市販の MnO_2（小宗化学特級）を用いた。7×17mm 厚さ 0.02mm の白金パクを内径 3mm×4 程度の円筒に作り、試料をつめ両端を閉じた。さらにこれを 4φ×10mm 厚さ 0.2mm の白金管の一端を完全に熔封したカプセル中につめた。残った端は先端を万力ではさみ、双眼顕微鏡(×30)下で注意深く直流アーク熔接を行った。

圧力セルはタルク，黒鉛，石英ガラス，パイレックスガラス，セメント等で構成されている。カプセルを直接つつんでいるものはパイレックスガラスでこの実験条件下では溶けた状態になっている。加圧は 4kb で昇温→400℃，400℃で 4→30kb としその後所定圧までさげ，温度を所定値まであげた。試料は 1～2 時間後急冷した。急冷速度は約 70℃/sec であった。圧力補正は行っていない。ただし圧力を上から設定した場合補正は 0～5% 以内と考えられる[4][5]。測温はクロメル－アルメル熱電対を用いた。

3　実験結果と考察

図 1 に結果をまとめ，代表的なものは表 1 に示される。平衡には大体 1 時間で達すると考えられる。しかし低温では量は少ないが $d=3.35, 4.27, 2.12$ などに不明相の回折線が現われる。この相は反応時間を長くすると消失するので準安定に存在するものと考えられる。図 1 の曲線が平衡条件を満足することは表 1 NO.24 などの結果から確めた。MnO_2－Mn_2O_3－O_2 の平衡線は $\log P = 6.97 - 3740/T$ (atm－°K) と表わせる。この結果を低温部分にひきのばすと図 2 のようになり，Klinsberg－Roy[3] の結果とはやや異なる。しかしこの差はさほど大きなものではなく外熱ボンベの測温誤差，低圧での圧力測定誤差によるか，または Klinsberg らの条件では $Mn_2O_3 \rightarrow 2MnO_2$ の逆反応が全く観測されていないことによっていると考えられる。

反応式を $2MnO_2 = Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2$ として $\Delta G^\circ_{(Mn_2O_3 - 2MnO_2)} = -RT/2 \ln P$ なる式に基いて実験から求めた ΔG° は図 3 のようになる。一方 Coughlin の熱力定数[6]からの計算値はこれよりもかなり大きな温度係数をもっている。逆に熱力学定数から計算した平衡圧は実験結果と 1～2 桁も異なるが，これは ΔG° のわずかな誤差も上の式の関係から大きくきいてくるのでやむを得ないことである。

表1.　代表的な急冷実験結果

No	P(kb)	T(°C)	Time(hrs)	Results
3	20	1100±5	1	MnO_2
7	20	1130±5	1	Mn_2O_3 + tr MnO_2
24	18	1150	1	
		1025±5	3	MnO_2 + tr Mn_2O_3 + tr Unknown
10	15	1050±5	1	Mn_2O_3
15	5	850±5	1	MnO_2 + Unknown + tr Mn_2O_3
28	5	850±5	5	MnO_2 + miner Mn_2O_3

前に述べたようにこの実験は特に注意して試料を白金カプセルに封入したことが重要である。これに反して試料を単に白金ホイルで包んだり，パイロフィライトのカプセルにつめたりしたものは黒鉛ヒーター，ステンレスヒーターのいずれを用いても，25 kb 600°C 以上で MnO_2 と Mn_2O_3 の混合物が得られる，これはしばしばニセの平衡線が得られる因となる。これらは $CrO_2-Cr_2O_3$ 系の平衡においても観察され[7]結局は試料が分解して生ずる O_2 が閉じ込められているか否かにかかっている。

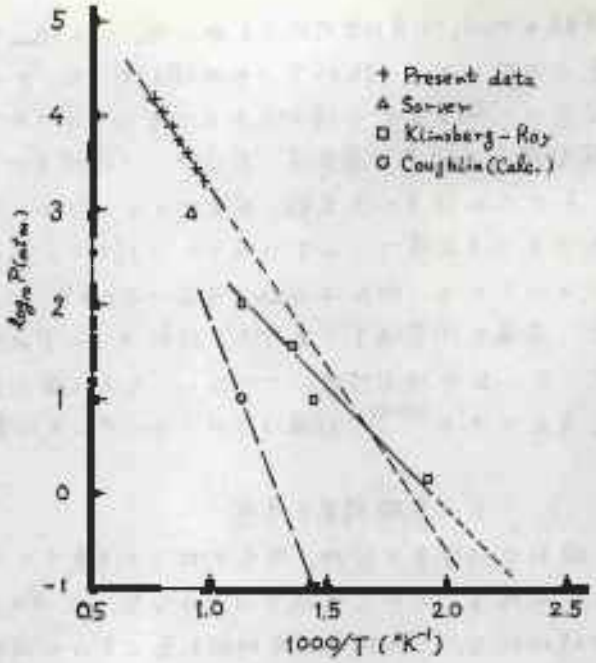


図2. $MnO_2-Mn_2O_3$ の平衡線の $\log P-1/T$ プロット

空気中での β-MnO_2 の分解温度は古くは 600°C 附近とされ，Kissinger[8]らの DTA では 550°C とされている。しかしこれらの温度は平衡とは無関係で Klinsberg らの 180°C，この実験からの外挿値 230°C などに近いところに真の平衡点があると考えられる。このような推定が正しければ，Coughlin の熱力学定数はかなり修正が必要であろう。

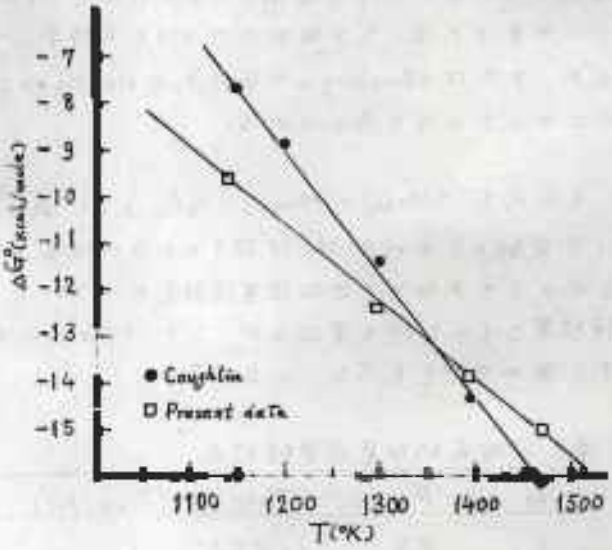


図3 $\Delta G^\circ_{(Mn_2O_3-2MnO_2)}$ の温度変化

この実験から MnO_2 は高圧では焼結するに充分な程度高温まで安定なことが分ったので，MnO_2 の焼結体の特質についても現在実験が進行中で，別の機会に発表したいと考えている。

(1) C. Klinsberg and R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 43 620 [1960] (2) J.F. Sarver, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 319 [May. 1965] (abstract) (3) B. Kubota, J. Am. Ceram. Soc., 44 239 [1961] (4) T.H. Green et.al., J. Geophys. Res., 71 3589 [1966] (5) F.R. Boyd et.al. Year Book Geophys. Lab. 410 [1966] (6) J.P. Coughlin in Thermochemistry for Steelmaking, vol 1 J.F. Elliott and Molly Gleiser eds. Addison-Wesley, 1960 (7) O. Fukunaga and S. Saito J. Am. Ceram. Soc. (in press) (8) H.E. Kissinger et.al. J. Am. Ceram. Soc., 39 168 [1956]