起電力法による CoMoO_4 および $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の標準生成ギブスエネルギーの測定

香 山 滉一郎

姫路工業大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 2 (1993), pp. 154-157

Standard Gibbs Energies of Formation of CoMoO_4 and $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ Determined by Electromotive Force Measurement

Koichiro Koyama

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, Himeji

The standard Gibbs energies of formation of CoMoO_4 and $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ have been determined in the temperature range from 1123 K to 1273 K by measuring the electromotive forces of galvanic cells having a solid oxide electrolyte. The results are as follows:

- (1) $\Delta_f G^\circ(\text{CoMoO}_4) = -917300 + 271.2T \pm 400 \text{ J/mol}$
 $\Delta_f G^\circ(\text{CoMoO}_4) = -917300 + 271.0T \pm 400 \text{ J/mol}$
- (2) $\Delta_f G^\circ(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = -2003000 + 599.6T \pm 1000 \text{ J/mol}$
 $\Delta_f G^\circ(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = -2003000 + 599.2T \pm 1000 \text{ J/mol}$

where the superscript $^\circ$ denotes that the standard pressure is 1 bar (100000 Pa) whereas $^\circ$ denotes 1 atm (101325 Pa).

(Received August 6, 1992)

Keywords: CoMoO_4 , $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, standard Gibbs energy of formation, electromotive force, solid electrolyte

I. 緒 言

遷移金属ホウ化物は融点が高く、極めて硬く、化学的に安定であり、また炭化物よりも酸化抵抗が大きい。このため、遷移金属ホウ化物は耐熱、耐食および耐摩耗材料の構成成分の1つとして注目されている。著者らの研究室では、これまでに2成分ホウ化物 Ni_3B , Ni_2B , Co_3B , Co_2B , CoB , Fe_3B , Fe_2B , Mo_2B , MoB , W_2B , および WB の標準生成ギブスエネルギー、ならびに3成分ホウ化物 NiMo_2B_2 および NiW_2B_2 の標準生成ギブスエネルギーを、酸化物固体電解質を用いる起電力法により測定し、報告した⁽¹⁾⁻⁽¹⁰⁾。

Co-Mo-B 3成分系に存在する3成分ホウ化物の標準生成ギブスエネルギーを同様の方法で測定するためには、Co-Mo 2成分系の活量を測定する必要がある。このためには、Co-Mo 2成分系と平衡する酸化物相を確定し、その標準生成ギブスエネルギーを知る必要がある。Fig. 1 に示した Co-Mo-O 3成分系相関係図⁽¹¹⁾によると、Co-Mo 2成分系と平衡する酸化物相は、 MoO_2 と $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ である。これら酸化物のうち、 MoO_2 の標準生成ギブスエネルギーは測定されているが、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ のそれは未だ報告されていない。Fig. 1 の相関係が正しいならば、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の標準生成ギブスエネルギーは、後述するように CoMoO_4 - $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ - MoO_2 と CoMoO_4 - $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ - CoO の2

Fig. 1 Phase relationship in the Co-Mo-O system at 1073 K⁽¹¹⁾.

つの3相平衡領域の平衡酸素分圧をそれぞれ測定し、連立方程式を解けば、 CoMoO_4 の標準生成ギブスエネルギー(未だ測定されていない)とともに求めることができる。そこで、本研究では、Co-Mo-O 3成分系相関係を、 CoMoO_4 - $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ -

MoO_2 および $\text{CoMoO}_4\text{-Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8\text{-CoO}$ 3 相平衡領域を中心に再確認したのち、 CoMoO_4 および $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の標準生成ギブスエネルギーを、1123 K から 1273 K の温度範囲で、酸化物固体電解質を用いる起電力法により測定したので報告する。

II. 実験方法

1. 試料の作製

(1) 出発物質

試料はつぎの出発物質を用いて作製した： MoO_3 (試薬特級)，モリブデン酸アンモニウム (特級)，硝酸コバルト (II) 6 水和物 (特級)， CoO (99.9%)， Co 粉 (Extra Fine, Hoboken-Overpelet 社製)，硝酸 (特級) およびアンモニア水 (1 級)。

(2) CoMoO_4 の合成

硝酸コバルト (II) 6 水和物とモリブデン酸アンモニウムをモル比 7 : 1 の割合で秤量し、純水に溶かし (少量の硝酸を加えて完全に溶解させた)，得られた水溶液をアンモニア水を用いて 338 K で中和し ($\text{pH}=4.8\sim 4.9$)，紫色の沈澱物を得た。これを純水で洗浄したのち、343 K で乾燥後 1223 K で 18 ks (5 h) 脱水処理して黒色の物質を合成した。常温での X 線回折により、この物質は高温相 $\alpha\text{-CoMoO}_4$ がごく少量残留した低温相 $\beta\text{-CoMoO}_4$ であることを確認した (JCPDS 25-1434, 文献 (12)~(14))。

(3) Co_3O_4 の合成

Co 粉を 973 K で 25.2 ks (7 h) 大気中で酸化して作製し、X 線回折 (JCPDS 9-418) により Co_3O_4 であることを確認した。

(4) MoO_2 の合成

MoO_3 を 823 K で 14.4 ks (4 h) 水素還元して作製し、X 線回折 (JCPDS 5-452) および重量分析 (MoO_2 を MoO_3 へ再酸化させる) により、 MoO_2 であることを確認した。

(5) $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の合成

CoO と MoO_2 を純度を考慮して正確にモル比 2 : 3 の割合で秤量し、よく混合したのち、直径 10 mm の円柱状に圧縮成形し (成形圧 500 MPa)，これを石英管に真空封入し、1073 K で 432 ks (120 h) 熱処理したのち、粉碎、混合、圧縮成形し、再度同じ条件で熱処理を行った。X 線回折 [JCPDS 34-511 との照合および格子定数 ($a=0.5767$, $c=0.9915$ nm) から計算した回折ピーク位置との照合] により、得られた物質が $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ であることを確認した。

(6) 3 相平衡試料の作製

Fig. 1 の $\text{CoMoO}_4\text{-Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8\text{-MoO}_2$ 3 相平衡を確認するために、Fig. 1 の点 A の組成になるように、 CoMoO_4 、 CoO および MoO_2 を秤量し ($\text{CoMoO}_4 : \text{CoO} : \text{MoO}_2 = 11 : 9 : 22$)，十分に混合後、圧縮成形し、これを石英管に真空封入し、1073 K で 331.2 ks (96 h) または 1273 K で同時間熱処理後水中へ急冷した。同様に、 $\text{CoMoO}_4\text{-Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8\text{-CoO}$ 3 相平衡を確認するために、Fig. 1 の点 B の組成になるように、 CoMoO_4 、 CoO および MoO_2 を秤量し ($\text{CoMoO}_4 : \text{CoO} : \text{MoO}_2 = 3 : 7 : 1$)，十分に混合後、圧縮成形し、これを石英管に真空封入し、1073 K で 331.2 ks (96 h) または 1273 K で同時間熱処理後水中へ急冷した。これらの試料について X 線回折を行い、平衡相を同定した。

2. 電池構成

後述するように上記の 2 つの 3 相平衡を確認することができたので、 CoMoO_4 の標準生成ギブスエネルギー $\Delta_f G^\ominus(\text{CoMoO}_4)$ および $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の標準生成ギブスエネルギー $\Delta_f G^\ominus(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8)$ を求めるために、つぎの電池表式で表される電池を組み立てた。

電池 (I) : $\text{Pt} | \text{CoMoO}_4, \text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8, \text{MoO}_2 | \text{YSZ} (8) | \text{air} | \text{Pt}$ 。

電池 (II) : $\text{Pt} | \text{CoMoO}_4, \text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8, \text{CoO} | \text{YSZ} (8) | \text{air} | \text{Pt}$ 。

YSZ (8) は 8 mol% の Y_2O_3 で安定化した ZrO_2 固体電解質を表す。電池 (I) の電池反応は、

である。また、電池 (II) の電池反応は、

である。これらの電池反応に伴うギブスエネルギー変化は、酸素を理想気体として取り扱うと、つぎのようになる。

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{I}) &= 2\Delta_f G^\ominus(\text{CoMoO}_4) + \Delta_f G^\ominus(\text{MoO}_2) \\ &\quad - \Delta_f G^\ominus(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) - RT \ln (p_{\text{O}_2(\text{air})}/p^\ominus) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{II}) &= 6\Delta_f G^\ominus(\text{CoMoO}_4) - 2\Delta_f G^\ominus(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) \\ &\quad - 2\Delta_f G^\ominus(\text{CoO}) - 3RT \ln (p_{\text{O}_2(\text{air})}/p^\ominus) \end{aligned} \quad (4)$$

ただし、 $p^\ominus$ は標準状態の圧力である。したがって、YSZ (8) の酸素イオンの輸率が 1 であるならば、電池の起電力と電池反応に伴うギブスエネルギー変化との間には、つぎの関係がある。

$$\begin{aligned} -4FE(\text{I}) &= \Delta G(\text{I}) \\ &= 2\Delta_f G^\ominus(\text{CoMoO}_4) + \Delta_f G^\ominus(\text{MoO}_2) \\ &\quad - \Delta_f G^\ominus(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) - RT \ln (p_{\text{O}_2(\text{air})}/p^\ominus) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} -12FE(\text{II}) &= \Delta G(\text{II}) \\ &= 6\Delta_f G^\ominus(\text{CoMoO}_4) - 2\Delta_f G^\ominus(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) \\ &\quad - 2\Delta_f G^\ominus(\text{CoO}) - 3RT \ln (p_{\text{O}_2(\text{air})}/p^\ominus) \end{aligned} \quad (6)$$

式 (5) と (6) を連立させて解くと、 $\Delta_f G^\ominus(\text{CoMoO}_4)$ と $\Delta_f G^\ominus(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8)$ を求める式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\ominus(\text{CoMoO}_4) &= 4FE(\text{I}) - 6FE(\text{II}) + \Delta_f G^\ominus(\text{MoO}_2) \\ &\quad + \Delta_f G^\ominus(\text{CoO}) + (1/2)RT \ln (p_{\text{O}_2(\text{air})}/p^\ominus) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\ominus(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) &= 12FE(\text{I}) - 12FE(\text{II}) \\ &\quad + 3\Delta_f G^\ominus(\text{MoO}_2) + 2\Delta_f G^\ominus(\text{CoO}) \end{aligned} \quad (8)$$

式 (7) と (8) に含まれている $\Delta_f G^\ominus(\text{MoO}_2)$ と $\Delta_f G^\ominus(\text{CoO})$ の値はすでに報告されている⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。また、大気中の酸素分圧 $p_{\text{O}_2(\text{air})}$ は、21226 Pa (0.20948 atm) である⁽¹⁷⁾。したがって、電池 (I) と電池 (II) の起電力 $E(\text{I})$ と $E(\text{II})$ を測定すれば、 $\Delta_f G^\ominus(\text{CoMoO}_4)$ と $\Delta_f G^\ominus(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8)$ を式 (7) と (8) から求めることができる。

3. 電池の構造と操作

起電力測定は、前報に記述した装置を用いて行った⁽⁹⁾。温度は金およびアルミニウムの融点で補正した Pt-PtRh 熱電対により測定した。

III. 結果と考察

1. 3 相平衡の確認

実験方法の 1 の (6) に記述したようにして作製した試料の組成、熱処理条件ならびに X 線回折により同定した相を Table 1 に示す。組成 A の試料では、熱処理すると出発物質の一つである CoO が消失し、新たに $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ が生成し、 CoMoO_4 と $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ と MoO_2 以外の相はなんら検出されなかった。したがって、組成 A の平衡相は CoMoO_4 と $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ と MoO_2 の 3 相であると考えてよい。また、組成 B の試料では、熱処理すると出発物質の一つである MoO_2 が消失し、新たに $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ が生成し、 CoMoO_4 と $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ と CoO 以外の相はなんら検出されなかった。したがって、組成 B の平衡相は CoMoO_4 と $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ と CoO の 3 相であると考えてよい。これらの結果から、Fig. 1 の CoMoO_4 - $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ - MoO_2 3 相平衡および CoMoO_4 - $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ -CoO 3 相平衡は、1073 K から 1273 K の温度範囲では間違いないと判断できる。

Table 1 Equilibrium phase.

Composition	Starting materials	Heat treatment	
		Temp.	Phases identified
A in Fig. 1	CoMoO ₄ CoO MoO ₂	1073 K	CoMoO ₄ , Co ₂ Mo ₃ O ₈ , MoO ₂
		1273 K	CoMoO ₄ , Co ₂ Mo ₃ O ₈ , MoO ₂
B in Fig. 1	CoMoO ₄ CoO MoO ₂	1073 K	CoMoO ₄ , Co ₂ Mo ₃ O ₈ , CoO
		1273 K	CoMoO ₄ , Co ₂ Mo ₃ O ₈ , CoO

2. 起電力の測定結果

電池 (I) および電池 (II) の起電力の測定結果を Fig. 2 に示

Fig. 2 Electromotive forces of the cells.

Cell (I) : Pt|CoMoO₄, Co₂Mo₃O₈, MoO₂|YSZ(8)|air|Pt.
Cell (II) : Pt|CoMoO₄, Co₂Mo₃O₈, CoO|YSZ(8)|air|Pt.

す。起電力と温度の間には、極めて良好な直線関係が認められた。最小二乗法を適用して求めた直線は、

$$E(\text{I}) = 1.034 - 3.001 \times 10^{-4} T \pm 3 \times 10^{-4} \text{ V}$$

$$E(\text{II}) = 0.8911 - 2.829 \times 10^{-4} T \pm 1 \times 10^{-4} \text{ V}$$

であった。±3×10⁻⁴ および ±1×10⁻⁴ は直線近似に伴う標準誤差 $\sigma_E(1-r^2)^{1/2}$ である。ここで、 σ_E は起電力 E の標準偏差、 r は相関係数である。

3. 標準生成ギブスエネルギーの計算結果

式 (7) と (8) を用いて $\Delta_f G^\circ(\text{CoMoO}_4)$ と $\Delta_f G^\circ(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8)$ を算出するのに必要な $\Delta_f G^\circ(\text{CoO})$ の値は、Ihsan Barin⁽¹⁵⁾ および JANAF⁽¹⁶⁾ の熱化学データ集に記載されている。それらの値を温度 1000 K~1300 K の温度範囲で温度の 1 次関数で表すと、次式が得られる。

$$\Delta_f G^\circ(\text{CoO}) = -233000 + 69.4T \pm 9 \text{ J/mol (Ihsan Barin)}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{CoO}) = -232800 + 69.6T \pm 8 \text{ J/mol (JANAF)}$$

両者は極めてよく一致しているため、本研究では JANAF の値を採用することにする。MoO₂ の標準生成ギブスエネルギーには著者らが起電力法で測定したデータ⁽⁹⁾

$$\Delta_f G^\circ(\text{MoO}_2) = -567700 + 160.1T \pm 200 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{MoO}_2) = -567700 + 160.0T \pm 200 \text{ J/mol}$$

を採用した。上付[○]は標準状態の圧力に 1 bar (100000 Pa) を、上付[△]は標準状態の圧力に 1 atm (101325 Pa) を採用したことを示す。

(1) CoMoO₄ の標準生成ギブスエネルギー

式 (7) を用いて計算した CoMoO₄ の標準生成ギブスエネルギーは、

$$\Delta_f G^\circ(\text{CoMoO}_4) = -917300 + 271.2T \pm 400 \text{ J/mol}$$

となった。この結果を標準圧力に 1 atm (101325 Pa) を採用する従来の標準状態へ換算すると、

$$\Delta_f G^\circ(\text{CoMoO}_4) = -917300 + 271.0T \pm 400 \text{ J/mol}$$

となる。

(2) Co₂Mo₃O₈ の標準生成ギブスエネルギー

式 (8) を用いて計算した Co₂Mo₃O₈ の標準生成ギブスエネルギーは、

$$\Delta_f G^\circ(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = -2003000 + 599.6T \pm 1000 \text{ J/mol}$$

となった。この結果を標準圧力に 1 atm (101325 Pa) を採用する従来の標準状態へ換算すると、

$$\Delta_f G^\circ(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = -2003000 + 599.2T \pm 1000 \text{ J/mol}$$

となる。

酸化物固体電解質を用いてギブスエネルギーの測定を行うためには、酸素イオンの輸率が実質上 1 と見なせるイオン伝導領域内で起電力測定を行わねばならない。Schmaltzried⁽¹⁸⁾ によれば、酸素イオンの輸率 t_{ion} は次式で与えられる。

$$t_{\text{ion}} = 1 / \{1 + (p_\ominus / p_{\text{O}_2})^{1/4}\} \quad (9)$$

$p_\ominus$ は過剰電子の存在により $t_{\text{ion}} = 0.5$ になるときの酸素分圧である。 $p_\ominus$ は、Iwase ら⁽¹⁹⁾ によれば、次式で与えられる。

$$\log (p_\ominus / \text{Pa}) - \log (101325) = 18.08 - 6.24 \times 10^4 / T \quad (10)$$

電池 (I) の平衡酸素分圧は、起電力値 $E(\text{I})$ から計算すると、1123 K で 6.5330971×10^{-9} Pa、1273 K で 1.0052121×10^{-6} Pa であり、この時の t_{ion} を上の 2 つの式から計算すると、それぞれ 0.999999、0.999999 となった。また、電池 (II) の平衡酸

素分圧は、起電力値 $E(\text{II})$ から計算すると、1123 K で $1.0804495 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, 1273 K で $8.2885385 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ であり、この時の t_{ion} を上の2つの式から計算すると、それぞれ 0.999999, 0.999999 となった。したがって、本研究の起電力値はすべて酸素イオン伝導領域で測定されたものと見なせる。

4. 文献値との比較

これまでのところ、 CoMoO_4 および $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の標準生成ギブスエネルギーを測定した報告は見当たらない。幸い、Maruyama と Saito により次式

で表される反応の標準反応ギブスエネルギーが、酸化物固体電解質を用いる起電力法により測定されている⁽¹¹⁾。

$$\Delta G^\circ = 176000 - 50.4T \text{ J/mol} \quad (1115 \sim 1282 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ = 176000 - 50.45T \text{ J/mol} \quad (1115 \sim 1282 \text{ K})$$

そこで、本研究で測定した CoMoO_4 および $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の標準生成ギブスエネルギーを用いて、式(11)の標準反応ギブスエネルギーを計算し、それを Maruyama と Saito の測定結果と比較することにする。本研究の結果を用いて計算した標準反応ギブスエネルギー変化は、

$$\Delta G^\circ = 172000 - 48.1T \pm 700 \text{ J/mol} \quad (1123 \sim 1273 \text{ K})$$

となった。両結果の比較を Fig. 3 に示す。両結果は良く一致しているとみなせる。

Fig. 3 Standard Gibbs energy change for the reaction: $\text{CoMoO}_4 \rightarrow (1/3)\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8 + (1/3)\text{CoO} + (1/2)\text{O}_2$.

N. 結 言

CoMoO_4 および $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の標準生成ギブスエネルギーを、1123~1273 K の温度範囲で、酸化物固体電解質を用いる起電力法により測定した。得られた結果はつぎのとおりである。

$$(1) \quad \Delta_f G^\circ(\text{CoMoO}_4) = -917300 + 271.2T \pm 400 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{CoMoO}_4) = -917300 + 271.0T \pm 400 \text{ J/mol}$$

$$(2) \quad \Delta_f G^\circ(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = -2003000 + 599.6T \pm 1000 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8) = -2003000 + 599.2T \pm 1000 \text{ J/mol}$$

ただし、上付き[○]は標準状態の圧力に 1 bar (100000 Pa) を、上付き[°]は標準状態の圧力に 1 atm (101325 Pa) を採用したことを示す。

本研究の実験に協力された姫路工業大学金属材料工学科卒業生 世良 昌氏に感謝します。

文 献

- (1) 大森慎一郎, 橋本雅彦: 粉体および粉末冶金, **20**(1973), 80.
- (2) 大森慎一郎, 橋本雅彦: 日本金属学会誌, **40**(1976), 601.
- (3) S. Omori and J. Moriyama: Trans. JIM, **21**(1980), 790.
- (4) 大森慎一郎, 橋本雅彦, 香山滉一郎: 日本金属学会誌, **46**(1982), 760.
- (5) 大森慎一郎, 橋本雅彦, 香山滉一郎: 高温学会誌, **7**(1981), 204.
- (6) 大森慎一郎, 橋本雅彦, 香山滉一郎: 日本金属学会誌, **45**(1981), 1107.
- (7) 大森慎一郎, 橋本雅彦, 香山滉一郎: 高温学会誌, **8**(1982), 221.
- (8) 香山滉一郎, 橋本雅彦: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1129.
- (9) 香山滉一郎, 橋本雅彦, 鈴木建次, 亀山修司: 日本金属学会誌, **53**(1989), 183.
- (10) 香山滉一郎, 橋本雅彦, 鈴木建次, 松尾英樹: 粉体および粉末冶金, **36**(1989), 926.
- (11) T. Maruyama and Y. Saito: DENKI KAGAKU, **58**(1990), 498.
- (12) J. M. J. G. Lipsch and G. C. A. Schuit: J. Catal., **15**(1969), 163.
- (13) A. W. Sleight and B. L. Chamberland: Inorg. Chem., **7**(1968), 1672.
- (14) G. W. Smith and J. A. Ibers: Acta Cryst., **19**(1965), 269.
- (15) Ihsan Barin Thermochemical Data of Pure Substances, Ed. by F. Sauert, E. Schultz-Rhönhof, W. S. Sheng, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1989), 406.
- (16) JANAF Thermochemical Tables, 3rd Ed., M. W. Chase Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, American Chemical Society and American Institute of Physics for National Bureau of Standard, (1985), 924.
- (17) 日本化学会編: 化学便覧基礎編 I, 改定 3 版, 丸善, (1984), I-22.
- (18) H. Schmaltzried: Z. Phys. Chem., **38**(1963), 87.
- (19) M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi and T. Yamasaki: Trans. JIM, **25**(1984), 43.