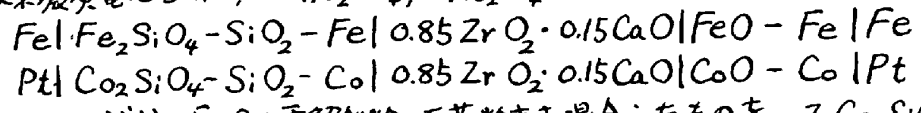


669.046.58: 541.136.24: 536.77: 541.12

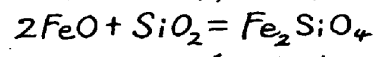
(49)  $Fe_2SiO_4$ および $Co_2SiO_4$ の標準生成自由エネルギーの電気化学的測定

東京大学工学部 ○塩見純雄  
佐野信雄 松下幸雄

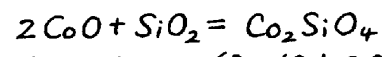
下記に示す酸素濃淡電池を用い、 $\Delta G_{Fe_2SiO_4}^\circ$ ,  $\Delta G_{Co_2SiO_4}^\circ$ を700~1000°Cで測定した。



電池に用いた $Fe_2SiO_4$ 試料は $Fe_3O_4$ に電解鉄粉、石英粉末を混合したものを、又 $Co_2SiO_4$ は試薬の $CoO$ ,  $Co$ および石英粉末を混合したものを石英坩堝に入れ、夫々1300, 1450°CにAr雰囲気中で約3時間溶融製造し、X線回折により所定の成分の存在を確認した。起電力の測定は25°C間隔で行い、温度は±0.25°Cにおさえ、各測定点での起電力の値は5分ごとの測定で、30分間以上0.02mV以内で変動したものを平衡値とした。測定結果は下記の(1)(2)式で示される。 $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ の誤差は90%の信頼度にもとづく数値である。



$$\Delta G^\circ = -10500 \pm 80 + (4.853 \pm 0.074)T \text{ cal/mol (1)}$$



$$\Delta G^\circ = -7270 \pm 40 + (3.062 \pm 0.040)T \text{ cal/mol (2)}$$

1000°Cでの $Fe_2SiO_4$ の測定値は(1)式から絶対値で0.66mV, 60cal低く出たが、これはこの条件下では酸素イオンの輸率が1を下廻るといふ報告から説明づけられる。図1の中で(2)は本研究同様固体電解質を用いて行った測定で、(1)は本研究温度範囲で2点しかなく比較は困難であるが(2)は827~1023°C間に10数点のデータがあり、 $\Delta S^\circ$ の値は少し異なるが近い値を示している。他の研究者の値はすべて $H_2-H_2O$ , または $CO-CO_2$ ガス平衡を用いて測定したもので、その中自身で $Fe_2O_3$ の解離酸素圧も測定しているものはその値を用い、ないもの(3),(4)はJANAF Tableの $\Delta G_{Fe_0.997}^\circ$ の値を使い上記の反応式に換算した。 $\Delta S^\circ$ の勾配が負になっているのが2つあるが化合物が温度上昇と共により安定になるというのとは向違いのようである。

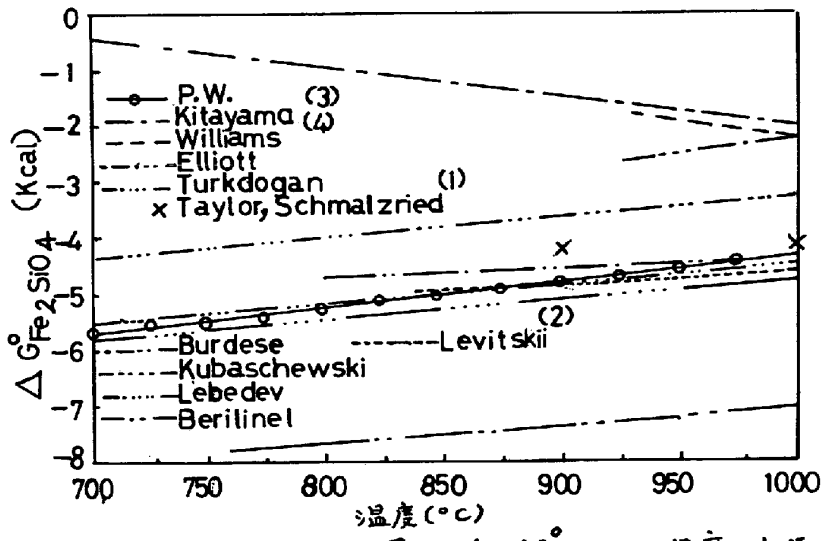


図1  $\Delta G_{Fe_2SiO_4}^\circ$ と温度の関係

$Co_2SiO_4$ に関する図2に併記した他の研究者のデータはすべて $CO-CO_2$ 平衡によるもので、EMF法によるものは見当らなかった。

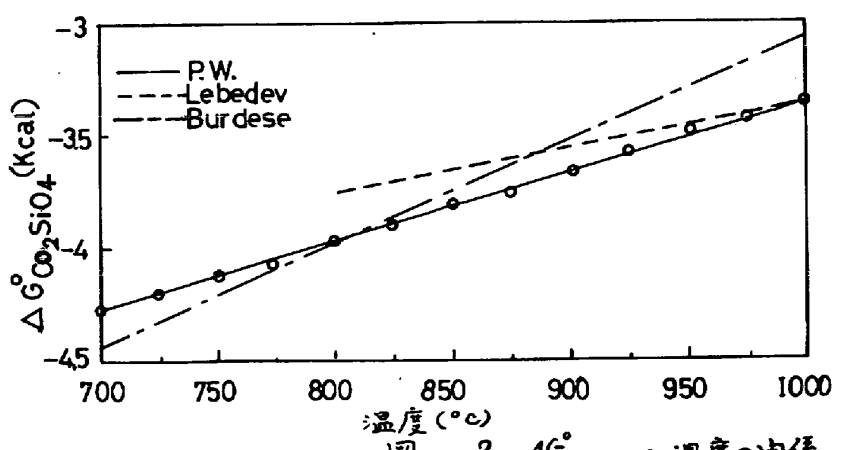


図2  $\Delta G_{Co_2SiO_4}^\circ$ と温度の関係

- (1) Taylor, Schmalzried  
J. Phys. Chem. 68(1964)2444
- (2) Levitskii, Ratianni  
Izv. Akad. Nauk Metal 6(1970)65