

## 論 文

UDC 541.136.24 : 669.787 : 669.046.546 : 541.127 : 546.221

ZrO<sub>2</sub>·CaO を用いた酸素濃淡電池による硫化物および  
硫酸塩の標準生成自由エネルギーの測定\*

定兼 克幸\*\* · 川上 正博\*\*\* · 後藤 和弘\*\*\*\*

Measurement of the Standard Free Energy of Formation of Sulfides  
and Sulfates Using Oxygen Concentration Cells with ZrO<sub>2</sub>·CaO

Katsuyuki SADAKANE, Masahiro KAWAKAMI, and Kazuhiro S. GOTO

## Synopsis:

The following cells were constructed with ZrO<sub>2</sub>·CaO as an electrolyte and pure SO<sub>2</sub> gas was supplied to the testing electrode chamber.

- pure SO<sub>2</sub>, MnO, MnS, Pt/ZrO<sub>2</sub>·CaO/Pt, Air ..... (1)  
 pure SO<sub>2</sub>, Cu, Cu<sub>2</sub>S, Pt/ZrO<sub>2</sub>·CaO/Pt, Air ..... (2)  
 pure SO<sub>2</sub>, NiO, NiSO<sub>4</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>·CaO / Pt, Air ..... (3)  
 pure SO<sub>2</sub>, CoO, CoSO<sub>4</sub>, Pt / ZrO<sub>2</sub>·CaO / Pt, Air ..... (4)  
 pure SO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pt / ZrO<sub>2</sub>·CaO / Pt, Air ..... (5)

The electromotive forces of those cells in the temperature range from 800 to 1400K were generally very stable and very reproducible except for the cell of equation (3). Reversibility of the electromotive forces was proved sufficiently good by supplying a small external current to the cells.

From the electromotive forces and the standard free energies of formation of the relevant oxides, those of MnS, Cu<sub>2</sub>S, NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> were determined as follows.

- (1)  $Mn(s) + 1/2S_2(g) = MnS(s)$   
 $\Delta G_{MnS}^\circ = -65\,390 \pm 510 + (16.13 \pm 0.83)T$  1 013 to 1 350K  
 (2)  $2Cu(s) + 1/2S_2(g) = Cu_2S(s)$   
 $\Delta G_{Cu_2S}^\circ = -31\,110 \pm 350 + (7.38 \pm 0.65)T$  963 to 1 286K  
 (3)  $Ni(s) + 1/2S_2(g) + 2O_2(g) = NiSO_4(s)$   
 $\Delta G_{NiSO_4}^\circ = -216\,300 \pm 800 + (100.3 \pm 1.9)T$  903 to 1 069K  
 (4)  $Co(s) + 1/2S_2(g) + 2O_2(g) = CoSO_4(s)$   
 $\Delta G_{CoSO_4}^\circ = -221\,200 \pm 500 + (96.98 \pm 1.02)T$  921 to 1 121K  
 (5)  $2Fe(s) + 3/2S_2(g) + 6O_2 = Fe_2(SO_4)_3(s)$   
 $\Delta G_{Fe_2(SO_4)_3}^\circ = -626\,100 \pm 1\,900 + (274.4 \pm 6.4)T$  823 to 904K

The above free energy changes showed good agreements with the previous data by other investigators except for iron sulfate. However, all of the standard deviations of the present data were much smaller than those of the data by other investigators.

## 1. 緒 言

現在、報告されている硫化物の標準生成自由エネルギー  $\Delta G_f^\circ$  は、酸化物と比べて精度が悪く、また測定されている硫化物の種類も酸化物と比べて少ない。従来の測定方法は、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S のガス平衡 (MS + H<sub>2</sub> ⇌ M + H<sub>2</sub>S) を用いた flow method<sup>1)~5)</sup>, circulation method<sup>6)~9)</sup>, などである。また、硫酸塩に関しては、従来、硫酸塩の分解 (MSO<sub>4</sub> = MO + SO<sub>3</sub>) による total pressure を測

定する方法<sup>10)~19)</sup> などによつて、その分解反応の標準自由エネルギー変化が求められていた。

しかし、最近では、酸化物の熱力学データを求めるのによく用いられている、起電力測定から電気化学的に  $G_f^\circ$  を求める方法が、硫化物についても試みられるようになった。たとえば、固体電解質に CaF<sub>2</sub> を用いたもの<sup>20)</sup>, LARSON と ELLIOTT による ZrO<sub>2</sub>·CaO を固体電解質としたもの<sup>21)</sup>がある。更に、固体電解質に CaS を用いた硫黄濃淡電池により、硫化物の  $\Delta G_f^\circ$  を求めようとした

\* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 6 月 8 日受付 (Received June 8, 1976)

\*\* 東京工業大学大学院 (現 (株)神戸製鋼所) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology)

\*\*\* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ōokayama Meguro Tokyo 152)

\*\*\*\* 東京工業大学工学部 PR. D 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

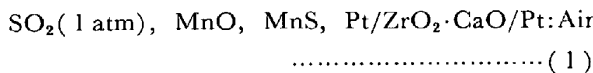
試み<sup>22)</sup>もあるが、その結果は必ずしも満足できるものとはいえない。従来、ZrO<sub>2</sub>·CaO は非金属元素として酸素のみが存在する電極と組み合わせれば、非常に可逆性のよい電池を構成できることが、数多くの研究者により示されてきた。LARSON と ELLIOTT の研究は、SO<sub>2</sub> ガスを媒介とすれば非金属元素として酸素以外に硫黄も関与する電極を用いても可逆電池を構成できる可能性を示した点で非常に興味深い。しかし、その場合、電極反応は複雑となり、Metal-S, S-O 間の反応が可逆的かつすみやかに進行し、可逆的で精度のよい起電力が得られるかは未知であると考えられる。

そこで本研究では、LARSON と ELLIOTT が硫化物系について測定した方法を更に発展させ、SO<sub>2</sub> ガスを媒介とし、固体電解質 ZrO<sub>2</sub>·CaO を用いた酸素濃淡電池により、硫化物-MnS [740~1077°C], Cu<sub>2</sub>S [690~1013°C], のみならず、硫酸塩-NiSO<sub>4</sub> [630~796°C], CoSO<sub>4</sub> [648~848°C], Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [550~631°C] の ΔG<sup>0</sup> を求めること、および、構成した電池の可逆性と測定精度について検討することを目的とした。

## 2. 測定原理

### 2.1 MnS の標準生成自由エネルギー ΔG<sup>0</sup><sub>MnS</sub>

電池の構造式は次に示すとおりである。



この電池の平衡起電力 E<sub>MnS</sub> は NERNST の式

$$E_{\text{MnS}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{air}}}{p_{\text{O}_2}(\text{MnO} + \text{MnS} + \text{SO}_2)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

で与えられる。

電池反応は、次のように表わされる。



(3) 式の反応の標準自由エネルギー変化 ΔG<sup>0</sup><sub>(3)</sub> は、関与する化合物の標準生成自由エネルギーを用いて、

$$\Delta G_{(3)}^0 = \Delta G_{\text{MnO}}^0 + \Delta G_{\text{SO}_2}^0 - \Delta G_{\text{MnS}}^0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

で表わされる。一方、反応(3)の平衡定数 K<sub>(3)</sub> は、K<sub>(3)</sub> = p<sub>SO<sub>2</sub></sub> / (p<sub>O<sub>2</sub></sub>)<sup>3/2</sup> で表わされ、また、p<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 1 atm であるから、

$$\Delta G_{(3)}^0 = 3/2 RT \ln p_{\text{O}_2}(\text{MnO} + \text{MnS} + \text{SO}_2) \quad \dots\dots\dots (5)$$

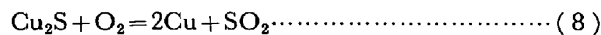
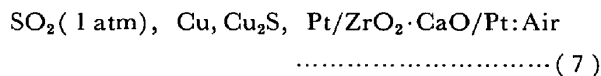
である。したがって、(2), (4), (5) 式より、求める MnS の標準生成自由エネルギー ΔG<sup>0</sup><sub>MnS</sub> は

$$\Delta G_{\text{MnS}}^0 = \Delta G_{\text{MnO}}^0 + \Delta G_{\text{SO}_2}^0 - 3/2 RT \ln p_{\text{O}_2}^{\text{air}} + 6FE_{\text{MnS}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ゆえに、ある温度 T における E<sub>MnS</sub> が実測されれば、ΔG<sup>0</sup><sub>MnO</sub><sup>23)</sup>, ΔG<sup>0</sup><sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>24)</sup> の既知の値を用いることにより ΔG<sup>0</sup><sub>MnS</sub> は(6)式より計算される。なお、Cu<sub>2</sub>S, および、硫酸塩

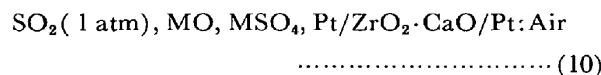
についても同様であるので、電池の構造式、電池反応、ΔG<sup>0</sup> を求める式だけを以下に記しておく。

### 2.2 Cu<sub>2</sub>S の標準生成自由エネルギー ΔG<sup>0</sup><sub>Cu<sub>2</sub>S</sub>



$$\Delta G_{\text{Cu}_2\text{S}}^0 = \Delta G_{\text{SO}_2}^0 - RT \ln p_{\text{O}_2}^{\text{air}} + 4FE_{\text{Cu}_2\text{S}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

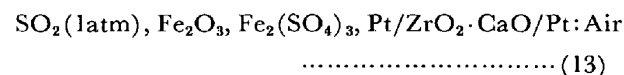
### 2.3 MSO<sub>4</sub> の標準生成自由エネルギー ΔG<sup>0</sup><sub>MSO<sub>4</sub></sub> (M=Ni or Co)



$$\Delta G_{\text{MSO}_4}^0 = \Delta G_{\text{MO}}^0 + G_{\text{SO}_2}^0 + 1/2 RT \ln p_{\text{O}_2}^{\text{air}} - 2FE_{\text{MSO}_4} \quad \dots\dots\dots (12)$$

### 2.4 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の標準生成自由エネルギー

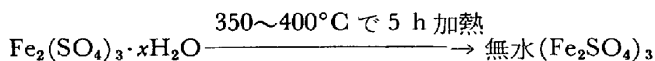
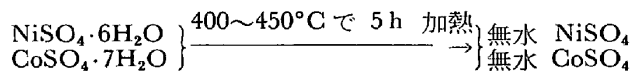
$$\Delta G_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}^0$$



$$\Delta G_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}^0 = \Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + 3\Delta G_{\text{SO}_2}^0 + 3/2 RT \ln p_{\text{O}_2}^{\text{air}} - 6FE_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} \quad \dots\dots\dots (15)$$

## 3. 測定方法

本測定に用いた粉末試料は、すべて特級試薬であつた。なお、市販の硫酸塩は結晶水を含んでいたもので、マッフル炉内で、以下の条件で加熱脱水を行なつた。



これらの試料は、実験前に X 線回折にかけ、所定の化合物であることを確めた。

構造の種々異なる電池を用いた予備実験より、再現性の良い起電力を得やすい電池の構造は Fig. 1 に示すようなものであることがわかつた。ゆえに、以下の本測定では、すべてこの構造の電池を用いた。図のように、内径 5 mm, 外径 8 mm, 長さ 500 mm の ZrO<sub>2</sub>·CaO 製的一端閉管の底から 20 mm に、体積比で 1 対 1 に混合した試料微粉末を 0.5 mm φ の Pt 線とともにつき固める。その上に内径 1.5 mm φ の石英管より 10cc/min で 1 atm の純 SO<sub>2</sub> ガスを流し測定極とした。なお、Pt 線は、先端を渦巻状に巻いて、ZrO<sub>2</sub>·CaO 管の底に接触させてある。また ZrO<sub>2</sub>·CaO 管の外側には、底から 5~8 mm の位置に Pt 線を二巻きし、250cc/min で空気を流し、標準極とした。

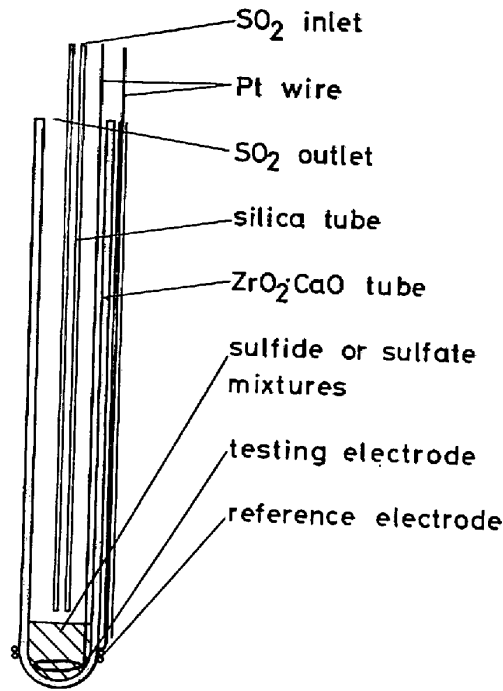


Fig. 1. Galvanic cell construction to determine the standard free energy of formation of sulfides and sulfates.

この電池を、縦型カンタル炉の均熱帯に設置し、SO<sub>2</sub> ガスで ZrO<sub>2</sub>·CaO 管内を十分置換した後、SO<sub>2</sub> ガスを流しながら昇温した。ZrO<sub>2</sub>·CaO 管より排出されたSO<sub>2</sub> ガスは、測定環境を清浄に保つため、1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液に酸化触媒として、CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O を 1/10 体積加えた吸収剤<sup>25)</sup>を入れた容器に導き、完全に吸収した。また、測温には Pt-Pt-13%Rh 熱電対を用いたが、これは、東京都立工業技術センターで熱起電力試験に合格した標準の熱電対に対して校正した。電池が所定温度に到達後、Pt両電極間の起電力を、ポテンシオメーターで測定した。約 5 min ごとに測定を繰返し、20~30 min 以上 ±0.5 mV 以内に起電力が安定した所をもってその温度における平衡起電力と見なした。その後、温度を上下して同じ操作

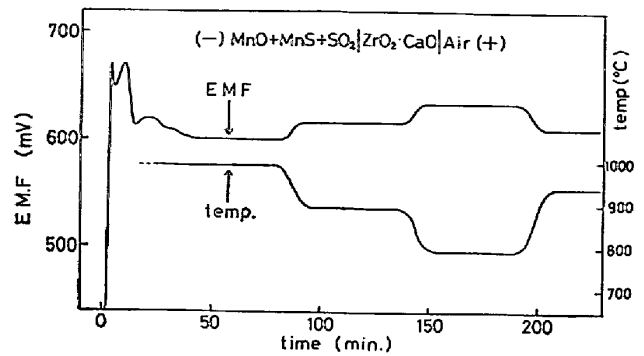


Fig. 2. An example of the EMF change accompanying temperature change with time.

を繰返し、電池の寿命がなくなるまで測定を続けた。なお、電池の寿命は、後述するごとく、長いもので、連続加熱で 20h 程度であつた。また、ポテンシオメーターを用いて電池に外部電圧をかけ、起電力を平衡の位置より ±100mV ずらし、そのもどり具合より電池の可逆性を調べた。実験終了後、試料の混合粉末は X線回折にかけ、測定前と変化していないことを確認した。

#### 4. 測定結果

Fig. 2 に、一例として、MnS についての測定における起電力および温度の時間変化を示した。図によれば、温度が一定になれば、起電力も一定値に安定することがわかる。この安定値をもつて、その温度での平衡起電力とした。Cu<sub>2</sub>S、および、硫酸塩についても同様であつた。このようにして得られた平衡起電力を温度の函数として、

$$E = a \pm \sigma_a + (b \pm \sigma_b)t \dots \dots \dots (16)$$

の形で整理すると Table 1 のようになる。この起電力の温度変化式は、各温度で得られた一つ一つの測定点を最小二乗法によつて計算して求めたものである。ここに  $\sigma_a$  および  $\sigma_b$  は、それぞれ、測定された起電力値が正規分布していると仮定した時の random error, すなわち

Table 1. Equations of EMF obtained by the least squares method from the measurements for sulfides and sulfates.  $\sigma_a, \sigma_b$  are the standard deviation in statistics.  $\delta(E)$ s are the maximum deviation observed in the temperature range of the measurement.

Species	$E(\text{mV}) = a \pm \sigma_a + (b \pm \sigma_b)t$	Temp. range (°C)	$\delta(E)$ (mV)
MnS	$E_{\text{MnS}} = 771.0 \pm 5.3 + (-0.169 \pm 0.006)t$	740 to 1077	3.5
Cu <sub>2</sub> S	$E_{\text{Cu}_2\text{S}} = 561.2 \pm 5.7 + (-0.142 \pm 0.007)t$	690 to 1013	2.9
NiSO <sub>4</sub>	$E_{\text{NiSO}_4} = 1219.4 \pm 29.6 + (-1.395 \pm 0.041)t$	630 to 796	8.9
CoSO <sub>4</sub>	$E_{\text{CoSO}_4} = 1329.0 \pm 16.1 + (-1.395 \pm 0.022)t$	648 to 848	6.6
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$E_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 929.5 \pm 26.0 + (-1.220 \pm 0.044)t$	550 to 631	4.7

Table 2. Thermochemical properties of pertinent oxides from literatures.

Species	$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$ (cal/mol)	Uncertainty**			Applied temp. range (°K)	Ref. No.
		$\sigma(\Delta H_f^\circ)$ (cal/mol)	$\sigma(\Delta H_f^\circ)$ (cal/mol)	$\sigma(\Delta S_f^\circ)$ (cal/mol)		
SO(g)	$-14\,920 - 1.2T$	$\pm 10\,000$	—	—	800 to 1 500	24)
SO <sub>2</sub> (g)	$-86\,450 + 17.38T$	$\pm 200$	$\pm 100$	$\pm 0.1$	800 to 1 500	24)
SO <sub>3</sub> (g)	$-108\,116 + 37.85T$	$\pm 400$	$\pm 200$	$\pm 0.2$	800 to 1 500	24)
MnO	$-91\,980 + 17.48T$	$\pm 200$	$\pm 200$	$\pm 0.3$	990 to 1 360	23)
NiO	$-56\,100 + 20.15T^*$	$\pm 140$	$\pm 100$	—	700 to 1 700	27)
CoO	$-55\,880 + 16.81T$	$\pm 500$	$\pm 300$	—	700 to 1 700	27)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-192\,000 + 58.13T^*$	$\pm 1\,500$	$\pm 1\,000$	—	700 to 1 700	27)

\* Obtained by the method of least squares.

\*\* Uncertainty does not mean the standard deviation in statistics but the deviation estimated from the compilation of different data.

Table 3. Equations of  $\Delta G_f^\circ$  from the EMF measurements for sulfides and sulfates and their standard deviations.  $\sigma(\Delta H_f^\circ)$  and  $\sigma(\Delta S_f^\circ)$  were estimated only from  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  in Table 1, excluding the uncertainty shown in Table 2.  $\Sigma(\Delta F_f^\circ)$ s were estimated with the aid of equation 17) using the uncertainty shown in Table 2 and  $\sigma(E)$  in Table 1.

Species	Reactions	$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ \pm \sigma(\Delta H_f^\circ) - T[\Delta S_f^\circ \pm \sigma(\Delta S_f^\circ)]$ (cal/mol)	$\Sigma(\Delta F_f^\circ)$ (cal/mol)	Temp. range (K)
MnS	$\text{Mn} + 1/2\text{S}_2 = \text{MnS}$	$\Delta G_{\text{MnS}}^\circ = -65\,390 \pm 510 + (16.13 \pm 0.83)T$	$\pm 560$	1 013 to 1 350
Cu <sub>2</sub> S	$2\text{Cu} + 1/2\text{S}_2 = \text{Cu}_2\text{S}$	$\Delta G_{\text{Cu}_2\text{S}}^\circ = -31\,110 \pm 350 + (7.38 \pm 0.65)T$	$\pm 330$	963 to 1286
NiSO <sub>4</sub>	$\text{Ni} + 1/2\text{S}_2 + 2\text{O}_2 = \text{NiSO}_4$	$\Delta G_{\text{NiSO}_4}^\circ = -216\,300 \pm 800 + (100.3 \pm 1.9)T$	$\pm 500$	903 to 1 069
CoSO <sub>4</sub>	$\text{Co} + 1/2\text{S}_2 + 2\text{O}_2 = \text{CoSO}_4$	$\Delta G_{\text{CoSO}_4}^\circ = -221\,200 \pm 500 + (96.98 \pm 1.02)T$	$\pm 600$	921 to 1 121
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$2\text{Fe} + 3/2\text{S}_2 + 6\text{O}_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\Delta G_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}^\circ = -626\,100 \pm 1\,900 + (274.4 \pm 6.1)T$	$\pm 1\,700$	823 to 904

起電力の温度変化式の切片, および, 傾きの標準偏差  $\sigma$  を表わしている. これらの値は, 標準生成自由エネルギー ( $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$ ) のエンタルピー項  $\Delta H_f^\circ$ , および, エントロピー項  $\Delta S_f^\circ$  の標準偏差  $\sigma(\Delta H_f^\circ)$ ,  $\sigma(\Delta S_f^\circ)$  に寄与するものである.  $\delta(E)$  は各温度における  $E$  のバラツキの最大幅を示している.

Table 1 に示される起電力を (6), (9), (12), (15) 式に代入し, それぞれ必要な酸化物の標準生成自由エネルギーの値を Table 2 から引用すれば, 測定された硫化物および硫酸塩の標準生成自由エネルギーは Table 3 のように求められる. ここに,  $\Delta H_f^\circ$  や  $\Delta S_f^\circ$  の標準偏差は上記の意味のみであつて, 酸化物についてのデータのバラツキは考慮していない. また, Table 3 の結果をグラフで示せば, Fig. 3, 4, 5 のとおりである. 実測点より  $\Delta G_f^\circ$  になおした点も図中種々の記号で示した. 記号のちがいは, 用いた電池のちがいを示している.

## 5. 考 察

### 5.1 電池の寿命と起電力の安定性

電池の寿命がなくなつたかどうかは, 電池の内部抵抗  $R$  が増大し (数  $100\Omega \rightarrow 10\text{K}\Omega$  以上) ポテンショメーターによる起電力測定の感度が鈍くなることにより判定した. この原因は, 時間の経過とともに試料粉末が焼結し, Pt 線-試料粉末-電解質界面での接触抵抗が増大するためと考えられる. 電池の寿命は, 測定系によつて異なりまた個々の電池によつてもまちまちである. MnS で 8~20 h, Cu<sub>2</sub>S で 3~9 h, NiSO<sub>4</sub> で 4~12 h, CoSO<sub>4</sub> で 5~10 h, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> で 6~7 h であつた. また, 上記時間内で測定を終了した電池の電解質は, ほとんど変質が見られず, 試料と電解質との間の反応は無視できる.

温度が一定になつた後, 電池が安定な平衡起電力を示すまでの時間は, 硫化物系では 5~30 min と比較的短か

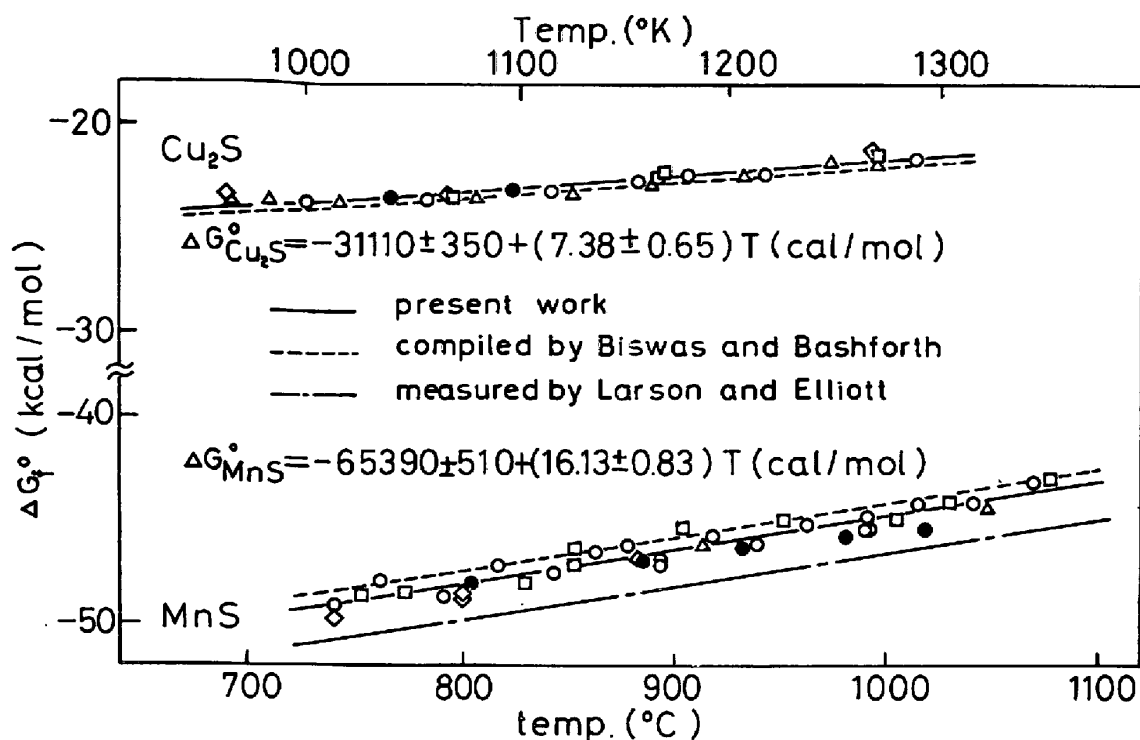


Fig. 3. Standard free energies of formation of  $\text{MnS}$  and  $\text{Cu}_2\text{S}$ .  
 (Differently marked plots are from independent measurements.)

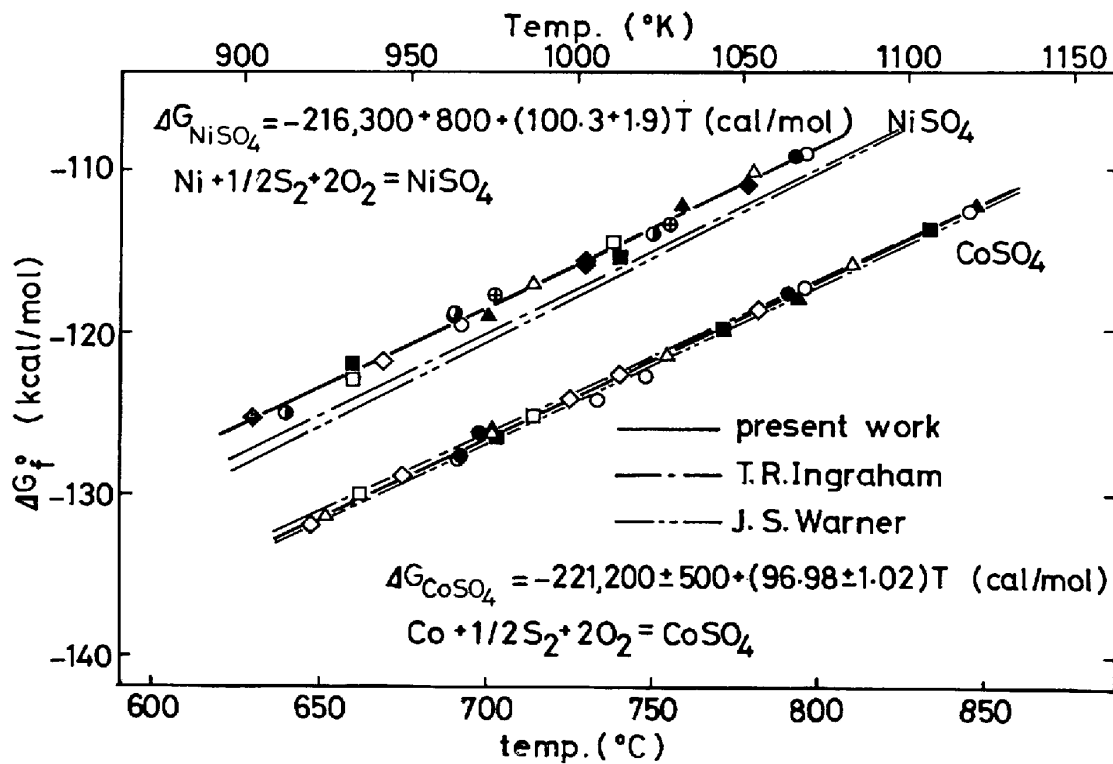


Fig. 4. Standard free energies of formation of  $\text{NiSO}_4$  and  $\text{CoSO}_4$ .  
 (Differently marked plots are from independent measurements.)

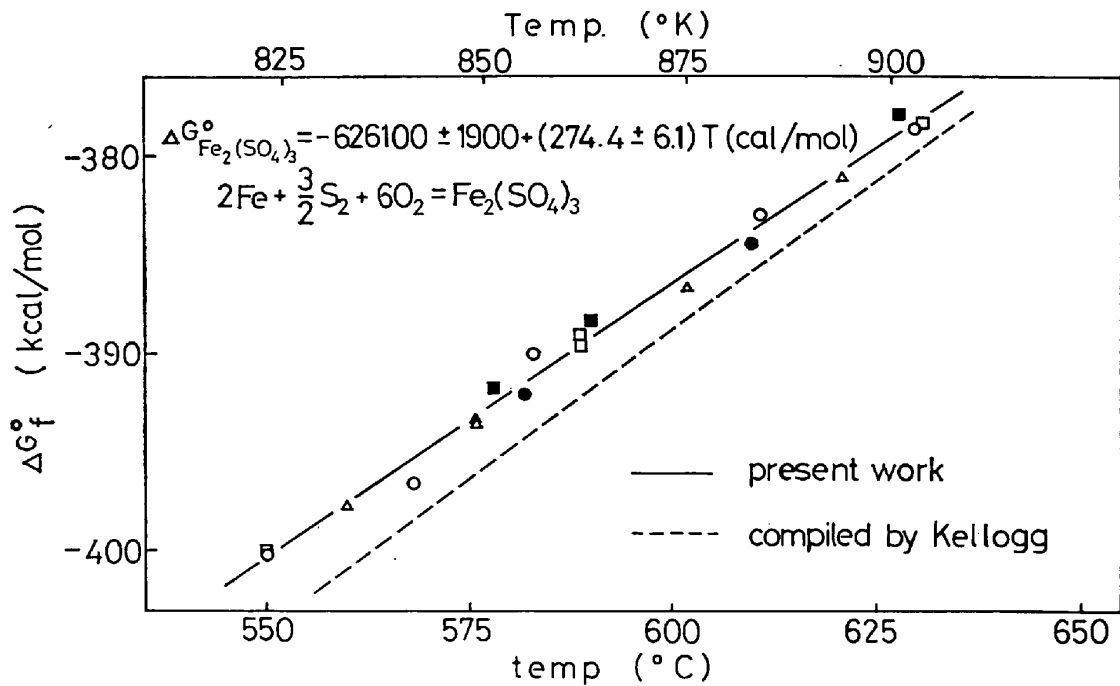


Fig. 5. Standard free energy of formation of Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. (Differently marked plots are from independent measurements.)

Table 4. Calculated values of p<sub>O<sub>2</sub></sub>, p<sub>SO</sub>, p<sub>SO<sub>3</sub></sub>, and p<sub>S<sub>2</sub></sub> for p<sub>SO<sub>2</sub></sub> for various sulfides and sulfates. (cf. Table 2)

Species	Temp. (K)	p <sub>O<sub>2</sub></sub> (atm)	p <sub>SO</sub> (atm)	p <sub>SO<sub>3</sub></sub> (atm)	p <sub>S<sub>2</sub></sub> (atm)
MnS	1 013	2.93 × 10 <sup>-14</sup>	2.48 × 10 <sup>-5</sup>	2.72 × 10 <sup>-7</sup>	2.28 × 10 <sup>-3</sup>
	1 350	3.36 × 10 <sup>-10</sup>	1.65 × 10 <sup>-3</sup>	1.98 × 10 <sup>-6</sup>	3.56 × 10 <sup>-2</sup>
Cu <sub>2</sub> S	963	4.20 × 10 <sup>-11</sup>	1.03 × 10 <sup>-7</sup>	1.80 × 10 <sup>-5</sup>	1.28 × 10 <sup>-11</sup>
	1 286	6.00 × 10 <sup>-8</sup>	3.27 × 10 <sup>-5</sup>	3.95 × 10 <sup>-5</sup>	4.51 × 10 <sup>-8</sup>
NiSO <sub>4</sub>	903	5.24 × 10 <sup>-9</sup>	7.71 × 10 <sup>-10</sup>	4.26 × 10 <sup>-4</sup>	2.03 × 10 <sup>-18</sup>
	1 069	1.85 × 10 <sup>-3</sup>	6.34 × 10 <sup>-10</sup>	3.88 × 10 <sup>-2</sup>	5.13 × 10 <sup>-23</sup>
CoSO <sub>4</sub>	921	1.04 × 10 <sup>-10</sup>	1.19 × 10 <sup>-8</sup>	4.75 × 10 <sup>-5</sup>	3.37 × 10 <sup>-14</sup>
	1 121	4.97 × 10 <sup>-4</sup>	5.83 × 10 <sup>-9</sup>	1.25 × 10 <sup>-2</sup>	3.11 × 10 <sup>-20</sup>
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	823	9.73 × 10 <sup>-8</sup>	3.72 × 10 <sup>-12</sup>	5.94 × 10 <sup>-3</sup>	5.04 × 10 <sup>-25</sup>
	904	5.75 × 10 <sup>-5</sup>	7.69 × 10 <sup>-12</sup>	4.41 × 10 <sup>-2</sup>	1.87 × 10 <sup>-26</sup>

かつた。一方、硫酸塩系では、系の種類や個々の電池によつても異なるが、10 min~3 h を要した。とくに NiSO<sub>4</sub> の測定では、その時間が長かつた。しかし、すべての測定において、ひと度平衡起電力が得られれば、温度を一定に保つたが、電池の寿命内でその値が持続された。

5.2 SO<sub>2</sub> ガス以外のガス (O<sub>2</sub>, SO, SO<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>) の分圧について

起電力から ΔG°<sub>f</sub> を計算するに際し、p<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 1 atm という仮定を用いているが、その妥当性を検討する必要がある。すなわち、SO<sub>2</sub> 以外にも、O<sub>2</sub>, SO, SO<sub>3</sub>, S<sub>2</sub> が存在しており、それらのガス分圧が無視できない場合には、それが ΔG°<sub>f</sub> の計算の際の誤差となる。

まず、Table 1 に示される起電力の温度変化式より、(2)式を用いて、測定温度範囲における p<sub>O<sub>2</sub></sub> が温度の函数として求められる。さらに、それら、および Table 2 に示される SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> の標準生成自由エネルギーの値<sup>24)</sup>と p<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 1 atm を用いると、各温度における p<sub>SO</sub>, p<sub>SO<sub>3</sub></sub>, p<sub>S<sub>2</sub></sub> が求められる。Table 4 に、各系の測定温度範囲の低温、高温両端におけるそれらの値を p<sub>O<sub>2</sub></sub> とともに示した。この Table によれば、高温端で、MnS では p<sub>S<sub>2</sub></sub> が、また、硫酸塩では p<sub>SO<sub>3</sub></sub> が 10<sup>-2</sup> atm のオーダーと比較的大きな値であるが、その他はすべて無視できるほど小さいことがわかる。しかし、p<sub>S<sub>2</sub></sub> や p<sub>SO<sub>3</sub></sub> が 10<sup>-2</sup> atm の場合でも、p<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 1 atm とすることによる誤差は

$\Delta G_f^\circ$  を算出する際の相対誤差としては 0.1% 程度であつて、次に示す  $\Delta G_f^\circ$  の測定精度の幅より小である。

### 5.3 電池の起電力の可逆性および再現性

#### 5.3.1 $p_{O_2}$ 変化に対する可逆性

測定方法に示した方法で電池の両極間の電圧を 10 sec ずらし、その後の電圧が平衡起電力にもどるに要する時間より、起電力の可逆性を調べた。MnS では 800°C, Cu<sub>2</sub>S では 766°C, NiSO<sub>4</sub> では 730°C, CoSO<sub>4</sub> では 662°C, また、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> では 576°C においてこの試験を行なつた。その結果は、たとえば、Fig. 6 に示すとおりである。この図は試験中の電池の両極間の電圧の経時変化を示している。 $\theta=0$  で、ポテンシオメーターにより、電圧を +100mV ずらし、 $\theta=10$  sec で外部電圧を切る。これにより、電池内には外部より電流が供給され試料電極界面での  $p_{O_2}$  が平衡値より低くずらされた。外部電圧がはずされると、界面の  $p_{O_2}$  は次第に回復して平衡値にもどる。それにつれて両極間の電圧も平衡起電力にもどる。図の右半分は、まったく逆の操作により、逆の現象が起こっていることを示している。この平衡起電力にもどるまでの時間は、いずれの場合も、ほぼ一定で約 30 sec 程度であつた。しかし、実際の平衡起電力測定の場合、ポテンシオメーターの指示値と平衡値とのずれはもつと小さい。また、電流の流れている時間も非常に短かいので、ポテンシオメーターのバランスを取るときに生ずる測定極の  $p_{O_2}$  の変化に対し、測定極のバッファリングキャパシタは十分大きく、したがつて、可逆的な起電力が得られたと考えられる。

#### 5.3.2 温度変化に対する可逆性

ある温度  $t$  における平衡起電力を求めるのに、高温側から降温しながら温度を  $t$  にした場合と、低温側から温度を  $t$  にした場合とで、どの程度の一致が得られるかを調べた。その結果の一例を Fig. 7 に示す。昇温・降温時の起電力の差  $\Delta E$  は、個々の電池によつても異なつたが、硫化物系で最大 0.5mV, 硫酸塩系では最大 3.1mV 程度であつた。このように  $\Delta E_{\text{sulfate}}$  は  $\Delta E_{\text{sulfide}}$  より概して大きかつたが、この  $\Delta E$  にもとづく  $\Delta G_f^\circ$  の相対誤差は、硫化物系よりも硫酸塩系の方が小さく、精度が良かつたと言える。これは硫酸塩の  $\Delta G_f^\circ$  の絶対値が、硫化物のそれにくらべ桁大きいことに帰因している。

#### 5.3.3 再現性

Fig. 3~5 中の測定点を示す記号の相違は、用いた電池のちがいを示しているが、異なる電池を用いても起電力の再現性が非常によいことがわかる。実験温度範囲において、再現性を標準偏差として定量的に示すと、Table 1 の  $\sigma(E)$  のようになる。

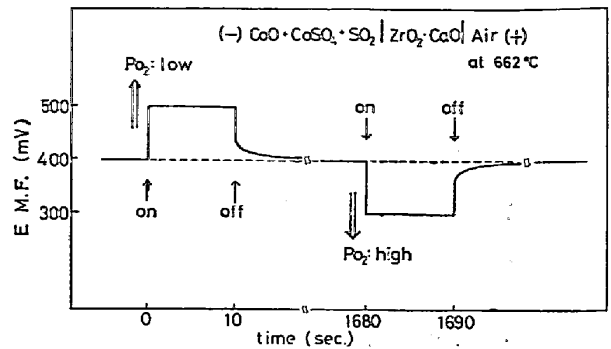


Fig. 6. Reversibility test of the EMF against  $p_{O_2}$  change. Constant potential was applied externally to the cell for a fixed time. " $p_{O_2}$  low" means that the oxygen pressure is lowered at the left side electrode.

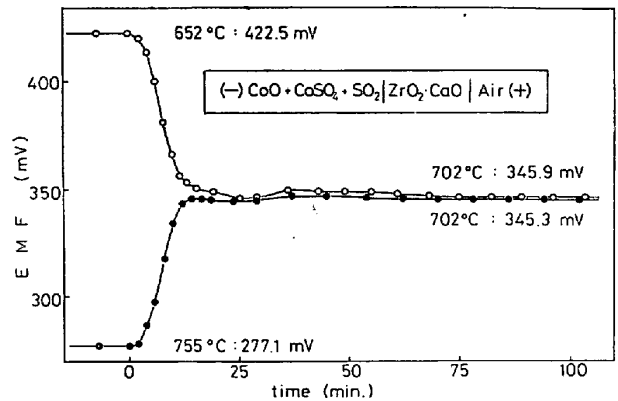


Fig. 7. Reversibility test of the EMF against temperature change. The same EMF values were obtained at a fixed temperature regardless of the direction of approach.

### 5.4 測定精度について

本測定法による硫化物や硫酸塩の  $\Delta G_f^\circ$  の測定誤差の限界、すなわち、測定精度を評価するに当つては、起電力測定の精度のほかに、用いた酸化物の  $\Delta G_f^\circ$  の測定値のパラツキを考慮しなければならない。個々の誤差が全体の誤差に与える影響は、「誤差の伝播法則」<sup>26)</sup>にもとづき算出される。 $\Delta G_{MnS}^\circ$  について、これを簡単に示せば、

$$\{\Sigma(\Delta G_{MnS}^\circ)\}^2 = \{\sigma \Delta G_{MnO}^\circ\}^2 + \{\sigma(\Delta G_{SO_2}^\circ)\}^2 + \{3/2R \ln p_{O_2}^{air} \sigma(T)\}^2 + \{6F\sigma(E_{MnS})\}^2 \dots (17)$$

ここに、 $\sigma(\Delta G_f^\circ)$  は本来測定の標準偏差をとるべきであるが、ここでは、便宜上、Table 2 に示されている測定値のパラツキをとるものとする。測温の標準偏差  $\sigma(T)$  は  $\pm 1^\circ\text{C}$  と見積られる。 $\sigma(E_{MnS})$  は Table 1 に示される  $\delta(E)$  の値をとる。このようにして、(17) 式を計算すると、 $\Sigma(\Delta G_{MnS}^\circ) = \pm 560 \text{ cal/mol}$  となる。同様にして、他の系についても  $\sigma(\Delta G_f^\circ)$  を計算すると、Table 3 の  $\Sigma(\Delta G_f^\circ)$  に示すようになった。Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> については精度が悪いが、これは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の標準生成自由エネルギー

Table 5. Comparison of the standard free energies of formation of sulfides obtained in the present work with those of other investigators.

$\Delta G_{\text{M}_0\text{S}}$	$-65\,390 + 16.13T$	From 1 013 to 1 350K	With EMF in the present work
	$-64\,500 + 16.00T$	1 000 1 300	Compiled by J. F. ELLIOTT & M. GLEISER <sup>27)</sup>
	$-64\,540 + 15.86T$	1 000 1 374	by A. K. BISWAS & G. R. BASHFORTH <sup>29)</sup>
	$-67\,190 + 16.17T$	1 021 1 360	With EMF by H. R. LARSON & J. F. ELLIOTT <sup>21)</sup>
	$-64\,700 + 15.5T$	1 000 1 400	by L. B. PANKRATZ & E. G. KING <sup>30)</sup>
$\Delta G_{\text{C}_0\text{u}_2\text{S}}$	$-31\,110 + 7.38T$	963 1 286	With EMF in the present work
	$-30\,960 + 6.86T$	700 1 300	Compiled by J. F. ELLIOTT & M. GLEISER <sup>27)</sup>
	$-31\,360 + 7.32T$	623 1 356	by A. K. BISWAS & G. R. BASHFORTH <sup>29)</sup>
	$-34\,655 - 14.00T \log T$ $+ 1.824 \times 10^{-3}T^2$ $+ 51.824T$	1 100 1 240	With circulation by K. SANO <sup>6)</sup>
	$-31\,260 + 7.26T$	1 000 1 145	With flow by K. SUDO <sup>3)4)</sup>
	$-31\,420 + 7.35T$	800 1 313	With circulation by F. D. RICHARDSON & J. E. ANTILL <sup>9)</sup>

Table 6. Comparison of the standard free energies of formation of sulfates obtained in the present work with those of other investigators.

$\Delta G_{\text{NiSO}_4}$	$-216\,300 + 100.3T$	From 903 to 1 069K	With EMF in the present work
	$-224\,200 + 106.3T$	900 1 200	With decomposition by J. S. WARNER <sup>10)31)</sup>
	$-220\,000 + 102.5T$ $-220\,500 - 2.9T \log T$ $+ 111.7T$	1 000 1 150	With decomposition by T. R. INGRAHAM <sup>11)</sup>
$\Delta G_{\text{CoSO}_4}$	$-221\,200 + 96.98T$	921 1 121	With EMF in the present work
	$-233\,200 - 27.63T \log T$ $+ 191.84T$	890 1 250	With decomposition by J. S. WARNER <sup>10)31)</sup>
	$-219\,400 + 95.47T$	950 1 200	With decomposition by T. R. INGRAHAM <sup>16)</sup>
$\Delta G_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$	$-626\,100 + 274.4T$	823 904	With EMF in the present work
	$-662\,100 - 24.5T \log T$ $+ 384.8T$	700 1 000	With decomposition by H. H. KELLOGG <sup>10)</sup>

ギー<sup>27)</sup>のバラツキが大きいことに帰因している。その他のものの測定精度は、従来の測定にくらべてかなりよい。

### 5.5 他の研究者のデータとの比較

硫化物系については、研究者によつて、 $M + H_2S = MS + H_2$  の反応の標準自由エネルギー変化を求めている。この場合には、本測定結果と比較するために、 $H_2 + 1/2 S_2 = H_2S$  の  $\Delta G_{H_2S}^{28)}$  を用いて、 $M + 1/2 S_2 = MS$  の反応の  $\Delta G_{MS}^{\circ}$  に換算した。また、硫酸塩系については、すべて、 $MSO_4 = MO + SO_3$  の分解反応の標準自由エネルギー変化を求めているので、 $M + 1/2 O_2 = MO$ 、 $1/2 S_2 + 3/2 O_2 = SO_3$  の  $\Delta G_{MO}^{\circ}$  (Table 2 より) を用いて  $M + 1/2$

$S_2 + 2O_2 = MSO_4$  の反応の  $\Delta G^{\circ}$  に換算した。

Table 5, および Fig. 3 に、上の方法で換算された  $\Delta G_{\text{M}_0\text{S}}$ 、 $\Delta G_{\text{C}_0\text{u}_2\text{S}}$  の他の研究者のデータを本測定結果とともに示した。本測定結果は、他の研究者のデータとよく一致していた。同様に、Table 6, Fig. 4, 5 に硫酸塩系についての比較を示した。CoSO<sub>4</sub> については他の研究者のデータと非常によく一致していた。NiSO<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> については、直線の傾き、すなわち、エントロピー項  $\Delta S^{\circ}$  はかなりよく一致しているが、 $\Delta G^{\circ}$  の絶対値は、NiSO<sub>4</sub> で約 1.5 kcal/mol, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> で、約 2.5 kcal/mol ほど他のデータとずれていた。しかし、硫酸塩の  $\Delta G^{\circ}$  の絶対値は硫化物のそれとくらべて 1 桁



大きいので、相対的なずれとして評価すると、 $\text{NiSO}_4$ で1.3%、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ で0.6%程度とかなり小さなずれであると考えられる。

## 6. 結 言

硫化物、および硫酸塩の標準生成自由エネルギー  $\Delta G_f^\circ$  を求める一つの新しい方法として、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$  を電解質に用いた以下のごとき電池の起電力測定を行なった。

- 1)  $\text{SO}_2$  (1atm),  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}/\text{Pt}$ , Air
- 2)  $\text{SO}_2$  (1atm),  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}/\text{Pt}$ , Air
- 3)  $\text{SO}_2$  (1atm),  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}/\text{Pt}$ , Air
- 4)  $\text{SO}_2$  (1atm),  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}/\text{Pt}$ , Air
- 5)  $\text{SO}_2$  (1atm),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}/\text{Pt}$ , Air

上記電池に外部電圧をかけた実験より、起電力は  $p_{\text{O}_2}$  の変化に対し可逆的であることが確められた。また、温度を変化させた場合、昇温と降温の間に起電力の差は認められず、起電力は、温度変化に対しても可逆的であることが確められた。さらに、異なる電池を用いた反復測定の結果、起電力の再現性も良いことが確められた。この起電力より、Table 3 に示すように、 $\text{MnS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  の標準生成自由エネルギー  $\Delta G_f^\circ$  が求められた。それらの値は、他の研究者による値とよく一致していた。しかし、本測定法の測定精度は、用いた酸化物  $\Delta G_f^\circ$  のバラつきに大きく左右されるが、従来の方法にくらべてかなりよいことがわかった。

## 文 献

- 1) K. JELLINEK and J. ZAKOWSKI: Z. anorg. Chem., 142(1925), p. 1
- 2) E. V. BRITZKE and A. F. KAPUSTINSKY: Z. anorg. allgem. chem., 205(1932), p. 171
- 3) K. SUDO: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A2(1950), p. 305
- 4) K. SUDO: ibid., A2(A950), p. 513
- 5) R. SCHUHMAN and O. W. MOLES: J. Metals 3, Trans., 191(1951), p. 235
- 6) 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 3(1939), p. 718
- 7) E. M. COX, et al: J. Metals 1, Trans., 185 (1949), p. 27
- 8) A. A. BROOKS: J. Am. Chem. Soc., 75(1953), p. 2464
- 9) F. D. RICHARDSON and J. E. ANTILL: Trans. Faraday Soc., 51(1955), p. 22
- 10) H. H. KELLOGG: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1622
- 11) T. R. INGRAHAM: ibid., 236(1966), p. 1064
- 12) N. A. WARNER and T. R. INGRAHAM: Can. J. Chem., 38(1960), p. 2196
- 13) T. R. INGRAHAM and H. H. KELLOGG: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1953), p. 1419
- 14) J. R. INGRAHAM: ibid., 233(1965), p. 359
- 15) J. S. WARNER: ibid., 221(1961), p. 591
- 16) T. R. INGRAHAM: Canadian Met. Quarterly, 3 (1964) 3, p. 221
- 17) S. M. FLENGAS and T. R. INGRAHAM: Can. J. Chem., 38(1960), p. 813
- 18) G. KEPPELER and J. D'ANS: Z. Phys. Chem., 62(1908), p. 89
- 19) B. NEUMANN and G. HEINTKE: Z. Electrochem., 43(1937), p. 246
- 20) 大石敏雄, 藤村俊生, 小倉邦明, 森山徐一郎: 日本金属学会講演予稿概要, (1975), p. 287
- 21) H. R. LARSON and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1713
- 22) 永田和宏, 後藤和弘: 学振19委資料 9381, (1972)
- 23) J. P. COUGHLIN: U. S. Bur. Mines, Bull. No. 542 (1954)
- 24) 'JANAF Thermochemical Tables': ed by D. R. Stull, (1965) The Dow Chemical Co., Midland, Mich.
- 25) 新制金属講座, 測定検査篇, 基礎実験法: 長崎誠三他6名編, (1958), p. 76 [日本金属学会]
- 26) 大西義英: 計測工学, (1969), p. 25 [理工新社]
- 27) 'Thermochemistry for Steelmaking' vol. 1, ed. by J. F. ELLIOTT and M. GLEISER, (1960), Addison-Wesley Pub. Co. Inc.
- 28) K. K. KELLEY: U. S. Bur. Mines, Bull. 406, (1937), p. 21
- 29) A. K. BISWAS and G. R. BASHFORTH: The Physical Chemistry of Metallurgical Processes', (1962), [Chapman and Hall]
- 30) L. B. PANKRATZ and E. G. KING: U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6708 (1965)
- 31) J. S. WARNER: D. Eng. Sc. dissertation, Columbia Univ., New York, May 1964