

酸性リン酸アルミニウムについて

小林 種 雄

A Study on Monoaluminium Phosphate

Taneo Kobayashi

When monoaluminium phosphate solution is concentrated, chain state aluminium poly-phosphate is formed, leaving ortho-phosphoric acid or poly-phosphoric acid free. Then even though dehydrated thoroughly, it has strong deliquescence.

But after heating 200°—300°C, as the residual H_2PO_4 or $(H_2PO_4)_n$ is also condensed, ring state aluminium Poly-phosphate is formed. It does not show more deliquescence.

Heating above 450°C, it makes anhydrate, being related the isomer with aluminium meta-phosphate, This changes into meta-form at the higher temp.

§ 雑 言

多年にわたり耐火物の結合剤としてリン酸塩が使用されてきているが、これは多くのリン酸塩の融点が高いことと、常温で骨材と混練するとき大きい可塑性を発揮することによるものである。リン酸塩ボンドの耐火物については特許がかなりあるが、従来の報告にはこれらの物質についての記述が余りみられない。P. E. Stone等による $Al_2O_3-CaO-P_2O_5$ 3成分系における端成分としての $Al_2O_3-P_2O_5$ 系に関する研究と、W. D. Kingery¹⁾ による耐火物中におけるリン酸塩ボンドに関する一連の基礎的研究、ならびに W. H. Gitzen 等、また H. Bechtel 等、V. D. Svikikis²⁾ のリン酸塩ボンドによるキャストブル、成形体の製造、特性、使用例の発表等があるにすぎない。

耐火物組織中にリン酸アルミニウムボンドを造るには、その原料中に既存するか、または故意に添加した酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミノ珪酸塩、ポーキサイト等にリン酸を作用させるか、また酸性リン酸アルミニウム溶液ないしはそれと粘土とを添加したりする。そうすると常温でもかなり硬化し、さらに数百度に熱すれば化学反応によって新しく結合が生じてくる。一方熱分解とか反応生成物相互間に共融物も生じ、さらには耐火物本体とも反応して複雑な結合組織をつくるにいたる。

よってリン酸塩ボンドの研究には酸性リン酸アルミニウムの性質を一層明らかにしておく必要がある。Kingery によると酸性リン酸アルミニウム水溶液の粘度は約50%までは 30c. p. 以下であるが、それ以上の濃度では粘度は急増し、67.5% で 500c. p.、71.0% で 5,000

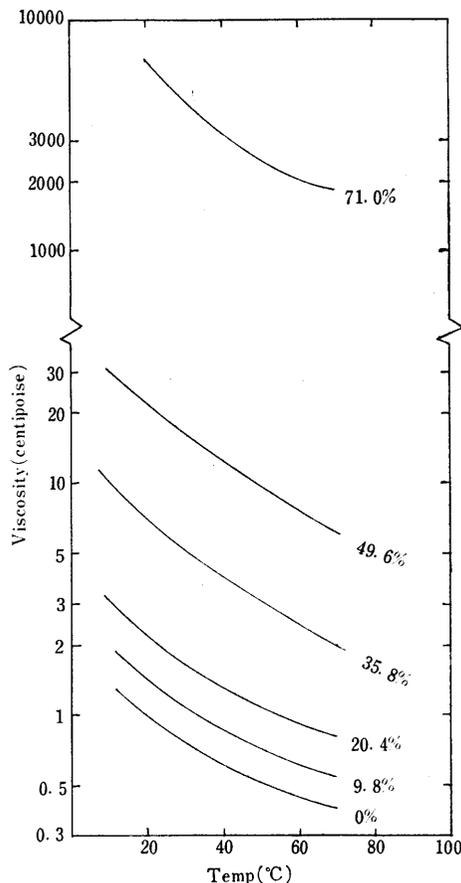


Fig. 1 Effect of temperature on viscosity of monoaluminium phosphate solutions by W. D. Kingery¹⁾

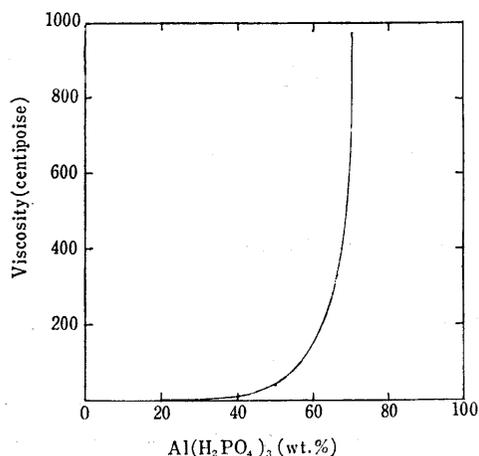


Fig. 2 Effect of concentration on viscosity of monoaluminium phosphate solutions by W. D. Kingery¹⁾

c. p. となっている。しかしかかる高濃度では長く放置すると沈澱を生じてくるので粘度は溶液の履歴にも関係してくる。また粘度の温度変化を0~71.0%の濃度範囲で20~60°Cにわたり詳細に求めた。彼はまた酸性リン

Table 1 Chemical composition of raw materials and monoaluminiumphosphate prepared

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Total
Phosphoric acid	—	None	None	None	None	None	None	None	63.09	
Aluminium hydroxide	34.65	None	65.31	0.03	None	trace	trace	0.01	—	99.98
Monoaluminium-phosphate	—	None	13.5	trace	None	None	None	None	55.9	100.0

水酸化アルミニウムとリン酸液とは中和反応による発熱をとまうが、水酸化アルミニウムの結晶度による反応性の差異がはなはだしく、活性の強いものでは常温でもはげしく反応して沸騰するにいたるし、一方反応性の悪いものでは逆にはじめ少し加熱を要する。

このようにして調製した酸性リン酸アルミニウム水溶液を室温のまま数日ないしは数十日放置すると、しだいに結晶を析出しはじめる。この結晶をAP₂W₁₀とする。

酸性リン酸アルミニウム水溶液をかきまぜつつ加熱濃縮して乾涸すると白い固体になる。これは非常に潮解性が強く、水を加えて加温するともとの水溶液にもどる。しかしこの結晶に水を加えて乳鉢で磨砕し水溶性の成分を溶かし去ってから、ブフナー漏斗で吸引濾過しよく水洗し45°Cで乾燥すると白くて軽い結晶をうる。このものは空気中に放置しても安定である。この結晶をAP₂W₆とする。

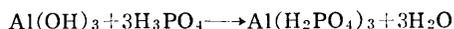
なお酸性リン酸アルミニウムの加熱変化を追究するた

酸アルミニウムの加熱変化についても論じ、いろいろな温度に減量が一定になるまで保つと、250°C付近の組成はAl₂O₃·3P₂O₅·3H₂Oに近く、500°CではAl(PO₃)₃となる。250°Cと490°Cとに減量速度のピークがあり中間生成物の一時的な生成によるものとした。D. T. A. では255°Cに大きな吸熱があり、その後900°Cまでわずかな発熱が続くが450°C付近に発熱効果が認められるとしている。P. E. Stone等はメタリン酸アルミニウム、正リン酸アルミニウム2成分系状態図をつくり、Al₂O₃28%のところ共融点1,212°Cがあることを見いだした。

著者はそれらの結果を追求するとともに加熱変化についてさらに詳しく検討を加えた結果について報告する。

§ 試料の調製

試薬一級リン酸液(85%)に試薬特級水酸化アルミニウムをAl₂O₃/P₂O₅=1/3モル比に添加すれば酸性リン酸アルミニウム水溶液を生成する。



これは透明で黄味をおび粘度の高い液体で比重は1.894であった。試料および生成物の化学組成を表-1に示す。

め、それが潮解性を失う約300°Cまで加熱し、冷後磨砕した。これをAP₃W₂'とする。

§ 実験方法

これらの試料について化学組成、比重、熱天秤による加熱減量曲線を求め、X線回析、D. T. A.をおこない、加熱変化特性を特に検討した。D. T. A.は前報⁷⁾と同様の装置であるが試料容器のみ(18-8)ステンレス製のものをを用いた。X線回析線の測定も前報と同じく珪石を試料に添加して補正をおこなった。

§ 結果と考察

1. AP₂W₁₀

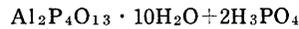
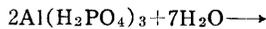
濃厚な酸性リン酸アルミニウム水溶液から析出してきた結晶を取り出し吸取紙で母液を拭い去って試料とした。

この結晶は無色透明で表-2の化学分析の結果による

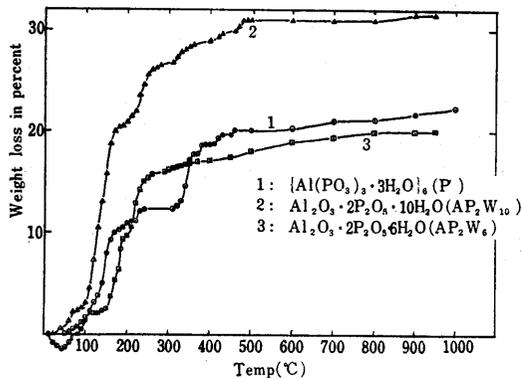
Table 2 Chemical composition of AP₂W₁₀ and AP₂W₆

	Chemical composition				Mol ratio of Al ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	Specific Weight at 20°C
	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O	Total		
AP ₂ W ₁₀	18.0	50.2	31.8	100.0	1/2.01	3.060
AP ₂ W ₆	20.6	57.4	21.8	99.9	1/2.01	2.770

と Al₂O₃ · 2P₂O₅ · 10H₂O の組成であるから鎖状の縮合リン酸アルミニウムである。今まで結晶としてえられている鎖状の縮合リン酸には重合度 2, 3, 4 および 5³⁾ のポリリン酸塩がある。この結晶がたとえば重合度が 4 であるとすれば Al₂P₄O₁₃ · 10H₂O, すなわち Tetrapoly Phosphoric acid⁴⁾ の含水アルミニウム塩である。その生成反応は

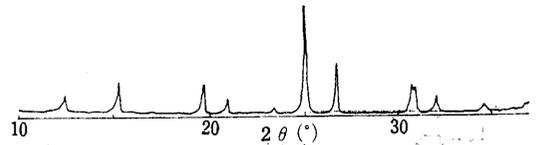


である。この重合リン酸塩の含水物は潮解性、風解性は少なく空気中に放置しても安定である。図-3 の熱天秤曲線を見ると結晶水は 500°C までに失われるが、その過程は数段階にわかれており複雑である。図-4 は X 線回析図である。

Fig. 3 Thermobalance curves of AP₂W₁₀, AP₂W₆, and AP₃W₂'

2. AP₂W₆

酸性リン酸アルミニウム水溶液を蒸発乾涸したのち、

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of AP₂W₁₀

それに水を加えて水溶性成分を除いてうる結晶は白い軽い粉末である。表-2 の化学分析値から Al₂O₃ · 2P₂O₅ · 6H₂O であるから前項と同じく Aluminium-(tetra) polyphosphate の含水塩で、重合度を 4 とすれば Al₂P₄O₁₃ · 6H₂O で、結晶水の量が少ないだけである。熱天秤曲線では 250°C までに大部分の結晶水が失われるが、なお 800°C 位まで残存する部分もあり、図-3 に示した。なお X 線回析図もあわせて図-5 に示した。

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of AP₂W₆

3. AP₃W₂', AP₃W₂, AP₃W と AP₃

酸性リン酸アルミニウム水溶液を蒸発乾涸し、さらに 300°C に焼成してから磨砕して空気中に放置した。この AP₃W₂' の化学組成は表-3 に示すように Al₂O₃:P₂O₅ = 1:3 モル比であって、Al(PO₃)₃ · 3H₂O すなわち A¹(H₂PO₄)₃ の組成のものが、6.6% の吸着水をもつものに相当する。

Table 3 Chemical composition of AP₃W', AP₃ and Al(PO₃)₃

	Chemical composition			Total	Mol ratio of Al ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	Specific weight at 20°C	Refractive index
	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O				
AP ₃ W ₂ '	15.0	62.6	22.5	100.1	1/2.96	2.79	1.49
AP ₃	19.0	80.6	0.03	99.9	1/3.01	2.68	1.48
Al(PO ₃) ₃	19.3	80.8	0.08	100.2	1/2.97	4.11	1.52

なおこの試料を室温で真空乾燥するとき、減量は5.8%であった。酸性リン酸アルミニウム溶液を加熱して蒸発乾燥したものはもちろんであるが、250°C以下で焼成したもので空気中ではげしく潮解するが、300°Cで焼成したものは長期間空気中においても吸着水をとるだけで潮解はせず、したがって貯蔵に便利である。一方このものは沸騰水にもほとんど溶解しないので、酸性リン酸アルミニウムを基材とするモルタルとしては不適であるほか、不焼成耐火物の結合剤として用いるにも500°C以下ではその結合力を発揮するにはいたらない。

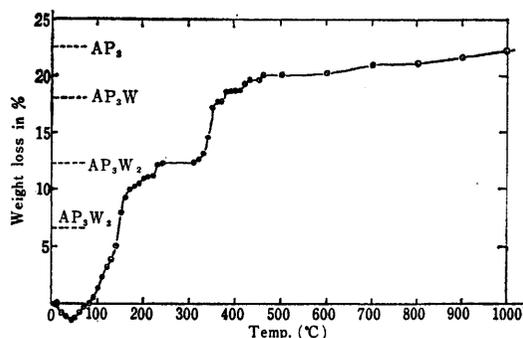


Fig. 6 Thermo-balance curve of AP_3W_2'

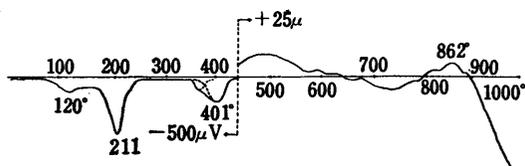
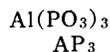
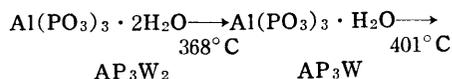


Fig. 7 D.T.A. Curve of AP_3W_2'

つぎに加熱変化について述べる。熱天秤曲線と D. T. A. とを 図-6, 7 に示す。 AP_3W_2' は加熱してゆくと 150°C までにまず吸着水を放出し、D. T. A. では 120°C を頂点とするゆるい吸熱ピークをあらわす。そしてほぼ $Al(PO_3)_3 \cdot 3H_2O$ すなわち $Al(H_2PO_4)_3$ の組成となるが、熱天秤曲線にはそれに相当する変曲点はなく、X 線回折像も AP_3W_2 (後述) ないしは AP_3W_2' を真空乾燥したものと同じで変わらない。ついで 211°C を頂点とする非常に大きな吸熱ピークがあり、これに対応して熱天秤曲線では 230°~310°C の範囲で一定の組成に達し、 $Al(PO_3)_3 \cdot 2H_2O$ に該当する。そのときまでの減量は吸着水分も含めて計算値 12.3%，実測値 12.3% で両者はよく一致する。このものを AP_3W_2 と記号する。このときまで X 線回折図形は不変であるので、酸性リン酸アルミニウム溶液を 300°C に加熱するとき生じた AP_3W_2' はその組成式が $Al(PO_3)_3 \cdot 2H_2O$ に相当するもので、これを空气中に放置すると水分を吸着して構造は不変のままで $3H_2O$ 相当の結晶水をもつものとなり、さ

らにそれ以上の吸着水を含むにいたるものである。その構造については後述する。

さらに熱天秤曲線では 350°~450°C にわたって数段階にわたって結晶水が逸脱することを示す形をとっているが、その段階中に $Al(PO_3)_3 \cdot H_2O$ の組成が含まれる (図-6)。これを D. T. A. でみると 401°C を頂点とする吸熱ピークはその特異な形から図中に点線で示したごとく、2ケの脱水による吸熱ピークの合成されたもので、



(温度は D. T. A. curve のピーク温度)

の脱水反応が連続しておこっているものと考えられる。460°~550°C では重量変化はおこらず、その後ふたたびゆるやかな減量が続く。このときの減量は主として残存する H_2O によるもので、800°C 以上になってからメタリン酸アルミニウムの分解が始まり、(温度上昇速度は 500°C 以上では 5°C/分とした) そのため P_2O_5 の揮散による減量も加ってくる。このことは 500°C で 24 時間焼成した試料 (表-3 の AP_3) について検討すると H_2O が全く残存せず、 Al_2O_3/P_2O_5 モル比も 1:3 となっていることからみて、 AP_3 が $Al(PO_3)_3$ であることを示している。また X 線回折、D. T. A. によっても P_2O_5 の揮散にともない生成の予想される正リン酸アルミニウムのクリストバライト型、トリデマイト型、石英型のいずれもが検出されぬことでこれは支持される。熱天秤曲線では 1,000°C 近くで無水塩の組成に一致するにいたる。

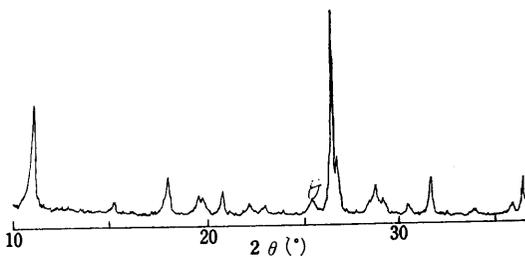


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of AP_3W_2' (P')

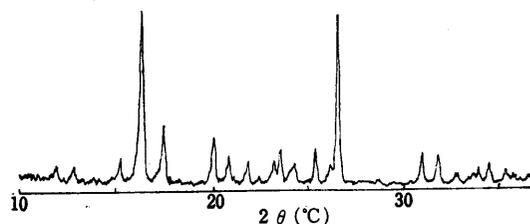


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of AP_3 (P)

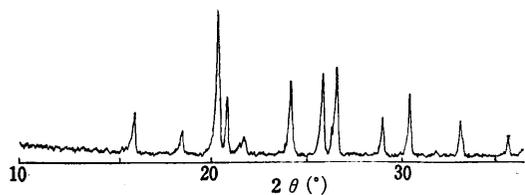


Fig. 10 X-ray diffraction pattern of meta-aluminium phosphate

この AP_3W_2' およびさらにこのものを $500^\circ C$ で24時間焼成したもの (記号 AP_3), ならびにさらに高温に焼成してえられるメタ燐酸アルミニウム ($Al(PO_3)_3$) のX線回折図形を 図-8, 9, 10 に化学組成を表-3 に記す。この中, $Al(PO_3)_3$ は立方晶系に属し格子常数 13.63\AA の体心立方格子で文献とよく一致する。メタリン酸アルミニウムはテトラメタリン酸のアルミニウム塩である。テトラメタリン酸基はP原子とO原子とが交互に配列した8員環であって, その隣り同志と2ケのO原子を分けあっている PO_4 四面体4ケによる縮合環である⁸⁾。したがってメタリン酸アルミニウムは独立した

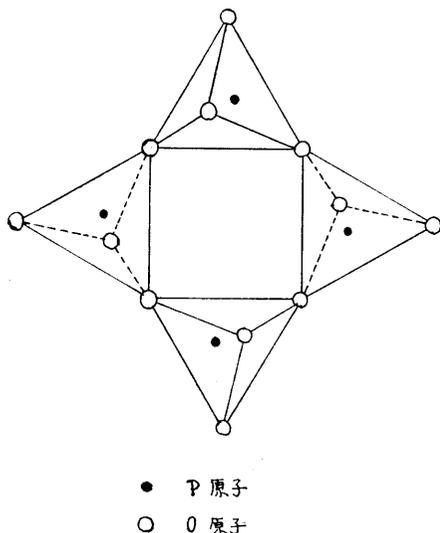


Fig. 11 Structure of $[P_4O_{12}]^{4-}$

$[P_4O_{12}]^{4-}$ イオンと Al^{3+} とのイオン結合による化合物である⁹⁾。さて AP_3 を $500^\circ \sim 800^\circ C$ に保つと重量変化なしにメタリン酸アルミニウムを生成して両者が共存する。メタリン酸アルミニウムは立方晶系で簡単なX線回折図形を与えるのにたいし, AP_3 はより複雑な回折図形で対称性が悪いことをあらわしている。一方 D. T. A. 曲線 (図-7) でみるとこの変化にともなう熱効果はかなりゆるやかで小さい (ほぼ $12\mu V$) 発熱ピークである。またメタリン酸アルミニウムは AP_3 へは戻らぬ。

以上より AP_3 とメタリン酸アルミニウムは隻変二形の異性体であり転移の熱効果の小さい点からみて再配列型の転移をするものではない。それゆえ AP_3 も環状の縮合リン酸塩でおそらく8員環の $(P_4O_{12})^{4-}$ と Al^{3+} よりなるものであろう。したがって AP_3W_2 も同様の構造の含水塩である。テトラメタリン酸ソーダ $Na_4(P_4O_{12})$ やトリメタリン酸ソーダ $Al(PO_3)_3$ I型 (6員環) が水に易溶性であるのと異なり, $AP_3, meta.$ は水に難溶性であり, こ

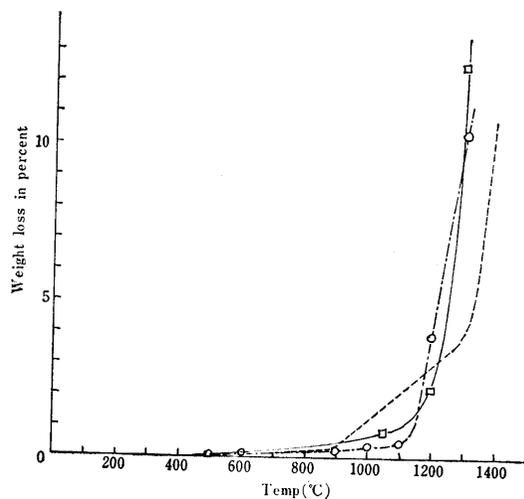


Fig. 12 Thermal decomposition of aluminium meta-phosphate
 □-□- Sample from monoaluminium phosphate
 ○-○- " $AlCl_3 \cdot 6H_2O + H_3PO_4$
 --- Data by Steklo⁵⁾

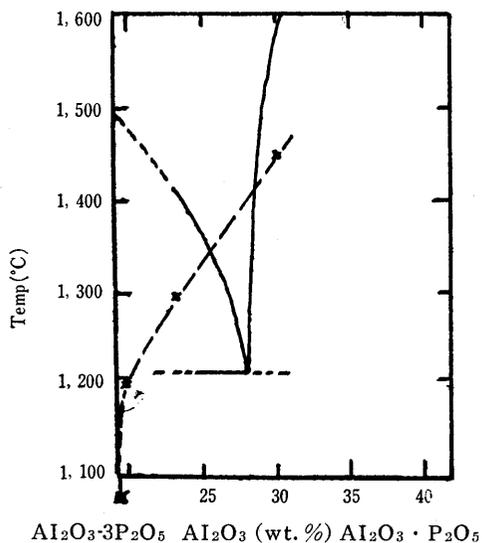


Fig. 13 The binary system $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5 - Al_2O_3 \cdot P_2O_5$

とに meta. は熱濃硫酸にも不溶である。

メタリン酸アルミニウムの熱分解は $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{AlPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ により $500^\circ\sim 600^\circ\text{C}$ より始まるとされているが、酸性リン酸アルミニウム溶液からえた AP_3 のほかに、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と H_3PO_4 とを 1:3 モル比に配合し 850°C で焼成してえたメタリン酸アルミニウムを試料としてその熱分解を測定した。図-12の減量は各温度に 1 時間保った後の値である。図中に Steklo⁵⁾ の値も併記した。熱分解は $500^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ でも徐々に起こるが、 $1,100^\circ\text{C}$ をこすと急に促進される。Stone⁶⁾ は $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{AlPO}_4$ 系の状態図を発表しているが、それによるとメタリン酸アルミニウムの熱分解では P_2O_5 が揮散するにしたがい $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ から次第に AlPO_4 に富んだ状態に変化してゆき、図-13に点線で示したような経路をたどる。(ただしこの経路は図中に \times 印で示した温度に 1 時間保ったときの組成をプロットした) この場合では $1,320^\circ\text{C}$ 以上に焼成するとき、はじめて一部に融液を生じ、そのまま長時間保つか、さらに温度を高くすれば全体が融液となり、それを冷却すれば無色透明な硝子となる。このときさらに加熱し続けて P_2O_5 の揮散が進めば、ますます AlPO_4 が増して、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{AlPO}_4$ 系の共融点 ($1,212^\circ\text{C}$) の組成をこすと、急に融点は高くなるので ($>1,600^\circ\text{C}$) 全体が固化する。しかしこのとき温度は $1,450^\circ\text{C}$ 位となっていて $2\text{AlPO}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ の分解もおこり始めてくる。

メタリン酸アルミニウムを $1,250^\circ\text{C}$ で数時間以上焼成した結果は図-13で示したように、メタリン酸アルミニウムのほかにクリストバライト型リン酸アルミニウムが共存することが X 線回折で明らかである。この系は図示のごとくまだガラス化していない。D. T. A. によるとクリストバライト型リン酸アルミニウムの $\alpha - \beta$ 転移が検出される(図-14)。ガラス状態から再加熱による失透のさい析出するのが β 型のクリストバライト型リン酸アルミニウムであるのと異なる。¹⁰⁾

さて $\text{AP}_3\text{W}_2'$ または AP_3 を加熱してゆくとメタリン酸アルミニウムを生成し、これは P, O が交互にならんだ 8 員環である $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$ イオンと Al^{3+} イオンとのイオン結合構造をもつものである。さらに加熱してゆくと、D. T. A. によると $950^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ にわたり、ある場合にははげしく発熱するが、またある場合には全く逆に同じ程度にはげしく吸熱する(図-15) という奇異な現象がみられる。この発熱の場合はメタリン酸アルミニウムが分解して(ゆるい勾配の吸熱反応) 生じた非晶質部分が $1,050^\circ\text{C}$ 付近でクリストバライト型リン酸アルミニウムへ結晶化するためである。一方吸熱の場合はクリストバライト型リン酸アルミニウムの結晶核の発生が遅れており、メタリン酸アルミニウムの熱分解のみが温度の上昇とともに急に活潑になるからである。一度 D. T. A. を $1,100^\circ\text{C}$ までおこなった試料をそのまま放冷し、ふた

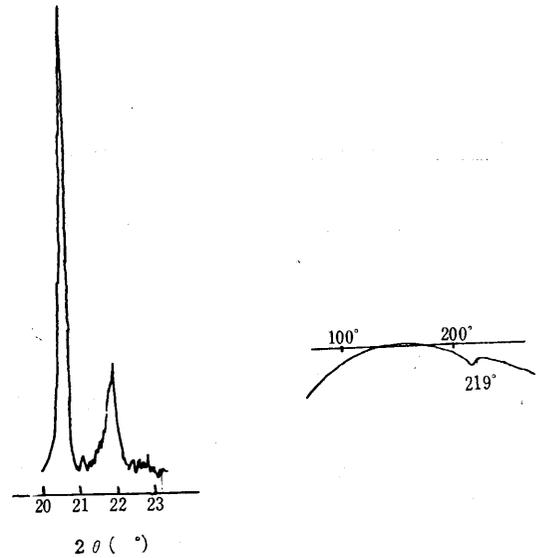


Fig. 14 X-Ray diffraction pattern and D. T. A. Curve of $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - \text{AlPO}_4$

たび D. T. A. をくりかえすと前者の場合ではクリストバライト型リン酸アルミニウムの $\alpha - \beta$ 転移を認めうることもあるのに、後者ではそれが認められぬことからこれは立証される。また後者では $1,250^\circ\text{C}$ で数時間焼成しても X 線的に未分解で残存しているメタリン酸アルミニウムのみしか認められぬこともある。

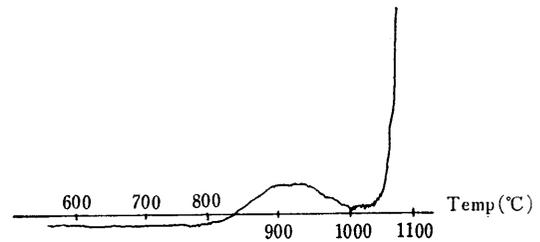


Fig. 15 D. T. A. curve of $\text{AP}_3\text{W}_2'$

4. $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ の加熱変化について

著者は前報⁷⁾でピロリン酸アルミニウム含水塩の加熱変化を報告したさい、 $400^\circ\sim 900^\circ\text{C}$ の範囲でメタリン酸アルミニウムの同質異像体と考えられる P なる化合物の存在を推定した。それは前項で詳細に述べた AP_3 すなわち重合環状リン酸アルミニウム $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ であって X 線回折像は全く一致する。そのメタリン酸アルミニウムへの転移は 900°C を頂点とするゆるい発熱ピークであり、ひきつづき $1,058^\circ\text{C}$ を頂点とするはげしい発熱のピークはクリストバライト型リン酸アルミニウムの結晶化によるものである。

なお脱水後、 300°C 付近のゆるい吸熱反応が D. T. A.

にみられるが、これは重合環状リン酸塩Pの生成によるものであることはX線回折で裏付けされる。

§ 結 論

1. 濃厚な酸性リン酸アルミニウム水溶液には従来指摘されている水素結合のほかに重合鎖状リン酸アルミニウムの存在が推定され、貯蔵によりその結晶を析出する。これは室温で安定である。

2. 酸性リン酸アルミニウム水溶液を、蒸発乾涸し、さらに加熱してゆくと、 300°C 以下では重合鎖状リン酸塩と遊離のリン酸（または縮合リン酸）とが共存する温度範囲では潮解性がはげしく、 300°C をこして重合環状リン酸塩となるともはや潮解しないし、水溶性もなくなる。この点はそのナトリウム塩が水に易溶性であるのとは異なる。

3. 重合環状リン酸アルミニウムは *meta* の同質異像体で、より高温ではメタリン酸アルミニウムとなり、冷却しても元へ戻らない。

4. メタリン酸アルミニウムもことに $1,100^{\circ}\text{C}$ 以上で熱分解し、 P_2O_5 を失ってクリストバライト型リン酸アルミニウムに変わってゆくの、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{--AlPO}_4$ 系となり、一度融液となるが、さらに P_2O_5 が揮散するとふたたび融点の高い組成となり全体が固化する。

5. さらに高温になり、 $1,500^{\circ}\text{C}$ 以上ではクリストバライト型リン酸アルミニウムも熱分解して P_2O_5 を失い Al_2O_3 に変わってゆく。

6. ピロリン酸アルミニウム含水塩の熱分解は 180°C 付近で脱水後、 300°C 付近で重合環状リン酸塩の生成がみられ、ついで正リン酸アルミニウムをも生成し、以後の加熱変化は *meta* を生成して（4）項と同じ経路をたどる。ただこの場合は正リン酸アルミニウムが既存するので $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{--AlPO}_4$ 系となり $\text{Al}(\text{PO}_3)_3/\text{AlPO}_4$ モル比が $1/3$ 以下であるので融液は生じない。

文 献

- 1) W. D. Kingery. J. Am. Ceram. Soc., 33, 239—41 (1950); *ibid*, 33, 242—47 (1950); *ibid*, 33, 247—50 (1950); *ibid*, 35, 61—63 (1952)
- 2) W. H. Gitzen, L. D. Hart and G. Maczura, Am. Ceram. Soc. Bull., 35, 217—23 (1956)
H. Bechtel, G. Ploss, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 37, 362—67 (1960)
V. D. Svikis, Am. Ceram. Soc. Bull., 38, 264—68 (1959)
- 3) 大橋茂, 工化誌, 66, 538—42 (1963)
- 4) 前出 3)
- 5) Steklo, i Keramika, (2) 18—21 (1960)
- 6) P. E. Stone, E. P. Egan and J. R. Lehr, J. Am. Ceram. Soc., 48, 89—98 (1956)
- 7) 著者, 窯協誌, 71, 201—6 (1963), 窯協誌, 72, 94—99 (1964)
- 8) R. N. Bell, L. F. Audrieth and O. F. Hill, Ind. Eng. Chem., 44 568—72 (1952)
- 9) L. Pauling and J. Sherman, Z. Krist. 96, 481 (1937)
- 10) 森谷, 赤尾, 波多野, 窯協誌, 68, 145—153 (1960)