Al $K\alpha$ による Al の配位状態分析

—— 5 配位 Al の測定 ——

白 友 兆・福 島 整・合 志 陽 一

(東京大学 工学部 工業化学科)

高分解能蛍光 X 線装置で幾つかの化合物の Al $K\alpha$ スペクトルを測定し, Al $K\alpha$ による Al イオンの配位状態分析方法について詳細な検討を行った. その結果, まず, Al $K\alpha$ のシフトとプロファイル両方から単一配位と混合配位状態の判別方法を確立した. また, アンダルサイト中の 5 配位 Al イオンの測定結果と分子軌道法による理論計算結果により, 5 配位 Al イオンのシフトは 4 配位と 6 配位のシフト領域の間の中間領域に入ることを証明した. それを踏まえ, シリマナイト中の Al イオンは 5 配位ではなく, 4 配位と 6 配位の混合であることと, $\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 中の Al イオンは 4 配位と 6 配位の混合ではなく, 5 配位と 6 配位の混合であることを明らかにした. また, $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ など混合配位化合物の各配位成分に対しては, 非線型最小二乗法に基づくピーク分離法を用いれば, 良い定量結果を得られることが明らかになった. (1983 年 12 月 26 日受付)

Coordination State Analysis of Aluminium by Al $K\alpha$

—— Measurement of 5 - Coordination Al ——

You-Zhao BAI, Sei FUKUSHIMA and Yohichi GOHSHI

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

Coordination analysis of Al using Al $K\alpha$ shifts and profile changes was studied by measuring of Al $K\alpha$ of several Al compounds with a high resolution two-crystal spectrometer. A method was established to discriminate mixed coordinated state Al from simply coordinated state Al by means of profile changes and shifts of Al $K\alpha$. The shift of $K\alpha$ for 5-coordinate component of Al in andalusite and the result of molecular orbital analysis revealed that the energy of Al $K\alpha$ from 5-coordinated Al occupies an intermediate region between 4- and 6-coordinate regions. Based on these shift data, the following results were obtained. Silimanite has 6- and 4-coordinated Al instead of 5-coordinated Al, $\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ has 5- and 6-coordinated Al with dominant 5-coordinated Al. Peak separation by a non-linear least square method had proved to be useful for quantitative coordination analysis. [Received December 26, 1983]

Key-words : X-ray fluorescence spectroscopy, Aluminium, State analysis

1. 序

Al 酸化物を含むセラミックスにおいて, Al イオンは通常 3 価であり, 配位数は 4 配位, 6 配位, あるいはこの二つの混合状態である. 特殊な例としてはアンダルサイトの Al イオンは 5 配位と 6 配位の混合状態をとる¹⁾.

Al $K\alpha$ の波長 (エネルギー) シフトを用いた Al イオンの配位状態分析法は, 非常に有効でまた簡単な手法である. これは次の事実に基づく. すなわち, 4 配位の場合

合の Al $K\alpha$ の出現する領域と, 6 配位の場合の領域が存在し, この二つの領域の間に約 0.1 eV の中間領域が存在している. 分子軌道法による理論計算の結果²⁾もこの中間領域の存在を支持している. 今までの多くの報告はこの事実に基づき, Al $K\alpha$ のシフトによって化合物中の Al イオンの配位状態を判別している.

この Al $K\alpha$ のシフトによる配位数分析法の問題点をまとめると, 次の三つになる.

(1) $AlK\alpha$ が 4 配位の領域,あるいは 6 配位の領域に出現すれば,必ずそれに対応した配位数だけしかとらないと考えてもはたしてよいであろうか.複数の配位数の混合状態の場合, $AlK\alpha$ の非混合状態の場合と同じようにいずれかの領域に出現するはずである.

(2) 5 配位の場合, $AlK\alpha$ は 4 配位と 6 配位の領域の中間に出現すると推測されるが,過去にこれを証明した報告はない.また,4 配位と 6 配位の混合状態でも,やはりこの中間領域に $K\alpha$ が出現すると考えられるが,これを 5 配位の単一状態とどう区別するか.

(3) 混合配位であれば,4 配位,5 配位,6 配位のいずれの混合であるのか.また,各配位状態の存在比を正確に決定できるか.

本研究では,高分解能蛍光 X 線装置によって,幾つかの化合物の $AlK\alpha$ スペクトルを測定し,その中の Al イオンの配位状態を明確にすると同時に,上記の諸問題について考察を行った.

2. 実験試料

2.1 $CaO-Al_2O_3$ 系の化合物 (以下には, CaO を C, Al_2O_3 を A に略記する)

この系の化合物には, C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 と CA_6 などが存在し,いずれもセメント化学とセラミックス工学には重要なものである.

C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 の結晶構造については既に多くの研究がなされており, Al イオンはすべて 4 配位であるが, CA_6 の結晶構造についての研究はわずかで,不明な点が多い³⁾. この化合物については, $\beta-Al_2O_3$, $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ と同型で, Al-O スピネルブロックと Ca-O 層の積み重ね構造をとるとする説が多い.これが正しければ, CA_6 中の Al イオンは, 4 配位と 6 配位が 1:2 で混合しているはずである.一方,三方両錐 5 配位の Fe イオンを含む $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ と同型であるという報告⁴⁾もあり, CA_6 中の Al イオンの配位数は定かではない.

CA_2 中の Al イオンはかなり異なる二種類の $[AlO_4]$ 4 面体を形成し,それぞれの Al-O 結合距離の平均の長さは $1.747 \text{ \AA}$ と $1.785 \text{ \AA}$ である⁵⁾.このような構造はまれであり, $AlK\alpha$ 線のプロファイルにどのような影響を与えるのかは興味ある問題である.

更に CaO 含有量の変化に従って,この系の $AlK\alpha$ 線のシフトとプロファイルがどのように変化するかを明確にすることで,シフトとプロファイルに対する, Al の第二近接原子の影響を検討することができる.

2.2 混合配位化合物

各配位成分の占有率の定量方法,特に 5 配位の Al イオンの測定方法を検討するために, CA_6 のほかに,アングラサイト,シリマナイト, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (以

下には, C_4AF に略記する), ムライト ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3$) と $\beta-Al_2O_3$ の計 6 種の化合物の $AlK\alpha$ を測定した.

シリマナイト¹⁾と C_4AF ^{6),7)} 中の Al イオンの配位状態については,一般に 4 配位と 6 配位との混合状態であるとされているが,シリマナイト中の Al イオンは単一 5 配位であり⁸⁾, C_4AF 中の Al イオンは単一 6 配位である⁹⁾という報告もある.

2.3 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系 ガラス 試料

4 種の試料を用いた.水和活性の測定結果によると,組成が同じ試料では,急冷して作った試料は炉冷の試料より水和活性が明らかに高い.また同じ条件で作られた試料を比べると, Al_2O_3 の含有量の低い方がより高い水和活性を示す. $AlK\alpha$ 線の測定によって,水和活性のこのような相違と試料中の Al イオンの配位状態との関係を検討した.

以上のほかに,関係する問題を検討するために,幾つかの既知の単一配位化合物をも測定した.

試料は純度の高い天然鉱物のアングラサイト,シリマナイトとアノーサイト,そのほかはすべて合成された純物質である.

3. 装置と方法

本研究では, $AlK\alpha$ のシフトとプロファイル両方について検討した.プロファイルの変化は非常に小さいので,高い分解能を得ることが一番重要である.本研究で使われた装置は,二結晶高分解能蛍光 X 線装置 (理学電機製) で, X 線対陰極は Cr (50 kV, 50 mA), 分光結晶は ADP (101) $\times$ 2 ($2d = 10.64 \text{ \AA}$), 検出器はガスフロー型比例計数管である.入射スリットは水平分散型を用い,分光室内は約 7.0 Pa に保った.また, 2θ のスキャン範囲は $102.950^\circ \sim 103.600^\circ$ で, $103.100^\circ \sim 103.400^\circ$ は 0.001° , そのほかは 0.005° 間隔でステップスキャンを行った.1 ステップの測定時間は 2~40 秒で,試料によって異なる.

試料は十分に粉碎した後,シリコングリスで銅板に付着させて測定した.個々の試料について,標準に用いた金属 Al (99.99%) と交互に 3 回以上測定し,金属 Al を基準にしたシフトの平均値を求めた.

得られたスペクトルは,すべて YHP 9845 A により,角度等間隔からエネルギー等間隔データへの変換,スペクトル強度の規格化, Savitzky-Golay 法によるスムージング処理を行った後,ピーク位置,FWHM を決定した.スムージング条件は金属 Al で 13 点スムージング 15 回,試料はいずれも 15 点スムージング 17 回である.

4. 測定結果及びその検討

測定結果は表 1 にまとめて示した.

表 1 のとおり,既知の 4 配位化合物のシフトはすべて

Table 1. Measurement results.

Specimen	Chemical formula	Coord. state	Shift(eV)	FWHM(eV)	4 Coord.	6 Coord.
C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃	4	0.15 ₀	0.90 ₅		
C ₁₂ A ₇	12CaO·7Al ₂ O ₃	4	0.16 ₀	0.90 ₅		
CA	CaO·Al ₂ O ₃	4	0.17 ₀	0.90 ₀		
CA ₂	CaO·2Al ₂ O ₃	4	0.21 ₅	0.90 ₀		
Zeolite-13X	Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	4	0.22 ₀	0.90 ₀		
Anorthite	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	4	0.22 ₅	0.90 ₀		
Microcline	K(AlSi ₃ O ₈)	4	0.23 ₅	0.91 ₅		
AlPO ₄	AlPO ₄	4	0.28 ₅	0.90 ₅		
Slag A-1*	0.43CaO·0.44SiO ₂	?	0.22 ₀	0.91 ₅		
Slag A-2*	0.13Al ₂ O ₃	?	0.23 ₀	0.91 ₅		
Slag B-1*	0.52CaO·0.42SiO ₂	?	0.22 ₅	0.91 ₀		
Slag B-2*	0.07Al ₂ O ₃	?	0.23 ₀	0.90 ₅		
C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	4,6[6,7] or 6[9]?	0.26 ₅	0.96 ₅		
β-Al ₂ O ₃	NaAl ₁₁ O ₁₇	4,6	0.32 ₅	0.91 ₀		
Mullite	2Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	4,6	0.34 ₀	0.96 ₅		
CA ₆	CaO·6Al ₂ O ₃	4,6 [3] ?	0.34 ₅	0.89 ₅		
Sillimanite	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	4,6[1] or 5[8]?	0.37 ₅	0.97 ₀		
Andalusite	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	5,6	0.40 ₀	0.90 ₀		
α-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	6	0.39 ₀	0.87 ₅		
Spinel	MgAl ₂ O ₄	6	0.39 ₀	0.88 ₀		
Kaolinite	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	6	0.46 ₅	0.87 ₅		
metal Al	Al (99.99%)	/	0.00 ₀	0.83 ₅		

*: Slag A-1,B-1 were cooled rapidly at 1400°.

Slag A-2,B-2 were cooled in furnace at 1600°.

0.15₀ eV (C₃A)~0.28₅ eV (AlPO₄) の間におさまリ、6 配位のシフトはいずれも α-Al₂O₃ (あるいはスピネル) より高い。

分子軌道法 (Xα 法) による計算結果から次のことが分っている¹⁰⁾。AlKα のシフトの支配的な要因は Al イオンの有効電荷数である。配位数が異なれば、有効電荷の変動範囲も明らかに異なり、シフトの領域も大きく異なってくる。一方、配位数が同じ場合には、Al-O 結合の長さ (平均値) の効果は比較的小さいのに対して、すぐその外側の原子 (第二近接原子) は Al イオンの有効電荷数に大きな影響を与え、したがって AlKα のシフトを左右する。第二近接原子の平均的な電気陰性度が大きいほど Al イオンの有効電荷数は大きくなり、AlKα のシフトが大きくなる。したがって、AlPO₄ の Al-O の長さ (1.70 Å) は C₃A のそれ (1.755 Å) より小さくても、4 配位の化合物中 AlPO₄ のシフトが最も大きく、C₃A が最も小さい。また、CA, C₁₂A₇, C₃A の Al-O の平均長さはほぼ同じであるが、電気陰性度の小さい Ca 原子の増加に従ってシフトが小さくなる。

AlKα のシフトに認められた第二近接原子等の影響は、AlKα のプロファイルにはあまり見いだせない。図 1 には一部の化合物のプロファイルを示す。図 2 には 4 配位化合物と 6 配位化合物の AlKα の代表的プロファイル及び金属 Al のプロファイルを示した。この二つの図と表 1 から、次のことが明らかになった。

4 配位化合物のプロファイルはお互いに非常に良く似ており、半値幅もほとんど同じである。CA₂ と AlPO₄ の構造を比べると、両者の中の Al イオンの第二近接原

子が異なるだけでなく、[AlO₄] 4 面体の構造も相当に違う。CA₂ の中にはかなり様子の異なる 2 種類のひずんだ 4 面体を含んでいるが、AlPO₄ の中には 1 種類のほぼ正 4 面体しかない。それにもかかわらず、両者の AlKα のプロファイルはほとんど同じである。

Fig. 1. Al Kα spectra.

Fig. 2. Profile change of Al Kα.

6 配位の化合物のプロファイルもお互いに非常に良く似ている。その半値幅は平均して約 0.88 eV で、4 配位の約 0.90 eV より明らかに小さい。

すなわち、 $AlK\alpha$ のプロファイルには $[AlO_4]$ 4 面体あるいは $[AlO_6]$ 8 面体の微細な構造の違いや、第二近接原子等の影響はほとんどなく、配位状態だけで決まる模様である。その理由は現在まではっきりしていないが、現実の Al イオンの配位状態分析には、シフトと同じようにプロファイルも重要な情報の一つであることは明らかである。

以上の考察を基に、個々の試料について検討した。

4.1 アンダルサイトと C_4AF

アンダルサイトのシフトは $\alpha-Al_2O_3$ よりも大きく、6 配位の領域に入ったが、プロファイル (図3) は単一 6 配位化合物とは異っており、半値幅は 6 配位化合物より明らかに広い。これから、アンダルサイトは単一 6 配位化合物ではなく、混合配位化合物だと判断でき、構造解析の結果と一致する。

C_4AF のシフトは 4 配位の領域に入っており、単一 6 配位の可能性は排除される。しかし、プロファイルは図 4 のとおり、単一 4 配位化合物とは全く異なり、半値幅も非常に広いので、これも混合配位であることが分る。

上記の二つの例から、シフトだけで配位状態を判別することが大変危険であることがはっきり分る。

Fig. 3. $AlK\alpha$ profile of andalusite.

Fig. 4. $AlK\alpha$ profile of $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

4.2 ガラス試料

これらの試料はシフト、あるいはプロファイルから見ても、いずれも 4 配位化合物であることが確認できる。なお、シフト値は非常に接近していることから、中の Al イオンの化学結合状態、更に Al-O の共有結合性はほとんど変化しておらず、水和活性の相違とは直接関係していないことが分る。

4.3 シリマナイト、ムライト、 $\beta-Al_2O_3$

これらの化合物のシフトはすべて 4 配位と 6 配位の領域の中間にあたる。前に述べたとおり、この場合には 5 配位、あるいは混合配位の二つの可能性がある。しかしこれらの化合物の半値幅は明らかに広く、一見して混合配位と判断できる。

以上のように、 $AlK\alpha$ のシフトとプロファイル両方によって混合配位状態と単一配位状態を区別できることが示された。

5. 波形分離による混合配位化合物の定量

シフトとプロファイルによって、混合配位化合物中の各配位成分の配位数とその存在比を直接に決定することはできない。この点においては、非線型最小二乗法に基づく波形分離法は、現在、最も有効な方法である¹¹⁾。

混合配位の場合、 $AlK\alpha$ 線のプロファイルは各配位成分のプロファイルより合成されたものであるから、非線型最小二乗法に基づく波形分離法によって、各成分のプロファイルに分離が可能である。この方法は次のようなモデルを採用している。

$$I(E) = \sum a_i f(E - b_i)$$

$I(E)$: 合成されたプロファイル、実測した混合配位化合物のスペクトルに対応する。

$f(E)$: 各配位成分のプロファイル、単一配位の標準物質の実測で求める。

a_i : 成分 i の強度、その相対存在比に対応する。

b_i : 成分 i のピーク位置。

このモデルは、各成分のプロファイルを一つの標準物質のプロファイルで近似している。実際には前述したとおり、各配位成分のプロファイルはわずかながらも明らかに相違しているので、このモデルでは、存在比の定量結果には無視できない誤差をもたらす。したがって、この点を考慮したシミュレーションによる補正の必要がある¹²⁾。補正した波形分離の結果を表 2 に示す。

この結果から次のことが分る。

(1) C_4AF 、シリマナイトはムライト、 $\beta-Al_2O_3$ と同様、二つの配位成分のピーク位置がそれぞれ 4 配位と 6 配位の領域に入り、いずれも 4 配位と 6 配位の混合配位化合物である。また、シリマナイト、ムライト、 $\beta-Al_2O_3$ の各配位成分の定量結果は結晶構造解析による結

Table 2. Quantitative analysis of mixed coordination state compounds.

Specimen	Ratio of coord. (reported)	present result		4 coord. region	6 coord. region
		ratio of coord.	shift (eV)		
			comp.1 comp.2		
C ₄ AF	(4) : (6) = 68% : 32%	(4) : (6) = 66% : 34%	0.19 0.41	▼1	▼2
Mullite	(4) : (6) = 58.3% : 41.7%	(4) : (6) = 59% : 41%	0.24 0.46	▼1	▼2
Sillimanite	(4) : (6) = 50% : 50%	(4) : (6) = 48% : 52%	0.23 0.47	▼1	▼2
β -Al ₂ O ₃	(4) : (6) = 33.3% : 66.7%	(4) : (6) = 36% : 64%	0.25 0.39	▼1	▼2
CA ₆	(4) : (6) = 33.3% : 66.7%	(5) : (6) = 66% : 34%	0.30 0.42	▼1	▼2
Andalusite	(5) : (6) = 50% : 50%	(5) : (6) = 47% : 53%	0.32 0.45	▼1	▼2

---▼1: component 1
 ---▼2: component 2
 ▼: peak position
 reference profile - α -Al₂O₃ (6 coordinated Al)

shift of Al K α (eV)
(standard : metal Al K α)

果とよく合っており、C₄AF については Gellew ら⁷⁾ のメスパウワースペクトロスコーピーでの粉末試料の測定結果とほぼ一致している。これらの結果は波形分離による定量分析法の有効性を示している。

(2) アンダルサイトの 5 配位成分のピーク位置は中間領域に入っており、もう一つの成分は 6 配位の領域に入った。また、各成分の存在比も構造解析による結果にかなり近い。

この結果から、5 配位状態の AlK α のシフト範囲は確かにこの中間領域に存在していることが実験上で証明され、配位数とシフトの間に一般的な関係があることが示された。

6. 分子軌道法による 5 配位 Al のシフトの計算

5 配位状態の AlK α 線のシフトについての上記の結論に対して、理論面から検討するために、分子軌道法 (X α 法) を用い、若干の計算を行った。

AlK α の配位数によるシフトの分子軌道法による検討

Fig. 5. Calculation results by X α method.

には、前述の福島ら²⁾による Hartree-Fock-Slater 近似 (X α 法) による報告がある。この計算は、配位数の影響のみを検討するために、第二近接原子の影響を考慮せず、[AlO₄]⁵⁻ と [AlO₅]⁷⁻ をモデルに取って計算を行った。今回は同じプログラムを用い、[AlO₅]⁷⁻ のモデルでアンダルサイト中の 5 配位について計算した。各モデルに対する計算結果を図 5 に示す。

この結果から、4 配位と 6 配位の AlK α の位置は、完全に分離した二つの領域をとり、更に 5 配位のシフトがこの二つの領域の中間領域に入ることが確認できた。したがって、AlK α のシフトを測定することにより 5 配位の Al イオンを検出できることが理論上からも支持された。

7. CA₆ 中の Al イオンの配位状態

本研究において測定した化合物中で、CA₆ の AlK α スペクトルは特異な様相を示している。シフトは中間領域に入り、半値幅はどの 4 配位化合物の半値幅よりも狭い。構造上同型であるといわれる β -Al₂O₃ のスペクトル

Fig. 6. Al K α spectra of andalusite, CaO·6Al₂O₃ and β -Al₂O₃.

Fig. 7. Peak separation of $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$.

と比べても、 CA_6 の半値幅は $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ より明らかに狭く、シフトも明らかに大きい(図6)。

波形分離の結果(表2, 図7)から見て, その高配位数成分のピーク位置は6配位の領域に入るため, 6配位であることに疑問の余地はない。一方, 低配位数成分はアンダルサイトの5配位成分と同様, ピーク位置が中間領域に入っているため, 5配位に属すると考えられる。また, この結果から, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は6配位を主とした4配位と6配位との混合であるのに対して, CA_6 は5配位を主とした5配位と6配位の混合配位であることがはっきりした。

同型と言われる化合物, 例えば $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ もスピネルブロック構造をもっているが, その中のFeの一部も5配位状態をとっている。このことから, CA_6 中の5配位Alの存在が支持される。

8. 総 括

本研究では, $\text{AlK}\alpha$ によって次の化合物中のAlイオンの配位状態を明確にした。

(1) シリマナイト中のAlは5配位ではなく, 4配位と6配位の存在比が約50%:50%の混合配位状態である。

(2) CA_6 中のAlは4配位と6配位の混合ではなく, 5配位を主とした5配位と6配位の混合配位状態である。

(3) C_4AF 中のAlイオンは6配位ではなく, 4配位と6配位の存在比が66%:34%になる混合配位状態である。

(4) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の4種のガラス試料中のAlイオンはすべて4配位である。

また, 分析方法については, 次のことが分った。

(1) $\text{AlK}\alpha$ によるAlの配位状態分析はかなり有効かつ簡単な方法であるが, そのシフトだけでAlイオンの配位状態を決めると, 誤った結論を得る恐れがある。シフトとプロファイルの両方より混合配位と単一配位を区別することができる。

(2) 混合配位の場合には, 非線型最小二乗法に基づく波形分離によって, 各配位成分のピーク位置, すなわちその配位数の決定と, 各成分の存在比をより正確に定量することができる。

(3) $\text{AlK}\alpha$ を測定することで5配位のAlを判別できる。

また, 今後の問題点としては, Alの含有量が少なすぎたり, あるいは混合配位化合物中の一つの成分の存在比が数パーセント以下であったりすると, 統計変動による誤差が大きくなり, 正確な存在比の決定等が困難になってくるので, 装置や測定法の面で更に工夫が必要であろう。

なお, 配位数によるプロファイル変化の原因は, 今後の大きな検討課題である。

謝 辞 本研究に当たり, 御指導, 御協力を頂いた東京工業大学工学部・大門正機助教授, 後藤誠史博士, 東京大学工学部・河本邦夫講師, 飯田厚夫博士, 三菱鉱業セメント(株)・勝木恒男氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) W.A. Deer, R.A. Howie and J. Zussman, "Rock Forming Minerals, I" (1962) p.129-36.
- 2) S. Fukushima, A. Iida, Y. Gohshi and K. Fujima, *Spectrochim. Acta*, **39 B**, 77 (1984).
- 3) H.F.W. Taylor, "The Chemistry of Cement, I" (1966)p.151-52.
- 4) 桐山良一, 桐山秀子, "構造無機化学, III" (1981) p.72-74.
- 5) V.I. Ponomarev, D.M. Kheiker and N.V. Belev, *Soviet Physics-Crystallography*, **15**, 995-98 (1971).
- 6) D.K. Smith, *Acta Cryst.*, **15**, 1146 (1962).
- 7) S. Gellew, W. Grant and L.D. Fullmer, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 793 (1970).
- 8) E.W. White and G.V. Gibbs, *Amer. Mineral.*, **54**, 931 (1971).
- 9) 小野吉雄, "80年代のセラミックス", 窯業協会 (1981) p.111-13.
- 10) 福島 整, 白 友兆, 合志陽一, 未発表データ.
- 11) Y. Gohshi, *Spectrochim. Acta*, **36B**, 763 (1981).
- 12) 白 友兆, 福島 整, 飯田厚夫, 合志陽一, 未発表データ.