下式算出：

$$K_{t_2} = K_{t_1} \frac{1 + \alpha t_1 + \beta t_1^2}{1 + \alpha t_2 + \beta t_2^2}$$

式中 $\alpha = 8868 \times 10^{-9}$ ， $\beta = 1324 \times 10^{-12}$

由计算可知电导池常数随温度的升高而减小，这是由于电导池在高温体积膨胀而使 α 变大之故。

玻璃容器的K值修正计算公式如下：

$$K_{t_2} = K_{t_1} [1 - \alpha(t_2 - t_1)] \quad \alpha = 3.6 \times 10^{-7}$$

其它材料容器的热膨胀修正，必要时可以查手册计算。

在测定电阻时将测得的总电阻减去电极和导线的电阻才为电解质溶液的电阻，由于“集肤效应”，导线和电极的电阻在高频时比在直流下数值大，所以测定电极和导线的电阻也应在高频情况下测定。

测定的方法是将两个电极短路（将两根电极丝或片绑在一起，如容器如一极，可将电极紧靠坩埚壁）。在高温的情况下为了避免接触电阻，有时把两电极放在熔融Cu中。由于导线和电极的电阻很小，所以要用凯尔文电桥或双臂电桥测定，双臂电桥可准确测定出 10Ω 以下的电阻。

(6) 试样处理

熔体的导电能力由物质的本性决定，这是内因，根据实验证明，熔盐等的电导能力一般要决定于最易活动的正离子，离子半径愈小运动速度愈快，导电能力愈强，另外离子之间相互影响也起着重要的作用，离子之间

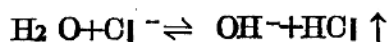
静电引力和斥力及相互极化的作用都影响离子的移动。有的情况影响的主要因素互相转化，例如对碱金属的氯化物电导讲，由 LiCl 到 CsCl 随着正离子半径的增大，熔体的导电能力依次减小，这是因为半径的影响超过离子间相互作用影响，而对碱土金属氯化物讲，规律就正好相反，由 BeCl_2 到 SrCl_2 随着正离子半径的增大，熔体的导电能力依次增大，这是因为对它们导电性发生根本性影响的因素已经转化了，阳离子带电荷多离子间相互吸引、极化作用起了主要作用，而 BeCl_2 的键由于极化作用已呈共价性（极性键）。其导电性很小，以上例子说明物质的本性不同，导电性不同。

杂质的存在能够影响离子之间相互的作用力，从而改变其导电能力，就不能客观地反映某种物质真正的导电性能，所以进行电导的理论研究工作必须用纯物质，即用一级试剂（保证试剂）或将原料自己提纯。在研究生产条件下电解质的电导时则必须使用和生产条件相同的电解质，这样才能反映在这种条件下电解质的导电情况。

由于以上原因，所以在测定电导时必须称准试样和控制好成分不变。避免吸水，水解或氧化。

对易吸水或易水解的盐类，如 LiCl ， LiCl-KCl 共晶， MgCl_2 ， TiCl_2 ， VOCl_2 等，在实验前需予先脱水，而在称量、研磨、称装、保存过程中应采取防止吸水、水解等措施。

因为 LiCl 导电能力强 $\therefore \text{LiCl-KCl}$ 共晶是某些金属电解精炼常用的电解质，而 Li^+ 由于离子半径小，水化能力很强，极易吸水，在加热过程中，将发生如下水解反应：



（熔盐中）

部分的 Cl^- 被 OH^- 代替，改变了熔体的性质，所以在理论研究工作中， LiCl-KCl 共晶需经如下处理才能使用，即将 LiCl-KCl 共晶体予先在