



JAEA-Research

2009-037

JAEA
Research

高レベルおよび TRU 廃棄物地層処分の 性能評価のための JAEA 熱力学データベース： コバルトおよびニッケルの熱力学データ選定

JAEA Thermodynamic Database for Performance Assessment of
Geological Disposal of High-level and TRU Wastes:
Selection of Thermodynamic Data of Cobalt and Nickel

北村 晓 桐島 陽 斎藤 拓巳 濵谷 早苗 栄山 修 油井 三和
Akira KITAMURA, Akira KIRISHIMA, Takumi SAITO, Sanae SHIBUTANI
Osamu TOCHIYAMA and Mikazu YUI

地層処分研究開発部門
地層処分基盤研究開発ユニット
Geological Isolation Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate

November 2009

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail: ird-support@jaea.go.jp

高レベルおよび TRU 廃棄物地層処分の性能評価のための JAEA 熱力学データベース：
コバルトおよびニッケルの熱力学データ選定

日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門
地層処分基盤研究開発ユニット
北村 晓, 桐島 陽^{*1}, 斎藤 拓巳^{*2}, 濵谷 早苗^{*3}, 枝山 修^{*3}, 油井 三和⁺

(2009 年 9 月 9 日受理)

高レベル放射性廃棄物および TRU 廃棄物の地層処分の性能評価に用いるための熱力学データベースの整備の一環として、コバルトおよびニッケルの熱力学データ選定を実施した。コバルトについては、熱力学データが報告されている文献の調査を広範囲に行うとともに、各化学種の熱力学データの選定のために文献の詳細なレビューを行った。ニッケルについては、経済協力開発機構原子力機関が公開している熱力学データベースの内容を精査したうえで、最新の文献調査を行うとともに、各化学種の熱力学データの選定を行った。地層処分における地下水条件のもとで存在の可能性がある化学種でありながら、これらの調査でそのデータが欠落しているものについては、ニッケルとコバルトは化学挙動が類似していると考えられることを利用して、熱力学データを推定してデータベースの補完を行った。

本報告書の一部は、財団法人原子力安全研究協会が日本原子力研究開発機構との契約により実施した業務成果に関するものである。

核燃料サイクル工学研究所（駐在）：〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

⁺ 地層処分研究開発部門

^{*1} 東北大学多元物質科学研究所

^{*2} 東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻

^{*3} 財団法人原子力安全研究協会

JAEA Thermodynamic Database for Performance Assessment of Geological Disposal of
High-level and TRU Wastes:
Selection of Thermodynamic Data of Cobalt and Nickel

Akira KITAMURA, Akira KIRISHIMA^{*1}, Takumi SAITO^{*2}, Sanae SHIBUTANI^{*3},
Osamu TOCHIYAMA^{*3} and Mikazu YUI⁺

Geological Isolation Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 9, 2009)

Within the scope of the JAEA thermodynamic database project for performance assessment of geological disposal of high-level and TRU wastes, the selection of the thermodynamic data on the inorganic compounds and complexes of cobalt and nickel have been carried out. For cobalt, extensive literature survey has been performed and all the obtained literatures have been carefully reviewed to select the thermodynamic data. Selection of thermodynamic data of nickel has been based on a thermodynamic database published by the Nuclear Energy Agency in the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD/NEA), which has been carefully reviewed by the authors, and then thermodynamic data have been selected after surveying latest literatures. Based on the similarity of chemical properties between cobalt and nickel, complementary thermodynamic data of nickel and cobalt species expected under the geological disposal condition have been selected to complete the thermodynamic data set for the performance assessment of geological disposal of radioactive wastes.

Keywords: Thermodynamic Database, Performance Assessment, Geological Disposal, High-Level Radioactive Waste, TRU Waste, Data Selection, Nickel, Cobalt

Part of this work was performed by the Nuclear Safety Research Association under contract with Japan Atomic Energy Agency.

⁺ Geological Isolation Research and Development Directorate

^{*1} Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

^{*2} Department of Nuclear Engineering and Management, University of Tokyo

^{*3} Nuclear Safety Research Association

目次

1. 緒言	1
1.1 放射性廃棄物地層処分におけるコバルトおよびニッケル	1
1.2 コバルトおよびニッケルの化学的性質	1
1.3 熱力学データベースの整備状況および本報告の目的	2
2. 熱力学データ選定の基本方針	3
2.1 全体計画概要	3
2.2 コバルトの熱力学データ選定方法	4
2.3 ニッケルの熱力学データ選定方法	6
2.4 化学アナログによるコバルトおよびニッケルの熱力学データの推定	6
3. コバルトの熱力学データ選定	7
3.1 基盤情報	7
3.2 文献レビュー結果	7
4. ニッケルの熱力学データ選定	22
4.1 既往の熱力学データベースにおけるニッケルの選定値	22
4.2 NEA-TDB で採用されなかった熱力学データ追加の検討	23
5. コバルトおよびニッケルの熱力学データ選定のためのデータ補完	26
5.1 平衡定数から標準生成自由エネルギーの導出	26
5.2 化学的類似性に基づくデータ補完手法	26
5.3 JAEA-TDB のために選定された熱力学データ	27
6. 結言	29
参考文献	30
付録 コバルトの熱力学データ選定に関する文献の個別レビュー結果	60

Contents

1.	Introduction	1
1.1	Cobalt and nickel in radioactive waste management	1
1.2	Chemical properties of cobalt and nickel	1
1.3	Status of development of thermodynamic database and objective of present report	2
2.	Basic principle on development of thermodynamic database	3
2.1	Summary of fundamental plan	3
2.2	Procedure for selection of thermodynamic data of cobalt.....	4
2.3	Procedure for selection of thermodynamic data of nickel.....	6
2.4	Estimation of thermodynamic data of cobalt and nickel with a chemical analogue	6
3.	Selection of thermodynamic data of cobalt	7
3.1	Basic information	7
3.2	Results of literature survey and review	7
4.	Selection of thermodynamic data of nickel	22
4.1	Selected thermodynamic values of nickel in previous databases.....	22
4.2	Discussion of additional selection of thermodynamic data.....	23
5.	Supplement of thermodynamic data of cobalt and nickel	26
5.1	Calculation of Gibbs energy of formation.....	26
5.2	Supplement of thermodynamic data with a chemical analogue	26
5.3	Selected thermodynamic data of cobalt and nickel for JAEA-TDB	27
6.	Conclusions	29
	References	30
	Appendix 1. Detailed review of thermodynamic data of cobalt.....	60

List of Tables

Table 1	Chemical properties of cobalt and nickel.....	37
Table 2	Selected Gibbs free energy of formation and reaction of Co(cr), Co ²⁺ and Co ³⁺	37
Table 3	Experimentally obtained hydrolysis constants of Co(II)	38
Table 4	Thermodynamic data on Co(OH) ⁺ for the reaction Co ²⁺ + H ₂ O ⇌ Co(OH) ⁺ + H ⁺	39
Table 5	Experimentally obtained stability constant of CoF ⁺	39
Table 6	Thermodynamic data on CoF ⁺ for the reaction Co ²⁺ + F ⁻ ⇌ CoF ⁺	40
Table 7	Experimentally obtained stability constant of CoCl ⁺	40
Table 8	Experimentally obtained stability constants of sulfide complexes of Co(II).....	41
Table 9	Experimentally obtained stability constants of sulfate complexes of Co(II)	42
Table 10	Thermodynamic data on CoSO ₄ (aq) for the reaction Co ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ CoSO ₄ (aq)....	43
Table 11	Experimentally obtained stability constant of nitrate complex of Co(II)	43
Table 12	Experimentally obtained stability constant of ammonium complexes of Co(II)	44
Table 13	Selected stability constants of ammonium complexes of Co(II) at zero ionic strength	45
Table 14	Experimentally obtained stability constant of phosphate complexes of Co(II)	45
Table 15	Experimentally obtained stability constant of carbonate complexes of Co(II).....	45
Table 16	Selected equilibrium constants of Co(II) complexes	46
Table 17	Thermodynamic data of nickel selected in JNC-TDB	47
Table 18	Selected thermodynamic data on nickel in PSI-TDB (version 01/01) compared with the old version (05/92).....	48
Table 19	Part of selected thermodynamic data for nickel compounds and complexes in NEA-TDB with some tentative values selected by the authors (written in <i>italic</i> letters)	51
Table 20	Obtained thermodynamic data for cobalt and nickel compounds and complexes from a chemical analogue using Equations (35) and (37)	53
Table 21	Selected thermodynamic data for cobalt compounds and complexes for JAEA-TDB	54
Table 22	Selected thermodynamic data for nickel compounds and complexes for JAEA-TDB	56

List of Figures

Figure 1	Extrapolation of stability constant of CoF^+ to $I_m = 0$ with SIT method	58
Figure 2	Extrapolation of stability constant of CoCl^+ to $I_m = 0$ in NaClO_4 (blue) and HClO_4 (red) media with SIT method	58
Figure 3	Correlation of Gibbs free energy of formation between nickel and cobalt.....	59
Figure 4	Correlation of equilibrium constant ($\log_{10} K^\circ$) between nickel and cobalt.....	59

1. 緒言

1.1 放射性廃棄物地層処分におけるコバルトおよびニッケル

高レベルおよび地層処分対象の TRU 廃棄物の地層処分において、ガラス等の固化体に含まれる放射性核種の移行を支配する最も可能性の高い経路は、固化体に地下水が接触することにより放射性核種が地下水中に溶出し、人工バリアおよび天然バリア中を移行していく経路であると考えられる。したがって、様々な状態にある地下水中における放射性核種の溶解、人工バリアや天然バリアに対する収着および拡散挙動は、地層処分の性能評価を行ううえで重要な情報である。特に、溶解度は地下水中に含まれる放射性核種の濃度の最大値を規定し、錯生成挙動は人工バリアや天然バリアに対する収着および拡散挙動を明らかにするための基盤情報となることから、核種移行挙動の中でも最も重要な分野であると言える。

放射性廃棄物地層処分において問題となるコバルト (Co) およびニッケル (Ni) の放射性核種は、核燃料を収容する燃料被覆管や周囲の構造材の構成材料であるステンレス鋼やジルカロイ等の放射化によって生成する Ni-59, Ni-63 および Co-60 である。半減期は、Co-60 が 5.271 年であるのに対して、Ni-59 が 7.6×10^4 年、Ni-63 が 100.1 年であり、特に TRU 廃棄物の地層処分の性能評価において、評価の対象となる。Co-60 および Ni-63 は初期の TRU 廃棄物のハル（被覆管廃材）やエンドピースの廃棄体中の放射能インベントリに対して最も高い寄与をする核種であり、Ni-59 は数千年以後の廃棄体に対して最も高い寄与をする核種である¹⁾ことから、コバルトおよびニッケルの熱力学データの整備が必要とされている。

1.2 コバルトおよびニッケルの化学的性質

コバルトおよびニッケルの主な化学的性質を、Table 1 にまとめる。原子番号はそれぞれ 27 と 28 と隣同士であり、d 遷移元素として電子配置が類似している。單原子気体における 3d 電子の数は、コバルトが 7、ニッケルが 8 であり、いずれも d 軌道の半充填や充填の効果を受けにくく、配位子の近接による d 軌道の分裂もほぼ同様と予測できる。実際に、第 1~第 3 イオン化エネルギー（エンタルピー）も、非常によく似た値となっている。この結果水溶液中での安定な酸化状態はともに 2 価であり、4~6 の配位数に対するイオン半径も極めて近接している。さらに、酸・塩基反応における分極のしやすさを示す「硬さ」の分類では、Co²⁺ および Ni²⁺ のいずれもが（硬い酸でも軟らかい酸でもなく）「中間に属するもの」となっている。5.2 節で述べるように、Co²⁺ および Ni²⁺ は、OH⁻ や F⁻ といった「硬い」（分極しにくく電気陰性度が大きい）塩基とも、SCN⁻ や CN⁻

といった「軟らかい」（分極しやすく電気陰性度が小さい）塩基とも錯体を形成し、いずれの熱力学データもよく類似している。こうした Co^{2+} および Ni^{2+} の化学的性質の類似性（化学アナログ）を考慮に入れ、いずれかの熱力学データが未報告である場合には、 Co^{2+} および Ni^{2+} のその他の熱力学データの相関関係を用いてその値を推定し、性能評価で用いるべき熱力学データの推定値として選択した。

1.3 热力学データベースの整備状況および本報告の目的

ニッケルが地層処分の性能評価上重要な元素であることは諸外国でも認識されており²⁻⁴⁾、経済協力開発機構原子力機関（OECD/NEA）においても熱力学データベース（TDB）プロジェクトの第2フェーズでニッケルの熱力学データベース（NEA-TDB）が整備されている⁵⁾。この NEA-TDB では、世界各国から専門家が集まり、実験的に取得された熱力学データに関する文献調査を行い、実験手法や実測値についてレビューを実施し、信頼できる値のみを選定している。したがって、その存在が確実と考えられる化合物もしくは溶存化学種についても、実験的に取得された熱力学データの信頼性が高い場合には選定値を提示していない（たとえば $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq})$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ($n: 1 - 6$)）。このため、地層処分の性能評価を行うためには、NEA-TDB で選定されていない化合物の熱力学データをも必要とする場合が生じる。本報告では、NEA-TDB を基盤にしつつ、さらに性能評価で必要とするであろう熱力学データについては、化学アナログなどの議論に基づき追加で選定することにした。

一方、コバルトについては、高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価対象核種ではないことから、これまで性能評価用の熱力学データベースが整備されてきていない。したがって、まず、本報告で示す検討において、NEA-TDB のレビューにおけるのと同様の手順および選定基準を用いて、実験的に取得された熱力学データに関する文献調査を行い、実験手法や実測値についてレビューを実施し、信頼できる値を選定した。

さらに、前節で述べたように、コバルトとニッケルは化学的性質が類似していることから、両者の既報の熱力学データの相関関係を基に、未報告の化合物および溶存化学種の熱力学データの推定を行った。

以上の手順で得られたコバルトおよびニッケルの熱力学データを、日本原子力研究開発機構の熱力学データベース（JAEA-TDB）の選定値として採用することとした。

2. 热力学データ選定の基本方針

2.1 全体計画概要

JAEA-TDBの詳細な全体計画は別途公開される⁶⁾ことから、本報告では概要のみを記す。

JAEA-TDBにて掲載する熱力学データは、標準生成自由エネルギー ($\Delta_f G^\circ_m$)、反応の平衡定数 (K°)、反応の自由エネルギー ($\Delta_r G^\circ_m = R T \ln K^\circ$; R は気体定数、 T は絶対温度) の掲載を必須とし、熱力学データの重要性および値の信頼性に応じて、エンタルピーやエントロピー、熱容量等の掲載を推奨するものとする。

熱力学データを掲載する化学形は、主に自然界や地層処分環境中に存在すると考えられるものとする。例えば金属元素の場合、ハロゲン、酸素、炭素、窒素、硫黄、リンなどを含む化合物との間で形成される化合物もしくは錯イオンに対する熱力学データが主な掲載対象となる。有機配位子に対する錯生成定数は、NEA-TDBの掲載値⁷⁾のみを掲載対象として検討する。性能評価上の対象元素ではないものの掲載を必要とする熱力学データについては、NEA-TDBに掲載されているコアデータ (Auxiliary Data)⁸⁾を用いるものとする。

実験データが存在する場合のデータレビューおよびレビューに基づく値の選定は、原則として、OECD/NEAによる熱力学データベース選定のためのガイドライン (TDB-1⁹⁾) に従うこととする。このガイドラインに従って熱力学データが収集および選定されている熱力学データベース (たとえばNEA-TDB⁸⁾、Nagra/PSI-TDB²⁾、Lothenbach et al.¹⁰⁾) が整備されているものについては、最新の文献を調査し、データベースの内部整合性を確認したうえで引用することを許可する。その他の場合は、文献調査により熱力学データを収集したうえで、収集した熱力学データのレビューおよびデータ選定を行う。

実験データが存在しない場合で、化学的類似元素に対する値が存在する場合には、化学的類似元素の値に基づく値やモデルによる推定値の適用を検討する。また、十分に信頼性の高い熱力学データの提示ができない場合であっても、地層処分の性能評価においてその存在に留意する必要がある固相および錯体種の熱力学データについては、掲載するデータの品質および今後のデータ整備の必要性を明記しつつ、暫定値を採用する場合がある。

全ての熱力学データは、温度298.15 K、イオン強度0における値で整備する。また、濃度は全て質量モル濃度 (m; mol·kg⁻¹) 単位とし、必要に応じて、他の濃度単位 (例えば、モル濃度M; mol·dm⁻³) からの換算を行っている。活量補正には、原則としてイオン相互作用理論 (SIT) に基づくモデルを用いることとする。

2.2 コバルトの熱力学データ選定方法

2.2.1 はじめに

コバルトは、JNC-TDB¹¹⁾、Nagra/PSI-TDB²⁾、NEA-TDBといった、地層処分の性能評価に用いるための熱力学データベースの対象元素には含まれていない。したがって、既往の熱力学データの収集から開始し、OECD/NEAによる熱力学データベース選定のためのガイドライン(TDB-1⁹⁾)に従い、熱力学データのレビューおよび選定を実施した。具体的な手順を以下に示す。

2.2.2 データ収集

個別元素の熱力学レビューをするにあたって、まずは目的とする元素についてのオリジナルの実験データ報告を検索・収集した。コバルトの熱力学データのレビューでは、まず、種々の文献検索サービスおよびインターネット検索を用いて、[cobalt] + [配位子名] + [complexation] というようにキーワード検索を実施した。他にも、「aqueous」「hydrolysis」「solubility」「equilibrium constant」「stability constant」など単語を変えて試行錯誤を重ねた。膨大な件数が該当するため、更に重複キーワードを増やすか、もしくは、[1960年以降] というように年代を区切って検索した。数百件レベルまで絞った段階からは、論文タイトルや要旨を表示して目的とする関連の文献に絞り込み、有望な論文の全文を取り寄せた。原則として、要旨の内容を吟味する段階までは使用言語を限定せず、詳細調査の必要性を検討した。

他に、SC-database¹²⁾と NIST 金属錯体安定度定数データベース¹³⁾にコンパイルされている文献を検索した。この中では、対象とする〔金属イオン〕 + [配位子] という検索条件で適切な報告を直接抽出した。SC-database¹²⁾では、実験条件が見やすく整理されており、溶媒や温度条件などにより更に絞り込むことも可能であった。NIST 金属錯体安定度定数データベース¹³⁾では、溶液化学の専門家である著者がデータ選定で採用したデータがリストアップされているため、信頼性の担保となった。また、採用できないと評価したデータも別にリストアップされているため、重要な情報源として参考になった。収集した文献の引用文献から、二次的に実験データ情報がもたらされることもあった。

2.2.3 実験データレビュー

次に、それぞれの実験データの品質について評価した。熱力学データ取得のための種々の手法について、実験手法の評価、測定値の取扱いの評価、算出された熱力学データの評価を実施し、そのデータを採用するかどうかを判断した。

実験の詳細や測定値の取扱いを評価する際には、標準状態、計算に用いる物理化学定

数、他化学種の熱力学データなど、補助データの値が既存データベースの値と一致していることを確認し、一致していない場合は必要な補正を実施した。溶液中の実験では実験温度が明記されていない場合も多いので、実験温度が (25 ± 5) °C程度ならば、平衡定数の対数値で 0.1 程度の誤差を過大に付与して検討に入れることとした。圧力については、熱量測定の場合を除いて明記していない場合がほとんどであるものの、特に圧力変化を伴わない実験系の場合や系に気体を含まない溶液中の実験の場合は、大気圧として問題ないと判断した。

溶液化学で特に留意する必要があるのは、液相化学種の活量の取扱い方法であった。目的とする金属イオンとの錯生成を無視できない溶質が用いられている場合は、(i)目的とする金属との錯生成を考慮した解析を実施する、(ii)再解析に必要な情報が得られない場合は検討から排除する、のいずれかの対応を行った。ただし、希少で貴重な実験データの場合、イオン強度が 1 規定量 (N) 以内で溶質との錯形成の影響が十分に小さいと考えられるときは、(iii) 平衡定数の対数値で 0.5 程度の誤差を過大に付与して検討データとして採用する、こともあった。水溶液の pH が電極の表示値そのままである場合は、 $[H^+]$ の活量を考慮した値に換算するか、平衡定数の対数値で 0.1 程度の誤差を過大に付与するかの対応を行った。

データを採用するにあたっては、付随する不確実性も考慮した。付随する誤差の大きさが実験データの信頼性を直接示すものではないものの、誤差伝播により平衡定数の対数値で 1 以上の系統誤差を生じた場合は、その実験データの品質は良いとは言えず、採用しても無意味なので、検討から排除するのが適当と判断した。必要な補正がなされた採用データの有効数字は、計算途中で桁落ちとか丸めとかにより計算誤差が生じてしまわないように、最終的に値が導出されるまでは、常に 1 もしくは 2 桁多く表示することとした。

2.2.4 データ選定

採用データが複数あり、複数のイオン強度 (I) における値が報告されている場合は、SIT 法により $I=0$ の値を決定した。いずれの報告値も適切で、算出されたデータが採用すべきと判断されるものならば、それぞれの値に付随する誤差を基に重みを付けて加重平均することを検討した。

採用データが 1 つの場合、これを選定データとした。この場合、採用データの不確実性をそのまま選定データの不確実性とした。

採用データが全くない場合は、化学アナログ等を用いて推定された値を暫定値として掲載することとした。

2.3 ニッケルの熱力学データ選定方法

ニッケルについては OECD/NEA において数多くの熱力学データが専門家によってレビューされ、熱力学データベースが公開されている⁵⁾ことから、その内容を精査したうえで、地層処分環境中で存在すると思われる化合物および溶存錯体種の熱力学データを抽出することとした。また、OECD/NEA が熱力学データを選定しなかった化合物および溶存錯体種について、地層処分の性能評価上重要であると判断されたものについては、暫定値として OECD/NEA が最適値と判断した値を採用することとした。また、OECD/NEA の熱力学データベースのレビュー対象とならなかった熱力学データを検索するために、2000 年以降の公開文献を対象として文献調査を行った。結果として、地層処分の性能評価上重要と思われる熱力学データは発見されなかった。

2.4 化学アナログによるコバルトおよびニッケルの熱力学データの推定

上述の方法で得られた熱力学データをニッケルとコバルトで比較すると、一方の元素のみで熱力学データが選定されている化合物および溶存化学種が散見される。ニッケルとコバルトの化学的類似性を考えると、片方の元素で報告されている化学形はもう一方の元素でも存在している可能性が高い。このことから、化学アナログを用いて熱力学データの補完を行うこととした。詳細は後述する。

3. コバルトの熱力学データ選定

3.1 基盤情報

コバルトには 0 値, II 値, III 値が存在することが知られている¹⁴⁾。それぞれの生成ギブス自由エネルギーの値は、Table 2に示す NBS Table¹⁵⁾の採用値を用いることとし、併せて反応の自由エネルギーおよび平衡定数を導出した。

コバルトは地殻中に約 0.0025% 含有されており、スクッテルド鉱 (CoAs_2)、輝コバルト鉱 (CoAsS)、および酸化物 (コバルトグリーン; $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$) として鉱物の形で存在する。-I 値から V 値までの化合物が知られているが、II 値と III 値のものが多い。水溶液中では II 値が安定で、III 値のコバルトは強力な酸化剤であり、非常に不安定である。II 値と III 値錯体については、配位化学、配位子置換反応、電子移動反応などの基本的性質が古くから研究されている¹⁴⁾。

硫酸還元菌が存在する嫌気条件下において硫化コバルト ($\text{Co}^{\text{II}}\text{S}$) を生成するが、好気条件へと酸化還元状態が変化すると易溶性となる¹⁶⁾。

3.2 文献レビュー結果

3.2.1 水酸化物および加水分解種

コバルト(II)と水酸化物イオンの錯生成 (加水分解反応) の安定度定数に関する研究は、ガラス電極を用いた pH 測定が頻繁に行われるようになった 1950 年代より様々な条件で実施されている。文献レビューから得られた報告値の一覧を Table 3 に示す。表中の “ $\log_{10} \beta_{\text{reported}}$ ” は各文献の報告値であり、“ $\log_{10} \beta_m^{(\text{a})} \text{accepted}$ ” は報告値を質量モル濃度定義に変換し、必要に応じて標準偏差の付与もしくは再評価を行った本レビューの採用値である。“ $\log_{10} \beta_m^{(\text{a})} \text{accepted}$ ” の値が “-” と記されている文献は、レビューの結果不採用となったものである。不採用の理由については後述する。

溶存化学種である CoOH^+ や $\text{Co(OH)}_2(\text{aq})$ が生成する反応の平衡定数は、主に一定濃度の Co^{2+} を含む溶液にアルカリ溶液を滴下し pH の変化を測定する電位差滴定や、一定濃度の酸溶液に種々の濃度のコバルト(II)を共存させ、その際の pH 変化の測定から導出されている。どちらの方法においても溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ をいかに正確に測定できるかが得られる平衡定数の信頼性を左右することになるが、Table 3 に示した多くの文献において IUPAC の定めた通常の校正法により校正した電極を接続した pH メータの読み値 pH_r を直接、水素イオン濃度の負の対数値 $-\log [\text{H}^+]$ (= pcH とする) としている。 pH_r と pcH の値の差は、支持電解質の種類、濃度、溶液の温度や電極の状態といった因子に依存するが、例えば温度が 25 °C でイオン強度が NaClO_4 にて 1 M に調

整されている溶液では、 pH_r 値と pcH 値の差は 0.3 程度となり、無視できない大きさとなる。このため、本レビューでは pH_r から pcH への補正が適切になされていない論文の平衡定数報告値については、相当の誤差を新たに付与しレビュー採用値とした。また、Table 3 では文献の平衡定数が $I = 0.1M$ 以上のイオン強度での値であった場合、モル濃度 ($M: mol \cdot dm^{-3}$) で定義された平衡定数 $\log_{10} \beta$ を質量モル濃度 ($m: mol \cdot kg^{-1}$) で定義された平衡定数 $\log_{10} \beta_m$ に換算している。加水分解種の平衡定数については、文献によつて、 $Co^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Co(OH)^+$ のように OH^- を用いた定義と、 $Co^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Co(OH)^+ + H^+$ のように H^+ を用いた定義が混在している。そこで、本レビューでは文献間の平衡定数の比較を容易にするために、全て後者の定義における平衡定数に換算した。この際に必要となる水のイオン積 ($K_w = [H^+][OH^-]$) の値は、NIST データベース¹³⁾に収録されている値を用いた。ここから、以下の式に従い SIT 法による線形回帰分析から、 $I_m = 0$ における第一加水分解定数 ($\log_{10} \beta_{1,m}^\circ$) を求めることを試みた。

$$\log_{10} \beta_{1,m} - \Delta z^2 D - \log_{10} a_{H_2O} = \log_{10} \beta_{1,m}^\circ - \Delta \varepsilon I_m \quad (1)$$

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon(Co(OH)^+, ClO_4^-/Cl^-) + \varepsilon(H^+, ClO_4^-/Cl^-) - \varepsilon(Co^{2+}, ClO_4^-/Cl^-) \quad (2)$$

支持塩として $NaClO_4$ を用いた系では文献¹⁷⁻¹⁹⁾ の採用値を、 KCl を用いた系では文献²⁰⁾ の採用値を用いて計算を行った。どちらの系においても、線形回帰分析に供するデータ数が 3 点または 1 点と少ないため、生成化学種の相互作用パラメータは以下の化学アナログ値⁸⁾を用いた。

$$\varepsilon(Co(OH)^+, ClO_4^-) \cong \varepsilon(Ni(OH)^+, ClO_4^-) = 0.14 \pm 0.07$$

$$\varepsilon(Co(OH)^+, Cl^-) \cong \varepsilon(Ni(OH)^+, Cl^-) = -0.01 \pm 0.07$$

また、その他の相互作用パラメータとして次の値⁸⁾を用いた。

$$\varepsilon(H^+, ClO_4^-) = 0.14 \pm 0.02,$$

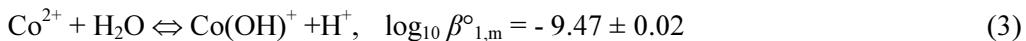
$$\varepsilon(Co^{2+}, ClO_4^-) = 0.34 \pm 0.03,$$

$$\varepsilon(H^+, Cl^-) = 0.12 \pm 0.01,$$

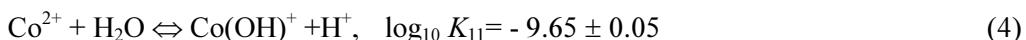
$$\varepsilon(Co^{2+}, Cl^-) = 0.16 \pm 0.02$$

得られた $I_m = 0$ における安定度定数は、 $NaClO_4$ 系では $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ = -9.49 \pm 0.02$ 、 KCl 系では $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ = -9.45 \pm 0.02$ であった。双方の値はそれぞれの信頼幅内にほぼ収まるた

め、これらの値の幾何平均値を計算し、以下の値を $I_m = 0$ における第一加水分解定数の採用値とした。



オークリッジ国立研究所 (ORNL) では、米国エネルギー省のプロジェクトとして行った金属イオンの加水分解反応の熱力学量についてのレビュー報告²¹⁾（以下、「ORNL レビュー」）において、イオン強度 0、温度 298.15 K におけるコバルト(II)の第一加水分解定数として、



という値を挙げている。この値は文献²²⁾からの引用値であり、この文献では 1960 年代以前の 2 つ平衡定数の報告値を Debye-Hückel 式によりイオン強度 0 に外挿している。平衡定数の出典となっている論文の年代や外挿に用いられているモデルを考慮すれば、本レビューの $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ$ の報告値(3)はより信頼性が高いと見なせる。

第一加水分解反応の反応エンタルピー変化 ΔH_r については Bolzan and Arvia¹⁷⁾, Ciasson and Tewari²⁰⁾にて報告がある。両文献とも反応の平衡定数をいくつかの温度にて決定し、その温度依存性から以下のファント・ホップ式を用いて ΔH_r を導出している。

$$\log K_0(T) = \log K_0(T_0) - \frac{\Delta H_r(T_0)}{R \ln(10)} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (5)$$

上式では、狭い温度範囲であれば反応の熱容量 C_p は温度に依存せず一定とみなせると仮定し、 $\log_{10} K(T)$ を $1/T$ に対してプロットすれば、その傾きから ΔH_r が求まるとしている。このため、文献²³⁾では(5)式の適用範囲は熱容量 C_p の温度依存性が無視できうる±10 K に留めるべきとしている。Bolzan and Arvia は、15~40 °C の範囲での 4 点の平衡定数に対して(5)の線形回帰を行い ΔH_r を導出している¹⁷⁾が、Ciasson and Tewari は 25~200 °C の範囲での 4 点の平衡定数に対して線形回帰を行っており²⁰⁾、前述した適用温度範囲を大幅に超えている。このような範囲では反応の熱容量 C_p の温度依存性は無視できないため、本レビューではこの Ciasson and Tewari による ΔH_r の報告²⁰⁾を不採用とした。この結果、Table 4 に示した、Bolzan and Arvia の報告値¹⁷⁾を本レビューの採用値とした。

第二加水分解定数については、 $\text{Co(OH)}_2(s)$ の溶解度測定を行った文献^{19,24)}により報告

されている。両文献の測定の概要については $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ の溶解度積についての項にて後述するが、第二加水分解定数はコバルト(II)溶解度-pH 曲線の解析から導出されている。ゆえに溶液中の水素イオン濃度の情報が重要となるが、両文献とも pH_r から pcH への補正是行われておらず $\text{pH}_r = \text{pcH}$ となっている。ここに起因する平衡定数の不確実性を考慮し、平衡定数には誤差を新たに付与し、本レビューの採用値とした (Table 3)。こうして得られた Ćosović et al. の採用値¹⁹⁾を SIT 法による線形回帰分析から、 $I_m = 0$ での値に外挿したところ、 $\log_{10} \beta_{2,m}^\circ = -17.1 \pm 0.3$ であった。この際、電荷を有さない化学種である $\text{Co(OH)}_2(\text{aq})$ のイオン相互作用パラメータはゼロとした。外挿より求まった値は Gayer and Garrett の $I_m = 0$ での採用値 -18.8 ± 0.3 ²⁴⁾ と大きく異なる。そこで、これらの値の単純平均値を求め、双方のデータの信頼幅を収める誤差を付与し、以下の値を $I_m = 0$ における第二加水分解定数の採用値とした。



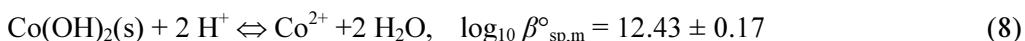
ORNL レビュー²¹⁾では第二加水分解反応の採用値として以下の値を挙げている。



この値は本レビューの採用値の信頼限界の中に入っており、イオン強度外挿モデル等の違いを考慮すれば、良く一致していると見なせる。

$\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ ((s)は固相が結晶質か非晶質か不確定なものであることを示す) の溶解度積については文献^{19,24)}からの採用値を比較した。Gayer and Garrett は、合成した $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ を溶液中に加え、溶解したコバルト(II)の溶存化学種の濃度を比色分光分析により測定する、いわゆる不飽和法により溶解度を求めている²⁴⁾。一方、Ćosović et al. は一定濃度の Co^{2+} を酸性溶液に溶存させ、アルカリを加えていきながら徐々に pH を上昇させ、沈殿が生じ始める pH を見出し、このときのコバルト(II)濃度をその pH での溶解度値としている¹⁹⁾。この方法は、いわゆる過飽和法と呼ばれる手法である。両者ともに pH_r から pcH への補正是行われておらず、水素イオン濃度の測定に問題がある。さらに、Gayer and Garrett はイオン強度調整用の支持塩を用いていない²⁴⁾ため、イオン強度の補正にも問題がある。また、Ćosović et al. は Co(OH)_2 沈殿の発生を目視にて確認している¹⁹⁾ため、非常に微量の沈殿成分の発生を見落としている可能性がある。以上の理由から生じる平衡定数の不確実性を考慮し、両報告値に比較的大きな誤差を新たに付与し、本レビューの採用値とした (Table 3)。得られた Ćosović et al. の NaClO_4 系の採用

値と NaCl 系の採用値¹⁹⁾を $I_m = 0$ の値にそれぞれ外挿したところ, $\log \beta_{sp,m}^\circ = 12.8 \pm 0.3$ (NaClO₄ 系), $\log \beta_{sp,m}^\circ = 12.3 \pm 0.3$ (NaCl 系)となり, Gayer and Garrett の $I_m = 0$ での値²⁴⁾と良く一致した。これらの値の幾何平均を計算し, 以下の値を $I_m = 0$ における Co(OH)₂(s) の溶解度積の採用値とした。実験方法の大きく異なる, 不飽和法から得られた値と過飽和法から得られた溶解度積が良く一致したため, 以下の採用値の信頼性は比較的高いと思われる。



国際純正・応用化学連合 (IUPAC) の section of analytical chemistry, commission on equilibrium data は, 1963 年に遷移金属の溶解度積の専門家レビュー (IUPAC レビュー)を行っている²⁵⁾。このレビューでは, Co(OH)₂(s)に対して, 沈殿初期に現れる非晶質と思われる青色の水酸化物と, 熟成後に現れるピンク色の水酸化物が存在するとしている。このピンク色の水酸化物は, さらに活性固相と不活性固相に分類され, 合計 3 種類の水酸化物について溶解度積が以下のように挙げられている。

$$\begin{aligned} \log_{10} K_{sp} &= \log ([\text{Co}^{2+}][\text{H}^+]^{-2}) \\ &= 13.8 \quad \text{Co(OH)}_2(\text{am}) \text{ blue} \\ &= 13.2 \quad \text{Co(OH)}_2(\text{s}) \text{ pink (active)} \\ &= 12.3 \quad \text{Co(OH)}_2(\text{s}) \text{ pink (inactive)} \end{aligned} \quad (9)$$

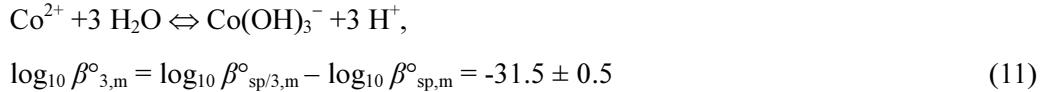
これらの値と本レビューの採用値 ((8)式) を比較すると, 本レビューの $\log_{10} \beta_{sp,m}^\circ$ は水酸化物の中で最も安定なピンク色の不活性固相の溶解度積と良く一致しており, 本レビューの採用した溶解度積は不活性水酸化物の溶解度積であると考えられる。一方, ORNL レビュー²¹⁾では, この反応の溶解度積について以下の値を採用値としている。

$$\log_{10} K_{sp} = \log ([\text{Co}^{2+}][\text{H}^+]^{-2}) = 12.3 \pm 0.1 \quad (10)$$

この値も本レビューの採用値および IUPAC レビューの不活性固相の溶解度積と良い一致を示している。

Co(OH)₃⁻に関する平衡定数の報告は, Gayer and Garrett による $\text{Co(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_3^- + \text{H}^+$ 反応の平衡定数 $\log_{10} \beta_{sp/3,m}^\circ = -19.1 \pm 0.5$ ²⁴⁾のみである。この値は IUPAC レビュー²⁵⁾にも採用されている。この値に対して, pH_rから pcH への変換が行われてい

ないことや、イオン強度が調整されていないといった実験方法に起因する不確実性を考慮した誤差を付与した。この値と(5)式の溶解度積を用いて、第三加水分解反応の $I_m = 0$ における平衡定数を導出し、採用値とした。



3.2.2 フッ化物錯体

コバルト(II)とフッ化物イオンの錯生成の安定度定数に関する報告は、フッ素イオン選択性電極を用いた滴定法により、比較的容易かつ精度良く測定できることから、報告値も多い (Table 5)。実験は、全て F⁻のプロトン化およびコバルト(II)の加水分解といった副反応の寄与が無視できる pH 4~5 の範囲で行われている。

Kulvinova et al.は、0.1~3 M 範囲で 6 つの異なる NaClO₄ 濃度における 1:1 錯生成の安定度定数を報告している²⁶⁾。一方、Bond and Hefter²⁷⁾および Solomon et al.²⁸⁾は、それぞれ 0.1 M NaClO₄、0.05 M テトラメチルアミン過塩素酸 (TMAP) における値を報告している。これらの報告値に対して、以下の式に従い SIT 法による線形回帰分析から、 $I_m = 0$ における錯生成の安定度定数 ($\log_{10} \beta_{1,m}^\circ$) および $\Delta\varepsilon$ を求めることを試みた (Figure 1)。

$$\log_{10} \beta_{1,m}^\circ - \Delta\varepsilon^2 D = \log_{10} \beta_{1,m}^\circ - \Delta\varepsilon I_m \quad (12)$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(\text{CoF}^+, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{Co}^{2+}, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{Na}^+, \text{F}^-) \quad (13)$$

ここで、 $\text{Co}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CoF}^+$ の反応式に対しては、 $\Delta\varepsilon^2 = -4$ であり、D は Debye-Hückel パラメータである。Figure 1 より、Bond and Hefter²⁷⁾および Solomon et al.²⁸⁾の報告値が、著者らによって与えられている信頼幅の範囲で、Kulvinova et al.²⁶⁾と一致していないこと、つまり、これらの報告値が Kulvinova et al.²⁶⁾と同じ統計母集団に属していないことが示唆される。そこで、Bond and Hefter²⁷⁾および Solomon et al.²⁸⁾の報告値を棄却し、Kulvinova et al.²⁶⁾のみの報告値を用いて、SIT 法による線形回帰分析を行った。得られた結果を Figure 1 に直線で示す。得られた $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ$ の値は、



である。また、式(12)の直線の傾き ($\Delta\varepsilon = -0.05 \pm 0.02$) および(13) 式から、 $\varepsilon(\text{CoF}^+, \text{ClO}_4^-) = 0.31 \pm 0.04$ が得られる。

Kulvinova et al.は、Table 5の安定度定数の値およびマイクロカロリメトリーを利用した熱量滴定の結果から、異なる塩濃度におけるコバルト(II)とフッ素イオン間の1:1錯生成の熱力学パラメータ ($\Delta_f G^\circ_m$, $\Delta_f H^\circ_m$, $\Delta_f S^\circ_m$) を求めている (Table 6)²⁶⁾。 $\Delta_f H^\circ_m$ の値から、全ての塩濃度において、CoF⁺の生成反応が発熱反応であり、また、比較的大きな $\Delta_f S^\circ_m$ から、この反応がエントロピー駆動の反応であることがわかる。また、 $\Delta_f H^\circ_m$ および $\Delta_f S^\circ_m$ の絶対値は塩濃度の増加と共に大きくなる傾向にあることがわかる。

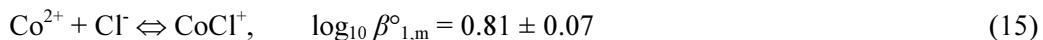
3.2.3 塩化物錯体

コバルト(II)-塩化物イオン錯体は、塩化物イオン (Cl⁻) 濃度と温度に依存した6配位錯体から4配位錯体への構造変化に伴う特徴的な吸収スペクトルの変化から、これまでに多くの研究がされている。Zeltmann et al.は、¹⁷O と ³⁵Cl-NMR より、幅広いHCl濃度 (0.4~14.7 mol·kg⁻¹) でのCo²⁺-Cl⁻錯体の構造が評価されており、NMRピークシフトの比較から、CoCl(H₂O)₅⁺, CoCl₂(H₂O)₂⁰, CoCl₃(H₂O)⁻, CoCl₄²⁻という4つの化学種が存在し、5~9 mol·kg⁻¹ HCl濃度領域で、コバルト(II)の配位数が6配位から4配位に変化することを示している²⁹⁾。一方、Pan and Susakは、コバルト(II)の吸収スペクトルの詳細な検討から、25 °C, 4 mol·kg⁻¹以下のハロゲン (Cl⁻, Br⁻) 濃度では6配位の錯体が大部分を占めると述べている³⁰⁾。また、この文献³⁰⁾では、6配位の1:1~1:4錯体と4配位の1:4錯体の計5つの錯体が仮定されている。

コバルト(II)とCl⁻の錯生成は、他の配位子と比べて弱く、安定度定数が小さいことが特徴である。Libuś and Tialowskaは、異なる遷移金属イオンとCl⁻錯生成の濃度依存性の比較から、コバルト(II)およびNi(II)-Cl⁻の1:1錯体には内圏型と外圏型の2種類の錯体が共存すると述べている³¹⁾。このような弱い錯生成のため、実験の大部分は高濃度のCl⁻存在下で行われており、反応に関与しない支持電解質が添加されていない場合も多い。そのため、一連の測定で活量係数の大きな変化を補正することが行われているが、その方法は様々であり、その結果、安定度定数の報告値に大きな幅がある。

本報告書では、核種移行という背景に加え、4~5 mol·kg⁻¹以下では6配位1:1錯体のみが存在する既往の研究の結果から、この1:1錯体の生成のみを考慮することとする。また、外圏型錯体の存在は否定できないものの、特に明示的には扱わないこととする。既往の文献で報告されているCo²⁺-Cl⁻の1:1錯体(CoCl⁺)の安定度定数($\log_{10} \beta_1$)をTable 7に示す。Smithson and Williams³²⁾およびSkibsted and Bjerrum³³⁾の実測値は、電解質濃度が非常に高い(>6 M)条件で得られた値であることから、本報告書における $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ$ の算出には用いないこととする。また、Zeltmann et al.²⁹⁾, Bjerrum et al.³⁴⁾, Libuś and Tialowska³¹⁾, Pan and Susak³⁰⁾の報告値は、既に(SIT法以外の)何らかの方法で活量係

数補正が行われ、電解質濃度依存性が考慮されている。これらの報告値に関しては、生データが提供されていないか、あるいは、提供されていたとしても、実験条件等の理由で SIT 法での活量補正に向いていないことから、本報告書における $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ$ の算出には直接用いることはせず、後で、得られた結果の整合性の議論に利用することとする。 $\text{Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ の 1:1 錯体 (CoCl^+) の安定度定数の算出のために採用した報告値は、 NaClO_4 系^{19,35,36)} と HClO_4 系^{37,38)} に分けることができる。なお、Lister and Rosenblum の報告値³⁵⁾ には信頼幅が付されていなかったため、任意に ± 0.05 の信頼幅を与えた。SIT 法による最小二乗適合の結果を、Figure 2 に示す。この図から、Morris and Short の報告値³⁷⁾ は他の文献値と大きく異なることから、検討から除外することとした。 NaClO_4 系は十分なデータ数があることから、まず、このデータセットより $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ$ および $\varepsilon(\text{CoCl}^+, \text{ClO}_4^-)$ を決定し、その後、得られた $\varepsilon(\text{CoCl}^+, \text{ClO}_4^-)$ を用いて、Morris and Short の報告値³⁷⁾ を除いた HClO_4 系³⁸⁾ から $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ$ を求めることとした。 NaClO_4 系のデータから得られた $I_m = 0$ における安定度定数は $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ = 0.81 \pm 0.07$ であり、また、相互作用パラメータは $\varepsilon(\text{CoCl}^+, \text{ClO}_4^-) = 0.41 \pm 0.04$ であった。この $\varepsilon(\text{CoCl}^+, \text{ClO}_4^-)$ を用いて HClO_4 系における $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ$ の値は、 0.54 ± 0.18 となった。2 つのデータセットから得られた $\log_{10} \beta_{1,m}^\circ$ の値が信頼幅の範囲内で一致していないが、ここでは、データ点数の数から判断して、 NaClO_4 系から得られた値を採用することとする。



$\text{Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ の 1:1 錯生成について SIT 法を用いて求められた安定度定数の値は、信頼幅の範囲で Zeltmann et al.²⁹⁾ および Bjerrum et al.³⁴⁾ で報告されている活量係数補正済みの安定度定数の値と一致するものである。

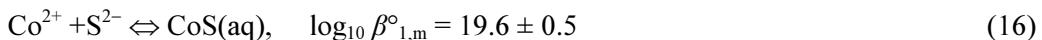
Kennedy and Lister は、カロリメトリーによる熱量滴定実験と安定度定数の温度依存性の両方から、 $\text{Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 1:1 錯生成の ΔH_r° と ΔS_r° を評価しており、 $\Delta_r H_m^\circ = 2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta_r S_m^\circ = 4.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ を報告している³⁹⁾。

3.2.4 硫化物錯体

コバルト(II)と硫化物イオンの錯生成の安定度定数に関する報告は少なく、検討されている反応も限られている。文献レビューから得られた報告値の一覧を Table 8 に示す。表中で “ $\log_{10} \beta_m$ (a) accepted” の値が “–” と記されている文献は、レビューの結果不採用となったものである。不採用の理由については後述する。

CoS(aq) を生成する反応の平衡定数の報告は Dyrssen⁴⁰⁾ のみであった。この論文では、

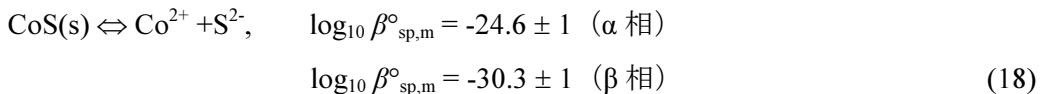
硫化物イオンの第一プロトン化定数 ($H^+ + S^{2-} \rightleftharpoons HS^-$) が、より信頼性の高い値に更新されたため、同じ著者がジチゾンを含む四塩化炭素溶媒を用いた溶媒抽出法により評価した $Co^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons CoS(aq)$ 反応の平衡定数⁴¹⁾の訂正を行っている。この際に用いられている第一プロトン化定数は $\log_{10} K_1^\circ = 17.0 \pm 0.5$ であり、ここに起因する誤差を錯生成定数に付与し、以下の値を $I_m = 0$ における $CoS(aq)$ の錯生成定数の採用値とした。



$CoS(s)$ の溶解度積については、Licht⁴²⁾と Dyrssen and Kremling⁴³⁾によって報告されている。Licht の論文では、既報論文のレビューが行われ金属硫化物に関する熱力学量（主に $\Delta_f G_m^\circ$ ）が取りまとめられている⁴²⁾。コバルトについては CoS の生成自由エネルギー $\Delta_f G_m^\circ$ を収集し、そこからこれらの化合物 $CoS(s)$ の溶解自由エネルギー $\Delta_r G_{sp,m}^\circ$ を以下の式から導出している。

$$\Delta_r G_{sp,m}^\circ = \Delta_f G_m^\circ(Co^{2+})_{aq} + \Delta_f G_m^\circ(S^{2-})_{aq} - \Delta_f G_m^\circ(CoS(s))_c \quad (17)$$

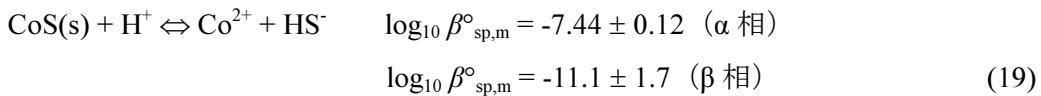
得られた溶解自由エネルギー $\Delta_r G_{sp,m}^\circ$ より $\Delta_r G_{sp,m}^\circ = -RT \ln K_{sp}^\circ$ の関係から溶解度積 K_{sp}° を計算している。 $CoS(s)$ については、溶解度の高い α 相と、低い β 相が存在するとされ、両相についての溶解度積が報告されている。水溶液中での硫化物イオンのプロトン化作用は大変強く、本レビュー執筆時点においても第一プロトン化定数 ($H^+ + S^{2-} \rightleftharpoons HS^-$) の正確な値は報告されていない。Dyrssen⁴⁰⁾は、この反応の平衡定数として $\log_{10} K = 17.0 \pm 0.5$ や $\log_{10} K = 19 \pm 2$ といった値を挙げて議論を行っている。このことから、(16)式において $\Delta_r G_{sp,m}^\circ$ の導出に用いられている $\Delta_f G_m^\circ(S^{2-})_{aq}$ も硫化物イオンの第一プロトン化定数と同程度の誤差が付与されるべきと考えられる。これを考慮すると、Licht の報告値⁴²⁾には、以下の(18)式に示したように相当の誤差が付与されることになる。



これに対して、Dyrssen らは、既報において溶解度積 $K_{sp} = [Co^{2+}][S^{2-}]$ を決定するために行われている溶解度測定実験では実際に観察されている反応は $CoS(s) \rightleftharpoons Co^{2+} + S^{2-}$ ではなく、 $CoS(s) + H^+ \rightleftharpoons Co^{2+} + HS^-$ であり、直接得られる平衡定数は $K_{sp(H)} = [Co^{2+}][HS^-]/[H^+]$ であるとしている⁴³⁾。既報ではここから、 $H^+ + S^{2-} \rightleftharpoons HS^-$ 反応の平衡定数 $K_1 =$

$[\text{HS}^-]/[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]$ を用いて、 $\log_{10} K_{\text{sp}} = \log_{10} K_{\text{sp(H)}} + \log_{10} K_1$ の計算により溶解度積 $\log_{10} K_{\text{sp}}$ が求められている。しかしながら、第一プロトン化定数 $\log_{10} K_1$ の値は現時点でも正確に決まっておらず、それぞれの論文著者ごとにまちまちな値が用いられ、このことが溶解度積 $\log_{10} K_{\text{sp}}$ の報告値が論文ごとに一致しない原因であると指摘している。ゆえに、この反応については $\text{CoS(s)} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$ で平衡定数を整理するべきではなく、むしろ、直接観察される $\text{CoS(s)} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{HS}^-$ の平衡定数を整備するべきであると述べている。この考えに基づき、硫化水素と金属イオンの相互作用に関する錯生成定数を複数の既報論文より抜き出して再評価を行い、 CoS(s) の溶解度積を報告している。このような事情により、本レビューにおいて (18)式で示した平衡定数には、 ± 1 という比較的大きな誤差を付与することとした。

最終的に、本レビューでは、Dyrssen and Kremling の主張⁴³⁾を取り入れ、 $\text{CoS(s)} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$ 反応ではなく、 $\text{CoS(s)} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{HS}^-$ 反応で定義した場合の CoS(s) の溶解度積を以下のように採用することとした。

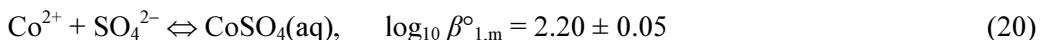


3.2.5 硫酸錯体

コバルト(II)と硫酸イオンの錯生成反応については、電位差滴定法、溶媒抽出法、吸光光度法、電気化学手法およびイオンクロマトグラフィー法により検討が行われ、1:1 および 1:2 錯体についての錯生成定数の報告がある。文献レビューから得られた報告値の一覧を Table 9 に示す。

1:1 錯体 $\text{CoSO}_4(\text{aq})$ の生成反応については、Nair and Nancollas⁴⁴⁾、村井ら⁴⁵⁾、Katayama⁴⁶⁾、Ashurst and Hancock⁴⁷⁾、Ćosović et al.¹⁹⁾、Janoš⁴⁸⁾の報告があるが、Nair and Nancollas⁴⁴⁾、Katayama⁴⁶⁾、Janoš⁴⁸⁾の実験ではイオン強度調整用の支持塩が用いられていないため、実験各点でイオン強度が異なる。これらの論文では、それぞれの実験点においてイオン強度を計算し、Debye-Hückel 式もしくは Davies 式により活量係数を計算し、 $I=0$ での平衡定数を計算しているが、このような実験系では、基本的には求めるべき平衡定数が決まらなければ各実験点でのイオン強度は定まらない。このため、これらの報告値には平衡定数のイオン強度依存性に起因する誤差を付与し、Table 9 に示した本レビューの採用値とした。温度 25°C 、 $I_m = 0$ における $\text{CoSO}_4(\text{aq})$ の錯生成定数 $\log_{10} \beta_{1,m}^{\circ}$ の導出にあたっては、村井ら⁴⁵⁾ および Ćosović et al.¹⁹⁾ の採用値に SIT 法を適用した。得られた $\log_{10} \beta_{1,m}^{\circ}$ は 2.193 ± 0.049 となり、 $I_m = 0$ での錯生成定数を報告している Nair and Nancollas⁴⁴⁾ およ

び Katayama⁴⁶⁾の25°Cにおける採用値および Janoš⁴⁸⁾の20 °Cにおける採用値と信頼幅の範囲内で一致した。このため、これら4点の値の幾何平均の値を、 $I_m = 0$ における1:1硫酸錯体の生成定数の採用値とした。

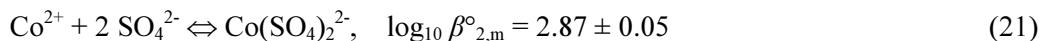


1:1 硫酸錯体の反応エンタルピー変化 ΔH_r については6報の報告があった。Izatt et al.⁴⁹⁾, Hedwig and Powell⁵⁰⁾, Kipton and Powell⁵¹⁾, Aruga⁵²⁾では熱量滴定により ΔH_r の決定が行われ、Nair and Nancollas⁴⁴⁾および Katayama⁴⁶⁾では錯生成定数をいくつかの温度にて決定し、その温度依存性から(5)式を用いて ΔH_r を導出している。熱量滴定を行っている文献⁴⁹⁻⁵¹⁾の実験では、いずれも試料にイオン強度調整剤が加えられていないため、平衡時のイオン強度の取り扱いに問題がある。さらに、このような実験系では滴下液と滴定液のイオン強度の差が大きくなるため、希釈熱が全発生熱量に及ぼす影響が大きくなるにもかかわらず、反応物質がイオン強度を構成している状況ではこの希釈熱の評価を正確に行うことは不可能である。以上の理由から、本レビューではこれらの報告値を不採用とした。一方、Nair and Nancollas⁴⁴⁾では錯生成定数の温度依存性から $\Delta H_r = (7.28 \pm 0.67) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ という値を報告しているが、この値の導出には、それぞれの温度の平衡定数の有する誤差が一切考慮されていない。ここで行われている実験では、イオン強度調整剤としての支持塩が加えられておらず、イオン強度が一定に維持されていないほか、水素電極からの測定値が直接水素活量として用いられている。これらに起因する誤差を平衡定数に付与して ΔH_r を再計算したところ、 $\Delta H_r = 7.4 \pm 21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と誤差が極めて大きくなつたため、本レビューでは不採用とした。Katayama⁴⁶⁾でも同様の問題があり、 $\Delta H_r = (5.00 \pm 0.30) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とされている報告値について、論文に記載されている平衡定数の誤差を含めて再解析を行ったところ、 $\Delta H_r = (4.94 \pm 20) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ という大きな誤差を含む値になったことから不採用とした。以上の結果、熱量滴定により ΔH_r の決定が行われている Aruga の報告値⁵²⁾が本レビューの採用値となった。これをTable 10に示す。

1:2 錯体 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ の生成反応についての報告は村井ら⁴⁵⁾のみである。そこでこの値を SIT 法による線形回帰分析から、 $\log_{10} \beta_{2,m}^{\circ}$ を導出した。この際、生成化学種の相互作用パラメータとして、以下の化学アノログ値を用いた。

$$\varepsilon(\text{Co}(\text{SO}_4)_2^{2-}, \text{Na}^+) \cong \varepsilon(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}, \text{Na}^+) = -0.12 \pm 0.06$$

得られた $\log_{10} \beta_{2,m}^{\circ}$ を、 $I_m = 0$ における 1:2 硫酸錯体の生成定数の採用値とした。



3.2.6 硝酸錯体

入手可能なコバルト(II)-硝酸イオン (NO_3^-) 錯体の安定度定数に関する報告は, Hutchinson and Higginson³⁶⁾のみであった。この文献では, $\text{Co}(\text{III})(\text{edta})\text{Cl}^{2-}$ の還元における金属イオンの触媒作用を利用して, 1価の配位子存在下における還元速度を分光法により評価し, 得られた値を配位子および触媒となる金属イオンが存在しない場合の結果と比較することで, 金属イオン-配位子間の錯生成の安定度定数を求めている。実験は綿密に計画・実行されており, 解析方法も妥当なものであることから, この文献で報告されている安定度定数を採用することとした。Hutchinson and Higginson の報告値³⁶⁾および本報告における採用値を, Table 11に示す。

Hutchinson and Higginson で報告されているコバルト(II)-硝酸イオン錯生成の安定度定数は -1.85 ± 0.06 である³⁶⁾。そこで, SIT 法により, $I_m = 0$ の値に補正することで, $\log_{10} \beta_{1,\text{m}}^{\circ}$ として, 以下の値を採用する。なお, SIT 法におけるイオン相互作用係数 $\varepsilon(\text{CoNO}_3^+, \text{ClO}_4^-)$ のアノログ値として, $\varepsilon(\text{UO}_2\text{NO}_3^+, \text{ClO}_4^-) = 0.33 \pm 0.04$ を用いた。



Aruga⁵³⁾は, Hutchinson and Higginson³⁶⁾で報告されている $\log_{10} \beta_{1,\text{m}}$ を用いて, 熱量滴定実験から, コバルト(II)と硝酸イオンの錯生成のエンタルピー変化およびエントロピー変化の値を導出している。得られた $\Delta_r H^\circ_m$ および $\Delta_r S^\circ_m$ は, それぞれ(-4.86 ± 0.16) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ および(19.2 ± 3.1) $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。

3.2.7 アンミン錯体

コバルト(II)と溶存アンモニア ($\text{NH}_3(\text{aq})$) で形成される錯体の安定度定数の報告値を, Table 12に示す。Urbanska は, 滴下水銀電極を用いた電気化学測定から, 1:1 から 1:6 までのコバルト(II)-アンミン錯体の安定度定数を評価している⁵⁴⁾。この文献では, 報告値に対する信頼幅が与えられておらず, また, 錯生成の評価に最も一般的に用いられる電位差滴定法による Isaev et al.⁵⁵⁾および Mironov et al.⁵⁶⁾の報告値と比べて, 明らかに異なる値となっており, 電気化学測定あるいはその解析に問題があった可能性が示唆される。また, Lamb and Larson の報告値⁵⁷⁾は, 支持電解質が添加されていない, 高濃度の

水酸化アンモニウム (2–6 M) 存在下における結果である。以上の理由により, Urbanska⁵⁴⁾および Lamb and Larson⁵⁷⁾の報告値は不採用とした。

Co^{2+} に配位した $\text{NH}_3(\text{aq})$ の数を n とすると, Co^{2+} と NH_3 の 1: n 錯生成反応は, 一般に以下の式で与えられる。



SIT 法では, $I_m = 0$ における安定度定数 ($\log_{10} \beta_m^\circ$) と塩濃度 I_m における安定度定数 ($\log_{10} \beta_m$) は次式で関係づけられる。

$$\log_{10} \beta_m - \Delta z^2 D - \log_{10} a_{\text{H}_2\text{O}} = \log_{10} \beta_m^\circ - \Delta \varepsilon I_m \quad (24)$$

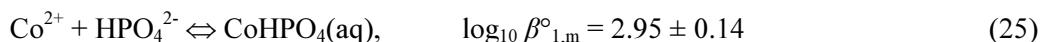
ここで, D は Debye-Hückel パラメータ, $\Delta \varepsilon$ は反応物系と生成物系における相互作用パラメータの差である。コバルト(II)-アンモニア間の錯生成の場合, 反応の前後で電荷量が変化しないことから, $\Delta z^2 = 0$ となる。また, $\Delta \varepsilon$ は, $\Delta \varepsilon = \varepsilon(\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}, \text{A}^-) - \varepsilon(\text{Co}^{2+}, \text{A}^-)$ となる (A^- : 指示電解質中のアニオン)。ここで, $\varepsilon(\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}, \text{A}^-)$ に関する報告値がないことから, $\varepsilon(\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}, \text{A}^-) \approx \varepsilon(\text{Co}^{2+}, \text{A}^-)$ とおくと, $\Delta \varepsilon \approx 0$ となる。以上の考察および仮定より, 式(23)の錯生成は, 近似的に塩濃度に依存しないこととなる。そこで, Table 12 にまとめた個々の報告値から, 上述の方法により $I_m = 0$ における安定度定数を外挿し, 単純に平均をとることでコバルト(II)-アンモニア間の 6 段階の錯生成の安定度定数を見積もった。得られた値を Table 13 に示す。なお, $n > 4$ における信頼幅は, 評価手法の不確実性を考慮し, $n = 3$ の場合 (± 0.4) と同程度とした。

3.2.8 リン酸錯体

入手可能なコバルト(II)-リン酸イオン錯体の安定度定数に関する報告は, Sigel et al.⁵⁸⁾ と Saha et al.⁵⁹⁾のみであった (Table 14)。両文献とも, 同様の手順に従った滴定法に基づいており, 塩濃度も同じ 0.1 M である。これらの文献では, 電極の校正が緩衝液を用いて行われているが, 平衡定数はリン酸の有無による塩基の消費量の差から求められており, 濃度単位に基づく定数となっている。

Sigel et al.が報告している, 25°C, 0.1 M NaClO_4 中でのコバルト(II)-リン酸イオン錯生成の安定度定数は $\log_{10} \beta_1 = 2.18$ であった⁵⁸⁾。なお, この文献では, 安定度定数に対する信頼幅は与えられていない。一方, Saha et al.の報告値は 1.99 ± 0.03 であった⁵⁹⁾。そこで, Sigel et al.⁵⁸⁾の値に信頼幅 ± 0.05 を与え, それぞれ SIT 法により $I_m = 0$ の値を導

出した。得られた $\log_{10} \beta_{1,m}^{\circ}$ の値は、Sigel et al.⁵⁸⁾およびSaha et al.⁵⁹⁾について、それぞれ 3.04 ± 0.06 および 2.87 ± 0.03 であった。これらの値は、95%信頼幅において互いに一致していない。そこで、本報告での採用値として両者の単純平均（2.95）を、信頼幅として両者の全領域を包含する値（ ± 0.14 ）を採用することとした。



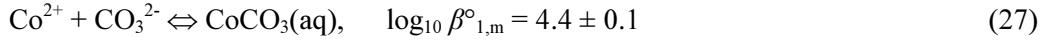
Rudii and N. M. Antraptscva は、コバルト(II)リン酸塩 ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) の溶解度積をバッチ法により、固相と平衡になった溶液の pH 測定およびリン酸濃度測定から求めている⁶⁰⁾。その際、リン酸のプロトン化による PO_4^{3-} 濃度の算出、および、Debye-Hückel 理論による活量定数の補正を行っている。得られた溶解度積は、298 K で 5.0×10^{-35} ($\log K_{\text{sp}}^{\circ}$ (298K) = -34.3)、323 K で 1.0×10^{-35} ($\log K_{\text{sp}}^{\circ}$ (323K) = -35) であった。また、これらの値から計算される $\Delta_f H_m^{\circ}$, $\Delta_f G_m^{\circ}$, S_m° は、それぞれ、-4800 kJ·mol⁻¹, -4275 kJ·mol⁻¹, -1105 J·K⁻¹·mol⁻¹ であった。



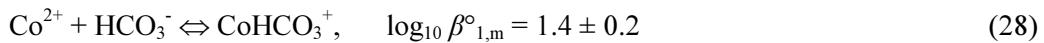
3.2.9 炭酸錯体

コバルト(II)炭酸イオン錯体の安定度定数に関する報告は少なく、入手可能な文献は Čosović et al.¹⁹⁾および Emara et al.⁶¹⁾の 2 報のみであった。前者は直流ポーラログラフィ法により $\text{CoCO}_3(\text{aq})$ の安定度定数を、後者は 230 nm の吸光度変化より CoHCO_3^+ の安定度定数を報告している。しかし、両者とも、 Co^{2+} の加水分解や $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ の（脱）プロトン化といった副反応の存在を無視しており、单一の pH (= 8) のみの実験結果であったり¹⁹⁾、あるいは、pH に関する記載がなかつたり⁶¹⁾する状況では、報告されている安定度定数の妥当性を議論することは難しい。なお、Emara et al.⁶¹⁾では、 10^{-4} M 程度（濃度の詳細は掲載されていない）の NaHCO_3 溶液を使用しており、試料の pH の調整は行われていない。

コバルト(II)-炭酸錯体 ($\text{CoCO}_3(\text{aq})$) の安定度定数は、Čosović et al. の報告値 ($\log_{10} \beta_1 = 3.14 \pm 0.05$)¹⁹⁾を、SIT 法により $I_m = 0$ の値に補正することで求めた。なお、安定度定数の信頼幅は、著者らによって実験値に対して報告されている値 (± 0.05) および SIT 法における $\varepsilon(\text{Co}^{2+}, \text{ClO}_4^-)$ および $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})$ の信頼幅から誤差伝搬により ± 0.05 となるが、上記の問題を考慮し、 ± 0.1 とした。



コバルト(II)-重炭酸錯体 (CoHCO_3^+) の安定度定数は、Emara et al.の報告値⁶¹⁾から算出した。Emara et al.は、3つのNaCl濃度における $\log_{10} \beta_1$ を報告している⁶¹⁾が、 $\log_{10} \beta_1 - \Delta z^2 D$ 対 I_m のプロットに直線性がなく、 $\log_{10} \beta_1^{\circ}$ を求めることはできなかった。そこで、各NaCl濃度における $\log_{10} \beta_1$ からSIT法により $I_m = 0$ の値を導出し、得られた値の平均をとることで、 $\log_{10} \beta_{1,\text{m}}^{\circ}$ を評価した。なお、 $\varepsilon(\text{CoHCO}_3^+, \text{ClO}_4^-)$ の値として、 $\varepsilon(\text{ZnHCO}_3^+, \text{ClO}_4^-) = 0.2$ を採用した。安定度定数の信頼幅が著者らによって報告されていないことから、ここでは、任意に ± 0.2 の信頼幅を与えることとする。



得られた値は、Emara et al.がDaviesの式を使い、同様のやり方で求めた $\log_{10} \beta_1^{\circ}$ の値(1.39 ± 0.01)⁶¹⁾と一致しており、この塩濃度領域では、SIT法とDaviesの式に大きな差がない、すなわち活量係数補正においてDebye-Hückel項が支配的な因子になっていることを反映していると言える。

3.2.10 レビューによって選定された熱力学データ

以上のレビューによって選定されたコバルトの平衡定数を、Table 16に示す。

4. ニッケルの熱力学データ選定

4.1 既往の熱力学データベースにおけるニッケルの選定値

4.1.1 JNC-TDB

核燃料サイクル開発機構が 1999 年に公開した JNC-TDB¹¹⁾では、ニッケルの種々の固相の溶解に関する熱力学データとして 1989 年公開の Nagra-TDB⁶²⁾を、溶存化学種の生成に関する熱力学データとして英国 Harwell の報告書⁶³⁾を採用している。選定された熱力学データベースの妥当性を確かめるために、ベントナイト平衡水におけるニッケルの溶解度測定を実施している⁶⁴⁾。JNC-TDB は専門家によるレビューを受けており、その信頼性にはある一定の評価が与えられるものの、熱力学データベースのさらなる検証も求められている。JNC-TDB におけるニッケルの熱力学データ選定値を、Table 17 に示す。

4.1.2 Nagra/PSI-TDB

Nagra/PSI-TDB は 2002 年に公開されており²⁾、その最新のデータセットは 2001 年 1 月に確定されている (Version 01/01)。本熱力学データベースの整備作業は、後述する OECD/NEA の熱力学データベースプロジェクトでニッケルの熱力学データのレビューが進行していた時期に行われていたことから、NEA-TDB と並行して独自に作業を進めることはせず、水酸化物および加水分解種、炭酸および硫酸の塩および錯体といつたいくつかの重要な熱力学データの選定過程を詳細に記述するにとどめている。Nagra/PSI-TDB におけるニッケルの熱力学データ選定値を、Table 18 に示す。Table 18 には、旧版 (1992 年 5 月版) の選定値が併記されており (Version 05/92)，特に旧版で採用されていた硫黄 (S) やケイ素 (Si) などとの化合物の熱力学データが、最新版では信頼性の低さを理由に削除されていることがわかる。

4.1.3 NEA-TDB

ニッケルの熱力学データについては、OECD/NEA の熱力学データベースプロジェクト (第 2 フェーズ) において専門家によるレビューが実施され、熱力学データベース (NEA-TDB) が公開されている⁵⁾。レビューの対象となった熱力学データは、2002 年中盤までに公開されたものである (一部 2003～2004 年に公開された値も対象となっている)。このレビューでは、各文献の実験条件や熱力学データ選定過程を詳細に調査し、公開されている熱力学データの信頼性を評価したうえで、採用の可否を決定している。このことから、選定された熱力学データの信頼性は非常に高いと言える一方で、後述するとおり存在が確実な化合物もしくは溶存化学種でも熱力学データが選定されていない

いものがある。

OECD/NEA で選定されたニッケルの熱力学データのうち、平衡定数、自由エネルギーおよびエンタルピーに関するものを、Table 19に示す。著者らは、選定された熱力学データの整合性を調べ、矛盾がないことを確認している。

4.2 NEA-TDB で採用されなかった熱力学データ追加の検討

著者らは、NEA-TDB の調査対象文献に含まれなかつた 2002 年以降の文献について、種々の文献検索サービスを用いて検索した。検索の結果、地層処分の性能評価上重要なニッケルの熱力学データは発見されなかつた。

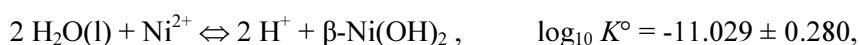
前述のように、NEA-TDB では、存在が確実な化合物もしくは溶存化学種でも熱力学データが選定されていないものがある。特に地層処分の性能評価上重要と思われる化合物および溶存化学種として、 $\text{NiO}(\text{cr})$, $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$, $\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$, $\alpha\text{-NiS}$ および $\beta\text{-NiS}$ が挙げられる（なお、 Ni(OH)_4^{2-} は、生成した証拠がないとして、OECD/NEA によるレビューの検討対象から除外されている）。これらの化合物および溶存化学種については、いずれも NEA-TDB で議論の対象となっていることから、JAEA-TDB では、その議論における最適値と思われる値を暫定的に採用することとする。

以下の議論で採用された暫定値を、Table 19に斜体で示す。

4.2.1 $\text{Ni(OH)}_2(\text{cr})$

結晶質のニッケル水酸化物 ($\text{Ni(OH)}_2(\text{cr})$) には、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ および $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ が報告されているものの、 α 固相は天然での存在が報告されておらず、天然条件ではきわめて不安定であると考えられている⁵⁾。したがって、本レビューでは、 $\text{Ni(OH)}_2(\text{cr})$ と $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ が同一の化合物を示すと仮定する。

溶解度制限固相が結晶質もしくは非晶質のニッケル水酸化物（両者を総合的に $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$ と表現する）であると思われる実験研究は数多く報告されているが、OECD/NEA では溶解度積を選定していない。その理由は、生成する $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$ には必ず不純物（たとえば NaCl 系なら $\text{NiCl}_2(\text{s})$ ）が生成するからとされている。しかしながら、地層処分の性能評価を行うための熱力学データベースとしては、何らかの熱力学データを選定しておくことが必要であると思われる。このため、OECD/NEA において $\Delta_f G^\circ_m$ および $\Delta_f H^\circ_m$ が選定されている $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ の平衡定数および反応のエンタルピー差を $\Delta_f G^\circ_m$ および $\Delta_f H^\circ_m$ から導出し、以下の値を得た。

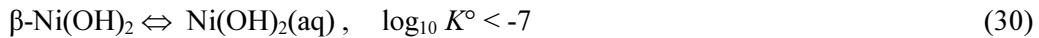


$$\Delta_f G^\circ_m = 62.953 \pm 1.599 \text{ (kJ·mol}^{-1}), \Delta_f H^\circ_m = 84.372 \pm 1.739 \text{ (kJ·mol}^{-1}) \quad (29)$$

得られた平衡定数は、溶解度実験における固相を $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ と同定した Gamsjäger et al. の文献値⁶⁵⁾と一致している。

4.2.2 $\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$

OECD/NEA では、「 $\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$ の熱力学データを選定しなくても実験結果は説明可能」として、 $\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$ の熱力学データを選定していない⁵⁾。その一方で、「以下の反応式における平衡定数が暫定的に受け入れ可能」とも記されている。



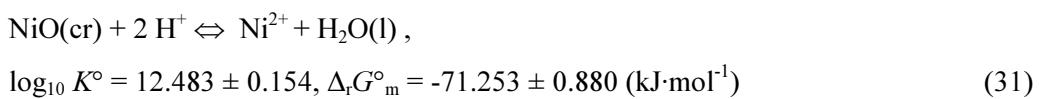
上記の値から、

$$\Delta_f G^\circ_m > 39.956 \text{ (kJ·mol}^{-1}), \Delta_f H^\circ_m > -417.114 \text{ (kJ·mol}^{-1})$$

が得られる。導出された $\Delta_f G^\circ_m$ は、後述する化学アノログを用いて $\text{Co(OH)}_2(\text{aq})$ の値から推定される値 (-416.766 ± 7.694) と一致している。

4.2.3 NiO(cr)

NiO(cr) の溶解度データは高温でしか得られていないため、OECD/NEA では $\Delta_f G^\circ_m$ および $\Delta_f H^\circ_m$ のみを選定しており、反応の熱力学データは選定していない⁵⁾。しかしながら、選定されている $\Delta_f G^\circ_m$ および $\Delta_f H^\circ_m$ から、下記の反応の平衡定数およびエンタルピー差を導出することができる。



したがって、本レビューでは上記の値を暫定値として採用する。

4.2.4 $\alpha\text{-NiS}$ および $\beta\text{-NiS}$

$\alpha\text{-NiS}$ および $\beta\text{-NiS}$ については、 $\Delta_f G^\circ_m$ および $\Delta_f H^\circ_m$ などは選定されているものの、反応の平衡定数等は選定されていない⁵⁾。その理由は、 $\Delta_f G^\circ_m$ から導出される平衡定数と、

既往の実験結果から得られる平衡定数が一致していない（対数値で1桁の差異あり）ことにあると考えられる。本レビューでは、整合性の観点から、 $\Delta_f G^\circ_m$ から導出される平衡定数を暫定値として採用しておく。

5. コバルトおよびニッケルの熱力学データ選定のためのデータ補完

5.1 平衡定数から標準生成自由エネルギーの導出

第3章で述べたコバルトの熱力学データレビューでは、一部を除いて平衡定数 ($\log_{10} K^\circ$) のみを選定している。反応のギブス自由エネルギー差 ($\Delta_f G^\circ_m$) は平衡定数から、ギブス標準自由エネルギー ($\Delta_f G^\circ_m$) は $\Delta_r G^\circ_m$ と反応に関わる化合物もしくは溶存化学種の既知の $\Delta_f G^\circ_m$ から、それぞれ(32)式および(33)式を用いて導出できる。

$$\Delta_r G^\circ_m = -R T \ln K^\circ \quad (32)$$

$A + B \rightleftharpoons C + D$ の反応に対して、

$$\Delta_f G^\circ_m(C) = \Delta_r G^\circ_m - \Delta_f G^\circ_m(D) + \Delta_f G^\circ_m(A) + \Delta_f G^\circ_m(B) \quad (33)$$

本報告では、 $\log_{10} K^\circ$ の選定値から導出された $\Delta_r G^\circ_m$ および $\Delta_f G^\circ_m$ も選定値として取り扱う。 $\Delta_r G^\circ_m$ および $\Delta_f G^\circ_m$ の誤差は、 $\log_{10} K^\circ$ の誤差を伝播させる形で導出する。

5.2 化学的類似性に基づくデータ補完手法

第1章で述べたように、コバルトとニッケルは化学的に類似の元素であるといえる。したがって、これまでの議論でコバルトもしくはニッケルの一方のみ熱力学データが選定された化合物および溶存化学種については、もう一方の元素でも生成すると考えるのが適当である。ただし、 Co^{2+} と Ni^{2+} の $\Delta_f G^\circ_m$ が異なる（それぞれ、Table 2 および Table 19 参照）ことから、両者の熱力学データを同一の値にすることは不自然である。そこで、両者の熱力学データについての相関関係を調べ、内挿法により未選定の熱力学データを推定することとした。

コバルトおよびニッケルの $\Delta_f G^\circ_m$ および $\Delta_f H^\circ_m$ の直線的な相関関係について、本報告（ニッケルは NEA-TDB をベースにしたもの）の選定値で調べた結果を Figure 3 に示す。両者の直線関係は、傾きがほぼ 1 であり、相関係数が 0.999 を超える良好なものであるとともに、切片が -8.2 ± 2.9 であり 0 ではないことがわかる。この切片の値は、コバルトの $\Delta_f G^\circ_m$ (-54.400 ± 1.000) と Ni の $\Delta_f G^\circ_m$ (-45.773 ± 0.771) の差 (-8.627 ± 1.263) と一致している。この結果は、電子の授受を伴う反応



ではコバルトとニッケルの電子配置の差が熱力学データの差異として現れる一方、水溶

液中のイオンの反応（ルイスの酸塩基反応）では水和圏の水分子や配位子の間の近接電子対の配置が変化するのみで、微細な電子構造の差は現れないことを示している。したがって、本報告では溶液反応の熱力学データすなわち $\log_{10} K^\circ$ について、化学アノログを適用することとした。なお、反応のエンタルピー差 ($\Delta_f H_m^\circ$) およびエントロピー差 ($\Delta_f S_m^\circ$) については、本報告の選定値では十分な相関関係が得られないことから、化学アノログの適用を見送った。

平衡定数 ($\log_{10} K^\circ$) のコバルトおよびニッケルの相関を、Figure 4に示す。平衡定数には誤差（信頼性限界）が付与されていることから、相関を示す直線を求める際に、誤差を付与した最小二乗法を用いた。一般に、最小二乗法では横軸には誤差が含まれないとして扱われることから、横軸にとったニッケルの $\log_{10} K^\circ$ の誤差が縦軸にとったコバルトの $\log_{10} K^\circ$ の誤差にそのまま伝播する（この場合勾配はほぼ 1 なので $\Delta y = \Delta x$ と判断）として、最小二乗適合を行っている。得られた回帰直線は、

$$\log_{10} K^\circ(\text{Co}) = (0.9942 \pm 0.0134) \log_{10} K^\circ(\text{Ni}) + (-0.0092 \pm 0.0398) \quad (35)$$

となり、このときの相関係数は 0.9991 という良好なものであった。(35)式を用いて $\log_{10} K^\circ(\text{Ni})$ から $\log_{10} K^\circ(\text{Co})$ を推定する場合の誤差伝播は、 $y = ax + b$ に対して

$$|dy| = |x da| + |a dx| + |db| \quad (36)$$

となることから、

$$\Delta \log_{10} K^\circ(\text{Co}) = 0.0134 \log_{10} K^\circ(\text{Ni}) + 0.9942 \Delta \log_{10} K^\circ(\text{Ni}) + 0.0092 \quad (37)$$

が得られる。したがって、(35)および(37)式から、既知の $\log_{10} K^\circ(\text{Ni})$ から未報告の $\log_{10} K^\circ(\text{Co})$ を、もしくは既知の $\log_{10} K^\circ(\text{Co})$ から未報告の $\log_{10} K^\circ(\text{Ni})$ を、誤差を含めて導出することができる。

以上の手法で推定された熱力学データを、Table 20に示す。

5.3 JAEA-TDB のために選定された熱力学データ

以上の議論で最終的に選定された熱力学データ（暫定値を含む）を、熱力学データを、Table 21およびTable 22に示す。いずれの元素についても、 $\log_{10} K^\circ$ が選定されている化学種のみを最終的な選定対象とした。化学アノログを用いて $\log_{10} K^\circ$ を導出した化学種（お

より化合物)については、第5.1節と同じ手法で $\Delta_f G^\circ_m$ および $\Delta_f H^\circ_m$ を導出し、それらすべてを暫定値として取り扱うことにした。また、化合物もしくは溶存化学種によっては S°_m や $C^\circ_{p,m}$ も選定可能であるが、本報告では $\Delta_f G^\circ_m$, $\Delta_f H^\circ_m$, $\log_{10} K^\circ$, $\Delta_f G^\circ_m$ および $\Delta_f H^\circ_m$ のみを選定対象とした。ニッケルについては、NEA-TDB⁵⁾の選定値からデータの拡充を行い、より現実的な溶解度計算等が実施できる形に整備した。また、コバルトについては、これまでに性能評価用の熱力学データベースが報告されていなかったことから、文献調査およびレビューを通して新たに熱力学データの選定を実施し、性能評価用の熱力学データベースを初めて整備した。本報告で選定した熱力学データは、JAEA-TDB の信頼性向上に大きく寄与するものと期待される。

6. 結言

放射性廃棄物の地層処分の性能評価に用いるための熱力学データベース整備の一環として、コバルトおよびニッケルの熱力学データをレビューおよび選定した。ニッケルについては、NEA-TDB の選定値からデータの拡充を行い、より現実的な溶解度計算等が実施できる形に整備した。また、コバルトについては、これまでに性能評価用の熱力学データベースが報告されていなかったことから、文献調査およびレビューを通して新たに熱力学データの選定を実施し、性能評価用のデータベースを初めて整備した。本報告で選定した熱力学データは、JAEA-TDB の信頼性向上に大きく寄与するものと期待される。

参考文献

1. 電気事業連合会, 核燃料サイクル開発機構: TRU 廃棄物処分技術検討書–第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ, JNC TY1400 2005-013 / FEPC TRU-TR2-2005-02 (2005).
2. W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. J. Pearson and T. Thoenen: Nagra / PSI chemical thermodynamic data base 01/01, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste in Switzerland (Nagra), Technical Report 02-16 (2002).
3. Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA): Dossier 2005 Argile – Evaluation of the feasibility of a geological repository in an argillaceous formation, ANDRA Report Series (2005).
4. L. Duro, M. Grivé, E. Cera, C. Domènech and J. Bruno: Update of a thermodynamic database for radionuclides to assist solubility limits calculation for performance assessment, SKB TR-06-17 (2006).
5. H. Gamsjäger, J. Bugajski, T. Gajda, R. J. Lemire and W. Preis: Chemical thermodynamics of nickel, Organisation for Economic Co-Operation and Development, Elsevier B. V. (2005).
6. A. Kitamura, M. Shibata, Y. Tachi, K. Fujiwara, R. Doi, Y. Yoshida, T. Yamaguchi and M. Yui: “JAEA thermodynamic database for performance assessment of geological disposal of high-level and TRU radioactive wastes: fundamental plan for selection of thermodynamic data”, to be presented at 12th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration '09), September 2009, Kennewick, WA, USA (2009).
7. W. Hummel, G. Anderegg, L. Rao, I. Puigdomènech and O. Tochiyama Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands, Organisation for Economic Co-Operation and Development, Elsevier B. V. (2005).
8. 例えば M. Rand, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck and D. Rai: Chemical thermodynamics of Thorium, Organisation for Economic Co-Operation and Development, Elsevier B. V. (2008).
9. H. Wanner: TDB-1: Guidelines for the review procedure and data selection, Nuclear Energy Agency in Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD/NEA) (2000).

10. B. Lothenbach, M. Ochs, H. Wanner and M. Yui: Thermodynamic data for the speciation and solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in aqueous solutions, Japan Nuclear Cycle Development Institute, JNC TN8400 99-011 (1999).
11. M. Yui, J. Azuma and M. Shibata: JNC thermodynamic database for performance assessment of high-level radioactive waste disposal system, Japan Nuclear Cycle Development Institute, JNC TN8400 99-070 (1999).
12. L. D. Pettit and K. J. Powell: "Stability Constant Database SC-Database", IUPAC and Academic Software,(1993-2007), and "A Database of Selected Stability Constants Mini SC-Database", Academic Software and K.J.Powell, (1997-2001) (for Windows 95/98/NT/2000/Vista).
13. A. E. Martell and R. M. Smith: "NIST Standard Reference Database 46 version 4.0, NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes", U.S.Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards Technology , Standard Reference Data Program, (2004).
14. 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 (編集) : 化学大辞典, (株) 東京化学同人 (1989).
15. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, and R. L. Nuttal: "The NBS tables of chemical thermodynamic properties : Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units" , J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, suppl. 2, pp. 2-166 – 2-176 (1982).
16. 長岡亨: 地下環境中における放射性核種の挙動に及ぼす微生物影響評価 (その 2)
—浅地中における微生物作用を伴う難溶性水酸化コバルトの溶解の可能性—, 電力中央研究所報告 原子力発電 03-020 (2003).
17. J. A. Bolzan and A. J. Arvia: "Hydrolytic equilibria of metalic ions – I The hydrolysis of Co(II) ion in NaClO₄ solution", Electrochim. Acta, 7, pp. 589 – 599 (1962).
18. J. Shankar and B. V. DeSouza: "Hydrolysis of Co²⁺aq and Ni²⁺aq ions", Aust. J. Chem., 16, pp. 1119 – 1122 (1963).
19. B. Ćosović, D. Deqobbis, H. Bilinski and M. Branica: "Inorganic cobalt species in seawater", Geochim. Cosmochim. Acta, 46, pp. 151 – 158 (1982).
20. G. Ciasson and P. H. Tewari: "Hydrolysis of Co(II) at elevated temperatures", Can. J. Chem., 56, pp. 435 – 440 (1978).
21. C. F. Baes and R. E. Mesmer: "The thermodynamics of cation hydrolysis", Am. J. Sci., 281, pp. 935 – 962 (1981).

22. C. F. Baes Jr. and R. E. Mesmer: The hydrolysis of cations, John Wiley-Interscience, New York (1976).
23. I. Grenthe and I. Puigdomenech: Modeling in Aquatic chemistry, OECD, Paris (1997).
24. K. H. Gayer and A. B. Garrett: "The solubility of cobalt hydroxide, Co(OH)_2 , in solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide at 25 °", J. Am. Chem. Soc., 72, pp. 3921 – 3923 (1950).
25. W. Feitknecht and P. Schindler: "Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution", Pure Appl. Chem, 6, pp. 125 – 199 (1963).
26. L. A. Kulvinova, V. V. Blokhin, Y. A. Makashev, and V. E. Mironov: "Thermodynamics of the formation of fluoride complexes of transition metals in water-salt solution", Sov. J. Coord. Chem., 7, pp. 104 – 108 (1981).
27. A. M. Bond and G. Heftet: "A study of the weak fluoride complexes of the divalent first row transition metal ions with a fluoride ion-selective electrode", J. Inorg. Nuc. Chem., 34, pp. 603 – 607 (1972).
28. L. R. Solomon, A. M. Bond, J. W. Bixler, D. R. Hallenbeck, and K. M. Logsdon: "Stability of monofluoride complexes of the Irving-Williams series acceptors in methanol", Inorg. Chem., 22, pp. 1644 – 1648 (1983).
29. A. H. Zeltmann, N. A. Matwiyoff, and L. O. Morgan: "Nuclear magnetic resonance of oxygen-17 and chlorine-35 in aqueous hydrochloric acid solutions of cobalt(II). I. Line shifts and relative abundances of solution species", J. Phys. Chem., 72, pp. 121 – 127 (1968).
30. P. Pan and N. J. Susak: "Co(II)-chloride and -bromide complexes in aqueous solutions up to 5 m NaX and 90 °C: Spectrophotometric study and geological implications", Geochim. Cosmochimi. Acta, 53, pp. 327 – 341 (1989).
31. Z. Libuś and H. Tialowska: "Stability and nature of complexes of the type MCl^+ in aqueous solution (M=Mn, Co, Ni, and Zn)", J. Sol. Chem., 4, pp. 1011 – 1022 (1975).
32. J. M. Smithson and R. J. P. Williams: "A possible differentiation between ion-pairs and complexes", J. Chem. Soc. (Resumed), p. 457 – 462 (1958).
33. L. H. Skibsted and J. Bjerrum: "Studies on Cobalt(II) Halide Complex-Formation .2. Cobalt(II) Chloride Complexes in 10-M-Perchloric Acid-Solution", Acta Chem. Scand., A32, pp. 429 – 434 (1978).
34. J. Bjerrum, A. S. Halonin, and L. H. Skibsted: "Studies on cobalt(ii) halide complex-formation .1. spectrophotometric study of chloro cobalt(ii) complexes in strong

- aqueous chloride solutions”, Acta Chem. Scand., A29, pp. 326 – 332 (1975).
35. M. W. Lister and P. Rosenblum: “Some equilibrium constants of transition metal halides”, Can. J. Chem., 38, pp. 1827 – 1836 (1960).
 36. M. H. Hutchinson and W. C. E. Higginson: “Stability-constants for association between bivalent cations and some univalent anions”, J. Chem. Soc. Dalton, pp. 1247 – 1253 (1973).
 37. D. F. C. Morris and E. L. Short: “Stability constants of cobalt(II) chloride complexes”, Electrochim. Acta, 7, p. 385 – 391 (1962).
 38. M. Grimaldi and A. Liberti: “Quantitative determination of the equilibria of copper, cobalt, nickel and cadmium ions in chloride solutions by means of ion-exchange papers”, J. Chromatogr. A, 15, pp. 510 – 513 (1964).
 39. M. B. Kennedy and M. W. Lister: “Heats of association of aqueous copper Cobalt and Nickel ions with halide ions”, Can. J. Chem., 44, pp. 1709 – 1716 (1966).
 40. D. Dyrssen: “Biogenic sulfur in two different marine environments”, Marine Chem., 28, pp. 241 – 249 (1989).
 41. D. Dyrssen: “Sulfide complexation in surface seawater”, Marine Chem., 24, p. 143 – 153 (1988).
 42. S. Licht: “Aqueous solubilities, solubility products and standard oxidation-reduction potentials of the metal sulfides”, J. Electrochem. Soc. 135, pp. 2971 – 2975 (1988).
 43. D. Dyrssen and K. Kremling: “Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behavior in the anoxic Baltic waters”, Marine Chem., 30, pp. 193 – 204 (1990).
 44. V. S. Nair and G. N. Nancollas: “Thermodynamics of ion association. Part VI, some transition-metal sulphates”, J. Chem. Soc. (Resumed), pp. 3934 – 3939 (1959).
 45. 村井良吉, 関根達也, 井口昌亮: “過塩素酸ナトリウム溶液中におけるコバルト(II)と塩化物, チオ硫酸, 硫酸, シュウ酸イオンとの会合”, 日本化学雑誌, 92, pp. 1019 – 1020 (1971).
 46. S. Katayama: “Conductimetric determination of ion-association constants for calcium, cobalt, zinc and cadmium sulfates in aqueous solutions at various temperatures between 0 °C and 45 °C”, J. Sol. Chem., 5, pp. 241 – 248 (1976).
 47. K. G. Ashurst and R. D. Hancock: “Characterization of inner- and outer-sphere complexes by thermodynamics and absorption spectra, part1. Sulphato-complexes of the first-row transition elements”, J. Chem. Soc. Dalton, pp. 1701 – 1707 (1977).
 48. P. Janoš: “Study on complex-forming equilibria between divalent metal cations and some inorganic anions using ion chromatography”, J. Chronatogr. A., 657, pp. 435 – 439 (1993).

49. R. M. Izatt, D. Eatouqh, J. J. Christensen and C. H. Bartholomew: "Calorimetrically determined log K, ΔH° and ΔS° values for the interaction of sulphate ion with several bi- and ter-valent metal ions", *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 47 – 53 (1969).
50. G. R. Hedwig and H. K. J. Powell: "A reinvestigation of the energy change for the interaction of the sulphate ion with some transition metal ions in aqueous solution", *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 798 – 801 (1973).
51. H. Kipton and J. Powell: "Entropy titrations: a reassessment of data for the reaction of the sulphate ion with protons and with bivalent metal ions", *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1947 – 1951 (1973).
52. R. Aruga: "Desolvation processes in the association of peroxodisulfate and sulfate with bivalent metals in aqueous solution: A calorimetric study", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, pp. 1859 – 1861 (1981).
53. R. Aruga: "Thermodynamics of ion-pairing of nitrate and chlorate with metal-ions in aqueous-solution", *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 2534 – 2538 (1975).
54. J. Urbanska: "Reduction mechanism of cobalt(II)-ammonia complexes on a dropping mercury electrode", *Analytica Chimica Acta*, 231, pp. 143 – 146 (1990).
55. I. D. Isaev, S. V. Tverdokhlebov, V. G. Troyanova, S. V. Drozdov, V. M. Leont'ev, G. L. Pashkov and V. E. Mironov: "The influence of temperature on the formation of cobalt(II) amines in aqueous solution", *Russ. J. Inorg. Chem.*, 35, pp. 1789 – 1791 (1990).
56. V. E. Mironov, G. L. Pashkov, T. V. Stupko, L. K. Novikov and M. M. Zvereva: "Stability constants of NH_3 complexes of MnII, FeII and CoII in aqueous-ethanol", *Russ. J. Inorg. Chem.*, 37, pp. 669 – 670 (1992).
57. A. B. Lamb and A. T. Larson: "The stability of the cobalt ammines", *J. Am. Chem. Soc.*, 42, pp. 2024 – 2046 (1920).
58. H. Sigel, K. Becker, and D. B. McCormick: "Ternary complexes in solution. Influence of 2,2'-bipyridyl on the stability of 1:1 complexes of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} with hydrogen phosphate, adenosine 5'-monophosphate, and adenosine 5'-triphosphate", *Biochim. Biophys. Acta*, 148, pp. 655 – 664 (1967).
59. A. Saha, N. Saha, L. n. Ji, J. Zhao, F. Gregáň, S. A. A. Sajadi, B. Song and H. Sigel: "Stability of metal ion complexes formed with methyl phosphate and hydrogen phosphate", *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1, pp. 231 – 238 (1996).
60. I. V. Rudii and N. M. Antraptseva: "Solubility and thermodynamic characterisation of double hydrated phosphates of certain divalent metals", *Russ. J. Inorg. Chem.*, 36, pp. 1565

- 1568 (1991).
61. M. M. Emara, N. A. Farid and H. A. Shehata: “Ionic association of transition metal ions with bicarbonate using spectrophotometric method. II. Cobalt and Nickel bicarbonates in aqueous and aqueous alcohol mixtures”, J. Indian Chem. Soc., 64, p. 119 – 122 (1987).
 62. B. Baeyens and I. G. McKinley: A PHREEQE database for Pd, Ni, and Se, Nagra Technical Report NTB 88-28 (1989).
 63. J. E. Cross, F. T. Ewart and C. J. Tweed: Thermodynamic modeling with application to nuclear waste processing and disposal, AERE-R 12324 (1987).
 64. 濵谷早苗: 高レベル廃棄物地層処分システムの性能評価のための Ni に関する熱力学データ整備, PNC TN8410 96-257 (1996).
 65. H. Gamsjäger, H. Wallner and W. Preis: “Solid-solute phase equilibria in aqueous solutions XVII. Solubility and thermodynamic data of nickel(II) hydroxide”, Monatsh. Chem., 133, pp. 225 – 229 (2002).
 66. S. Chaberek, R. C. Courtney and A. E. Martell: “Stability of eetal chelates. II. β -Hydroxyethyliminodiacetic acid”, J. Am. Chem. Soc., 74, p. 5057 – 5060 (1952).
 67. K. H. Gayer and L. Woontner: “Hydrolysis of cobalt chloride and nickel chloride at 25 °C”, J. Am. Chem. Soc., 74, pp. 1436 – 1437 (1952).
 68. V. E. Mironov, G. L. Pashkov, T. V. Stupko and Zh. A. Pavlovskaya: “Cobalt(II) hydroxo complexes in aqueous solutions of sodium sulfate”, Russ. J. Inorg. Chem., 40, pp. 112 – 114 (1995).
 69. J. Z. Zhang and F. J. Millelo: “Investigation of metal sulfide complexes in sea water using cathodic striping square wave voltammetry”, Anal. Chim. Acta, 284, pp. 497 – 504 (1994).
 70. G. W. Luther, D. T. Rickard, S. Theberge and A. Olroyd: “Determination of metal (bi)sulfide stability constants of Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by voltammetric methods”, Environ. Sci. technol, 30, pp. 671 – 679 (1996).
 71. J. H. Carney and H. A. Laitinen: “Electrochemical study of exchange reactions of mercuric sulfide monolayers”, Anal. Chem., 42, pp. 473 – 478 (1970).
 72. V. E. Mironov, Yu. A. Makashev, I. Ya. Mavrina, and M. M. Kryshanskii: “Outer-sphere and inner-sphere complexes of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II)”, Russ. J. Inorg. Chem., 15, pp. 668 – 670 (1970).
 73. U. Berner: private communication (1998).
 74. H. S. Harned and B. B. Owen: The physical chemistry of electrolytic solutions, Reinhold publishing Co., NY (1943).

75. R. H. Herber and J. W. Irvine: “Anion-exchange studies. IV. Nature of the adsorbed species in the system Co(II)-HCl”, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, pp. 5622 – 5624 (1958).
76. R. E. Isbell, E. W. Wilson and D. F. Smith: “Cryoscopic behavior of selected solutions in the molten alkali nitrates, I. Molten lithium nitrate”, *J. Phys. Chem.*, 70, pp. 2493 – 2499 (1966).
77. D. E. Scaife and K. P. Wood: “Influence of temperature on some octahedral-tetrahedral equilibria in solution”, *Inorg. Chem.*, 6, pp. 358 – 365 (1967).
78. V. V. Blokhin, L. I. Razmyslova, Yu. A. Makashev and V. E. Mironov: “Thermodynamics of acid-complexes of transition metals”, *Russ. J. Phys. Chem.*, 48, pp. 82 – 83 (1974).
79. F. H. Fisher and A. P. Fox: “Divalent sulfate ion pairs in aqueous solutions at pressures up to 2000 atm”, *J. Sol. Chem.*, 8, pp. 309 – 328 (1979).
80. B. B. Ezhov and A. A. Kamnev: “The formation of hydroxo-complexes in alkaline solutions”, *Russ. J. Phys. Chem.*, 57, pp. 1718 – 1720 (1983).
81. V. E. Mironov, G. L. Pashkov, T. V. Stupko, L. K. Novikov and M. M. Zvereva: “The formation of manganese(II), iron(II), and cobalt(II) ammines in aqueous solutions of acetone and dioxan”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 37, pp. 1158 – 1159 (1992).
82. J. Disic, S. Trifunovic, S. Grujic and P. Djurdjevic: “Solution equilibria between ethylenediamine-N,N’-di-3-propionate and some transition metal(II) ions”, *Talanta*, 49, pp. 473 – 482 (1999).

Table 1 Chemical properties of cobalt and nickel

	cobalt	nickel
atomic number	27	28
electron configuration	[Ar]4s ² 3d ⁷	[Ar]4s ² 3d ⁸
ionization energy (enthalpy) (kJ·mol ⁻¹) (1st)	758	736.5
(2nd)	1644	1752
(3rd)	3231	3489
ionic radius of M ²⁺ (Å) (CN = 4)	0.72	0.69
(CN = 5)	0.81	0.77
(CN = 6)	0.885	0.83
standard electronic potential (V) (M ²⁺ + 2 e ⁻ = M(cr))	-0.282 *	-0.237 ± 0.004 **

*Calculated from $\Delta_r G_m^\circ = -54.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in Table 2

**Calculated from $\Delta_r G_m^\circ = (-45.773 \pm 0.771) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in Table 19

Table 2 Selected Gibbs free energy of formation and reaction of Co(cr), Co²⁺ and Co³⁺

	$\Delta_f G_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	Reaction	$\log_{10} K^\circ$	$\Delta_r G_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_r H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
Co(cr)	0	0				
Co ²⁺	-54.4	-58.2	Co(cr) ⇌ Co ²⁺ + 2 e ⁻	9.53	-54.4	-58.2
Co ³⁺	-134	92	Co ²⁺ ⇌ Co ³⁺ + e ⁻	-33.0	188.4	

Table 3 Experimentally obtained hydrolysis constants of Co(II)

Method ^{*1}	Medium	<i>t</i> (°C)	$\log_{10} \beta$ reported	$\log_{10} \beta_m$ ^{*2} accepted	Reference
$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}^+ + \text{H}^+$					
pot	0.1 M KCl	30	-8.90	-8.88 ± 0.02	66
pot	<i>I</i> = 0	25	-12.2	—	67
pot	1 M NaClO ₄	15	-9.95 ± 0.15	-9.93 ± 0.15	17
pot	1 M NaClO ₄	25	-9.89 ± 0.02	-9.87 ± 0.02	17
pot	1 M NaClO ₄	35	-9.60 ± 0.04	-9.58 ± 0.04	17
pot	1 M NaClO ₄	40	-9.50 ± 0.04	-9.48 ± 0.04	17
pot	1 M NaClO ₄	28	-9.82 ± 0.05	-9.80 ± 0.05	18
pot	1 M KCl	25	-9.82 ± 0.02	-9.81 ± 0.02	20
pot	1 M KCl	100	-7.62 ± 0.03	-7.6 ± 0.1	20
pot	1 M KCl	150	-6.59 ± 0.02	-6.6 ± 0.1	20
pot	1 M KCl	200	-6.02 ± 0.04	-6.0 ± 0.1	20
pot, sol	0.56 M NaClO ₄	25	-8.96 ± 0.15	-9.0 ± 0.3	19
pot	0.5 M Na ₂ SO ₄	25	-9.93 ± 0.4	—	68
$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2 + 2\text{H}^+ (\text{aq})$					
pot, sp	<i>I</i> = 0	25	-18.8 (<i>I</i> =0)	-18.8 ± 0.3	24
pot, sol	0.56 M NaClO ₄	25	-17.36 ± 0.05	-17.3 ± 0.3	19
pot	0.5 M Na ₂ SO ₄	25	-14.9 ± 0.5	—	68
$\text{Co(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$					
pot, sp	<i>I</i> = 0	25	12.4 (<i>I</i> =0)	12.4 ± 0.3	24
pot, sp	0.56 M NaClO ₄	25	12.8 ± 0.10	12.8 ± 0.3	19
pot, sp	0.56 M NaCl	25	12.3 ± 0.10	12.3 ± 0.3	19
pot	0.5 M Na ₂ SO ₄	25	12.76 ± 0.2	—	68
$\text{Co(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_3^- + \text{H}^+$					
pot, sp	<i>I</i> = 0	25	-19.1	-19.1 ± 0.5	24
pot	0.5 M Na ₂ SO ₄	25	-18.59 ± 0.5	—	68

^{*1} pot: potentiometry, sol: solubility measurement, sp: spectroscopy

^{*2} The reported values are corrected to molality scale if the salt concentration is larger than 0.1 M. The standard deviations are given or re-estimated if necessary, see 3.2.4.

Table 4 Thermodynamic data on $\text{Co}(\text{OH})^+$ for the reaction $\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})^+ + \text{H}^{+17}$

Medium	$\Delta_r G_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_r H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_r S_m^\circ$ (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)
1 M NaClO ₄	56.1 ± 0.8	34.3 ± 8	-73 ± 23

Table 5 Experimentally obtained stability constant of CoF^+

Method ^{*1}	Medium	t (°C)	$\log_{10} \beta_1$ reported	$\log_{10} \beta_{1,m}$ ^{*2} accepted	Reference
$\text{Co}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CoF}^+$					
pot, ISE-F	1 M NaClO ₄	25	0.40 ± 0.05	0.38 ± 0.05	27
pot, ISE-F	0.1 M NaClO ₄	25	1.1 ± 0.8	1.1 ± 0.8	26
pot, ISE-F	0.25 M NaClO ₄	25	0.90 ± 0.07	0.89 ± 0.07	26
pot, ISE-F	0.5 M NaClO ₄	25	0.81 ± 0.05	0.80 ± 0.05	26
pot, ISE-F	1 M NaClO ₄	25	0.72 ± 0.06	0.70 ± 0.06	26
pot, ISE-F	2 M NaClO ₄	25	0.67 ± 0.06	0.63 ± 0.06	26
pot, ISE-F	3 M NaClO ₄	25	0.73 ± 0.06	0.66 ± 0.06	26
pot, ISE-F	0.05 M TMAP	25	1.28 ± 0.02	1.28 ± 0.02	28

^{*1} pot: potentiometry^{*2} Corrected to molality scale if the salt concentration is larger than 0.1 M.

Table 6 Thermodynamic data on CoF^+ for the reaction $\text{Co}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CoF}^+$ ²⁶⁾

I_m (mol·kg ⁻¹)	$\Delta_r G_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_r H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_r S_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹ T ⁻¹)
0.1	-4.2 ± 0.5	~ 0	20.9 ± 6.3
0.25	-5.1 ± 0.4	3.3 ± 1.7	29.3 ± 6.3
0.5	-4.6 ± 0.3	7.5 ± 1.3	41.9 ± 4.2
1	-4.0 ± 0.3	9.2 ± 1.3	46.1 ± 4.2
2	-3.8 ± 0.4	10.5 ± 1.7	48.1 ± 6.3
3	-4.1 ± 0.3	11.7 ± 1.7	53.2 ± 6.3

Table 7 Experimentally obtained stability constant of CoCl^+

Method ^{*1}	Medium	t (°C)	$\log_{10}\beta_1$ reported	$\log_{10}\beta_{1,m}$ ^{*2} accepted	Reference
$\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}^+$					
sp	7 M NaClO ₄	25	-0.43	-	32
emf	1.7 M NaClO ₄ + 0.3 M HClO ₄	25	-0.177	-0.22 ± 0.05	35
ix	0.691 M HClO ₄ + HCl	20	0.690 ± 0.004	0.675 ± 0.004	37
ix	3 M HClO ₄ + HCl	25	-0.21 ± 0.04	-0.27 ± 0.04	38
nmr	0.4~14.7 m HCl	25	-0.77 ± 0.15 ^{*3}	(-0.77 ± 0.15)	29
kin, sp	1 M NaClO ₄	25	-0.07 ± 0.06	-0.09 ± 0.06	36
sp	5~15 M Cl ⁻ ^{*4}	25	-1.05 ± 0.38 ^{*3}	(-1.05 ± 0.38)	34
emf, sp	no added salt	25	-0.35 ± 0.17 ^{*3}	(-0.35 ± 0.17)	31
sp	10 M HClO ₄ + HCl	25	1.34 ± 0.11	-	33
pol	2 M NaClO ₄	20	-0.11 ± 0.05	-0.15 ± 0.05	19
	3.5 M NaClO ₄		-0.30 ± 0.05	-0.38 ± 0.05	
sp	0~4 m Cl ⁻	25	0.60 ^{*3}	(0.60)	30

^{*1} sp: spectroscopy, emf: electromotive force, ix: ion exchange, nmr: nuclear magnetic resonance, kin: rate of reaction, pol: polarography

^{*2} Corrected to molality scale if the salt concentration is larger than 0.1 M.

^{*3} Activity coefficients are corrected by authors.

^{*4} Added as LiCl, HCl or CaCl₂.

Table 8 Experimentally obtained stability constants of sulfide complexes of Co(II)

Method ^{*1}	Medium	<i>t</i> (°C)	$\log_{10}\beta$ reported	$\log_{10}\beta_m$ ^{*2} accepted	Reference
$\text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CoS(aq)}$					
dis	<i>I</i> = 0	20	19.6	19.6 ± 0.5	40
$\text{Co}^{2+} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CoHS}^+$					
pol	Seawater	25	5.3 ± 0.1	—	69
pol	<i>I</i> =0.7, seawater	25	4.68 ± 0.1	—	70
pol	half seawater	25	4.95 ± 0.26	—	70
pol	<i>I</i> =0.07, seawater	25	4.68 ± 0.17	—	70
pol	Mean for all salinities, N > 9	25	4.80 ± 0.22	—	70
$2\text{Co}^{2+} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{HS}^{3+}$					
pol	<i>I</i> =0.7, seawater	25	9.52 ± 0.01	—	70
pol	half seawater	25	10.03 ± 0.48	—	70
pol	<i>I</i> =0.07, seawater	25	9.94 ± 0.16	—	70
pol	Mean for all salinities, N > 9	25	9.86 ± 0.36	—	70
$3\text{Co}^{2+} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{HS}^{5+}$					
pol	<i>I</i> =0.7, seawater	25	15.50 ± 0.01	—	70
pol	half seawater	25	15.42 ± 0.19	—	70
pol	<i>I</i> =0.07, seawater	25	15.41 ± 0.32	—	70
pol	Mean for all salinities, N > 9	25	15.44 ± 0.18	—	70
$\text{CoS(s)} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$					
rev	<i>I</i> = 0	25	-24.6 (α -phase)	-24.6 ± 1	42
rev	<i>I</i> = 0	25	-30.3 (β -phase)	-30.3 ± 1	42
pol	0.048 M NH ₃	25	-17.5	—	71
$\text{CoS(s)} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{HS}^-$					
rev	<i>I</i> = 0	25	-7.44 ± 0.12 (α -phase)	-7.44 ± 0.12	43
rev	<i>I</i> = 0	25	-11.07 ± 1.72 (β -phase)	-11.1 ± 1.7	43

^{*1} dis: solvent extraction, pol: polarography, rev: compilation^{*2} The reported values are corrected to molality scale if the salt concentration is larger than 0.1 M. The standard deviations are given or re-estimated if necessary, see 3.2.4.

Table 9 Experimentally obtained stability constants of sulfate complexes of Co(II)

Method ^{*1}	Medium	<i>t</i> (°C)	$\log_{10} \beta$ reported	$\log_{10} \beta_m$ ^{*2} accepted	Reference
$\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4(\text{aq})$					
pot	<i>I</i> = 0	0	2.24	2.2 ± 0.5	44
pot	<i>I</i> = 0	5	2.27	2.3 ± 0.5	44
pot	<i>I</i> = 0	15	2.30	2.3 ± 0.5	44
pot	<i>I</i> = 0	25	2.36	2.4 ± 0.5	44
pot	<i>I</i> = 0	35	2.40	2.4 ± 0.5	44
pot	<i>I</i> = 0	45	2.44	2.4 ± 0.5	44
cal	<i>I</i> = 0	25	2.69 ± 0.03	—	49
pot, sol	3M LiClO ₄	25	1.70 ± 0.2	—	72
dis	1 M NaClO ₄	25	0.74	0.72 ± 0.05	45
con	<i>I</i> = 0	0	2.19 ± 0.48	2.2 ± 0.5	46
con	<i>I</i> = 0	5	2.19 ± 0.48	2.2 ± 0.5	46
con	<i>I</i> = 0	10	2.20 ± 0.48	2.2 ± 0.5	46
con	<i>I</i> = 0	15	2.21 ± 0.48	2.2 ± 0.5	46
con	<i>I</i> = 0	20	2.24 ± 0.48	2.2 ± 0.5	46
con	<i>I</i> = 0	25	2.25 ± 0.48	2.3 ± 0.5	46
con	<i>I</i> = 0	30	2.26 ± 0.48	2.3 ± 0.5	46
con	<i>I</i> = 0	35	2.29 ± 0.60	2.3 ± 0.6	46
con	<i>I</i> = 0	40	2.30 ± 0.60	2.3 ± 0.6	46
con	<i>I</i> = 0	45	2.32 ± 0.70	2.3 ± 0.7	46
sp	5 M NaClO ₄	50	2.4 ± 0.1	2.3 ± 0.1	47
sp	5 M NaClO ₄	70	2.6 ± 0.1	2.5 ± 0.1	47
pol	0.56 M NaClO ₄	20	1.50 ± 0.05	1.5 ± 0.2	19
chr	<i>I</i> = 0	20	2.19 ± 0.04	2.2 ± 0.5	48

^{*1} pot: potentiometry, sol: solubility measurement, dis: solvent extraction, con: electric conductivity, sp: spectrometry, pol: polarography, chr: ion chromatography

^{*2} The reported values are corrected to molality scale if the salt concentration is larger than 0.1 M. The standard deviations are given or re-estimated if necessary, see 3.2.4.

Table 9 (continued)

Method ^{*1}	Medium	<i>t</i> (°C)	$\log_{10} \beta$ reported	$\log_{10} \beta_m$ ^{*2} accepted	Reference
$\text{Co}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	dis 1 M NaClO ₄	25	1.48	1.46 ± 0.05	45

^{*1} dis: solvent extraction^{*2} The reported values are corrected to molality scale if the salt concentration is larger than 0.1 M. The standard deviations are given or re-estimated if necessary, see 3.2.4.Table 10 Thermodynamic data on CoSO₄(aq) for the reaction $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4(\text{aq})$ ⁵²

Medium	$\Delta_r G^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_r H^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ_m$ (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)
0.5 M $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{NO}_3$	6.79	-0.7 ± 0.5	25.2 ± 0.4

Table 11 Experimentally obtained stability constant of nitrate complex of Co(II)

Method ^{*1}	Medium	<i>t</i> (°C)	$\log_{10} \beta_1$ reported	$\log_{10} \beta_1$ ^{*2} accepted	Reference
$\text{Co}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{CoNO}_3^+$	kin, sp 1 M NaClO ₄	25	-1.85 ± 0.06	-1.02 ± 0.06 ^(a)	36

^{*1} kin: rate of reaction, sp: spectrometry^{*2} Corrected to molality scale if the salt concentration is larger than 0.1 M.

Table 12 Experimentally obtained stability constant of ammonium complexes of Co(II)

Method ^{*1}	Medium	<i>t</i> (°C)	$\log_{10} \beta$ reported	$\log_{10} \beta_m$ ^{*2} accepted	Reference
$\text{Co}^{2+} + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CONH}_3^{2+}$					
pot	5 m NH ₄ NO ₃	25	2.31 ± 0.02 ^{*3}	2.31 ± 0.02	55
pol	0.5 M NH ₄ ClO ₄	20	1.9	-	54
pot	2 M NH ₄ NO ₃	25	2.06 ± 0.02	2.01 ± 0.02	56
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_3)_2^{2+}$					
pot	5 m NH ₄ NO ₃	25	4.14 ± 0.03 ^{*3}	4.14 ± 0.03	55
pol	0.5 M NH ₄ ClO ₄	20	3.2	-	54
pot	2 M NH ₄ NO ₃	25	3.71 ± 0.03	3.62 ± 0.03	56
$\text{Co}^{2+} + 3 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_3)_3^{2+}$					
pot	5 m NH ₄ NO ₃	25	5.43 ± 0.03 ^{*3}	5.43 ± 0.03	55
pol	0.5 M NH ₄ ClO ₄	20	4.3	-	54
pot	2 M NH ₄ NO ₃	25	4.81 ± 0.04	4.67 ± 0.04	56
$\text{Co}^{2+} + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_3)_4^{2+}$					
pot	5 m NH ₄ NO ₃	25	6.36 ± 0.04 ^{*3}	6.36 ± 0.04	55
pol	0.5 M NH ₄ ClO ₄	20	4.6	-	54
$\text{Co}^{2+} + 5 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_3)_5^{2+}$					
pot	5 m NH ₄ NO ₃	25	6.68 ± 0.06 ^{*3}	6.68 ± 0.06	55
pol	0.5 M NH ₄ ClO ₄	20	4.4	-	54
$\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}_3)_6^{2+}$					
pol	-	25	4.9	-	57
pot	5 m NH ₄ NO ₃	25	6.38 ± 0.11 ^{*3}	-	55
pol	0.5 M NH ₄ ClO ₄	20	6.0	5.9 ± 0.05	54

^{*1} pot: potentiometry, pol: polarography^{*2} Corrected to molality scale if the salt concentration is larger than 0.1 M.^{*3} In molality unit.

Table 13 Selected stability constants of ammonium complexes of Co(II) at zero ionic strength

$\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}$	$\log_{10} \beta_{n,m}^o$
CoNH_3^{2+}	2.2 ± 0.1
$\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	3.9 ± 0.2
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	5.4 ± 0.4
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	6.4 ± 0.4
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	6.7 ± 0.4
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	5.9 ± 0.4

Table 14 Experimentally obtained stability constant of phosphate complexes of Co(II)

Method *1	Medium	t (°C)	$\log_{10} \beta_1$ reported	$\log_{10} \beta_{1,m}$ accepted	Reference
$\text{Co}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoHPO}_4(\text{aq})$					
pot	0.1 M NaClO ₄	20	2.18	2.18 ± 0.05	58
pot	0.1 M NaNO ₃	-	1.99 ± 0.03	1.99 ± 0.03	59

*1 pot: potentiometry

Table 15 Experimentally obtained stability constant of carbonate complexes of Co(II)

Method *1	Medium	t (°C)	$\log_{10} \beta_1$ reported	$\log_{10} \beta_{1,m}$ accepted	Reference
$\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CoCO}_3(\text{aq})$					
pol	0.56 M NaHCO ₃ + NaClO ₄	20	3.15 ± 0.05	3.14 ± 0.05 *2	19
$\text{Co}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CoHCO}_3^+$					
sp	0.001 M NaCl	-	1.31	1.31	61
sp	0.01 M NaCl		1.22	1.22	61
sp	0.05 M NaCl		1.05	1.05	61

*1 pol: polarography, sp: spectrometry

*2 Corrected to molality scale if the salt concentration is more than 0.1 M.

Table 16 Selected equilibrium constants of Co(II) complexes

Species	Reaction	$\log_{10} \beta_m^o$
CoOH^+	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}^+ + \text{H}^+$	-9.47 ± 0.02
$\text{Co(OH)}_2(\text{aq})$	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$	-18.0 ± 1.1
$\text{Co(OH)}_2(\text{s})$	$\text{Co(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	12.43 ± 0.17
Co(OH)_3^-	$\text{Co}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_3^- + 3 \text{H}^+$	-31.5 ± 0.5
$\text{CoS}(\text{aq})$	$\text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CoS}(\text{aq})$	19.6 ± 0.5
$\text{CoS}(\text{s})$ (α phase)	$\text{CoS}(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{HS}^-$	-7.44 ± 0.12
$\text{CoS}(\text{s})$ (β phase)	$\text{CoS}(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{HS}^-$	-11.1 ± 1.7
$\text{CoSO}_4(\text{aq})$	$\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4(\text{aq})$	2.20 ± 0.05
$\text{Co}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	2.87 ± 0.05
CoF^+	$\text{Co}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CoF}^+$	1.47 ± 0.04
CoCl^+	$\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}^+$	0.81 ± 0.07
CoNO_3^+	$\text{Co}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{CoNO}_3^+$	-1.02 ± 0.06
CoNH_3^{2+}	$\text{Co}^{2+} + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CoNH}_3^{2+}$	2.2 ± 0.1
$\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	3.9 ± 0.2
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\text{Co}^{2+} + 3 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	5.4 ± 0.4
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Co}^{2+} + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	6.4 ± 0.4
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$\text{Co}^{2+} + 5 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	6.7 ± 0.4
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	5.9 ± 0.4
$\text{CoHPO}_4(\text{aq})$	$\text{Co}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoHPO}_4(\text{aq})$	2.95 ± 0.14
$\text{CoCO}_3(\text{aq})$	$\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CoCO}_3(\text{aq})$	4.4 ± 0.1
CoHCO_3^+	$\text{Co}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CoHCO}_3^+$	1.4 ± 0.2

Table 17 Thermodynamic data of nickel selected in JNC-TDB¹¹⁾

reaction	$\log K^\circ$	reference
$\text{Ni(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	12.73	62
$\text{NiO}(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	12.44	62
$\text{NiS}(\text{millerite}) + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$	-42.83	62
$\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{heazlewoodite}) + 8 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{Ni}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ + 18 \text{e}^-$	-82.00	62
$\text{NiCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-6.97	62
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{cr}) \rightleftharpoons 3 \text{Ni}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	-29.59	62
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{cr}) \rightleftharpoons 2 \text{Ni}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	-33.57	62
$\text{Ni}_2\text{SiO}_4(\text{olivine}) + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Ni}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$	18.84	62
$\text{Ni}_2\text{SiO}_4(\text{spinel}) + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Ni}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$	20.24	62
$\text{NiSiO}_3(\text{cr}) + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$	-2.28	62
<hr/>		
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$	-9.86	63
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$	-19.0	63
$\text{Ni}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	-30.0	63
$2 \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	-10.7	63
$4 \text{Ni}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+} + 4 \text{H}^+$	-27.7	63
$\text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NiCO}_3(\text{aq})$	4	73
$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni SO}_4(\text{aq})$	2.32	63

Table 18 Selected thermodynamic data of nickel in PSI-TDB (version 01/01) compared with the old version (05/92)²⁾

TDB Version 05/92			TDB Version 01/01					
Name	$\Delta_f G_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$	Name	$\Delta_f G_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$	S_m°	$C_{p,m}^\circ$	Species
-	-	Ni(cr)	Ni	0.0	0.0	29.87 ± 0.21		Ni(cr)
Ni+2	-45.6	-54.0	Ni+2	-45.5 ± 3.4	-54.1 ± 2.5	-130 ± 3		Ni ²⁺
Name	$\log_{10}\beta^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$	Name	$\log_{10}\beta^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$	Reaction
NIOH+	-9.71	51.923	NiOH+	-9.50 ± 0.36	50 ± 21			$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$
NIOH2	-20.0	0	Ni(OH)2	-18.0 ± 1.0		-540 ± 13		$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$
NIOH3-	-30.0	0	Ni(OH)3-	-29.7 ± 1.5		-791 ± 18		$\text{Ni}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_3^- + 3 \text{H}^+$
NIOH4-	-44.0	0	Ni(OH)4-2	-44.9 ± 0.6				$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$
NI2OH3+	-10.7	0	NI2OH3+	-9.8 ± 1.2	35 ± 17			$2 \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$
NI4(OH)4	-27.74	0	NI4(OH)4+4	-27.9 ± 1.0	170 ± 17			$4 \text{Ni}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+} + 4 \text{H}^+$
NIF+	1.3	0	NiF+	1.3				$\text{Ni}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{NiF}^+$
NICL+	0.40	0	NiCl+	0.4				$\text{Ni}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NiCl}^+$
NICL2	0.96	0	NiCl2	0.96				$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NiCl}_2(\text{aq})$
	-	-	NiHS+	5.8				$\text{Ni}^{2+} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{NiHS}^+$
	-	-	Ni(HS)2	11.6				$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Ni(HS)}_2$
NISO4	2.31	13.975	NiSO4	2.31		13.975		$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4(\text{aq})$
NISO4-2	3.2	0	Ni(SO4)2-2	3.2				$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$

Table 18 (continued)

TDB Version 05/92		TDB Version 01/01	
Name	$\log_{10}\beta^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$	$\log_{10}\beta^\circ$
NINO3+	0.4	0	NiNO ₃ +
NINO32	-0.6	0	Ni(NO ₃) ₂
	-	-	NiNH ₃ +2
NINH32	5.11	-31.673	Ni(NH ₃) ₂ +2
	-	-	Ni(NH ₃) ₃ +2
	-	-	Ni(NH ₃) ₄ +2
	-	-	Ni(NH ₃) ₅ +2
NINH36	8.88	-93.807	Ni(NH ₃) ₆ +2
NiH ₂ PO ₄ +	1.544	0	NiH ₂ PO ₄ +
NiHPO ₄	2.934	0	NiHPO ₄
NIPO ₄ -	8.374	0	NiPO ₄ -
NIHP2O ₇ -	9.258	0	NiHP2O ₇ -
NIP2O ₇ -2	3.088	9.917	NiP2O ₇ -2
NICO ₃	5.78	0	NiCO ₃
NICO ₃₂	10.11	0	Ni(CO ₃) ₂ -2
NIHCO ₃ +	3.081	0	NiHCO ₃ +
			$\Delta_f H_m^\circ$
			$\Delta_f H_m^\circ$
			Reaction
			$\text{Ni}^{2+} + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{NiNO}_3^+$
			$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$
			$\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NiNH}_3$
			$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$
			$\text{Ni}^{2+} + 3 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$
			$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
			$\text{Ni}^{2+} + 5 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$
			$\text{Ni}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
			$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{NiH}_2\text{PO}_4^+$
			$\text{Ni}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{NiHPO}_4(\text{aq})$
			$\text{Ni}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{NiPO}_4^-$
			$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiHP}_2\text{O}_7^- + \text{H}_2\text{O(l)}$
			$\text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NiCO}_3(\text{aq})$
			$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$
			$\text{Ni}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{NiHCO}_3^+$

Table 18 (continued)

TDB Version 05/92				TDB Version 01/01			
Name	$\log_{10}K_{s_0}^{\circ}$	$\Delta_rH_m^{\circ}$	$\log_{10}K_{s_0}^{\circ}$	Name	$\log_{10}K_{s_0}^{\circ}$	S_m°	Reaction
Ni(OH)2S	12.73	-22.93	Theophrastite	10.5 ± 0.5	73 ± 10		$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
NiO	12.45	-23.93		-	-		$\text{NiO}(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
NiFe2O4	31.36	-70.4		-	-		$\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{s}) + 8 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
NiF2S	-0.35	-15.7		-	-		$\text{NiF}_2(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{F}^-$
NiS	-9.221	0.16		-	-		$\text{NiS}(\text{s}) + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{HS}^-$
NiS2	-39.851	44.3		-	-		$\text{NiS}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{HS}^-$
Ni3S2	-34.691	34.5		-	-		$\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow 3 \text{Ni}^{2+} + 2 \text{HS}^- + 2 \text{e}^-$
Ni3S4	-102.311	98.0		-	-		$\text{Ni}_3\text{S}_4(\text{s}) + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Leftrightarrow 3 \text{Ni}^{2+} + 4 \text{HS}^-$
NiSO4·7H2O(s)	-2.02	2.92		-	-		$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7 \text{H}_2\text{O}$
NiCO3S	-6.97	-9.1	NiCO ₃ (cr)	-11.2 ± 0.3			$\text{NiCO}_3(\text{cr}) \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Ni2SiO4	19.31	-40.99		-	-		$\text{Ni}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + 4 \text{H}^+ \Leftrightarrow 2 \text{Ni}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$
Ni2SiO4S	20.71	-42.61		-	-		$\text{Ni}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + 4 \text{H}^+ \Leftrightarrow 2 \text{Ni}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$
NiSiO ₃	-2.06	0		-	-		$\text{NiSiO}_3(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$

Table 19 Part of selected thermodynamic data for nickel compounds and complexes in NEA-TDB^{5,7} with some tentative values selected by the authors (written in *italic* letters)

Compound	$\Delta_f G^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	ΔH°_m (kJ·mol ⁻¹)	Reaction	$\log_{10} K^\circ$	$\Delta_f G^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)
Ni(cr)	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000				
Ni(g)	384.686 ± 8.400	430.100 ± 8.400				
Ni(l)	14.035 ± 0.272	17.500 ± 0.250				
Ni ²⁺	-45.773 ± 0.771	-55.012 ± 0.878				
NiO(cr)	-211.660 ± 0.422	-239.700 ± 0.400	$\text{Ni}(\text{cr}) \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	8.019 ± 0.135	-45.773 ± 0.771	
NiOH ⁺	-228.458 ± 1.111	-287.042 ± 1.914	$\text{NiO}(\text{cr}) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	12.483 ± 0.154*	-71.253 ± 0.880*	
$\beta\text{-Ni(OH)}_2$	-457.100 ± 1.400	-542.300 ± 1.500	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NiOH}^+$	-9.540 ± 0.140	54.455 ± 0.799	53.800 ± 1.700
$\text{Ni(OH)}_2\text{(aq)}$	> -417.144		$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \beta\text{-Ni(OH)}_2$	-11.029 ± 0.280*	62.953 ± 1.599*	84.372 ± 1.739*
Ni(OH)_3^-	-590.519 ± 9.735		$\beta\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2\text{(aq)}$	< -7.000 *	> 39.936	
$\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$	-268.181 ± 5.913	-349.955 ± 6.252	$3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow 3\text{H}^+ + \text{Ni}(\text{OH})_3^-$	-29.200 ± 1.700	166.675 ± 9.704	
$\text{Ni}_4\text{OH}_4^{4+}$	-974.567 ± 3.203	-1173.370 ± 10.601	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$	-10.600 ± 1.000	60.505 ± 5.708	45.900 ± 6.000
NiF ⁺	-335.458 ± 1.132	-380.862 ± 3.193	$4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow 4\text{H}^+ + \text{Ni}_4\text{OH}_4^{4+}$	-27.520 ± 0.150	157.085 ± 0.856	190.000 ± 10.000
NiF ₃ (cr)	-609.852 ± 8.001	-657.300 ± 8.000	$\text{F}^- + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{NiF}^+$	1.430 ± 0.080	-8.163 ± 0.457	9.500 ± 3.000
NiCl ⁺	-177.447 ± 3.512		$\text{Cl}^- + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{NiCl}^+$	0.080 ± 0.600	-0.457 ± 3.425	
NiCl ₂ (cr)	-258.743 ± 0.154	-304.900 ± 0.110				
NiCl ₂ ·2H ₂ O(cr)	-754.382 ± 1.256	-913.374 ± 1.653	$\text{NiCl}_2\text{·}4\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{NiCl}_2\text{·}2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	-4.099 ± 0.123	23.400 ± 0.700	
NiCl ₂ ·4H ₂ O(cr)	-1234.946 ± 1.040	-1514.048 ± 9.179	$\text{NiCl}_2\text{·}6\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{NiCl}_2\text{·}4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	-3.777 ± 0.105	21.560 ± 0.600	107.000 ± 9.000
NiCl ₂ ·6H ₂ O(cr)	-1713.669 ± 0.846	-2104.700 ± 1.800	$2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{NiCl}_2\text{·}6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	-3.045 ± 0.014	17.380 ± 0.080	
NiBr ₂ (cr)	-195.408 ± 2.421	-213.500 ± 2.400				
NiI ₂ (cr)	-94.360 ± 0.898	-96.420 ± 0.840				
$\beta\text{-Ni(O}_3)_2$	-323.735 ± 1.743	-487.112 ± 4.216	$2\text{IO}_3^- + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \beta\text{-Ni(O}_3)_2$	4.430 ± 0.020	-25.287 ± 0.114	7.300 ± 4.000
$\text{Ni(O}_3)_2\text{·}2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	-802.068 ± 1.832	-1087.672 ± 5.175	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{IO}_3^- + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}(\text{O}_3)_2\text{·}2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	5.140 ± 0.100	-29.339 ± 0.571	-21.600 ± 5.000
$\alpha\text{-NiS}$	-87.792 ± 1.007	-88.100 ± 1.000	$\alpha\text{-NiS} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	-3.138 ± 0.432*	17.909 ± 2.466*	
$\beta\text{-NiS}$	-91.330 ± 1.007	-94.000 ± 1.000	$\beta\text{-NiS} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	-2.518 ± 0.432*	14.371 ± 2.466*	
NiS ₂ (cr)	-123.832 ± 7.396	-128.000 ± 7.000				
Ni ₃ S ₂ (cr)	-211.172 ± 1.624	-217.200 ± 1.600				
Ni ₃ S ₈ (cr)	-746.803 ± 9.255	-760.000 ± 9.000				
NiHS ⁺	-63.098 ± 2.524		$\text{HS}^- + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{NiHS}^+$	5.180 ± 0.200	-29.568 ± 1.142	

Table 19 (continued)

Compound	$\Delta_f G^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	Reaction	$\log_{10} K^\circ$	$\Delta_f G^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)
NiSO ₄ (cr)	-762.688 ± 1.572	-873.280 ± 1.570				
α-NiSO ₄ ·6H ₂ O	-2225.467 ± 1.059	-2683.817 ± 1.014	6 H ₂ O(l) + Ni ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ α-NiSO ₄ ·6H ₂ O		-4.485 ± 0.200	
β-NiSO ₄ ·6H ₂ O	-2224.915 ± 1.815	-2677.287 ± 1.034	α-NiSO ₄ ·6H ₂ O ⇌ β-NiSO ₄ ·6H ₂ O		6.530 ± 0.200	
NiSO ₄ ·7H ₂ O(cr)	-2462.699 ± 0.929	-2977.327 ± 0.978	7 H ₂ O(l) + Ni ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ NiSO ₄ ·7H ₂ O(cr)	2.267 ± 0.019	-12.940 ± 0.110	-12.167 ± 0.226
NiSO ₄ (aq)	-803.191 ± 0.893	-958.692 ± 1.260	Ni ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ NiSO ₄ (aq)	2.350 ± 0.030	-13.414 ± 0.171	5.660 ± 0.810
Ni(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O(cr)		-1012.732 ± 0.156	2 H ₂ O(l) + 2 NO ₃ ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O(cr)		27.640 ± 1.000	
Ni(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O(cr)		-1620.392 ± 1.441	4 H ₂ O(l) + 2 NO ₃ ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O(cr)		-8.360 ± 0.800	
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O(cr)		-2214.452 ± 1.571	6 H ₂ O(l) + 2 NO ₃ ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O(cr)		-30.760 ± 1.000	
NiNO ₃ ⁺	-159.421 ± 5.775		NO ₃ + Ni ²⁺ ⇌ NiNO ₃ ⁺	0.500 ± 1.000	-2.854 ± 5.708	
NiHPO ₄ (aq)	-1159.167 ± 1.820		HPO ₄ ²⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiHPO ₄ (aq)	3.050 ± 0.090	-17.410 ± 0.514	
NiP ₂ O ₇ ²⁻	-2031.107 ± 4.843		P ₂ O ₇ ⁴⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiP ₂ O ₇ ²⁻	8.730 ± 0.250	-49.831 ± 1.427	30.600 ± 10.000
HNiP ₂ O ₇ ⁻	-2064.270 ± 4.766		HP ₂ O ₇ ³⁻ + Ni ²⁺ ⇌ HNiP ₂ O ₇ ⁻	5.140 ± 0.250	-29.339 ± 1.427	47.900 ± 15.000
NiAs(cr)	-66.583 ± 4.606	-70.820 ± 4.240				
NiAs ₂ (cr)		-90.100 ± 8.000				
Ni ₃ As ₂ (cr)	-237.638 ± 21.914	-244.600 ± 20.000				
Ni ₁₁ As ₈ (cr)	-715.758 ± 39.338	-743.000 ± 35.000				
Ni ₃ (AsO ₃) ₂ (cr,hyd)	-1253.627 ± 9.251		2 H ₂ O(l) + 2 HAsO ₂ (aq) + 3 Ni ²⁺ ⇌ 6 H ⁺ + Ni ₃ (AsO ₃) ₂ (cr,hyd)	-28.700 ± 0.700	163.821 ± 3.996	
Ni ₃ (AsO ₃) ₂ ·8H ₂ O(cr)	-3491.557 ± 8.823	-4179.000 ± 20.000	2 AsO ₃ ³⁻ + 8 H ₂ O(l) + 3 Ni ²⁺ ⇌ Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O(cr)	28.100 ± 0.500	-160.396 ± 2.854	
NiHASO ₄ (aq)	-776.918 ± 4.426		HASO ₄ ²⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiHASO ₄ (aq)	2.900 ± 0.300	-16.553 ± 1.712	
NiCO ₃ (cr)	-636.416 ± 1.292	-713.320 ± 1.424	CO ₂ (g) + H ₂ O(l) + Ni ²⁺ ⇌ 2 H ⁺ + NiCO ₃ (cr)	-7.160 ± 0.180	40.870 ± 1.027	
NiCO ₃ ·5.5H ₂ O(cr)	-1920.881 ± 1.004	-2312.992 ± 3.147	CO ₂ (g) + 6.5 H ₂ O(l) + Ni ²⁺ ⇌ 2 H ⁺ + NiCO ₃ ·5.5H ₂ O(cr)	-10.630 ± 0.100	60.676 ± 0.571	
NiCO ₃ (aq)	-597.646 ± 2.441		CO ₃ ²⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiCO ₃ (aq)	4.200 ± 0.400	-23.974 ± 2.283	
Ni(CN) ₄ ²⁻	449.601 ± 10.129	353.688 ± 14.745	4 CN ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(CN) ₄ ²⁻	30.200 ± 0.120	-172.383 ± 0.685	-180.700 ± 4.000
Ni(CN) ₃ ⁻	626.244 ± 12.938	490.638 ± 19.449	5 CN ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(CN) ₃ ⁻	28.500 ± 0.500	-162.679 ± 2.854	-191.100 ± 8.000
NiSCN ⁺	36.596 ± 4.080	9.588 ± 6.463	SCN ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiSCN ⁺	1.810 ± 0.040	-10.332 ± 0.228	-11.800 ± 5.000
Ni(SCN) ₂ (aq)	124.273 ± 8.047	76.788 ± 11.348	2 SCN ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(SCN) ₂ (aq)	2.690 ± 0.070	-15.355 ± 0.400	-21.000 ± 8.000
Ni(SCN) ₃ ⁻	215.089 ± 12.069	145.188 ± 15.645	3 SCN ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(SCN) ₃ ⁻	3.020 ± 0.180	-17.238 ± 1.027	-29.000 ± 10.000
Ni ₃ SiO ₄ (oliv)	-1288.441 ± 5.002	-1396.000 ± 5.000				

Table 20 Obtained thermodynamic data for cobalt and nickel compounds and complexes from a chemical analogue using Equations (35) and (37)

Compound	Reaction	$\log_{10} K^\circ$ (estimated)
CoO(cr)	$\text{CoO(cr)} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O(l)}$	12.399 ± 0.326
$\text{Co}_2\text{OH}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Co}_2\text{OH}^{3+}$	-10.548 ± 0.861
$\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$	$4 \text{H}_2\text{O(l)} + 4 \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons 4 \text{H}^+ + \text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$	-27.371 ± 0.211
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(cr)}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O(cr)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)} + \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(cr)}$	-4.085 ± 0.076
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O(cr)}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O(cr)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O(g)} + \text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O(cr)}$	-3.764 ± 0.063
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O(cr)}$	$2 \text{Cl}^- + 6 \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O(cr)}$	-3.037 ± 0.018
$\beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2$	$2 \text{IO}_3^- + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \beta\text{-Co}(\text{IO}_3)_2$	4.395 ± 0.088
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(cr)}$	$2 \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{IO}_3^- + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(cr)}$	5.101 ± 0.177
CoHS^+	$\text{HS}^- + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{CoHS}^+$	5.141 ± 0.277
$\alpha\text{-CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$6 \text{H}_2\text{O(l)} + \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \alpha\text{-CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.229 ± 0.279
$\beta\text{-CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \beta\text{-CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-0.105 ± 0.374
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O(cr)}$	$7 \text{H}_2\text{O(l)} + \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O(cr)}$	2.245 ± 0.058
$\text{CoP}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{CoP}_2\text{O}_7^{2-}$	8.671 ± 0.375
$\text{HCoP}_2\text{O}_7^-$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{HCoP}_2\text{O}_7^-$	5.101 ± 0.327
$\text{Co}_3(\text{AsO}_3)_2(\text{cr,hyd})$	$2 \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{HAsO}_2(\text{aq}) + 3 \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons 6 \text{H}^+ + \text{Co}_3(\text{AsO}_3)_2(\text{cr,hyd})$	-28.544 ± 0.320
$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O(cr)}$	$2 \text{AsO}_4^{3-} + 8 \text{H}_2\text{O(l)} + 3 \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O(cr)}$	27.929 ± 0.883
$\text{CoHAsO}_4(\text{aq})$	$\text{HAsO}_4^{2-} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{CoHAsO}_4(\text{aq})$	2.874 ± 0.346
$\text{CoCO}_3(\text{cr})$	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(l)} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{CoCO}_3(\text{cr})$	-7.128 ± 0.092
$\text{CoCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O(cr)}$	$\text{CO}_2(\text{g}) + 6.5 \text{H}_2\text{O(l)} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{CoCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O(cr)}$	-10.578 ± 0.034
$\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$	$4 \text{CN}^- + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$	30.017 ± 0.533
$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	$5 \text{CN}^- + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	28.327 ± 0.888
CoSCN^+	$\text{SCN}^- + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{CoSCN}^+$	1.790 ± 0.073
$\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{aq})$	$2 \text{SCN}^- + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_2(\text{aq})$	2.665 ± 0.115
$\text{Co}(\text{SCN})_3^-$	$3 \text{SCN}^- + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_3^-$	2.993 ± 0.229
$\beta\text{-Ni(OH)}_2$	$2 \text{H}_2\text{O(l)} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \beta\text{-Ni(OH)}_2$	-11.029 ± 0.280
$\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$	$2 \text{H}_2\text{O(l)} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$	$-18.095 \pm 1.341^*$
NiS(aq)	$\text{S}^{2-} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{NiS(aq)}$	19.723 ± 0.228
$\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	2.896 ± 0.002
NiNH_3^{2+}	$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{NiNH}_3^{2+}$	2.222 ± 0.061
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$2 \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	3.932 ± 0.139
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$3 \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	5.440 ± 0.320
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$4 \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	6.446 ± 0.306
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$5 \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	6.748 ± 0.302
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$6 \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	5.943 ± 0.313
NiHCO_3^+	$\text{HCO}_3^- + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{NiHCO}_3^+$	1.417 ± 0.173

* not selected in TDB but used to estimate $\Delta_f G_m^\circ$ value (see Section 4.2.2)

Table 21 Selected thermodynamic data for cobalt compounds and complexes for JAEA-TDB

Compound	$\Delta_f G_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)		Reaction	$\log_{10} K^\circ$	$\Delta_f G_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
Co(cr)	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000				9.530 ± 0.175	-54.400 ± 1.000
Co ²⁺	-54.400 ± 1.000	-58.200 ± 1.000				12.399 ± 0.326 *	-70.774 ± 1.859 *
CoO(cr)	-362.314 ± 2.111 *			Co(cr) ⇌ Co ²⁺ + 2 e ⁻			-58.200 ± 1.000
CoO(l)	-237.485 ± 1.007	-309.730 ± 8.062		CoO(cr) + 2 H ⁺ ⇌ Co ²⁺ + H ₂ O(l)		-9.470 ± 0.020	54.055 ± 0.114
CoOH ⁺	-457.729 ± 1.396			H ₂ O(l) + Co ²⁺ ⇌ H ⁺ + CoOH ⁺		-12.430 ± 0.170	70.951 ± 0.970
Co(OH) ₂ (cr)	-425.935 ± 6.359			2 H ₂ O(l) + Co ²⁺ ⇌ 2 H ⁺ + β-Co(OH) ₂		-18.000 ± 1.100	102.745 ± 6.279
Co(OH) ₂ (aq)	-586.017 ± 3.027			2 H ₂ O(l) + Co ²⁺ ⇌ 2 H ⁺ + Co(OH) ₂ (aq)		-31.500 ± 0.500	179.803 ± 2.854
Co(OH) ₃ ⁻	-285.731 ± 5.308 *			3 H ₂ O(l) + Co ²⁺ ⇌ 3 H ⁺ + Co(OH) ₃ ⁻		-10.548 ± 0.861 *	60.209 ± 4.916 *
Co ₂ OH ³⁺	-1009.926 ± 4.180 *			H ₂ O(l) + 2 Co ²⁺ ⇌ H ⁺ + Co ₂ OH ³⁺		-27.371 ± 0.211 *	156.234 ± 1.203 *
Co ₄ (OH) ₄ ⁴⁺				4 H ₂ O(l) + 4 Co ²⁺ ⇌ 4 H ⁺ + Co ₄ (OH) ₄ ⁴⁺			
CoF ⁺	-344.314 ± 1.237	-393.550 ± 1.193		F ⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoF ⁺		1.470 ± 0.040	-8.391 ± 0.228
CoCl ⁺	-190.241 ± 1.083			Cl ⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoCl ⁺		0.810 ± 0.070	-4.624 ± 0.400
CoCl ₂ ·2H ₂ O(cr)	-771.342 ± 1.131 *			CoCl ₂ ·4H ₂ O(cr) ⇌ H ₂ O(g) + CoCl ₂ ·2H ₂ O(cr)		-4.085 ± 0.076 *	23.315 ± 0.437 *
CoCl ₂ ·4H ₂ O(cr)	-1256.105 ± 0.923 *			CoCl ₂ ·6H ₂ O(cr) ⇌ 2 H ₂ O(g) + CoCl ₂ ·4H ₂ O(cr)		-3.764 ± 0.063 *	21.487 ± 0.359 *
CoCl ₂ ·6H ₂ O(cr)	-1776.741 ± 2.031 *			2 Cl ⁻ + 6 H ₂ O(l) + 2 Co ²⁺ ⇌ CoCl ₂ ·6H ₂ O(cr)		-3.037 ± 0.018 *	17.333 ± 0.101 *
β-Co(O ₃) ₂	-332.165 ± 1.919 *			2 IO ₃ ⁻ + Co ²⁺ ⇌ β-Co(O ₃) ₂		4.395 ± 0.088 *	-25.089 ± 0.505 *
Co(I ₃ O ₃) ₂ ·2H ₂ O(cr)	-810.474 ± 2.112 *			2 H ₂ O(l) + 2 IO ₃ ⁻ + Co ²⁺ ⇌ Co(I ₃ O ₃) ₂ ·2H ₂ O(cr)		5.101 ± 0.177 *	-29.118 ± 1.013 *
CoS(aq)	-45.583 ± 11.997			S ²⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoS(aq)		19.600 ± 0.500	-111.878 ± 2.854
α-CoS	-84.625 ± 2.438			HS ⁻ + Co ²⁺ ⇌ α-CoS + H ⁺		7.440 ± 0.120	-42.468 ± 0.685
β-CoS	-105.516 ± 9.982			HS ⁻ + Co ²⁺ ⇌ β-CoS + H ⁺		11.100 ± 1.700	-63.359 ± 9.704
CoHS ⁺	-62.875 ± 2.572 *			HS ⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoHS ⁺		5.141 ± 0.277 *	-29.345 ± 1.584 *
α-C ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	-2225.341 ± 1.837 *			6 H ₂ O(l) + Co ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ α-C ₂ SO ₄ ·6H ₂ O		2.229 ± 0.279 *	-12.724 ± 1.595 *
β-C ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	-2250.457 ± 2.382 *			α-C ₂ SO ₄ ·6H ₂ O ⇌ β-C ₂ SO ₄ ·6H ₂ O		-0.105 ± 0.374 *	0.601 ± 2.134 *
CoSO ₄ ·7H ₂ O(cr)	-2462.570 ± 0.981 *			7 H ₂ O(l) + Co ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ CoSO ₄ ·7H ₂ O(cr)		2.245 ± 0.058 *	-12.813 ± 3.344 *
CoSO ₄ (aq)	-810.962 ± 1.121	-968.240 ± 1.187		Co ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ CoSO ₄ (aq)		2.200 ± 0.050	-12.558 ± 0.571
Co(SO ₄) ₂ ²⁻	-1558.790 ± 1.334	-1877.380 ± 1.375		C ₂ O ²⁻ + 2 SO ₄ ²⁻ ⇌ Co(SO ₄) ₂ ²⁻		3.900 ± 0.200	-22.261 ± 1.142
CoNO ₃ ⁺	-159.372 ± 1.136			NO ₃ ⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoNO ₃ ⁺		5.400 ± 0.400	-30.823 ± 2.283
CoNH ₃ ²⁺	-66.958 ± 1.151			NH ₃ (aq) + Co ²⁺ ⇌ CoNH ₃ ²⁺		6.400 ± 0.400	-36.531 ± 2.283
Co(NH ₃) ₂ ²⁺	-76.661 ± 1.518			2 NH ₃ (aq) + Co ²⁺ ⇌ C ₂ O(NH ₃) ₂ ²⁺		6.700 ± 0.400	-38.244 ± 2.283
Co(NH ₃) ₃ ²⁺	-85.223 ± 2.493			3 NH ₃ (aq) + Co ²⁺ ⇌ C ₂ O(NH ₃) ₃ ²⁺		5.900 ± 0.400	-33.677 ± 2.283
Co(NH ₃) ₄ ²⁺	-90.931 ± 2.493			4 NH ₃ (aq) + Co ²⁺ ⇌ C ₂ O(NH ₃) ₄ ²⁺			
Co(NH ₃) ₅ ²⁺	-92.644 ± 2.493			5 NH ₃ (aq) + Co ²⁺ ⇌ C ₂ O(NH ₃) ₅ ²⁺			
Co(NH ₃) ₆ ²⁺	-88.077 ± 2.493			6 NH ₃ (aq) + Co ²⁺ ⇌ C ₂ O(NH ₃) ₆ ²⁺			

Table 21 (continued)

Compound	$\Delta_f G^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	Reaction	$\log_{10} K^\circ$	$\Delta_f G^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)
CoHPO ₄ (aq)	-1167.224 ± 2.023		HPO ₄ ²⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoHPO ₄ (aq)	2.950 ± 0.140	-16.839 ± 0.799	
CoP ₂ O ₇ ²⁻	-2039.395 ± 5.138*		P ₂ O ₇ ⁴⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoP ₂ O ₇ ²⁻	8.671 ± 0.375*	-49.492 ± 2.139*	
HCoP ₂ O ₇ ⁻	-2072.676 ± 4.936*		HP ₂ O ₇ ³⁻ + Co ²⁺ ⇌ HCoP ₂ O ₇ ⁻	5.101 ± 0.327*	-29.118 ± 1.864*	
Co ₃ (AsO ₃) ₂ (cr,hyd)	-1280.400 ± 8.752*		2 H ₂ O(l) + 2 HAsO ₂ (aq) + 3 Co ²⁺ ⇌ 6 H ⁺ + Co ₃ (AsO ₃) ₂ (cr,hyd)	-28.544 ± 0.320*	162.930 ± 1.828*	
Co ₃ (AsO ₄) ₂ 8H ₂ O(cr)	-3516.461 ± 9.938*		2 AsO ₄ ³⁻ + 8 H ₂ O(l) + 3 Co ²⁺ ⇌ Co ₃ (AsO ₄) ₂ 8H ₂ O(cr)	27.929 ± 0.883*	-159.421 ± 5.040*	
CoHASO ₄ (aq)	-785.398 ± 4.579*		HASO ₄ ²⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoHASO ₄ (aq)	2.874 ± 0.346*	-16.406 ± 1.977*	
CoCO ₃ (cr)	-645.226 ± 1.138*		CO ₂ (g) + H ₂ O(l) + Co ²⁺ ⇌ 2 H ⁺ + CoCO ₃ (cr)	-7.128 ± 0.092*	40.687 ± 0.526*	
CoCO ₃ 5.5H ₂ O(cr)	-1929.893 ± 1.061*		CO ₂ (g) + 6.5 H ₂ O(l) + Co ²⁺ ⇌ 2 H ⁺ + CoCO ₃ 5.5H ₂ O(cr)	-10.578 ± 0.034*	60.380 ± 0.194*	
CoCO ₃ (aq)	-607.415 ± 1.216		CO ₃ ²⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoCO ₃ (aq)	4.400 ± 0.100	-25.115 ± 0.571	
CoHCO ₃ ⁺	-649.236 ± 1.538		HCO ₃ ⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoHCO ₃ ⁺	1.400 ± 0.200	-7.991 ± 1.142	
Co(CN) ₄ ²⁻	442.017 ± 10.573*		4 CN ⁻ + Co ²⁺ ⇌ Co(CN) ₄ ²⁻	30.017 ± 0.533*	-171.339 ± 3.044*	
Co(CN) ₅ ³⁻	618.604 ± 13.614*		5 CN ⁻ + Co ²⁺ ⇌ Co(CN) ₅ ³⁻	28.327 ± 0.888*	-161.691 ± 5.071*	
CoSCN ⁺	28.080 ± 4.144*		SCN ⁻ + Co ²⁺ ⇌ CoSCN ⁺	1.790 ± 0.073*	-10.220 ± 0.418*	
Co(SCN) ₂ (aq)	115.786 ± 8.089*		2 SCN ⁻ + Co ²⁺ ⇌ Co(SCN) ₂ (aq)	2.665 ± 0.115*	-15.214 ± 0.655*	
Co(SCN) ₃ ⁻	206.613 ± 12.112*		3 SCN ⁻ + Co ²⁺ ⇌ Co(SCN) ₃ ⁻	2.993 ± 0.229*	-17.087 ± 1.305*	

^{*}tentative value

Table 22 Selected thermodynamic data for nickel compounds and complexes for JAEA-TDB

Compound	$\Delta_f G_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	Reaction	$\log_{10} K^\circ$	$\Delta_r G_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_r H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
Ni(cr)	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000				
Ni ²⁺	-45.773 ± 0.771	-55.012 ± 0.878	Ni(cr) ⇌ Ni ²⁺ + 2 e ⁻	8.019 ± 0.135	-45.773 ± 0.771	
NiO(cr)	-211.660 ± 0.422	-239.700 ± 0.400	NiO(cr) + 2 H ⁺ ⇌ Ni ²⁺ + H ₂ O(l)	12.483 ± 0.154*	-71.253 ± 0.880*	
NiOH ⁺	-228.458 ± 1.111	-287.042 ± 1.914	H ₂ O(l) + Ni ²⁺ ⇌ H ⁺ + NiOH ⁺	-9.540 ± 0.140	54.455 ± 0.799	53.800 ± 1.700
β-Ni(OH) ₂	-457.100 ± 1.400	-542.300 ± 1.500	2 H ₂ O(l) + Ni ²⁺ ⇌ 2 H ⁺ + β-Ni(OH) ₂	-11.029 ± 0.280*	62.953 ± 1.599*	84.372 ± 1.739*
Ni(OH) ₂ (aq)	> 417.144		β-Ni(OH) ₂ ⇌ Ni(OH) ₂ (aq)	< -7.000 *	> 39.956	
Ni(OH) ₃ ⁻	-590.519 ± 9.735		3 H ₂ O(l) + Ni ²⁺ ⇌ 3 H ⁺ + Ni(OH) ₃ ⁻	-29.200 ± 1.700	166.675 ± 9.704	
Ni ₂ OH ³⁺	-268.181 ± 5.913	-349.955 ± 6.252	H ₂ O(l) + 2 Ni ²⁺ ⇌ H ⁺ + Ni ₂ OH ³⁺	-10.600 ± 1.000	60.505 ± 5.708	45.900 ± 6.000
Ni ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-974.567 ± 3.203	-1173.370 ± 10.601	4 H ₂ O(l) + 4 Ni ²⁺ ⇌ 4 H ⁺ + Ni ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-27.520 ± 0.150	157.085 ± 0.856	190.000 ± 10.000
NiF ⁺	-335.458 ± 1.132	-380.862 ± 3.193	F ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiF ⁺	1.430 ± 0.080	-8.163 ± 0.457	9.500 ± 3.000
NiCl ⁺	-177.447 ± 3.512		Cl ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiCl ⁺	0.080 ± 0.600	-0.457 ± 3.425	
NiCl ₂ ·2H ₂ O(cr)	-754.382 ± 1.256	-913.374 ± 1.653	NiCl ₂ ·4H ₂ O(cr) ⇌ H ₂ O(g) + NiCl ₂ ·2H ₂ O(cr)	-4.099 ± 0.123	23.400 ± 0.700	
NiCl ₂ ·4H ₂ O(cr)	-1234.946 ± 1.040	-1514.048 ± 9.179	NiCl ₂ ·6H ₂ O(cr) ⇌ 2 H ₂ O(g) + NiCl ₂ ·4H ₂ O(cr)	-3.777 ± 0.105	21.560 ± 0.600	107.000 ± 9.000
NiCl ₂ ·6H ₂ O(cr)	-1713.669 ± 0.846	-2104.700 ± 1.800	2 Cl ⁻ + 6 H ₂ O(l) + 2 Ni ²⁺ ⇌ NiCl ₂ ·6H ₂ O(cr)	-3.045 ± 0.014	17.380 ± 0.080	
β-Ni(OI) ₃ ₂	-323.735 ± 1.743	-487.112 ± 4.216	2 IO ₃ ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ β-Ni(OI) ₃ ₂	4.430 ± 0.020	-25.287 ± 0.114	7.300 ± 4.000
Ni(OI) ₃ ₂ ·2H ₂ O(cr)	-802.068 ± 1.832	-1087.672 ± 5.175	2 H ₂ O(l) + 2 IO ₃ ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(OI) ₃ ₂ ·2H ₂ O(cr)	5.140 ± 0.100	-29.339 ± 0.571	-21.600 ± 5.000
NiS(aq)	-37.656 ± 11.708 *		S ²⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiS(aq)	19.723 ± 0.228 *	-112.578 ± 1.300 *	
α-NiS	-87.792 ± 1.007	-88.100 ± 1.000	α-NiS + 2 H ⁺ ⇌ Ni ²⁺ + H ₂ S(aq)	-2.518 ± 0.432*	14.371 ± 2.466*	
β-NiS	-91.330 ± 1.007	-94.000 ± 1.000	β-NiS + 2 H ⁺ ⇌ Ni ²⁺ + H ₂ S(aq)	-3.138 ± 0.432*	17.909 ± 2.466*	
NiHS ⁺	-63.098 ± 2.524		HS ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiHS ⁺	5.180 ± 0.200	-29.568 ± 1.142	
α-NiSO ₄ ·6H ₂ O	-2225.467 ± 1.059	-2683.817 ± 1.014	6 H ₂ O(l) + Ni ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ α-NiSO ₄ ·6H ₂ O		-4.485 ± 0.200	
β-NiSO ₄ ·6H ₂ O	-2224.915 ± 1.815	-2677.287 ± 1.034	α-NiSO ₄ ·6H ₂ O ⇌ β-NiSO ₄ ·6H ₂ O		6.530 ± 0.200	
NiSO ₄ ·7H ₂ O(cr)	-2462.699 ± 0.929	-2977.327 ± 0.978	7 H ₂ O(l) + Ni ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ NiSO ₄ ·7H ₂ O(cr)	2.267 ± 0.019	-12.940 ± 0.110	-12.167 ± 0.226
NiSO ₄ (aq)	-803.191 ± 0.893	-958.692 ± 1.260	Ni ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ NiSO ₄ (aq)	2.350 ± 0.030	-13.414 ± 0.171	5.660 ± 0.810
Ni(SO ₄) ₂ ²⁻	-1550.310 ± 1.137 *		Ni ²⁺ + 2 SO ₄ ²⁻ ⇌ Ni(SO ₄) ₂ ²⁻	2.896 ± 0.002 *	-16.529 ± 0.012 *	
NiNO ₃ ⁺	-159.421 ± 5.775		NO ₃ ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiNO ₃ ⁺	0.500 ± 1.000	-2.854 ± 5.708	
NiNH ₃ ²⁺	-58.456 ± 0.847 **		NH ₃ (aq) + Ni ²⁺ ⇌ NHNH ₃ ²⁺	2.222 ± 0.061 *	-1.2.683 ± 0.351 *	
Ni(NH ₃) ₂ ²⁺	-68.216 ± 1.106 *		2 NH ₃ (aq) + Ni ²⁺ ⇌ Ni(NH ₃) ₂ ²⁺	3.932 ± 0.139 *	-22.443 ± 0.793 *	
Ni(NH ₃) ₃ ²⁺	-76.827 ± 1.981 *		3 NH ₃ (aq) + Ni ²⁺ ⇌ Ni(NH ₃) ₃ ²⁺	5.440 ± 0.320 *	-31.054 ± 1.825 *	
Ni(NH ₃) ₄ ²⁺	-82.568 ± 1.910 *		4 NH ₃ (aq) + Ni ²⁺ ⇌ Ni(NH ₃) ₄ ²⁺	6.446 ± 0.306 *	-36.795 ± 1.748 *	
Ni(NH ₃) ₅ ²⁺	-84.291 ± 1.889 *		5 NH ₃ (aq) + Ni ²⁺ ⇌ Ni(NH ₃) ₅ ²⁺	6.748 ± 0.302 *	-38.518 ± 1.724 *	
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	-79.698 ± 1.916 *		6 NH ₃ (aq) + Ni ²⁺ ⇌ Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	5.943 ± 0.313 *	-33.925 ± 1.786 *	

Table 22 (continued)

Compound	$\Delta_f G^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	Reaction	$\log_{10} K^\circ$	$\Delta_f G^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)
NiHPO ₄ (aq)	-1159.167 ± 1.820		HPO ₄ ²⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiHPO ₄ (aq)	3.050 ± 0.090	-17.410 ± 0.514	
NiP ₂ O ₇ ²⁻	-2031.107 ± 4.843		P ₂ O ₇ ⁴⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiP ₂ O ₇ ²⁻	8.730 ± 0.250	-49.831 ± 1.427	30.600 ± 10.000
HNiP ₂ O ₇ ⁻	-2064.270 ± 4.766		HP ₂ O ₇ ³⁻ + Ni ²⁺ ⇌ HNiP ₂ O ₇ ⁻	5.140 ± 0.250	-29.339 ± 1.427	47.900 ± 15.000
Ni ₃ (AsO ₃) ₂ (cr,hyd)	-1253.627 ± 9.251		2 H ₂ O(l) + 2 HAsO ₂ (aq) + 3 Ni ²⁺ ⇌ 6 H ⁺ + Ni ₃ (AsO ₃) ₂ (cr,hyd)	-28.700 ± 0.700	163.821 ± 3.996	
Ni ₃ (AsO ₃) ₂ ·8H ₂ O(cr)	-3491.557 ± 8.823	-4179.000 ± 20.000	2 AsO ₄ ³⁻ + 8 H ₂ O(l) + 3 Ni ²⁺ ⇌ Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O(cr)	28.100 ± 0.500	-160.396 ± 2.854	
NiHASO ₄ (aq)	-776.918 ± 4.426		HASO ₄ ²⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiHASO ₄ (aq)	2.900 ± 0.300	-16.553 ± 1.712	
NiCO ₃ (cr)	-636.416 ± 1.292	-713.320 ± 1.424	CO ₂ (g) + H ₂ O(l) + Ni ²⁺ ⇌ 2 H ⁺ + NiCO ₃ (cr)	-7.160 ± 0.180	40.870 ± 1.027	
NiCO ₃ ·5.5H ₂ O(cr)	-1920.881 ± 1.004	-2312.992 ± 3.147	CO ₂ (g) + 6.5 H ₂ O(l) + Ni ²⁺ ⇌ 2 H ⁺ + NiCO ₃ ·5.5H ₂ O(cr)	-10.630 ± 0.100	60.676 ± 0.571	
NiCO ₃ (aq)	-597.646 ± 2.441		CO ₃ ²⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiCO ₃ (aq)	4.200 ± 0.400	-23.974 ± 2.283	
NiHCO ₃ ⁺	-640.708 ± 1.277*		HCO ₃ ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NHCO ₃ ⁺	1.417 ± 0.173*	-8.090 ± 0.987*	
Ni(CN) ₄ ²⁻	449.601 ± 10.129	353.688 ± 14.745	4 CN ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(CN) ₄ ²⁻	30.200 ± 0.120	-172.383 ± 0.685	-180.700 ± 4.000
Ni(CN) ₅ ³⁻	626.244 ± 12.938	490.638 ± 19.449	5 CN ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(CN) ₅ ³⁻	28.500 ± 0.500	-162.679 ± 2.854	-191.100 ± 8.000
NiSCN ⁺	36.596 ± 4.080	9.588 ± 6.463	SCN ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ NiSCN ⁺	1.810 ± 0.040	-10.332 ± 0.228	-11.800 ± 5.000
Ni(SCN) ₂ (aq)	124.273 ± 8.047	76.788 ± 11.348	2 SCN ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(SCN) ₂ (aq)	2.690 ± 0.070	-15.355 ± 0.400	-21.000 ± 8.000
Ni(SCN) ₃ ⁻	215.089 ± 12.069	145.188 ± 15.645	3 SCN ⁻ + Ni ²⁺ ⇌ Ni(SCN) ₃ ⁻	3.020 ± 0.180	-17.238 ± 1.027	-29.000 ± 10.000

* tentative value

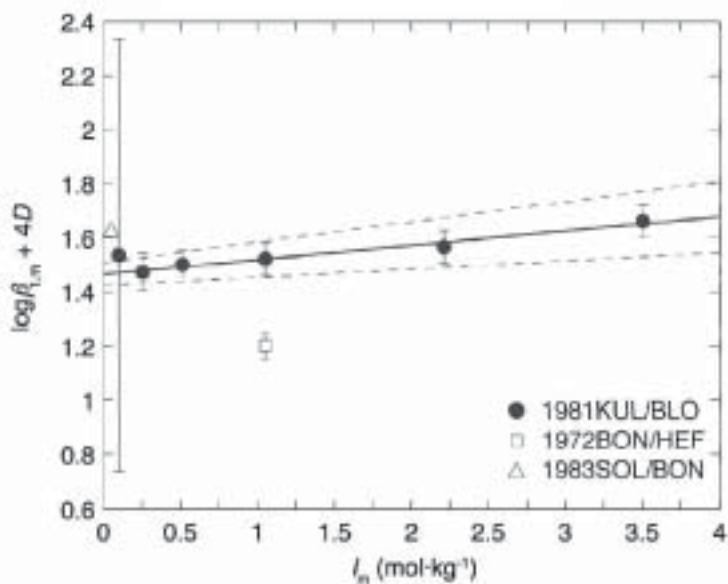


Figure 1 Extrapolation of stability constant of CoF^+ to $I_m = 0$ with SIT method

Solid and dashed lines show a least-squares fitting for the experimental data by Kulvinova et al.²⁶⁾ with SIT method and its 95 % confidence interval, respectively.

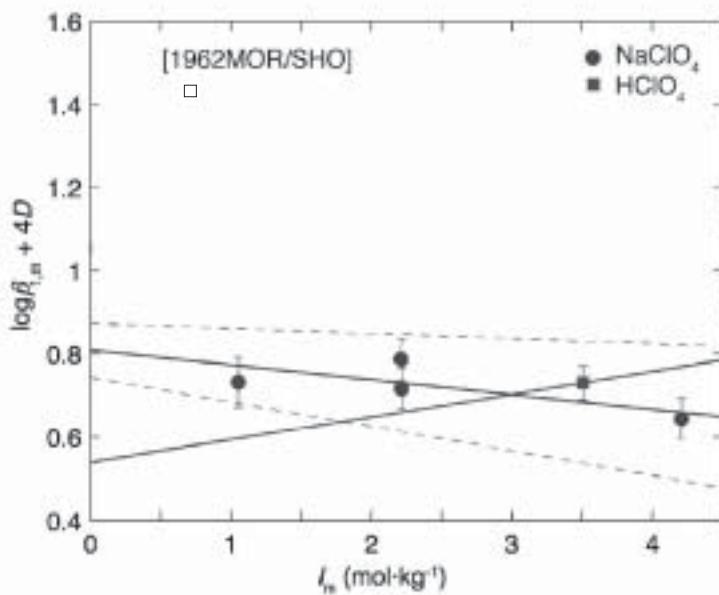


Figure 2 Extrapolation of stability constant of CoCl^+ to $I_m = 0$ in NaClO_4 (blue) and HClO_4 (red) media with SIT method

Solid and dashed lines show a least-squares fitting for the experimental data with SIT method and its 95 % confidence interval, respectively.

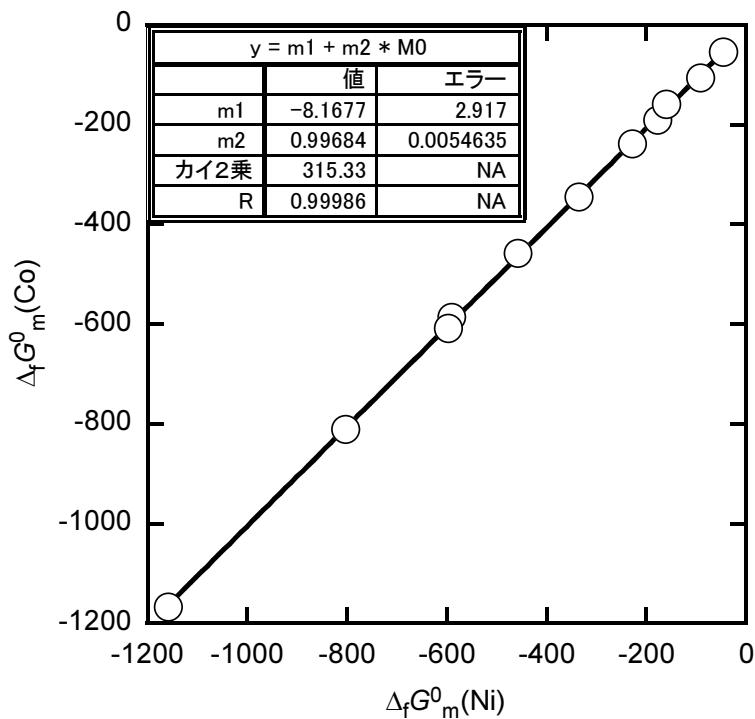
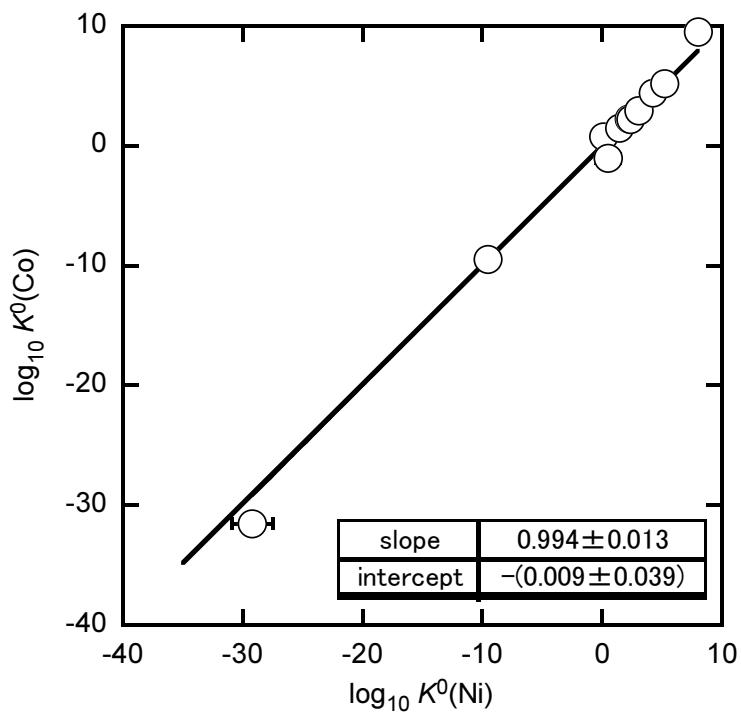


Figure 3 Correlation of Gibbs free energy of formation between nickel and cobalt

Figure 4 Correlation of equilibrium constant ($\log_{10} K^\circ$) between nickel and cobalt

付録 コバルトの熱力学データ選定に関する文献の個別レビュー結果

本項において、コバルトの熱力学データ整備のために収集しレビューの対象とした文献について、そのレビュー内容を年代順に記す。

Lamb and Larson (1920)⁵⁷⁾

高濃度の水酸化アンモニウム存在下におけるコバルト(II)/コバルト(III)の酸化電位の測定から、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ （ヘキサアンミンコバルト(II)）の安定度定数を決定している。測定は $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ において、2~6 M NH_4OH 存在下で、0.05 M CoCl_2 溶液の電位測定が行われている。支持電解質の添加や活量の補正は行われていない。得られた安定度定数は $\log \beta_1 = 4.90$ である。

Gayer and Garrett (1950)²⁴⁾

本論文では合成した $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{c})$ （固相の分析はなし）の溶解度を各濃度の塩酸溶液および水酸化ナトリウム溶液中で比色分光分析（nitroso R salt 添加）により測定している。溶解度測定は $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ で過飽和条件および不飽和条件の双方で行われ、両者の結果は一致しているため試料は平衡状態に到達していると思われる。得られた溶解度曲線の解析から以下に示す 1)-3)の反応の平衡定数を報告している。支持塩によるイオン強度の調整は行われておらず、試料（各測定点）ごとにイオン強度を計算し、対応する活量係数を Harned and Owen⁷⁴⁾より引用して用いている。また水素イオン活量の値には、通常の手順で校正されたガラス電極の測定値 (pH_{read}) を直接用いており、 $\text{pH}_{\text{r}} \rightarrow \text{pH}$ への変換は行われていない。

- 1) $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^- : \quad \log {}^{\circ}\!K_1 = -9.2 (I=0)$
- 2) $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^- : \quad \log {}^{\circ}\!K_2 = -15.6 (I=0)$
- 3) $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HCoO}_2^- + \text{H}^+ : \quad \log {}^{\circ}\!K_3 = -19.1 (I=0)$

反応式 3) の化学種 HCoO_2^- （これは $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ と同じものを指している）についてはアルカリ溶液中の 5 点の溶解度測定データから導かれているが、データ点数が充分とはいえない。これらに起因する誤差を付与し、下記の値を本レビューの採用値とした。

- 1) $\text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2(\text{aq}): \quad \log K_1 = 9.2 \pm 0.3 (T=25^\circ\text{C}, I=0)$
 $\text{Co}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$ の定義では、

$$\log K = \log K_1 + 2 \log K_w = 9.2 + 2 \times (-14) = -18.8 \pm 0.3 \quad (T = 25^\circ\text{C}, I = 0)$$



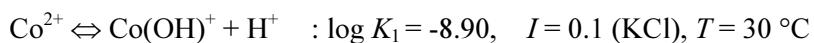
$\text{Co(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ の定義では、

$$\log K = \log K_2 - 2 \log K_w = -15.6 - 2(-14) = 12.4 \pm 0.3 \quad (\text{T} = 25^\circ\text{C}, \text{I} = 0)$$

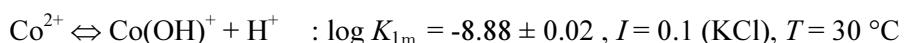


Chaberek et al. (1952)⁶⁶⁾

本論文では約 0.01 M の Co^{2+} を含む 0.1M 塩酸溶液を 0.1 M KOH 溶液にて滴定し、得られた pH 滴定曲線の解析から一段目の加水分解定数を決定している。滴定試料の温度は 30.0 °C, イオン強度は KCl により 0.1M に保たれている。pH メータの表示値 pH_r は同じイオン強度の校正溶液の EMF 測定から得られる検量線を用いて $-\log[\text{H}^+]$ に変換され平衡計算に用いられている。以上の条件で報告された加水分解定数は以下の通りである。



上記の値に滴定実験で一般的に生じる誤差を付与し、質量モル濃度定義に変換したものを本レビューの報告値とする。



Gayer and Woontner (1952)⁶⁷⁾

本論文では精製した塩化コバルト (CoCl_2) を純水中に溶解し、その際の pH の変化より第一加水分解定数を導出している。溶解する塩化コバルトの量を $0.01 \leq [\text{Co}]_t \leq 0.1$ の範囲で 5 点変化させ、各点で第一加水分解定数を求め、最後に単純平均をとり、報告値としている。なお、実験では支持電解質を用いていないため、各サンプルのイオン強度は固定されていない。さらに pH の測定は一点校正されたガラス電極の読み値を直接水素イオンの活量値として用いて成されている。実験点数の不足、イオン強度が制御できていない点ならびに pH_r から pcH への補正が行われていないことから、本レビューでは本論文の値を採用しない。



Herber and Irvine (1958)⁷⁵⁾

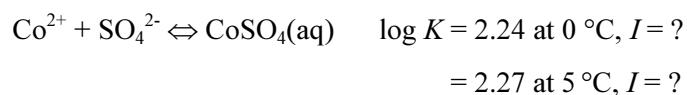
陰イオン交換樹脂への金属イオン錯体の吸着性およびその保持メカニズムを評価するために、異なる濃度の HCl 溶液中において、 4.22×10^{-2} F (0.325 mM) CoCl₂ の紫外可視吸収分光測定を行っている。実験は、25 °Cにおいて、HCl 濃度 6.01 ~ 10.83 F (0.165 ~ 0.297 M) で行われており、CoCl₂ が主要な吸着種になっていると結論付けられている。また、Kraus らによって報告されているイオン交換のデータおよび Moore の活量係数から、CoCl₂ の安定度定数として、 5.3×10^{-2} F² を報告している。

Smithson and Williams (1958)³²⁾

いくつかの配位子 (SCN⁻, Cl⁻, S₂O₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, I⁻) と遷移金属イオン間の結合が (内圏型の) 錯生成であるのか、イオン対形成 (外圏型錯生成) であるのかという問題に答えるために、Co²⁺を例に、紫外可視吸収分光測定を行っている。Co²⁺を始めとする遷移金属イオンの可視域における弱い吸収は、禁制の d-d 遷移に帰属され、その吸光係数は配位子場の影響を強く受け、中心金属イオン-配位子間距離に 5 乗に反比例する。したって、可視域の吸収は、イオン対形成では変化せず、一方、錯生成では変化することとなる。本文献では、Co(ClO₄)₂ の吸収スペクトルを基準に、20 ± 1 °Cにおいて、1 あるいは 7 M NaClO₄ 存在下で、配位子の濃度を変えることで得られる一連吸収スペクトルから、上述の配位子と Co²⁺ の 1:1 錯生成の安定度定数を評価している。Cl⁻については、7 M NaClO₄ 中で測定が行われており、得られた値は $\log \beta_1 = -0.43$ である。異なる配位子間の比較から、SCN⁻, Cl⁻, S₂O₃²⁻のみが、Co²⁺と錯体を形成することが示されている。

Nair and Nancollas (1959)⁴⁴⁾

本論文では作製した水素電極を用いて、既知量の硫酸コバルトと塩酸を溶解した試料の pH 測定を行い、この測定値より CoSO₄(aq) の錯生成定数を導出している。錯生成定数の決定は 0, 5, 15, 25, 35, 45 °C の各温度で行われ、得られた錯生成定数の温度依存性よりこの反応の ΔH, ΔS も導出している。



$$= 2.30 \text{ at } 15^\circ\text{C}, I = ?$$

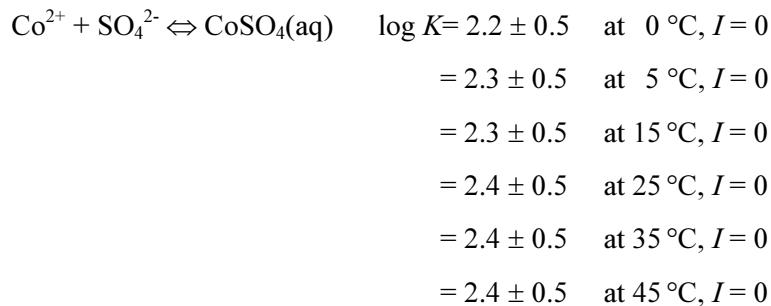
$$= 2.36 \text{ at } 25^\circ\text{C}, I = ?$$

$$= 2.40 \text{ at } 35^\circ\text{C}, I = ?$$

$$= 2.44 \text{ at } 45^\circ\text{C}, I = ?$$

$$\Delta H = 7.28 \pm 0.67 \text{ kJ/mol}, \Delta S = 69.5 \pm 2.1 \text{ J/K/mol}$$

本論文で報告されている平衡定数は濃度平衡定数であるが、イオン強度調整剤としての支持塩が加えられていないため、試料中のイオン強度が試料ごとに異なり($0.016 < I < 0.03$)、その異なるイオン強度で決められた平衡定数の平均値を報告値としている。このため、この濃度平衡定数がどのイオン強度に対応するかは不明である。ここでは、水素電極から水素イオン活量が測定されると仮定し、これを Davies の式から計算した活量係数を用いて水素イオン濃度に換算し、この値から錯生成定数を計算しているが、この実験系ではイオン強度の値は錯生成定数に依存してしまう。これらに起因する不確実性を考慮して誤差を付与し、以下のレビュー報告値とした。



なお、錯生成定数の誤差を考慮に入れると、ここから評価される ΔH の値は $7.4 \pm 21 \text{ kJ/mol}$ となり、誤差は極めて大きくなるため本レビューでは採用しない。

Lister and Rosenblum (1960)³⁵⁾

遷移金属（銅(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)）ハロゲン化物錯体の安定度定数を測定している。コバルト(II)に関しては、吸光測定では Cl⁻濃度 0.12 M までスペクトルに変化が出ていないことから、電気化学的に測定をしている。実験は、12, 25, 40 °C, イオン強度 2 M NaClO₄ (0.3 M HClO₄ を含む)において、NaCl 濃度 0.008 M 一定の条件で、Co(ClO₄)濃度を 0.0999 ~ 0.3139 M まで変化させて、2 本の Ag/AgCl 電極間の EMF を測定することで行われた。著者らは、 $c_{\text{Co}} >> c_{\text{Cl}}$ であることから、2 種類の錯体、CoCl⁺ および Co₂Cl³⁺、が生成すると考え、25 °C における安定度定数として、 $\beta(\text{CoCl}^+) = 0.666$

($\log \beta(\text{CoCl}^+) = -0.177$), $\beta(\text{Co}_2\text{Cl}^{3+}) = 0.274$ ($\log \beta(\text{Co}_2\text{Cl}^{3+}) = -0.562$) を報告している。また、異なる温度における安定度定数より、 $\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}^+$ の ΔH が 12.5 kcal/mol であった。

Bolzan and Arvia (1962)¹⁷⁾

本論文ではイオン強度 $I = 1.00 (\text{NaClO}_4)$ に固定した条件の下、 $T = 15, 25, 35, 40^\circ\text{C}$ の各温度でガラス電極を用いた電位差滴定を行い、 Co^{2+} の第一加水分解定数およびエンタルピーを求めている。電極の校正は濃度既知の酸および塩基の滴定により行われており、 pH_r から pcH への変換は行われているとみなせる。求められた加水分解定数は

$$\begin{aligned} \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}^+ + \text{H}^+ : \log K_1 &= -9.95 \pm 0.15, I = 1.0 (\text{NaClO}_4), T = 15^\circ\text{C} \\ \log K_1 &= -9.89 \pm 0.02, I = 1.0 (\text{NaClO}_4), T = 25^\circ\text{C} \\ &\quad (3 \text{ つの報告値をレビュアーが幾何平均した。}) \\ \log K_1 &= -9.60 \pm 0.04, I = 1.0 (\text{NaClO}_4), T = 35^\circ\text{C} \\ &\quad (2 \text{ つの報告値をレビュアーが幾何平均した。}) \\ \log K_1 &= -9.50 \pm 0.04, I = 1.0 (\text{NaClO}_4), T = 40^\circ\text{C} \end{aligned}$$

上記データと van't Hoff 式 (3.2-5 式) よりエンタルピー変化を以下のように求めている。

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= 34.3 \pm 8 \text{ kJ/mol (25 }^\circ\text{C)} \\ &\quad (\text{cf. } \Delta G_1 = 56.07 \pm 0.84 \text{ kJ/mol } \Delta S_1 = -73.05 \pm 27 \text{ J/K/mol}) \end{aligned}$$

上記の値を質量モル濃度定義に変換したものを本レビューの採用値とする。

$$\begin{aligned} \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co(OH)}^+ + \text{H}^+ : \log K_{1,m} &= -9.93 \pm 0.15, I = 1.0 (\text{NaClO}_4), T = 15^\circ\text{C} \\ \log K_{1,m} &= -9.87 \pm 0.02, I = 1.0 (\text{NaClO}_4), T = 25^\circ\text{C} \\ \log K_{1,m} &= -9.58 \pm 0.04, I = 1.0 (\text{NaClO}_4), T = 35^\circ\text{C} \\ \log K_{1,m} &= -9.48 \pm 0.04, I = 1.0 (\text{NaClO}_4), T = 40^\circ\text{C} \\ \Delta H_1 &= 34.3 \pm 8 \text{ kJ/mol (25 }^\circ\text{C}), \Delta G_1 = 56.1 \pm 0.8 \text{ kJ/mol}, \Delta S_1 = -73 \pm 27 \text{ J/K mol} \end{aligned}$$

Morris and Short (1962)³⁷⁾

コバルト(II)と塩化物イオンの錯生成を陽イオン交換法にて評価している。実験は、

20 ± 1 °C, イオン強度 0.691 M (HClO₄ + HCl)において, HCl 濃度を変えた 2.138 × 10⁻⁷ M Co(ClO₄)₂ 溶液を用いて行われている。キャリアフリーの ⁶⁰Co が使われており, 陽イオン交換樹脂と液相の分配比の評価には, NaI(Tl)シンチレーションカウンティングによる γ 線計測が用いられている。1:3, 1:4 の Co²⁺-Cl⁻錯体の存在は確認されなかった。1:1, 1:2 錯体の全安定度定数として, $\beta_1 = (4.90 \pm 0.05) \text{ M}^{-1}$ ($\log \beta_1 = 0.690 \pm 0.004$), $\beta_2 = (3.24 \pm 0.1) \text{ M}^{-2}$ ($\log \beta_2 = 0.51 \pm 0.01$) が報告されている。

Feitknecht and Schindler (1963)²⁵⁾

本論文は IUPAC の section of analytical chemistry, commission on equilibrium data により実施された, 遷移金属の溶解度積の専門家レビューの報告である。コバルト(II)については Co(OH)₂(s)についての推薦値を示している。このなかで Co の水酸化物には沈殿初期に現れる青色の水酸化物(アモルファスと思われる)と熟成後に現れるピンク色の水酸化物((c) もしくは(s))があると述べられている。さらにピンク色の水酸化物について活性固相と不活性固相についてそれぞれの溶解度積を推薦値として挙げている。

$$\begin{aligned}\log K_{S0} &= \log ([\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]_2) \\ &= -14.2 \quad \text{Co(OH)}_2 \text{ blue} \quad \text{at room temp., } I=0 \text{ (Co(OH)}_2\text{(am))} \\ &= -14.8 \quad \text{Co(OH)}_2 \text{ pink (active)} \quad \text{at room temp., } I=0 \text{ (Co(OH)}_2\text{(s))} \\ &= -15.7 \quad \text{Co(OH)}_2 \text{ pink (inactive)} \quad \text{at 25 °C, } I=0 \text{ (Co(OH)}_2\text{(cr))}\end{aligned}$$

これを Co(OH)₂(s) + 2H⁺ ⇌ Co²⁺ + 2H₂O 反応の平衡定数に変換すると, 以下のようになる。

$$\begin{aligned}\log K_{sp} &= \log ([\text{Co}^{2+}][\text{H}^+]^2) \\ &= 13.8 \quad \text{Co(OH)}_2 \text{ blue} \quad \text{at room temp., } I=0 \text{ (Co(OH)}_2\text{(am))} \\ &= 13.2 \quad \text{Co(OH)}_2 \text{ pink (active)} \quad \text{at room temp., } I=0 \text{ (Co(OH)}_2\text{(s))} \\ &= 12.3 \quad \text{Co(OH)}_2 \text{ pink (inactive)} \quad \text{at 25 °C, } I=0 \text{ (Co(OH)}_2\text{(s))}\end{aligned}$$

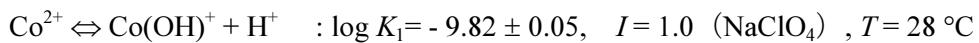
さらに本論文では Co(OH)₂(s) + OH⁻ ⇌ Co(OH)₃⁻ 反応の平衡定数 log K_{S3} についても以下のように推薦値を示している。

$$\begin{aligned}\log K_{S3} &= \log ([\text{Co(OH)}_3^-]/[\text{OH}^-]) \\ &= -3.6 \quad \text{Co(OH)}_2 \text{ blue} \quad \text{at 25 °C, } I=0 \text{ (Co(OH)}_2\text{(am))}\end{aligned}$$

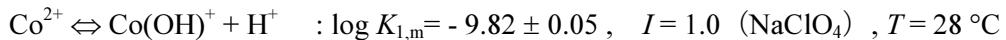
- =-4.2 Co(OH)₂ pink (active) at 25 °C, I = 0 (Co(OH)₂(s))
- =-5.1 Co(OH)₂ pink (inactive) at 25 °C I=0 (Co(OH)₂(cr))

Shankar and DeSouza (1963)¹⁸⁾

本論文ではイオン強度 $I = 1.00$ (NaClO_4) で固定した条件の下, $T = (28 \pm 0.5)$ °C でガラス電極を用いた電位差滴定を行い, Co^{2+} の第一加水分解定数を求めている。電極の校正は pH 7 の標準緩衝溶液を用いて行われ, pH_r から pH への変換は、酸性領域($\text{pH} < 3$)での濃度既知な酸と塩基を用いた滴定結果からなされている。滴定は $[\text{Co}^{2+}]_T = 0.1 \sim 0.02$ M を含む約 0.01 M の過塩素酸溶液へ約 0.05 M の NaOH を滴下している。水素イオンの物質収支より第一加水分解反応 $\text{Co}^{2+} = \text{Co}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$ の平衡定数 $\log K_1$ を求めている。各コバルトイオン濃度での滴定から求めた平衡定数 $\log K_1$ は良く一致していることから、多核加水分解種の生成は無視できるとみなし、各滴定から得られた平衡定数の平均値を最適値として以下のように報告している。



質量モル濃度定義に変換した下記の値を本レビューの報告値とする。



Grimaldi and Liberti (1964)³⁸⁾

陽イオン交換紙を用いたクロマトグラフィにより、2 値遷移金属イオン（銅(II), コバルト(II), ニッケル(II), カドミウム(II)）-塩化物イオン錯体の安定度定数を評価している。コバルト(II)を対象とした実験では、25 °Cにおいて、一定のイオン強度、プロトン濃度下 ($\text{HClO}_4 + \text{HCl}$ 3 M) で、0.4 M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ の条件で測定が行われている。 $\text{Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 1:1 および 1:2 に関して求められた安定度定数は、それぞれ、 $\beta_1 = (0.61 \pm 0.05) \text{ M}^{-1}$ ($\log \beta = -0.21 \pm 0.04$), $\beta_2 = (0.11 \pm 0.04) \text{ M}^{-2}$ ($\log \beta = -1.0 \pm 0.2$) である。著者らは、クロマトグラフィによる安定度定数評価においては、精度の高い流速制御が重要になるとまとめている。

Isbell et al. (1966)⁷⁶⁾

本論文では溶融塩中での $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4(\text{aq})$ 反応の錯生成定数が報告されている。この条件は本レビューの対象外である。

Kennedy and Lister (1966)³⁹⁾

著者らのグループにおける研究 (Lister and Rosenblum³⁵⁾を含む) から、異なる温度での安定度定数の値から評価した遷移金属-ハロゲン化物イオンの 1:1 錯生成の ΔH が van't Hoff の関係式からずれることが明らかになっている。著者らは、このずれの理由を、2:1 錯体の生成と考え、カロリメトリーによる直接測定した ΔH と上記の方法で評価した ΔH を比較している。実験は、0.67 M 金属 (銅(II), コバルト(II), ニッケル(II)) 過塩素酸塩と 2 M ハロゲン化ナトリウム (共にイオン強度 2 M) を混合し、その際の熱量を測定することで、行われている。なお、希釈熱の評価は、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ を用いた同様の測定によってなされている。 $\text{Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系については、1:1 錯体のみを仮定した場合、反応は弱い吸熱となり、 $\Delta H = (0.53 \pm 0.05) \text{ kcal}$ であった。一方、1:1 錯体に加え、2:1 錯体も仮定した場合、 ΔH の値は、それぞれの錯生成に対して、0.68 および -0.35 kcal であった。これらの値と安定度定数の温度依存性より求められた ΔH の一致は悪く、特に、1:2 錯体を仮定した場合が悪かったことから、著者らは 2:1 錯体の存在を疑問視している。また、一貫した ΔH と安定度定数として、 $\Delta H = 0.52 \text{ kcal}$, $\beta_1 = 0.73 \text{ M}^{-1}$ ($\log \beta_1 = -0.14$) を提案している。

Sigel et al. (1967)⁵⁸⁾

この文献では $\text{M}^{2+}/\text{Bipy}$ (2,2'-bipyridyl)/L (配位子) の 3 元錯体形成の安定度定数を滴定と NRM 測定により評価しており、その過程で、 M^{2+}/L 2 元錯体の安定度定数を求めている。金属イオンとして、 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} が、配位子として、 HPO_4^{2-} , AMP (Adenosine monophosphate), ATP (Adenosine triphosphate) が用いられている。実験は、25 °Cにおいて、0.1 M NaClO_4 , 3.5×10^{-4} M HClO_4 , 2×10^{-4} M 配位子, 1×10^{-2} あるいは 2×10^{-2} M の金属イオン (過塩素酸塩) を含む溶液 50 mL に、 2×10^{-2} M NaOH を添加することで行われた。配位子の酸解離定数を求めるために、金属イオンを含まない試料を用いた同様の滴定も行われている。報告されているコバルト(II)- HPO_4^{2-} 錯体の安定度定数は $\log_{10} \beta_1 = 2.18$ である。

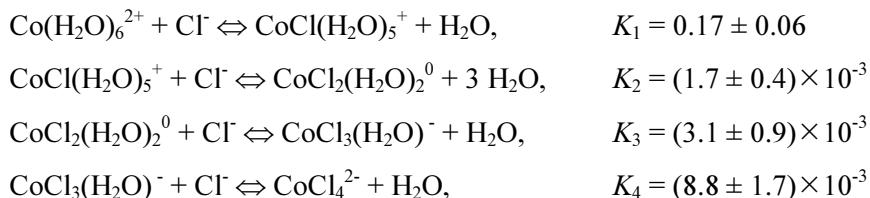
Scaife and Wood (1967)⁷⁷⁾

過剰な塩化物イオンが存在する水あるいはアルコール溶液内で、コバルト(II)とニッ

ケル(II)の塩化物イオン錯体が 6 配位（8 面体構造）から 4 配位（4 面体構造）に変化する反応の ΔH を昇温下の紫外可視吸収分光測定から決定している。コバルト(II)水溶液系では、 $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ から $\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ への錯体構造の変化が提案されており、反応の ΔH は、 $\Delta H = (12 \pm 2) \text{ kcal/mol}$ であった。

Zeltmann et al. (1968)²⁹⁾

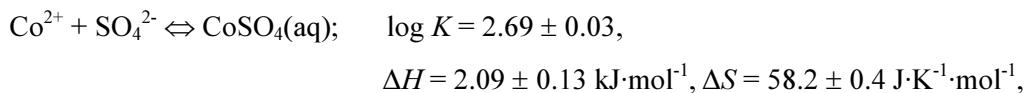
^{17}O と ^{35}Cl -NMR より、幅広い HCl 濃度 ($0.4 - 14.7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) での $\text{Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 錯生成を評価している。 ^{17}O と ^{35}Cl の NMR ピークのシフトより、室温よりも高温において、 Cl^- あるいは H_2O が早い chemical exchange にあることが示されている。また、HCl 濃度を変化させた際のこれらの NMR ピークシフトの比較から、 $5 - 9 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ の HCl 濃度領域において、コバルト(II)の配位数が 6 配位から 4 配位に変化することがわかった。著者らは、4つの $\text{Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 錯体 ($\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$, $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$, $\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$, CoCl_4^{2-}) を仮定し、NMR ピークシフトの HCl 濃度依存性を最小二乗フィッティングにより評価している。得られた逐次安定度定数は、



である。ここで、各反応において、 Cl^- の活量は HCl の活量と等しいと仮定されており、また、 $\text{Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 錯体の活量係数の比が HCl 濃度依存しないと仮定されている。これらの仮定より、報告値は厳密な意味での熱力学定数ではない。著者らは、このようにして得た安定度定数から、 27°C における HCl 濃度の関数とした $\text{Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系の化学種分布を示しており、 $4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下の HCl 濃度では、 $\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ のみが存在することがわかる。

Izatt et al. (1969)⁴⁹⁾

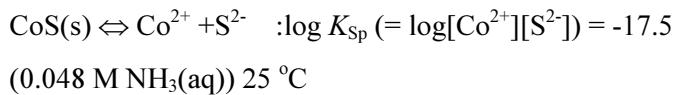
本論文では、 0.02 M の過塩素酸コバルト(II)溶液に $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ 溶液を滴下する熱量滴定を行い、発生熱量の測定から $\text{CoSO}_4(\text{aq})$ の錯生成定数 $\log K$ および $\Delta H, \Delta S$ を導出している。イオン強度調整用の電解質は加えておらず、テトラメチルアンモニウムイオン(Me_4N^+)は陰イオンと相互作用しないと仮定し、滴定各点でのイオン強度を計算し、濃度平衡定数を決定している。この値を Debye-Hückel 式を用いて $I = 0$ の値に補正したものを報告値としている。報告されている値は以下の通りである。



本論文の熱量滴定ではイオン強度調整剤が加えられていないため、平衡時のイオン強度の取り扱いに問題がある。さらにこの実験系では滴下液と滴定液のイオン強度の差が大きくなるため希釈熱の影響が大きくなり、これについても適切には扱われていない。以上の結果、このような条件下で行われた熱量滴定から全ての熱力学量（錯生成定数 $\log K$ および $\Delta H, \Delta S$ ）を導出している本論文の報告値には不確実性が大きいため本レビューでは採用しない。

Carney and Laitinen (1970)⁷¹⁾

本論文ではポーラログラフィにより Co^{2+} と S^{2-} の間の沈殿生成反応の評価を行い、 CoS(s) の溶解度積を決定している。具体的には緩衝剤（0.048 M $\text{NH}_3(\text{aq})$ ）およびそれぞれの濃度の Co^{2+} の共存した溶液中にて、電極表面にコートされた硫化水銀 HgS の還元を行う。 Co^{2+} が溶液内に存在しない場合はこの還元反応は $\text{HgS} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg(l)} + \text{S}^{2-}$ によって記述され、電位—電流曲線を測定すると固有値の還元電位 E_{p1} にピークが現れる。これに対し過剰量の Co^{2+} が溶液内に存在する場合は HgS の還元反応は $\text{HgS} + 2\text{e}^- + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg(l)} + \text{CoS}$ で記述される反応が支配的になり、電位—電流曲線に現れる還元ピークも E_{p2} へシフトする。この関係を用いて Co^{2+} 濃度を徐々に増加させていく E_{p} の変化を測定し、 E_{p} と $\log [\text{Co}^{2+}]$ のプロットを得る。得られる直線の切片より沈殿生成反応の平衡定数を導出している。報告されている溶解度積は以下の通りである。



この実験系ではイオン強度が pH 緩衝剤である 0.048M $\text{NH}_3(\text{aq})$ によって支持されているため、正確な値が不明である。さらに実験が行われた条件ではコバルト(II)と $\text{NH}_3(\text{aq})$ 間の錯生成が起こっていると考えられるがこの影響も正確には評価されていない。以上のことから本論文の報告値は本レビューでは採用しない。

Mironov et al. (1970)⁷²⁾

本論文では過塩素酸リチウムで $I = 3 \text{ M}$ に調整した条件下で $\text{CoSO}_4(\text{aq})$ の錯生成定数 $\log K$ を決定している。下記の報告値は溶解度法と電位差測定法という二つの異なる手

法から得られた値を平均したものと書かれているが、それぞれの実験内容、データについては記載がなく、また実験法が記してあるとされている文献は旧レニングラード大的学位論文および技術報告で入手が不可能と思われる。以上のことから本論文の報告値は採用しない。



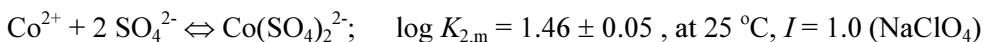
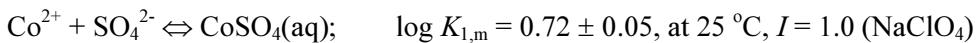
村井ら (1971)⁴⁵⁾

コバルト(II)と塩化物イオン、チオ硫酸イオン、硫酸イオン、シュウ酸イオン間の錯生成を TTA あるいは TBP を用いた溶媒抽出法により評価している。実験は 25°C で行われ、水相中の Na 濃度は過塩素酸ナトリウムと上記の配位子のナトリウム塩で一定 (1 M) に、水素イオン濃度は酢酸緩衝液で一定 ($10^{-3.5} \sim 10^{-4.0}$ M) に保たれている。コバルト(II)の分配はキャリアフリーの Co-56 を用い、両相の γ 線測定から求められている。塩化物イオンとの錯生成については、 $\log \beta_1 < -0.5$ であり、この条件では確認できないとされている。

本論文では溶媒抽出法により CoSO₄(aq)の錯生成定数を導出している。有機相として 0.1M TTA と 0.1 M TBP を溶解させた四塩化炭素が用いられている。水相は酢酸緩衝剤により pH が 3.6~4.0 に保たれ、塩素酸ナトリウムによりイオン強度が 1 M に調整され、試料ごとに濃度の異なる硫酸ナトリウムとキャリアフリーの Co-56 トレーサーが共存している。抽出実験から Co-56 トレーサーの分配比 log D と遊離配位子濃度 log[L]の関係が求められ、ここから下記の錯生成定数を決定している。



上記の値には誤差が付されていないため、溶媒抽出法により錯生成定数を決定した場合に典型的な値の誤差を付与し、質量モル濃度に変換し本レビューの報告値とした。

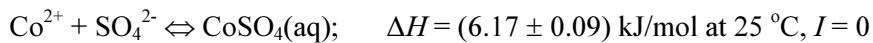


Bond and Hefter (1972)²⁷⁾

フッ素イオン選択性電極を用いた滴定法により, Co^{2+} を含む2価の金属イオンへの F^- の錯生成の安定度定数を決定している。実験は, $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $\text{pH} = (5.0 \pm 0.1)$ において, 25 ml の 1 M NaClO_4 , 5.00×10^{-2} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ を含む溶液に, 4.00×10^{-3} M NaF 溶液 (塩濃度 1 M NaClO_4) を添加することで行われた。電極の校正は, 金属イオンを含まないブランク溶液の滴定によりなされている。得られた錯生成の安定度定数は 2.5 ± 0.3 ($\log \beta_1 = 0.40 \pm 0.05$) である。著者らは, 異なる Co^{2+} 濃度での同様の実験から得られる β_1 の値が一致したことから, 多核の錯体は存在しないとしている。

Hedwig and Powell (1973)⁵⁰⁾

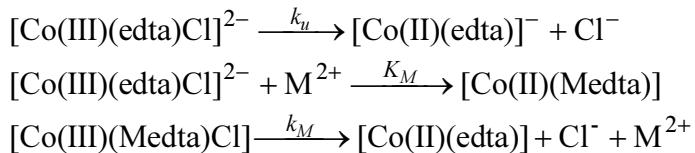
本論文では, 0.02 M の過塩素酸コバルト(II)溶液に約 0.7M の $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ 溶液を滴下する熱量滴定を行い, 発生熱量の測定から $\text{CoSO}_4(\text{aq})$ の ΔH を導出している。イオン強度調整用の電解質は加えておらず, テトラメチルアンモニウム Me_4N^+ は陰イオンと相互作用しないと仮定し, 滴定各点でのイオン強度を計算している。滴定結果の解析に必要となる錯生成定数は $I = 0$ の際の文献値の平衡定数を Davies equation を用いて実験各点の値に補正して用いている。報告値は以下の通りである。



本論文では Izatt et al. の報告値⁴⁹⁾に言及している。同論文と本論文はほぼ同じ条件で実験が行われているが, 報告されている値は大きく異なる。この理由としては, Izatt et al.⁴⁹⁾の解析では誤った平衡定数が用いられており, さらに熱力学量のイオン強度ゼロでの値への補正にも問題があるためとしており, 本論文の報告値はより信頼性が高いと結論付けている。しかしながら, 本論文でのイオン強度の取り扱いについても不備があり, さらに, イオン強度調整剤を用いていないため熱量滴定時の希釈熱の取り扱いにも問題がある。以上の結果, 本レビューでは本論文の報告値を採用しない。

Hutchinson and Higginson (1973)³⁶⁾

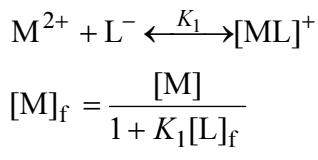
Hutchinson らは, $\text{Co}(\text{III})(\text{edta})\text{Cl}^{2-}$ の還元における金属イオンの触媒作用を利用して, 1 価の配位子存在下における還元速度を分光法により評価し, 得られた値を配位子および触媒となる金属イオンが存在しない場合の結果と比較することで, 金属イオン-配位子間の錯生成の安定度定数を求めている。配位子が存在しない場合の還元反応は以下の 3 つの式で表される。



そして、見かけの反応速度 k_{obs} は

$$k_{\text{obs}} = k_u + (k_M - k_U) \frac{K_M [M]_f}{1 + K_M [M]_f}$$

となる。一方、配位子 L^- が存在する場合、 M^{2+} と L^- の間の錯生成およびフリーの金属イオン濃度 $[M]_f$ は、



となる。ここで、 $[\text{L}]_f$ はフリーの配位子濃度を、 $[\text{M}]$ は全金属イオン濃度を表す。 $[\text{L}] \gg [\text{M}]$ の場合、 $[\text{L}]_f \approx [\text{L}]$ となり、金属イオンおよび配位子が存在しない場合の還元速度から k_u が、金属イオンが存在する場合の還元速度および k_u の値から、 k_M と K_M が得られ、最終的に、これらのパラメータと金属イオンと配位子存在下での実験から、 K_1 が得られることとなる。実験は、25 °C、イオン強度 1 M NaClO₄ で行われている。試料の pH は、 2×10^{-4} M の MES と 1×10^{-3} M の共役塩によって、pH 4.5 – 5.5 に調節されている。金属イオンとして、Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ が、配位子として、酢酸, Br⁻, Cl⁻, ClO₃⁻, NO₃⁻, NCS⁻ が用いられている。著者らは、 M^{2+} に加えて、 ML^+ 錯体が上記の還元反応に弱い触媒作用を示すとの考察から、得られた K_1 の値に 1.10 ± 0.1 を掛けることで、最終的な $\log K_1$ としている。報告されているコバルト(II)錯体の安定度定数 ($\log K_1$) は、 0.81 ± 0.05 (OAc⁻), -1.80 ± 0.08 (Br⁻), -0.07 ± 0.06 (Cl⁻), 0.21 ± 0.08 (ClO₃⁻), -1.85 ± 0.06 (NO₃⁻), 0.95 ± 0.04 (NCS⁻) である。

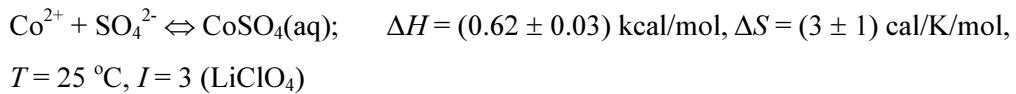
Kipton and Powell (1973)⁵¹⁾

本論文では $\text{M}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MSO}_4$ 反応のエンタルピー変化 ΔH を導出するための熱量滴定結果の解析法について論じている。著者らは前報⁵⁰⁾においてこの反応の ΔH を報告

しているが、その値が他の報告、特に Izatt et al.⁴⁹⁾大きく異なっている。この理由について議論が展開されている。著者の指摘する主な問題点は二点ある。第一点は熱量滴定の結果の解析から反応の平衡定数 $\log K$ とエンタルピー変化 ΔH を同時に導出すると、誤差の広がりから、得られる ΔH 値の信頼性は著しく低下するという点である。ゆえに平衡定数 $\log K$ は電位差滴定等の手法で別に決められた値を導入し、熱量滴定解析では固定値として扱われるべきとしている。第二点は解析に用いられている活量係数導出式の違いが得られる ΔH にどのように影響するかと言う点である。著者らは、Izatt et al.⁴⁹⁾が用いている活量係数導出式 (Debye-Hückel 式) は適切ではなく Davies 式を使うべきとしている。以上の議論の結果、論文中では主に Izatt et al.⁴⁹⁾に記載されている実験の生データを上記の二点を踏まえて再解析している。この論文記載の ΔH 値は著者らの論文の値⁵⁰⁾と大きく隔たっていたが、再解析の結果では両実験から得られる ΔH 値の差は僅差になった。本論文で行われている議論のうち一点目は妥当な指摘と思われる。しかしながら二点目の活量補正の議論については、両論文で行われている実験とも、イオン強度を一定に保つための支持電解質が加えられていないため、どちらのモデルを用いるにしても、イオン強度を正確に定義することができない以上、活量係数を正確に求めるることは不可能と考えられる。さらに両実験ともイオン強度調整剤を用いていないため、滴定試料と滴下液のイオン強度の差が大きくなり、これに併せて希釈熱の影響も大きなものになるが、反応物質がイオン強度を構成している状況ではこの希釈熱の評価を正確に行うことは不可能であるため、本レビューではいずれの論文の報告値も不採用とした。

Blokhin et al. (1974)⁷⁸⁾

本論文では熱量滴定法によりイオン強度 3 M 溶液中での $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4$ 反応の ΔH を決定している。具体的には LiClO_4 でイオン強度を調整した 0.05M Co^{2+} に SO_4^{2-} を含む溶液を滴定下し、発生熱量の測定を行っている。報告されている値は以下の通りである。



滴定結果の解析には反応の平衡定数として $\log K = 0.23$ が用いられている。この値は溶解度測定および電位差滴定により決定したとあるが、出典はロシア語で書かれた学位論文であるため実験の中身を知ることはできない。ゆえに妥当性は判断できない。また、熱量滴定の実験法、解析法の詳細についても記述は無く、ロシア語で書かれた技術報告

参照となっている。以上の理由から本論文の報告値の妥当性を判断することが不可能なため、本レビューでは除外する。

Aruga (1975)⁵³⁾

本文献では、カロリメトリー測定から金属イオン (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) と硝酸イオンの生成のエンタルピー変化 ($\Delta_f H_m^\circ$) を測定している。さらに、Hutchinson and Higginson で報告されている安定度定数³⁶⁾に Davies の式による補正を施し、反応の自由エネルギー変化 ($\Delta_f G_m^\circ$) を算出し、 $\Delta_f H_m^\circ$ の値から、反応のエントロピー変化 ($\Delta_f S_m^\circ$) を求めている。測定は、25 °C, pH 4, 1 M NaClO₄ 存在下で行われている。通常の希釈熱の補正に加え、Na⁺と NO₃⁻のイオン対生成による熱の出入りの補正も行われている。コバルト(II)と硝酸イオンの錯生成の $\Delta_f H_m^\circ$, $\Delta_f S_m^\circ$ は、それぞれ、(-4.86 ± 0.16) kJ·mol⁻¹, (19.2 ± 3.1) J·K⁻¹·mol⁻¹ である。

Bjerrum et al. (1975)³⁴⁾

吸収分光測定より、4 つの Co²⁺-Cl⁻錯体 ($CoCl(H_2O)_5^+$, $CoCl_2(H_2O)_2^0$, $CoCl_3(H_2O)^-$, $CoCl_4^{2-}$) の安定度定数を評価している。実験は、(25.0 ± 0.1) °C において、異なる濃度の LiCl, HCl あるいは CaCl₂ 存在下で行われている。著者らは、5 M 以上の Cl⁻ 濃度において、610 – 690 nm のモル吸光係数と高 Cl⁻ 濃度における同波長範囲のモル吸光係数の比が、CoCl₄²⁻の存在割合に対応すると考え、最小二乗法により、4 段階の錯生成の逐次安定度定数を決定している : $\log K_1 = -1.05 \pm 0.38$, $\log K_2 = -2.69 \pm 0.90$, $\log K_3 = -1.54 \pm 0.89$, $\log K_4 = -1.34 \pm 0.13$ ($\log \beta_1 = -1.05 \pm 0.38$, $\log \beta_2 = -3.74 \pm 0.98$, $\log \beta_3 = -5.28 \pm 1.32$, $\log \beta_4 = -6.62 \pm 1.33$)。なお、塩化物イオンの活量は、パラメータ B を用いて、 $a_{Cl^-} = [Cl^-] \times 10^{B[Cl^-]-0.5}$ という半定量的な関係式によって与えられている。

Libuś and Tiałowska (1975)³¹⁾

2 倍の遷移金属イオン（銅、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛）と塩化物イオンの 1:1 錯生成を滴定法と吸光度測定により、決定している。実験は全て塩化物イオンに比べ過剰の遷移金属イオン存在下で行われており、遷移金属イオンの濃度を変化させた測定を行うことで、活量係数（の比）の濃度依存性も考慮している。滴定法は、



という構成のセルで行われている。ここで、 $m = 0.5\text{--}0.3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $m_1 = 0.00906$ あるいは

0.1070 mol·kg⁻¹である。錯生成していないフリーの塩化物イオンの濃度 (m_{Cl}) は、セルの起電力 E より、 $E = (RT/F)\ln m_1/m_{\text{Cl}}$ から得られる。一方、分光測定では、250 nm の CuCl⁺による強い吸収バンドを利用し、少量の NaCl を含む、Cu(ClO₄)と M(ClO₄)₂ (M は遷移金属イオン) の等濃度の溶液の吸光測定を行っている。これらの 2 つの方法によって得られた安定度定数 (β_1) は誤差の範囲で一致しており、滴定法の精度が若干良いとされている。また、1:1 錯生成における活量係数の比の濃度依存性が、コバルトとニッケルでは異なっていることから、内圏型と外圏型の錯体が共存することが示されている。著者らは、CuCl⁺生成反応の活量係数の比の絶対値を用いて、他の遷移金属イオンと塩化物イオンの錯生成においても、活量係数の比が同じになるとの仮定の下、 $m = 0$ における安定度定数を評価している。コバルト(II)については、内圏型および外圏型を足し合わせた全安定度定数として、 0.45 ± 0.18 ($\log \beta_1 = -0.35 \pm 0.17$) である。

Katayama (1976)⁴⁶⁾

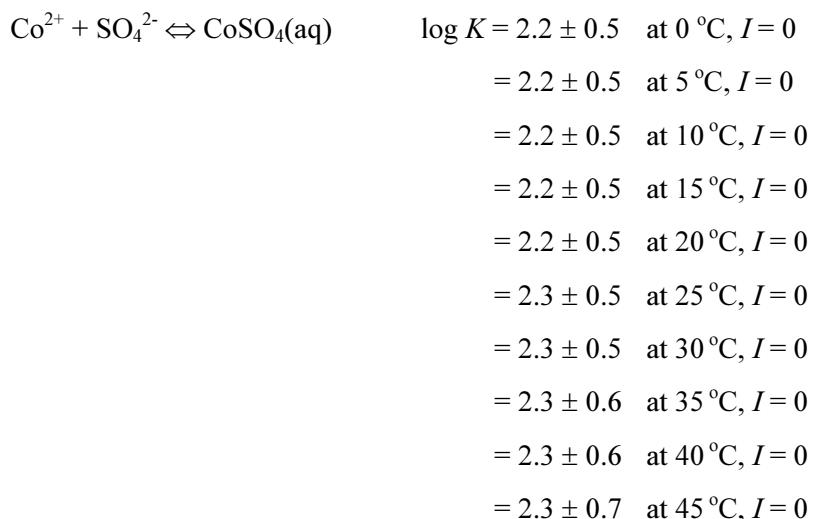
本論文ではいくつかの濃度(0.0002~0.003 M)の CoSO₄ 溶液の電気伝導度を測定し、伝導度が $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4(\text{aq})$ 反応の平衡定数に依存するという関係から錯生成定数を導出している。錯生成定数の導出は 0~45 °C の 10 点の温度で行われ、錯生成定数の温度依存性から反応の ΔH および ΔS も導出している。報告されている値は次の通りである。

$\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4(\text{aq})$	$\log K = 2.19 \pm 0.48$	at 0 °C, $I = 0$
	$= 2.19 \pm 0.48$	at 5 °C, $I = 0$
	$= 2.20 \pm 0.48$	at 10 °C, $I = 0$
	$= 2.21 \pm 0.48$	at 15 °C, $I = 0$
	$= 2.24 \pm 0.48$	at 20 °C, $I = 0$
	$= 2.25 \pm 0.48$	at 25 °C, $I = 0$
	$= 2.26 \pm 0.48$	at 30 °C, $I = 0$
	$= 2.29 \pm 0.60$	at 35 °C, $I = 0$
	$= 2.30 \pm 0.60$	at 40 °C, $I = 0$
	$= 2.32 \pm 0.70$	at 45 °C, $I = 0$

$$\Delta H = (5.00 \pm 0.30) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S = (59.8 \pm 1.2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ at } I = 0, 25 \text{ °C}$$

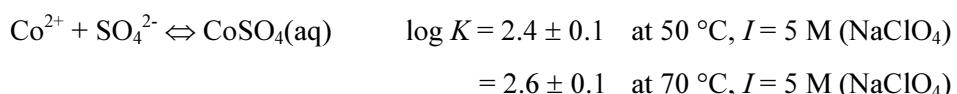
本論文で行われている実験では支持電解質塩が用いられていないため、試料のイオン強度はそれぞれ異なる。このため $I = 0$ の際の平衡定数を導出するために、試料ごとのイ

イオン強度を計算し Debye-Hückel 式にて計算した活量係数を用いている。イオン強度を構成するイオンが反応物である Co^{2+} および SO_4^{2-} イオンであるため、イオン強度と錯生成定数両方を正確には評価されていない。これについての不確実性を考慮に入れ誤差を付加しなおし以下の値を本レビューの錯生成定数の報告値とする。また本論文では錯生成定数の温度依存性よりエンタルピーを計算し $\Delta H = (5.00 \pm 0.30) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と報告しているが、この値の導出過程には各平衡定数の有する誤差が全く評価されていない。各温度の $\log K$ の誤差を考慮に入れた再解析を行ったところ $\Delta H = (4.94 \pm 20) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ という極めて大きな誤差が付与された。この結果本レビューでは ΔH の値は除外した。

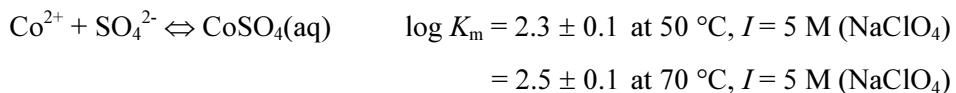


Ashurst and Hancock (1977)⁴⁷⁾

本論文では吸光度滴定法により $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4(\text{aq})$ 反応の錯生成定数をイオン強度 5M (NaClO_4) $T = 50^\circ\text{C}$ および 70°C で決定している。コバルト(II)濃度一定で、 SO_4^{2-} 濃度の異なる試料の吸収スペクトルを波長 500~570 nm の範囲で測定し、スペクトルの変化から錯生成定数が決められている。試料の pH は 3~3.5 に整えられ、この条件下では Co^{2+} の加水分解と、 SO_4^{2-} のプロトン化を無視することができる。本論文の報告値は以下の通りである。

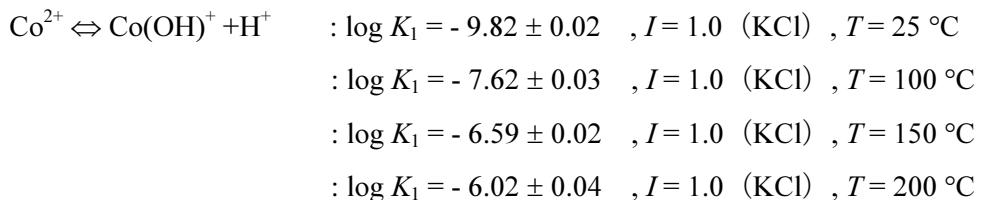


上記の値を質量モル濃度定義に変換したものを本レビューの報告値とする。

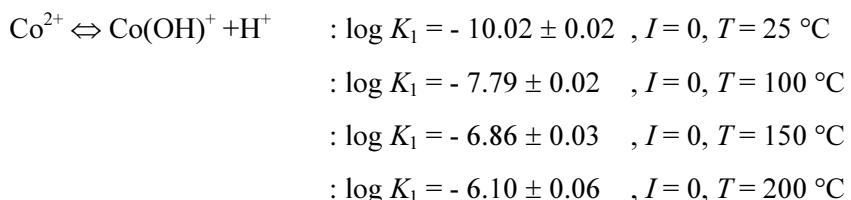


Ciasson and Tewari (1978)²⁰⁾

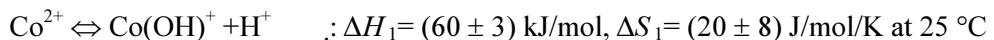
本論文では 200 °C までの高温下で、2 つの試料間の水素イオン濃度差を測定できる特別な密閉セルを作製し、これを用いてコバルト(II)の加水分解定数を $T = 25, 100, 150, 200^\circ\text{C}$ の各温度で決定している。セル内の 2 つの試料はイオン強度 1.0 M (KCl)に調整され、同じ濃度の HCl を含んでいる。一方の試料には決まった濃度のコバルト(II)が溶存しており、もう一方の試料にはコバルト(II)が存在しない。このときの両試料間の pH の差より加水分解反応を評価している。第一加水分解定数および第二加水分解定数について報告しているが、著者は「行った実験条件では主に Co(OH)^+ のみが存在しており、 Co(OH)_2 はごくわずかにしか生成していない」と述べているため本レビューでは第一加水分解定数のみ取り上げる。報告値は以下の通りである。



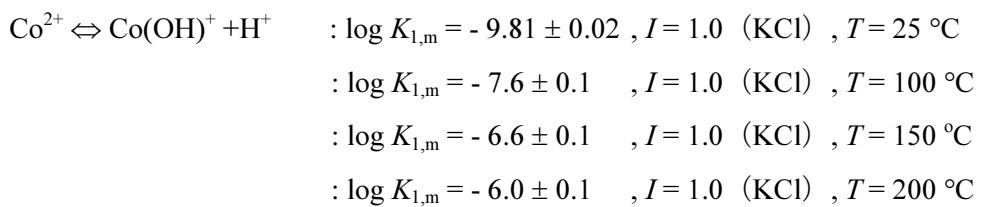
さらに 0.1~1.0 の間の 3 つのイオン強度でも第一加水分解定数を決定している。得られた $\log K_1$ と $(I)^{1/2}$ の関係を直線近似し、外挿することにより $I = 0$ の際の熱力学的加水分解定数を以下のように決定している。



上記データと van't Hoff equation (第二外挿法) より第一加水分解反応のエンタルピーおよびエントロピーを以下のように求めている。



本レビューでは $I = 1.0$ (KCl) での平衡定数は質量モル濃度に変換し採用した。 $I = 0$ への外挿値については用いられているモデルに問題があるため採用しない。また ΔH 導出に用いられた van't Hoff equation (第二外挿法) は $25 - 200^\circ\text{C}$ といった広い温度範囲では適用できないため、この値は除外する。本レビューの採用値を以下に示す。



Skibsted and Bjerrum (1978)³³⁾

10 M H(Cl, ClO₄)中でのコバルト(II)と塩化物イオンの錯生成を吸光度測定により評価している。実験は、25°Cにおいて行われており、1:2, 1:3 の錯体は存在せず、6配位1:1および4配位1:4錯体のみが存在するとして、それぞれの安定度定数が求められている。実験結果より、10 M H(Cl, ClO₄)中では、水の活量が小さい(純水の4%程度)1.5 M HCl程度で1:4錯体の形成が完了するとされている。1:1, 1:4錯体の安定度定数の値は、それぞれ、 $\log \beta_1 = 1.34 \pm 0.11$, $\log \beta_4 = 2.57 \pm 0.09$ である。

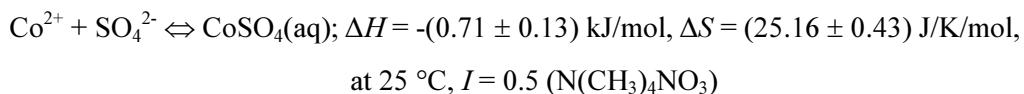
Fisher and Fox (1979)⁷⁹⁾

本論文では支持電解質を添加していない硫酸コバルト溶液の伝導度測定から CoSO₄の錯生成定数の圧力依存性が1~2000 atmの範囲で測定されている。このような圧力範囲は本レビューの対象外であることから本論文は除外する。

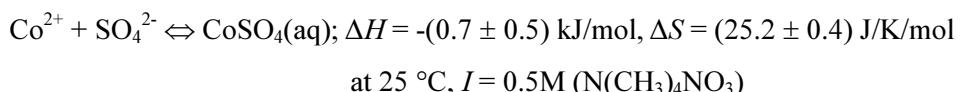
Aruga (1981)⁵²⁾

本論文では熱量滴定により $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4(\text{aq})$ 反応の ΔH および ΔS を導出している。実験では支持電解質として硝酸テトラメチルアンモニウム塩が用いられ、イオン強度が $I = 0.5 \text{ M}$ に整えられている。0.16 M程度の Co²⁺を含む pH 4.5 に調整された試料溶液に SO₄²⁻を含む溶液を滴下し、この際の発生熱量が測定されている。pH_r → pHへの変換は特に行われていないが上記反応では SO₄²⁻が完全に解離している限り、H⁺が関与しないため報告される熱力学量には、ほとんど影響しないと思われる。熱量滴定結果の解析には平衡定数の文献値を Davies 式により $I = 0.5$ に換算したもの($\log K = 1.19$

at 25 °C $I = 0.5$)が用いられている。報告値は以下の通りである。

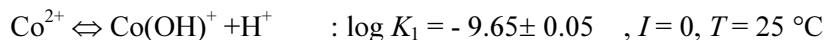


熱量滴定の解析に $I=0$ の際の錯生成定数を外挿して用いていることに起因する誤差を付与し、本レビューの報告値は以下の値とする。



Baes and Mesmer (1981)²¹⁾

本論文は米国エネルギー省のプロジェクトとしてオークリッジ国立研究所が行った、金属イオンの加水分解反応の熱力学量についてのレビュー報告である。コバルト(II)の第一加水分解定数については、既報のレビューより以下の値を採用している。



この反応のエンタルピー変化についても採用値を挙げているが、この ΔH は平衡定数の温度依存性から導かれているため誤差が大きくなっていることが付記されている。

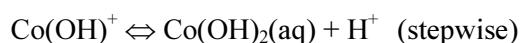
$$\Delta H_1 = (14.6 \pm 0.5) \text{ kcal/mol} (= (61.1 \pm 2) \text{ kJ/mol}) \text{ at } I = 1.0 \text{ M (KCl)}$$

$$\Delta H_1 = (14.6 \pm 0.5) \text{ kcal/mol} (= (61.1 \pm 2) \text{ kJ/mol}) \text{ at } I = 0 \text{ M}$$

さらに上記の平衡定数と ΔH の値から計算したエントロピーについても以下のように挙げている。

$$\Delta S_1 = (4.8 \pm 1.7) \text{ cal/K/mol} (= (20.1 \pm 7.1) \text{ J/K/mol}) \text{ at } I = 0$$

第二加水分解定数についての採用値は、以下の通りであった。

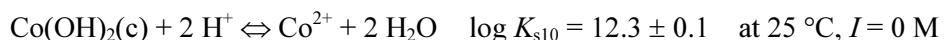


$$\log K_2 = -9.15 \pm 0.1, I = 0, T = 25^\circ\text{C} \quad (\log \beta_2 = -18.8 \pm 0.1)$$

$$\Delta H_2 = (11.2 \pm 1.7) \text{ kcal/mol} (= (46.9 \pm 7.1) \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta S_2 = -(4.3 \pm 6) \text{ cal/K mol} (= -(18.0 \pm 25) \text{ J/K/mol})$$

水酸化物 $\text{Co(OH)}_2(\text{c})$ の溶解度積についての採用値は、以下の通りであった。



$$\Delta H_{s10} = -(20.5 \pm 0.9) \text{ kcal/mol} (= -(85.8 \pm 3.8) \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta S_{s10} = -(12.6 \pm 3) \text{ cal/K mol} (= -(52.7 \pm 12.6) \text{ J/K/mol})$$

$\text{Co(OH)}_2(\text{c})$ - $\text{Co(OH)}_2(\text{aq})$ の間の反応についての熱力学量についても、次の値を報告している。



$$\Delta H_{s12} = (4.1 \pm 1) \text{ kcal/mol} (= (17.2 \pm 4.2) \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta S_{s12} = -(16.0 \pm 3.4) \text{ cal/K mol} (= -(66.9 \pm 14.2) \text{ J/K/mol})$$

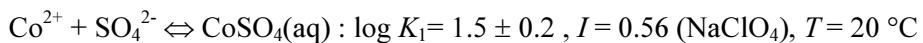
Kulvinova et al. (1981)²⁶⁾

第4周期の遷移金属（マンガン(II), コバルト(II), ニッケル(II), 銅(II), 亜鉛(II)）とフッ素イオンとの1:1錯生成の安定度定数および熱力学パラメータをフッ素イオン選択性電極による滴定法およびマイクロカロリメトリーを利用した熱量滴定により求めている。フッ素イオン選択性電極による滴定は、25°C, pH 4~5の条件で、異なるイオン強度（0.1~3.0 M NaClO₄）において行われた。電極の校正は測定溶液と同様の電解質溶液を用いてなされており、電極の精度は0.1 mV、フッ素イオンの濃度指数(pF)測定の信頼幅は±0.02である。 Co^{2+} について得られた1:1錯生成の安定度定数(β_1)は11.5±2.8(0.1 M), 8.0±1.3(0.25 M), 6.5±0.8(0.5 M), 5.2±0.7(1 M), 4.7±0.7(2 M), 5.4±0.7(3 M)であり、 $\log \beta_1$ としては、1.1±0.8(0.1 M), 0.90±0.07(0.25 M), 0.81±0.05(0.5 M), 0.72±0.06(1 M), 0.67±0.06(2 M), 0.73±0.06(3 M)となる。一方、錯生成の ΔG , ΔH , ΔS は塩濃度0.1 Mにおいて、それぞれ、-(1.44±0.11), ~0, (5.0±1.5) kcal·mol⁻¹であり、3 Mでは、-(0.99±0.08), (1.7±0.4), (12.7±1.5) kcal·mol⁻¹であった。

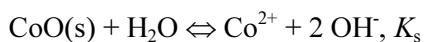
Ćosović et al. (1982)¹⁹⁾

Ćosović らは、直流ポーラログラフィ法による半波電位のシフトより、海水を含むいくつかの水溶液中でのコバルト(II)と塩化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオンの錯生成の安定度定数を報告している。具体的にはコバルト(II)イオン総濃度、pH およびイオン強度一定条件下で、陰イオン濃度を変化させた各点でのコバルト(II) → Co(I)への還元反応の半波電位 $E_{1/2}$ を測定する。陰イオン濃度が低い範囲では $E_{1/2}$ は Co^{2+} 固有の値で一定であるが、 $[\text{Co}^{2+}] = [\text{CoL}]$ となる配位子濃度を過ぎると $E_{1/2}$ は負の方向に変化していく。最終的に全てのコバルト(II)が錯体となると $E_{1/2}$ は一定値に収束する。この $E_{1/2}$ と配位子イオン濃度 $\log[\text{L}]$ の線形な関係より反応の錯生成定数を導出している。

硫酸イオン ($\text{NaClO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4, I = 0.56, \text{pH } 8, T = 20^\circ\text{C}$) および炭酸イオン ($\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3, I = 0.56, \text{pH } 8, T = 20^\circ\text{C}$) を用いた同様の実験から、これらの配位子との錯生成の安定度定数として、 $\log_{10} \beta_1 (\text{SO}_4^{2-}) = 1.50 \pm 0.05, 3.15 \pm 0.05 (\text{CO}_3^{2-})$ という値が報告されている。本実験においても電極の読み値である pH_r を $\text{pH}_r = -\log [\text{H}^+]$ として水素イオン濃度を求めており (pH_r から pCH への変換なし) が、硫酸イオンとの錯生成反応には H^+ の出入りが直接は無く、 SO_4^{2-} が完全に乖離しており、コバルト(II)の加水分解反応についても無視できる領域であるため、pH 測定に含まれる多少の誤差についての影響は無視できる。しかしながら、錯生成定数が 3 点の電位測定データから決めており、実験点数として充分とは言い難い。以上のことから起因する不確実性から誤差を付加し、本レビューの報告値とした。

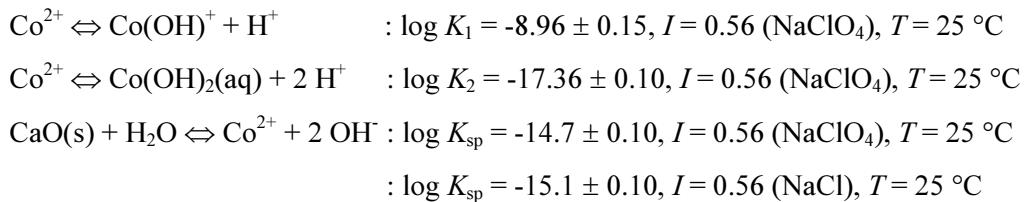


また、溶解度試験から CoO(s) 、 $\text{CoCO}_3(\text{s})$ の溶解度積も報告している。塩化物イオンとの錯生成は、イオン強度を一定の条件で NaClO_4 と NaCl の混合比を変えた実験から、 $I = 2.0, 3.5 \text{ M}$ に対して、それぞれ、 $\log_{10} \beta_1 = -0.11 \pm 0.05, -0.30 \pm 0.05$ との値が得られている。著者らが述べているように、本文献の pH (pH 8) では、重炭酸との錯体の影響を否定できないものである。溶解度試験の結果は、 0.56 M の NaCl と NaClO_4 、それについて、 $\log K_s = -14.7 \pm 0.1, -15.1 \pm 0.1$ であった。ここで、 K_s は以下の反応の平衡定数を表す。

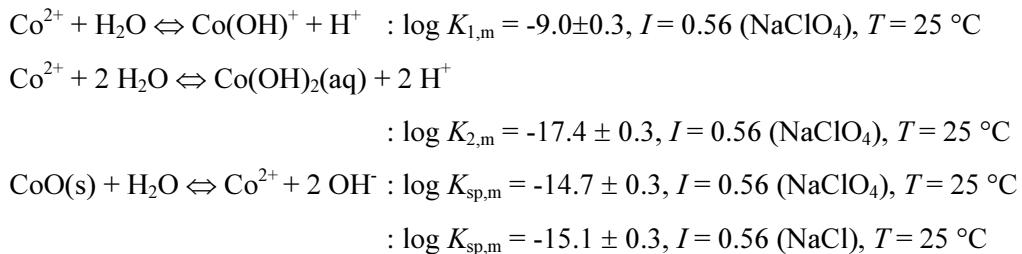


本論文では、イオン強度 $I = 0.56 \text{ M}$ の NaClO_4 および NaCl 水溶液におけるコバルト(II)

の溶解度を測定し、その pH 依存性より第一および第二加水分解定数、 CoO(s) (= $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$) の溶解度積を決定している。報告されている平衡定数は以下の通りである。



溶解度測定では、一定濃度のコバルト(II) を含む溶液に塩基を添加し、pH を徐々に上げていき、目視にて溶液の混濁がはじまる pH を決定し、このときのコバルト(II)濃度を混濁が始まった pH での溶解度としている。様々な初期濃度のコバルト(II)溶液で同様の実験をすることにより、pH-溶解度曲線を得て、この溶解度の pH 依存性より上記の各平衡定数を求めている。沈殿種生成による溶液の混濁を目視にて行っているため、ごく微量の固相の発生は見逃され、溶解度が過大に見積もられている可能性がある。さらに比較的高イオン強度領域での実験であるが、電極の読み値である pH を $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ として水素イオン濃度を求めている。つまり pH_i から pcH への補正は行われていない。これらに起因する不確実性を考慮して誤差を付与し、質量モル濃度定義に変換し、以下の本レビューの採用値とした。



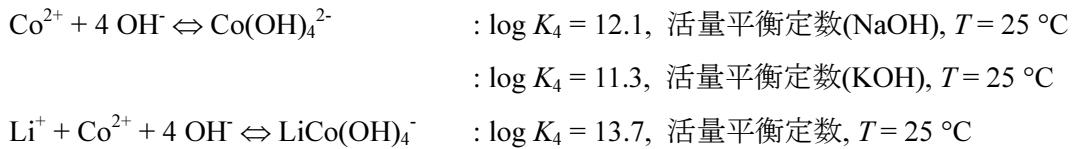
これを $\text{Co(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ の平衡定数に変換すると、以下の値になる。

$$\begin{aligned}\log K &= \log K_{\text{sp}} - 2 \log K_w = -14.7 - 2 \times (-13.73) = 12.8 \pm 0.3, I = 0.56 (\text{NaClO}_4), T = 25^\circ\text{C} \\ \log K &= \log K_{\text{sp}} - 2 \log K_w = -15.1 - 2 \times (-13.69) = 12.3 \pm 0.3, I = 0.56 (\text{NaClO}_4), T = 25^\circ\text{C}\end{aligned}$$

Ezhov and Kamnev (1983)⁸⁰⁾

本論文では既報の $\text{Co(OH)}_2(\text{c})$ 溶解度測定についての文献値データを引用、再整理し、

強塩基性領域 ($[OH^-] > 2M$) での高次加水分解種の生成定数（活量平衡定数）を導出している。導出された値は以下の通りである。



上記の高次加水分解種は塩基濃度が 2 M を超える高イオン強度かつ強塩基性領域で生成すると著者は述べているが、このような条件にも関わらず、各化学成分の活量係数の計算に Debye-Hückel モデルが用いられている。このため各化学種の活量は適切に評価されていない可能性がある。本論文で扱われている極めて高い塩基性領域は本レビューの対象外であるため、本論文の平衡定数は本レビューでは採用しない。

Solomon et al. (1983)²⁸⁾

遷移金属ハロゲン錯体の Irving and Williams 系列に関する研究のために、フッ素イオン選択性電極を用いた滴定法により、マンガン(II), コバルト(II), ニッケル(II), 銅(II), 亜鉛(II)と F^- の 1:1 錯生成の安定度定数を評価している。実験は、25 °C, pH 5~6 (HF の寄与を無視できる), 0.05 M 過塩素酸テトラメチルアミン (TMAP) 存在下で行われた。電極の校正は上記の溶液にフッ化テトラメチルアミン溶液を逐次添加することで行われ、校正後のフッ素イオンを含む溶液に、金属イオン溶液を添加することで、安定度定数の決定を行っている。また、水/エタノール混合溶媒中での同様の実験も行われている。 Co^{2+} について得られた 1:1 錯生成の安定度定数 (β_1) は 19 ± 1 ($\log \beta_1 = 1.28 \pm 0.02$) である。異なる温度における一連の β_1 から、熱力学パラメータの決定も行われており、0.05 M TMAP 中での CoF^+ の生成自由エネルギー変化、生成エンタルピー、生成エントロピーは、それぞれ、 $-(3.7 \pm 0.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $(13.8 \pm 0.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $(59 \pm 4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$ であった。

Emara et al. (1987)⁶¹⁾

この文献では、異なる濃度の NaCl 溶液中における紫外可視吸収分光測定から、コバルト(II)と重炭酸イオンとの錯生成の安定度定数を評価している。 CoHCO_3^+ の評価には 230 nm における吸光度が用いられている。得られた $\log \beta_{1,1,1}$ の値は、1, 10, 50 mM NaCl の条件に対して、それぞれ、1.31, 1.22, 1.05 であった。著者らは、Davies の式を用いて、これらの 3 つの値に活量係数を施し、熱力学的安定度定数として、 $\log \beta_{1,1,1}^\circ = 1.39 \pm 0.01$

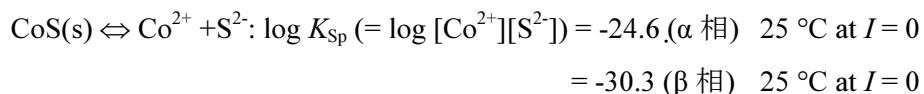
を報告している。この文献では、 NaCO_3 の添加の際の $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ の平衡による錯生成前の HCO_3^- 濃度を推定している。しかし、溶液の pH は記載されておらず、また上記反応および炭酸イオンとの平衡は、コバルト(II)と $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ との錯生成と同時に考慮されるべきものである。

Licht (1988)⁴²⁾

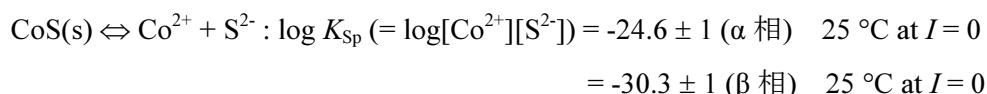
本論文では既報論文のレビューを行い、金属硫化物に関する熱力学量を取りまとめ、補正等を加えて整理しなおしている。コバルトについては CoS(s) の生成自由エネルギー ΔG_f° を収集し、そこからこれらの化合物 CoS(s) の溶解自由エネルギー ΔG_{sp} を以下の式から導出している。

$$\Delta G_{sp} = \Delta G_f^\circ(\text{Co}^{2+})_{aq} + \Delta G_f^\circ(\text{S}^{2-})_{aq} - \Delta G_f^\circ(\text{CoS(s)})_c$$

そして、得られた溶解自由エネルギー ΔG_{sp} より $\Delta G_{sp} = -R T \ln K_{sp}$ の関係から溶解度積 K_{sp} を計算している。溶解度積の報告値は以下の通りである。



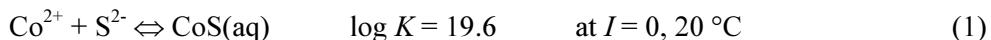
水溶液中での硫化物イオンのプロトン化作用は大変強く、本レビュー作成時点においても第一プロトン化定数 ($\text{H}^+ + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{HS}^-$) の正確な値は報告されていない。Dyrssen は、この反応の平衡定数として $\log K = 17.0 \pm 0.5$ や $\log K = 19 \pm 2$ といった値を挙げて議論を行っている⁴⁰⁾。このことから、本論文において ΔG_{sp} の導出に用いられている $\Delta G_f^\circ(\text{S}^{2-})_{aq}$ も硫化物イオンの第一プロトン化定数と同程度の誤差が付与されるべきと考えられる。これを考慮し本レビューでは以下の値を報告値とする。



Dyrssen (1989)⁴⁰⁾

本論文では、硫化物イオンの第一プロトン化定数 ($\text{H}^+ + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{HS}^-$) が近年、より信頼性の高い値に更新されたため、著者が前報⁴¹⁾で報告した硫化物イオンの関与する錯生

成定数の訂正が行われている。著者の以前の報告では上記のプロトン化定数として $\log K_1 = 13.48$ という値が用いられていたが、近年の複数の報告から $\log K_1 = 17.0 \pm 0.5$ という値を採用し、これを用いて金属イオンとの錯生成定数、溶解度積等を再評価している。コバルトに関する再評価値は以下の通りである。



反応(1)の元となるデータは前報⁴¹⁾にて同じ著者が溶媒抽出実験により決定していることが確認できたが、反応(2)の元データは“unpublished data”と記されているため、どのようにデータが得られたかが不明である。よって本レビューでは反応(2)は除外し、反応(1)の平衡定数のみ、第一プロトン化定数の誤差を上記データに付加し、下記の値を本レビューの採用値とする。

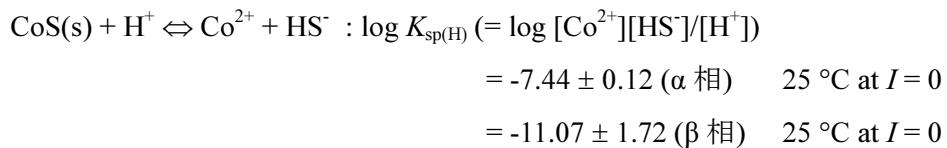


Pan and Susak (1989)³⁰⁾

コバルト(II)のハロゲン錯体 (Cl^- と Br^-) の錯生成を幅広い条件 (ハロゲン濃度、温度) での吸光度測定で調べている。測定は、25, 50, 90 °Cにおいて、 Cl^- (or Br^-) 濃度を 0 ~ 4 mol·kg⁻¹ の範囲で変化させたコバルト(II)溶液を用いて行われている (塩濃度はサンプル間で大きく異なっている)。著者らは、まず、 $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$ の 6 配位錯体と 4 配位錯体の吸収スペクトルに現れるピークの詳細な帰属を行い、その後、各条件における主要な錯体の化学量論比を決定している。例えば、25 °C, 4 mol·kg⁻¹ 以下のハロゲン濃度では、6 配位の錯体が大部分を占める。安定度定数の算出は、6 配位の 1:1 から 1:4 錯体と 4 配位の 1:4 錯体の計 5 つの錯体が仮定され、水の活量が明示的に反応に取り込まれている。水および他のイオンの活量係数の補正是 Debye-Hückel 近似に準ずるものである。得られた安定度定数 (β) 値は、 $\log \beta^{\circ}_1(\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+) = 0.60$, $\log \beta^{\circ}_2(\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^0) = 0.02$, $\log \beta^{\circ}_1(\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^-) = -1.71$, $\log \beta^{\circ}_4(\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}) = -4.51$, $\log \beta^{\circ}_{(4)}(\text{CoCl}_4^{2-}) = -2.09$ である。また、これらの値から逐次安定度定数および ΔG_r° が計算され、それらの値の温度依存性から各反応の ΔH_r° と ΔS_r° が得られている。 $\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$ については $(2.1 \pm 0.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $(18.7 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ である。

Dyrssen and Kremling (1990)⁴³⁾

本論文では海水中の金属イオンの状態を計算するために、硫化水素と金属イオンの相互作用に関する錯生成定数を複数の既報論文より抜き出し整理している。コバルト(II)についてはCoSの溶解反応定数についていくつかの報告値の平均値が挙げられている。著者は既報において溶解度積 $K_{\text{sp}} = [\text{Co}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ を決定するために行われている溶解度測定実験では実際に観察されている反応は $\text{CoS(s)} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$ ではなく、 $\text{CoS(s)} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{HS}^-$ であり、直接得られる平衡定数は $K_{\text{sp(H)}} = [\text{Co}^{2+}][\text{HS}^-]/[\text{H}^+]$ であるとしている。既報ではここから、 $\text{H}^+ + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^-$ 反応の平衡定数 $K_1 (= [\text{HS}^-]/[\text{H}^+][\text{S}^{2-}])$ を用いて、 $\log K_{\text{sp}} = \log K_{\text{sp(H)}} + \log K_1$ の計算により溶解度積 $\log K_{\text{sp}}$ が求められている。しかしながら、第一プロトン化定数 $\log K_1$ の値は本論文執筆時点でも正確に決まっておらず、それぞれの論文著者ごとにまちまちな値が用いられ、このことが溶解度積 $\log K_{\text{sp}}$ の報告値が一致しない原因であると本論文の著者は指摘している。ゆえに、この反応については $\text{CoS(s)} = \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$ で平衡定数を整理すべきではなく、むしろ、直接観察される $\text{CoS(s)} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{HS}^-$ の平衡定数を整備するべきであると述べている。以上の考えに基づき以下の値が CoS の溶解反応の平衡定数として報告されている。



本レビューでは上記の報告値を採用する。

Isaev et al. (1990)⁵⁵⁾

異なる温度におけるコバルト(II)とアンモニアの錯生成 ($\text{Co}(\text{NH}_3)_n$: $n = 1 - 6$) を電位差滴定により評価している。実験は、 $5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ の硝酸アンモニウム中で、アンモニア濃度を 5.0×10^{-4} から $3.5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ の範囲で変化させることで行われている。 25°C における錯生成の逐次安定度定数 ($\log K_n$, $n = 1 - 6$) は、 $\log K_1 = 2.31 \pm 0.02$, $\log K_2 = 1.83 \pm 0.02$, $\log K_3 = 1.29 \pm 0.02$, $\log K_4 = 0.93 \pm 0.02$, $\log K_5 = 0.32 \pm 0.04$, $\log K_6 = -0.3 \pm 0.1$ である。また、これらの安定度定数の温度依存性から、錯生成の熱力学パラメータが導出されており、 $n = 1 - 6$ に対して、 $-\Delta H_n = (8 \pm 2), (9 \pm 2), (9 \pm 2), (8 \pm 2), (9 \pm 2), (12 \pm 4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_n = (18 \pm 7), (5 \pm 7), -(6 \pm 7), -(5 \pm 7), -(46 \pm 14) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$ である。

Urbanska (1990)⁵⁴⁾

滴下水銀電極を用いた電気化学測定により、コバルト(II)とアンモニア間の錯生成の安定度定数を求めている。実験は、20 °Cにおいて、0.5 mol·dm⁻³の過塩素酸アンモニウム中で行われた。Co²⁺の濃度は1.0 × 10⁻⁴ mol·dm⁻³、アンモニアの濃度は1.0 × 10⁻⁴~4.7 mol·dm⁻³であった。異なるコバルト-アンミン錯体の電極表面での還元の半波電位から求められる（全）安定度数は、n = 1~6に対して、それぞれ、log β_n = 1.9, 3.2, 4.3, 4.6, 4.4, 6.0であった。

Rudii and Antraptscva (1991)⁶⁰⁾

いくつかの金属イオンのリン酸塩 (Co₃(PO₄)₂·8H₂O, Mn₃(PO₄)₂·3H₂O, Zn₃(PO₄)₂·4H₂O) およびMgとの複塩 (Co_{3-x}Mg_x(PO₄)₂·8H₂O, Mn_{3-x}Mg_x(PO₄)₂·3H₂O, Zn_{3-x}Mg_x(PO₄)₂·4H₂O) の溶解度積をバッチ法により、固相と平衡になった溶液のpH測定およびリン酸濃度測定から求めている。その際、リン酸のプロトン化によるフリーのPO₄³⁻の算出、および、Debye-Hückel理論による活量定数の補正を行っている。Co₃(PO₄)₂·8H₂Oに関して得られた溶解度積は、298 K, 323 K, それぞれ, 5.0 × 10⁻³⁵, 1.0 × 10⁻³⁵であった。また、これらの値から計算される標準状態の生成エンタルピー変化、ギブスの生成自由エネルギー変化、生成エントロピー変化は、それぞれ、-4800 kJ·mol⁻¹, -4275 kJ·mol⁻¹, -1105 kJ·K⁻¹·mol⁻¹であった。

Mironov et al. (1992)⁵⁶⁾

水-エタノール混合系における、マンガン(II), 鉄(II), コバルト(II)のアンモニア間の錯生成を滴定法により評価している。実験は、25 ± 0.1 °Cにおいて、2 M 硝酸アンモニウム中で行われた。電極の校正に関する記述は無い。1:1 から 1:3 までのコバルト(II)-アンミン錯体の逐次安定度定数 (log K_n, n = 1~3) が得られており、0 %エタノールにおいては、log K₁ = 2.06 ± 0.02, log K₂ = 1.65 ± 0.02, log K₃ = 1.10 ± 0.03 である。

Mironov et al. (1992)⁸¹⁾

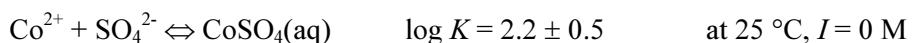
水-アセトン/ジオキサン混合系における、マンガン(II), 鉄(II), コバルト(II)のアンモニア間の錯生成を滴定法により評価している。実験は、(25 ± 0.1) °Cにおいて、2 M 硝酸アンモニウム中で行われた。電極の校正に関する記述は無い。有機溶媒を含まない場合の、コバルト(II)-アンミン錯体の安定度定数は上記の Mironov et al. (1992)⁵⁶⁾と同様の値である。

Janoš (1993)⁴⁸⁾

本論文ではカラムイオンクロマトグラフィーにより、 $\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoSO}_4(\text{aq})$ 反応の錯生成定数を決定している。固定相を含むカラムに pH 6 で一定濃度のコバルトイオン ($[\text{Co}^{2+}]_T = 0.01 \sim 0.1 \text{ M}$) と濃度の異なる SO_4^{2-} (最大濃度 0.05 M) を含む移動相を流し、コバルトイオンの分配比を測定する。分配比と配位子濃度の対数値 $\log[L]$ の関係から錯生成定数を導出している。試料溶液にはイオン強度調整用の支持電解質は加えられていない。硫酸イオン濃度は試料ごとに異なるためにイオン強度も異なる。このため、各試料の測定から導出される平衡定数を Debye-Hückel 式にて $I = 0$ のものに外挿し、この平均値を報告値としている。



pH_rから pcH への変換は行われていないが、対象反応にはプロトンの出入りがないためこの影響は無視できると考えられる。イオン強度調整剤が加えられていないため、溶液中のイオン強度は反応物である Co^{2+} や SO_4^{2-} といった 2 倍イオンで構成されており、正確な評価ができない。さらに、最もイオン強度の高い試料では $I = 0.1$ を超えており、2 倍イオンに対する Debye-Hückel 式の適用範囲を超えていている。以上のことから誤差を付与し以下の値を本レビューの報告値とした。



Zhang and Millelo (1994)⁶⁹⁾

本論文ではポーラログラフィにより硫化水素を含む模擬海水溶液の電位—電流曲線を測定している。硫化水素イオン存在下の滴下水銀電極中の水銀の酸化反応は以下の式で記述される。



上記の還元反応は固有の還元電位 E_{pl} を有し、連続落下水銀電極から金属水銀は常に一定量供給されるため、この電位での還元に伴う電気量値は試料溶液中の遊離硫化水素イオン濃度 $[\text{HS}]$ に線形に依存する。この関係からそれぞれの濃度の Co^{2+} イオンと硫化水

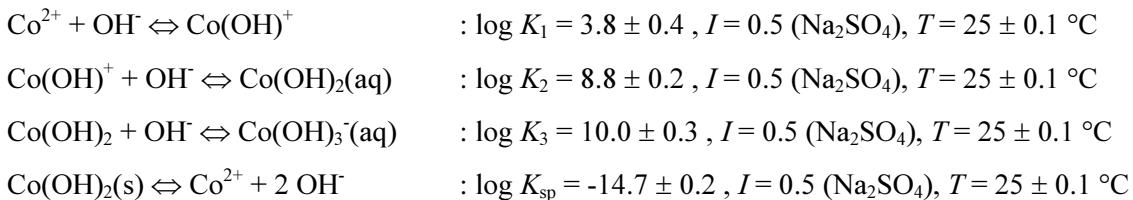
素イオンが共存する試料中の $[HS^-]$ を決定し、以下の Co^{2+} と硫化水素イオンの海水中での錯生成定数を決定している。



論文中で著者は本実験では硫化水素総濃度が $2.5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ M}$ と十分低い濃度であるため CoS(s) の沈殿は生じないと仮定し、上記の平衡定数を導くための解析時に $\text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CoS(s)}$ の反応は考慮していない。近年の CoS(s) の溶解度積を考慮すると、溶解度の大きな CoS(am) のみ考慮した場合でも、本実験の行われた濃度条件では CoS(am) の沈殿が発生している可能性がある。また、本論文で報告されている平衡定数は様々な陽・陰イオンを含む海水中での錯生成定数であり、それらのイオンとコバルト(II)との相互作用は全て考慮されていない。以上の理由から本論文は不採用とする。

Mironov et al. (1995)⁶⁸⁾

本論文では 0.5 M の Na_2SO_4 支持電解質として用い、イオン強度 1.5 M に整えた溶液中での $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ の溶解度を各 pH ($8 - 14$)で測定し、溶解度-pH 曲線より溶解度積、第一、第二および第三加水分解定数を決定している。決定された定数は以下の通りである。



実験条件では 0.5 M の硫酸ナトリウムを支持電解質として用いているため、顕著に起こっていると思われるコバルト(II)- SO_4^{2-} 間の錯生成反応は、錯生成としてではなく支持電解質陰イオンによる Co^{2+} の安定化作用として扱われている。さらに比較的高イオン強度領域での実験であるにもかかわらず電極の読み値である pH を $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ として水素イオン濃度としており、 pH_r から pcH への補正がなされていない。以上の理由から、本論文で報告されている平衡定数は本レビューで採用しない。

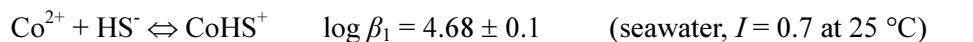
Luther et al. (1996)⁷⁰⁾

本論文ではポーラログラフィにより硫化水素およびコバルト(II)を含む水溶液の電位

一電流曲線を測定している。Co²⁺ が存在しないときの滴下水銀電極中の水銀の酸化反応は以下の式で記述され、試料の pH が一定であれば固有の還元電位 $Ep_1(pH)$ を持つ。



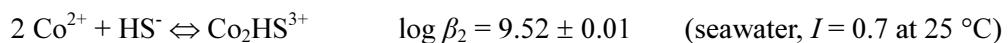
これに対し Co²⁺ イオンが硫化物イオンに対して過剰に存在している場合、硫化物イオンはコバルト(II)と錯体を形成するため、還元電位 Ep は Ep_1 から Ep_2 へとシフトしていく。論文中では pH、イオン強度一定の硫化物イオンを含む溶液にコバルト(II)溶液を滴下していく滴定が行われている。その際の還元電位ピークの差とそれぞれのピークの電流値を利用して以下の錯生成定数を決定している。



$$= 4.95 \pm 0.26 \quad (\text{half seawater}, I = 0.35)$$

$$= 4.68 \pm 0.17 \quad (0.1 \text{ strength seawater}, I = 0.07)$$

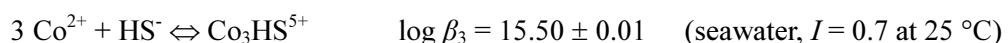
$$= 4.80 \pm 0.22 \quad (\text{Mean for all salinities, N} > 9)$$



$$= 10.03 \pm 0.48 \quad (\text{half seawater}, I = 0.35)$$

$$= 9.94 \pm 0.16 \quad (0.1 \text{ strength seawater}, I = 0.07)$$

$$= 9.86 \pm 0.36 \quad (\text{Mean for all salinities, N} > 9)$$



$$= 15.42 \pm 0.19 \quad (\text{half seawater}, I = 0.35)$$

$$= 15.41 \pm 0.32 \quad (0.1 \text{ strength seawater}, I = 0.07)$$

$$= 15.44 \pm 0.18 \quad (\text{Mean for all salinities, N} > 9)$$

上記のように本論文では二核および三核錯体の生成定数が述べられているが、これらの化学種が熱力学的に安定な化学種かどうかは疑問が残る。また、本実験の行われている濃度範囲は $[\text{HS}]_T \approx 2 \mu\text{M}$, $[\text{Co(II)}]_T \approx 10 \mu\text{M}$ であり、CoS(am)として沈殿が生じる可能性がこれについては論じられていない。さらに、本論文で報告されている平衡定数は様々な陽・陰イオンを含む海水中での錯生成定数であり、それらのイオンとコバルト(II)との相互作用は全て考慮されていない。以上の理由から本論文の報告値は不採用とした。

Saha et al. (1996)⁵⁹⁾

生体内におけるリン酸エステル誘導体の活性から、最も単純なリン酸エステルであるメチルリン酸と、比較のために、無機（オルト）リン酸の酸解離定数およびコバルト(II)を含む多数の2価金属イオンとの錯生成の安定度定数を滴定法により決定している。実験は、25 °C、0.1 M NaNO₃ 中で、0.1 M NaOH を用いて行われ、電極の校正は3種類の緩衝液を用いて行われている。平衡定数は、0.01 M HNO₃ の滴定において、2.1 mM のリン酸が存在しない場合とする場合の塩基の消費量の差より求められている。また、リン酸とコバルト(II)の濃度比は1:28であった。25 °C、0.1 M NaNO₃ における、無機リン酸の3段階の酸解離定数は、 $pK_{a,1} = 1.80 \pm 0.04$ 、 $pK_{a,2} = 6.75 \pm 0.01$ 、 $pK_{a,3} = 11.68 \pm 0.05$ であり、一方、コバルト(II)とオルトリン酸(HPO₄²⁻)の錯生成の安定度定数は 1.99 ± 0.03 であった。これらの値は誤差の範囲で報告値と対応するものである。

Disic et al. (1999)⁸²⁾

本論文中ではコバルト(II)の加水分解化学種に関する平衡定数の報告はない。Table 1中に Co₂(OH)₂ の平衡定数が示されているが、これは本文の記述から Co₂(OH)₂eddp の誤植であることがわかった。ゆえに本論文はレビューより除外する。

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位		
基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m^2
体積	立方メートル	m^3
速度, 加速度	メートル毎秒	m/s
波数	メートル毎秒	m/s^2
密度, 質量密度	メートル每立方メートル	m^{-1}
面積密度	キログラム每平方メートル	kg/m^2
比體積	立方メートル每キログラム	m^3/kg
電流密度	アンペア每平方メートル	A/m^2
磁界の強さ	アンペア每メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル每立方メートル	mol/m^3
質量濃度	キログラム每立方メートル	kg/m^3
輝度	カンデラ每平方メートル	cd/m^2
屈折率 ^(b)	(数字の) 1	1
比透磁率 ^(b)	(数字の) 1	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。

(b) これらは無次元あるいは次元 1 をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の 1 は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	$1(b)$
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	$1(b)$
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz	m^2/m^2
力	ニュートン	N	s^{-1}
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	$m^2 kg s^{-2}$
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s
電荷, 電気量	クーロン	C	$m^2 kg s^{-3}$
電位差(電圧), 起電力	ボルト	V	$m^2 kg s^{-3} A^{-1}$
静電容量	ファラード	F	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	$m^2 kg s^{-3} A^2$
コンダクタンス	ジーメンス	S	$m^{-2} kg^{-1} s^3 A^2$
磁束密度	ウェーバ	Wb	$m^2 kg s^{-2} A^{-1}$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	$kg s^{-2} A^{-1}$
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	$^{\circ}C$	$m^2 kg s^{-2} A^2$
光束度	ルーメン	lm	$cd sr^{(f)}$
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射性核種の放射能 ⁽¹⁾	ベクレル ^(d)	Bq	s^{-1}
吸収線量, 比エネルギー一分率, カーマ	グレイ	Gy	J/kg
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg
酸素活性	カタール	kat	$s^{-1} mol$

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやヨーヒーレントではない。

(b) ラジアンとステラジアンは数字の 1 に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の 1 は表示されない。

(c) 視光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方に中に、そのまま維持している。

(d) ヘルツは周期現象についてのみ、ペクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。

(e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。

(f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で“radioactivity”と記される。

(g) 単位シーベルト (PV,2002,70,205) については CIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	$m^{-1} kg s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	$m^2 kg s^{-2}$
表面張力	ニュートン每メートル	N/m	$kg s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m^{-1} s^{-1}=s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	$m^{-1} s^{-2}=s^{-2}$
熱流密度, 放射照度	ワット每平方メートル	W/m ²	$kg s^{-3}$
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{-2} K^{-1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール每キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{-2} K^{-1}$
比エネルギー	ジュール每キログラム	J/kg	$m^2 s^{-2}$
熱伝導率	ワット每メートル每ケルビン	W/(m K)	$m kg s^{-3} K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール每立方メートル	J/m ³	$m^{-1} kg s^{-2}$
電界の強さ	ボルト每メートル	V/m	$kg s^{-3} A^{-1}$
電荷密度	クーロン每立方メートル	C/m ³	$m^{-3} sA$
表面電荷密度	クーロン每平方メートル	C/m ²	$m^{-2} sA$
電束密度, 電気変位	クーロン每平方メートル	C/m ²	$m^{-2} sA$
誘電率	ファラード每メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透磁率	ヘンリー每メートル	H/m	$m kg s^{-2} A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール每モル	J/mol	$m^2 kg s^{-2} mol^{-1}$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール每モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^{-2} K^{-1} mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン每キログラム	C/kg	$kg^{-1} sA$
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2 s^{-3}$
放射強度	ワット每ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3}=m^2 kg s^{-3}$
放射輝度	ワット每平方メートル每ステラジアン	W/(m ² sr)	$m^2 m^{-2} kg s^{-3}=kg s^{-3}$
酵素活性濃度	カタール每立方メートル	kat/m ³	$m^3 s^{-1} mol$

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	ヨタ	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	c
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	P	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	T	10^{-9}	ナノ	n
10^9	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	p
10^6	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f
10^3	キロ	k	10^{-18}	アト	a
10^2	ヘクト	h	10^{-21}	ゼット	z
10^1	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	$1=(n/180) rad$
分	'	$1'=(1/60)°=(n/10800) rad$
秒	"	$1''=(1/60)'=(n/648000) rad$
ヘクタール	ha	$1ha=1hm^2=10^4 m^2$
リットル	L	$1L=1dm^3=10^3 cm^3=10^{-3} m^3$
トン	t	$1t=10^3 kg$

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	$1eV=1.602 176 53(14) \times 10^{-19} J$
ダルトン	Da	$1Da=1.660 538 86(28) \times 10^{-27} kg$
統一原子質量単位	u	$1u=1 Da$
天文単位	ua	$1ua=1.495 978 706 91(6) \times 10^{11} m$

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バル	bar	$1 bar=0.1 MPa=10^5 Pa$
水銀柱ミリメートル	mmHg	$1 mmHg=133.322 Pa$
オングストローム	Å	$1 Å=0.1 nm=10 pm=10^{-10} m$
海里	M	$1 M=1852 m$
バイン	b	$1 b=100 fm^2=(10^{-12} cm)^2=10^{-28} m^2$
ノット	kn	$1 kn=(1852/3600)m/s$
ネバ	Np	SI 単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
ベル	B	
デジベル	dB	$1 ph=1cd sr cm^{-2}=10^4 lx$ $1 Gal=1cm s^{-2}=10^7 ms^{-2}$ $1 Mx=1G cm^{-2}=10^8 Wb$ $1 G=1Mx cm^{-2}=10^4 T$ $1 Oe \Delta (10^3/4\pi) A m^{-1}$

(c) 3 元系の CGS 単位系と SI では直接比較できないため、等号「 Δ 」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリ	Ci	$1 Ci=3.7 \times 10^{10} Bq$
レントゲン	R	$1 R=2.58 \times 10^{-4} C/kg$
ラド	rad	$1 rad=1cGy=10^{-2} Gy$
レム	rem	$1 rem=1 cSv=10^{-2} Sv$
ガンマ	γ	$1 \gamma=1 nT=10^{-9} T$
フェルミ	fm	$1 fm=10^{-15} m$
メートル系カラット		$1 メートル系カラット = 200 mg = 2 \times 10^{-4} kg$
トル	Torr	$1 Torr = (101 325/760) Pa$
標準大気圧	atm	$1 atm = 101 325 Pa$
力口リ	cal	$1 cal=4.1858J (15^{\circ}C \text{カロリー}), 4.1868J (IT \text{カロリー})$
ミクロ	μ	$1 \mu=1 \mu m=10^{-6} m$

