

DSCによる無添加およびイットリウム 添加 Na_2SO_4 のIII—I転移熱^{*1}

齋藤安俊^{*2}, 小林久理真^{*2,*3}, 丸山俊夫^{*2}

(昭和57年10月28日受理)

DSC Study on the Heat of III—I Transition in the Undoped and Yttrium-Doped Na_2SO_4

Yasutoshi Saito^{*2}, Kurima Kobayashi^{*2,*3} and Toshio Maruyama^{*2}

The phase transition in Na_2SO_4 was studied by differential scanning calorimetry (DSC). In the undoped Na_2SO_4 , the enthalpy changes of the III→I, I→II and II→III transitions were 6.50, -4.85 and -2.15 kJmol^{-1} , respectively. When the reheating was started in the course of the II→III transition, the absolute value of the enthalpy change of the II→I transition increased with an increase in the starting temperature of the reheating, whereas that of the III→I transition decreased. The doping of yttrium up to about 0.7 at.% decreased the transition temperature and the enthalpy changes of the III→I transition. The entropy change of the II→I transition in the undoped Na_2SO_4 was found to be 8.30 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ from the calculation with the enthalpy change and the transition temperature. It suggested that the transition was characterized by the configurational change of 3.

1. 緒 言

硫黄酸化物(SO_x)濃度測定用硫酸塩固体電解質センサーの開発を目的として、著者らは硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)をとり上げ、その相転移挙動^{1,2)}、電気伝導性³⁾、焼結性⁴⁾について研究を行ってきた。

^{*1} 本論文の一部は第7回国際熱分析会議(昭和57年8月26日、カナダオンタリオ州キングストン)にて発表

A part of this paper was presented at the 7th ICTA (Aug. 26, 1982, at Kingston, Ontario, Canada) and was published in the Proceedings of the 7th ICTA, Vol. 1, p. 758 (1982).

^{*2} 東京工業大学工業材料研究所: 横浜市緑区長津田町4259 〒227

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 227, JAPAN.

^{*3} 現在、旭化成工業株式会社技術研究所: 富士市鮫島2-1 〒416

Present address: Technical Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Co. Ltd., 2-1 Samejima, Fuji-City, Shizuoka 416, JAPAN.

Na_2SO_4 において5種類の多形が存在することを指摘したKracek⁵⁾の著名な研究以来、その常温相(V相)から高温相(I相)に至る転位に関しては、DTAおよびX線回折などにより多くの研究がなされてきた^{6~21)}。 Na_2SO_4 の転移は測定雰囲気とくに水分の影響を受け、さらに試料の調製条件、例えば水溶液から結晶化した場合には、そのpH値に依存する⁶⁾など複雑で、統一の見解は得られていない。

既に著者ら¹⁾は調製条件の異なる Na_2SO_4 の相転移挙動をDTAおよびX線回折を用いて研究し、加熱、冷却を数回繰り返した後では、調製法にかかわらずⅢ相(室温準安定相)とI相の間の転移のみが観測されることを明らかにした。すなわち、加熱時にはⅢ相は523 K付近で吸熱を伴ってI相へ転移し、I相は冷却時に503 K付近で2段階の発熱とともに、中間相(Ⅱ相)を経てⅢ相へ転移する。また、 Na_2SO_4 にイットリウムを添加すると、添加量が1.7 at.%までは、これらに相当する転移温度は無添加試料に比較して低下し、それ以上の添加では上昇することを見いだした。さらに、これらの結果をもとに、無添加 Na_2SO_4 におけるⅢ—I転移を説明するため、Fig. 1に示す転移モデルを提案した²⁾。すなわち、加熱時の

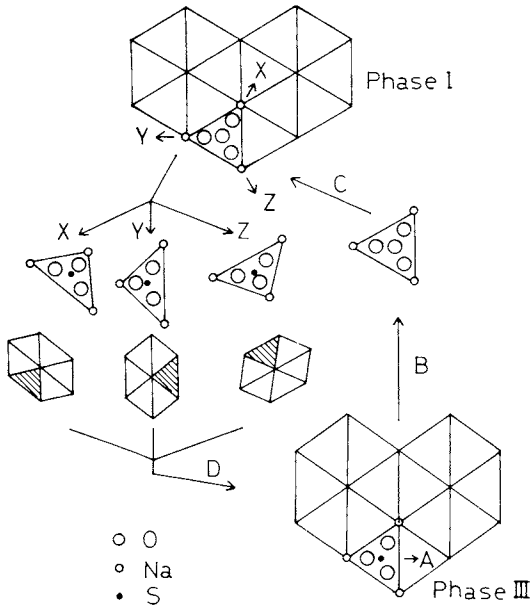


Fig. 1 The proposed model of the III-I transition, which is projected on $(110)^2$.

III→I転移ではIII相における SO_4 四面体がA方向に回転し、1段階でI相へ転移する。一方、冷却時I相においては、III相の構造に転移するための SO_4 四面体の回転方向はX, Y, Zの3方向に等価である。したがって、I→III転移は次の2段階に分けられる。

- (i) X, Y, Zの3方向にそれぞれ回転した SO_4 四面体を持つ領域が発生、成長し、それらの領域間に界面が生成する。
- (ii) 各領域間の界面がいずれかの領域の成長により消滅し、最終的に一様なIII相が生成する(D)。

III-I転移について、さらに詳細な検討を加えるためには、これらの多形間の転移熱を測定する必要がある。そこで本研究では主として示差走査熱量測定(DSC)により、無添加およびイットリウム添加 Na_2SO_4 のIII-I転移の転移熱を測定した。

2. 実験

2.1 試料

無添加 Na_2SO_4 は無水 Na_2SO_4 (和光純薬工業(株), 試薬特級)をアルミナ乳鉢で摩擦して用いた。イットリウム添加 Na_2SO_4 は前報¹⁾と同様の方法で、0.27, 0.69および0.83 at. %のイットリウム濃度の試料を調製した。イットリウム濃度は調製後、約100 MPaでペレット状に成形し、1073 Kで43.2 ks焼結し、蛍光X線法により確認した。これらの試料のイットリウム濃度は全陽イオン数に対するイットリウムイオン数の比 $(100Y/(Na+Y))$ とし

て at. % で表し、また、有効数字1桁とすることが適当と考えられるが、区別のために2桁まで表記した。

2.2 実験方法

転移熱の測定には真空理工(株)製示差走査熱量計、DSC-M1500型を使用した。測定値の再現性を高めるために、試料の充填方法はアルミニウム製試料容器中に試料を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ によりサンドウィッチ状に充填し、その上にアルミニウム製の蓋をのせるという方法に統一し、測定条件はすべて、測定レンジ、 $3.3 \times 10^{-2} \text{ J s}^{-1}$ 、記録紙送り速度、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ 、加熱、冷却速度、 $3.3 \times 10^{-2} \text{ K s}^{-1}$ とした。また、試料量は吸熱熱量が0.5~1.0 J程度となるよう調整し、ピーク面積の計測は、その均一性を確かめた上紙をDSC曲線に沿って切り抜き、質量を測定し、面積に換算して行った。ピークの面積は基線の決定方法により異なるので、本研究では転移前後の直線部分からDSC曲線が離れた点、または復帰した点をそれぞれ転移の開始および終了点とし、この2点を結ぶ直線を基線とした。

DSCの測定誤差を検討するために、真空理工(株)製SH-3000型断熱型比熱測定装置を用いて、無添加 Na_2SO_4 のV→IおよびIII→I転移に伴う定圧熱容量の変化を測定し、両転移におけるエンタルピー変化を算出して、DSCによる結果と比較した。この比熱測定装置は断熱状態のもとで、内部ヒーターを用いて定電力で加熱し、試料温度の上昇速度から定圧熱容量を求めるという原理に基づいている。測定は室温から573 Kの範囲で2 Kごとに行った。

3. 結果および考察

3.1 DSCの装置定数の決定

DSCの装置定数を決定するために、 Na_2SO_4 の熱伝導性および転移温度を考慮して3種の硝酸塩を熱量標準物質として選択し、それぞれの融点および融解熱²²⁾を標準として検量線を作成した。すなわち、融点484 Kの AgNO_3 (融解熱、 116 kJ mol^{-1})、525 Kの LiNO_3 (同、 25.6 kJ mol^{-1})および579 Kの NaNO_3 (同、 14.6 kJ mol^{-1})である。得られた検量線をFig. 2に示す。各試料ともそれぞれ5~10回加熱、冷却を繰り返して測定し、その平均値を求めている。平均値からの標準確率偏差は 2.4×10^{-3} ~ 6.4×10^{-2} 程度であった。 LiNO_3 については、他の硝酸塩に比較して吸湿性に富むので質量測定に難点があり、さらに融解後、試料容器からあふれ出て熱量測定が困難になる場合があったので、測定状況の良好であった2試料についてのみ結果を示した。これらの平均値に基づき最小2乗法による直線近似を行い、以下の式で表わされる検量線(Calibration Factor, f)を得た。

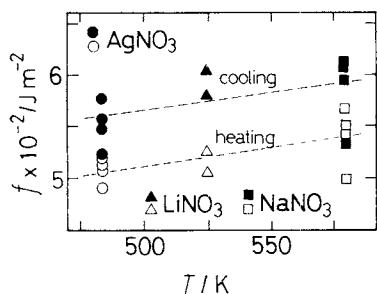


Fig. 2 Calibration factors on heating and cooling.

加熱時: $f = 3.22 \times 10^{-1} T + 351$ ($J m^{-2}$)

冷却時: $f = 3.27 \times 10^{-1} T + 403$ ($J m^{-2}$)

また、その標準偏差は加熱時は $1.02 \times 10^{-3} \sim 2.56 \times 10^{-3}$ 、冷却時は $2.24 \times 10^{-3} \sim 3.50 \times 10^{-3}$ であった。したがって、先の平均値についての偏差も考慮すると、以下の熱量計算では最大 $\pm 6\%$ 程度の誤差を含むと考えられるが、この検量線から算出した値を誤差表示なしに表記することにする。

3.2 無添加 Na_2SO_4 の III - I 転移熱

無添加 Na_2SO_4 の V \rightarrow I および III - I 転移の DSC による測定結果を Fig. 3 に示す。転移挙動は前報¹⁾における DTA の結果とよく一致している。図中、A \sim E で示したピークは、それぞれ V \rightarrow I、I \rightarrow II、II \rightarrow III、III \rightarrow I および II \rightarrow I の各転移に対応し、右下に添えた数字は繰り返し加熱冷却による出現回数を示している。1 回目の加熱時に V \rightarrow I 転移は 515 から 536 K の間で起こり、対応する吸熱ピークは二ないし三つのピークが重なっているものと思われる。しかし、1 回目の冷却以後の加熱、冷却においては III - I 転移のみが観察される。すなわち、冷却時に I \rightarrow II 転移が 505 K 付近で、さらに II \rightarrow III 転移

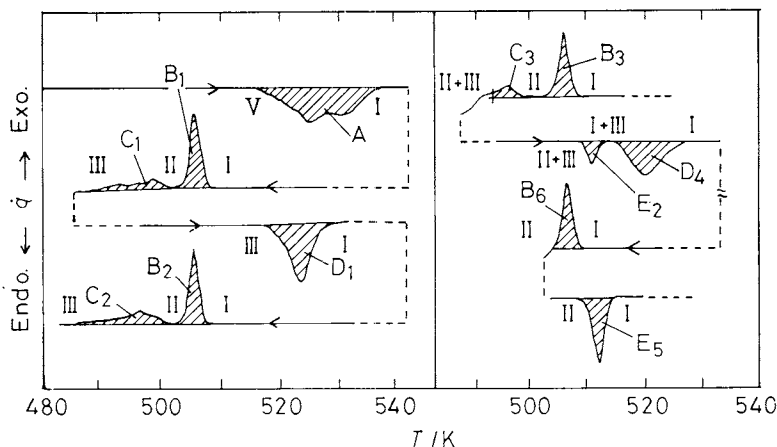


Fig. 3 Typical DSC curves of the undoped Na_2SO_4 .

が 498 K 付近で起こる。また、加熱時には III 相が 521 K 付近で直接 I 相へ転移する。冷却時における II \rightarrow III 転移を途中で止め (C_3)、再加熱すると 511 K 付近に新たに II \rightarrow I 転移に対応する吸熱ピーク (E_2) が出現する。この挙動は I \rightarrow II 転移が完結 (B_6) した直後に再加熱すると、より明瞭となる (E_5)。

A のピーク面積から V \rightarrow I 転移のエンタルピーを算出すると、 $12.5 kJ mol^{-1}$ となり、D のピークによる III \rightarrow I 転移のエンタルピーは $6.50 kJ mol^{-1}$ となった。これらの転移について、断熱型比熱測定装置による測定結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。両図において、(a) および (b) はそれぞれの転移に対応する定圧熱容量の変化とエンタルピー変化を示す。V \rightarrow I 転移については、Fig. 3 中でピーク A が少なくとも二つのピークから成ることが明らかであり、この転移に対応する定圧熱容量の変化は高温側に肩を持つ形となったものと考えられる。また、III \rightarrow I 転移における定圧熱容量の変化は 2 次転移的な形を示すが、この転移は体積の不連続な膨張を伴うことから、1 次転移である⁷⁾。直転移におけるエンタルピー変化は、これらの定圧熱容量をシンプソンの方法により温度に対して積分することにより得たものである。ただし、これらの測定は非等温法で行っているので等温法によるエンタルピーと区別するため、図中では ΔH^* と表示した。DSC の場合も非等温法であるが、簡略化のため以下 (*) は省略する。V \rightarrow I 転移のエンタルピーとして $11.2 kJ mol^{-1}$ 、III \rightarrow I 転移については、 $6.49 kJ mol^{-1}$ と求められた。Fig. 2 に示す検量線の精度を考慮すると、これらの値は DSC による値とよく一致していると考えられる。V \rightarrow I および III \rightarrow I 転移のエンタルピーに関しては、既に報告があり、Brodale と Giauque¹⁴⁾ は Shmidt と Sokolov²³⁾ の断熱型比熱計による測定値を基に計算して、

$11.2 kJ mol^{-1}$ (V \rightarrow I) および $6.90 kJ mol^{-1}$ (III \rightarrow I) を得ている。また、Dinielouら¹⁵⁾ は投下法により III \rightarrow I 転移に対して $6.91 \pm 0.38 kJ mol^{-1}$ を得ている。これらの値は本研究の結果と良く一致しており、検量線の妥当性を支持するものと考えられる。一方、III \rightarrow I 転移に関しては、Rao と Rao²⁴⁾ による $2.60 kJ mol^{-1}$ や三宅²⁵⁾ による $8.84 kJ mol^{-1}$ という値も報告されている。

II \rightarrow III 転移の転移量すなわちピーク C の面積を変化させて再加熱を行った結果を Fig. 6 に示

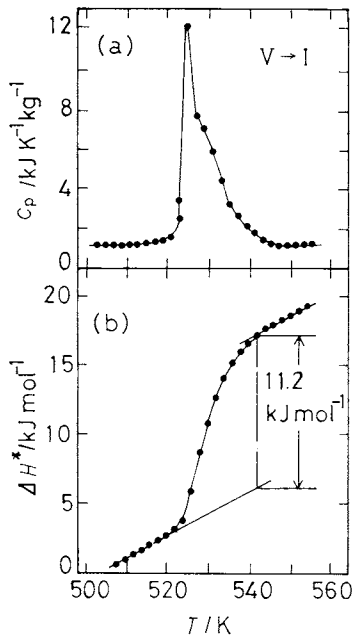


Fig. 4 Heat capacity (a) and enthalpy change (b) during the V→I transition in the undoped Na₂SO₄.

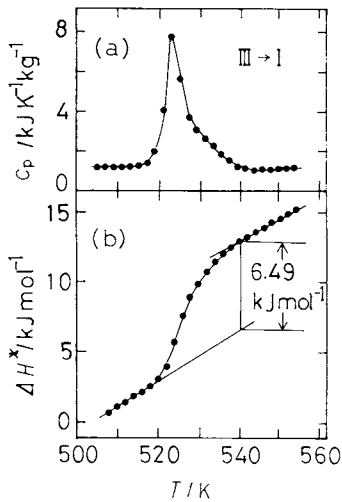


Fig. 5 Heat capacity (a) and enthalpy change (b) during the III→I transition in the undoped Na₂SO₄.

す。冷却中断の温度を高めることによりピークCの面積を順次減少させると、再加熱時に出現するピークDの面積はそれにつれて減少し、ピークEの面積は増大する。このことはFig. 1で示したモデルで説明できる。すなわち、加熱時のA方向へのSO₄四面体の回転によるⅢ→I転移がピークDに対応しており、冷却時のピークBはX、

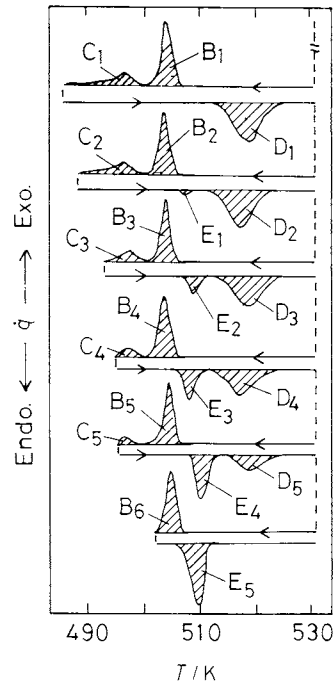


Fig. 6 DSC curves obtained by the interruption of the II→III transition and the subsequent reheating.

Y、Zの各方向へのSO₄四面体の回転によるI→II転移に、また、続くピークCはI→II転移によって生じた小領域間の界面の解消によるII→III転移に対応している。再加熱時には、界面が消滅してⅢ相となった部分(Cの面積に対応する)は519K付近でI相へ転移し(D)、Ⅲ相へ未転移の部分のII相が511K付近でI相へ転移する(E)。

それぞれのピークの面積から転移エンタルピーを算出して、V→I転移の値とともにTable 1に示す。また、再加熱開始温度と転移エンタルピーの絶対値との関係をFig. 7に示す。再加熱開始温度の上昇、すなわち、ピークCの面積の減少とともにEが増大し、Dが減少することが明らかである。一方、Bはほぼ一定であり、測定値

Table 1 Enthalpy changes in the II→I and III→I transitions on heating and in the I→II and II→III transitions on cooling.

I→II	II→III	II→I	III→I	
—	—	—	A	12.5*
B ₁ -487	C ₁ -2.15	—	D ₁	6.50
B ₂ -486	C ₂ -2.06	E ₁ 0.22	D ₂	6.12
B ₃ -481	C ₃ -1.69	E ₂ 1.07	D ₃	5.03
B ₄ -490	C ₄ -1.07	E ₃ 1.91	D ₄	3.87
B ₅ -489	C ₅ -0.19	E ₄ 2.88	D ₅	1.97
B ₆ -474	—	E ₅ 4.21	—	—

* V→I transition unit: kJ mol⁻¹

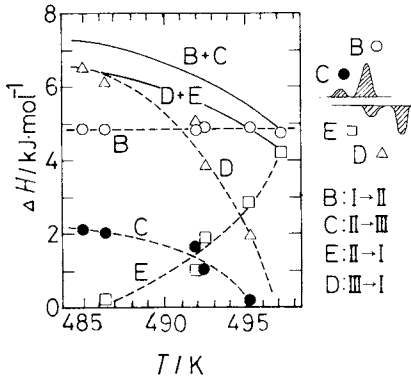


Fig. 7 Enthalpy changes in the transitions of the undoped Na_2SO_4 .

の再現性の良好なことを示している。また、図中、加熱時のDとEの和および冷却時のBとCの和も実線で示したが、DとEの和の絶対値は常にBとCのそれに比較して小さい。この差は主として加熱、冷却時の転移温度の相違に起因すると考えられる。I→III転移が完了する温度は485 Kであり、その転移エンタルピーは $-7.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($B_1 + C_1$)である。III→I転移は 6.50 kJ mol^{-1} (D_1)の転移エンタルピーを伴って526 Kで終了する。両者の絶対値の差は 0.52 kJ mol^{-1} となる。III→I転移温度付近のIII相およびI相の定圧熱容量はBrodaleとGiauque¹⁴⁾によって与えられており、この値と転移温度を用いると、両転移のエンタルピー変化の絶対値の差は 0.28 kJ mol^{-1} と計算でき、本研究におけるDSCの精度から考えると妥当な値と考えられる。

3.3 イットリウム添加 Na_2SO_4 の III-I 転移熱

前報¹⁾の結果より、本研究で用いた0.83 at.%までのイットリウム濃度では、転移温度が無添加試料に比較して低下することがわかる。0.27 at.% Y添加 Na_2SO_4 では転移挙動は無添加 Na_2SO_4 の場合とほとんど同じであるが、転移温度が低下し、すべてのピークが479~487 Kの温度範囲に現われている。各転移のエンタルピーをTable 2に示すが、無添加 Na_2SO_4 に比較して約10%減少している。

0.69 at.% Y添加 Na_2SO_4 についてのDSC曲線をFig. 8に示す。ピークEおよびDは重なっており、かつピークEの低温側、468~471 K付近に小さな吸熱ピークが認められる。0.83 at.% Y添加 Na_2SO_4 の場合は、ピークEの低温側の吸熱ピークが認められないこと以外は、0.69 at.% Y添加 Na_2SO_4 と同様な傾向がみられた。両試料における各転移エンタルピーをTable 2に示す。ただし、EとDが分離できないため、両ピークの和をとりE+Dとして表示した。また、ピークCについては、転移

Table 2 Enthalpy changes at various stages during the III-I transition in the yttrium-doped Na_2SO_4 .

	I → II	II → III	II → I	III → I
0.27 at.% Y-doped Na_2SO_4				
B	-389	C -1.63		D 5.73
0.69 at.% Y-doped Na_2SO_4				
B ₁	-1.84	C ₁ -1.50	E+D ₁	4.43
B ₂	-1.88	—	E+D ₂	3.59
B ₃	-1.80	—	E+D ₃	3.18
B ₄	-1.92	—	E+D ₄	2.42
B ₅	-1.88	—	E+D ₅	1.92
0.83 at.% Y-doped Na_2SO_4				
B ₁	-2.59	C ₁ -0.59	E+D ₁	4.85
B ₂	-2.47	—	E+D ₂	4.01
B ₃	-2.47	—	E+D ₃	3.93
B ₄	-2.47	—	E+D ₄	3.59
B ₅	-2.51	—	E+D ₅	3.51
B ₆	-2.42	—	E+D ₆	2.97
B ₇	-2.68	—	E+D ₇	2.55
B ₈	-2.42	—	E+D ₈	2.55

unit : kJ mol^{-1}

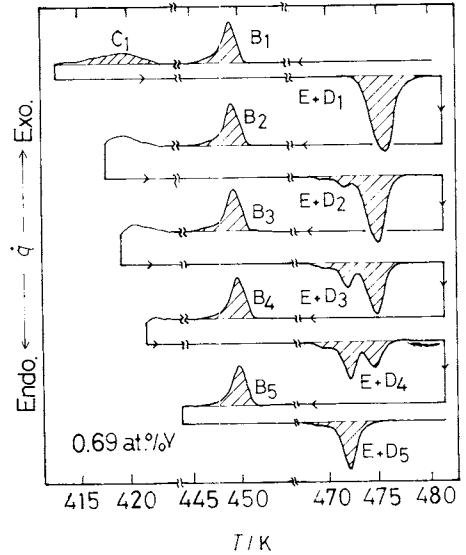


Fig. 8 DSC curves of the 0.69 at.% Y-doped Na_2SO_4 .

前後で基線の傾きが著しく変化し、この転移を中断した場合のDSC曲線について面積の測定はできなかった。Fig. 9に0.69および0.83 at.% Y添加試料における再加熱開始温度と転移エンタルピーの関係を示す。両試料ともE+DはEの減少とともに増大しており、III相へ転移した部分がI相へ転移する場合のほうが、II相がI相へ転移する場合よりも大きなエンタルピー変化を伴うことを示している。また、冷却時にピークBのみを出現させ、ただちに再加熱した場合に現われるピークEから算出さ

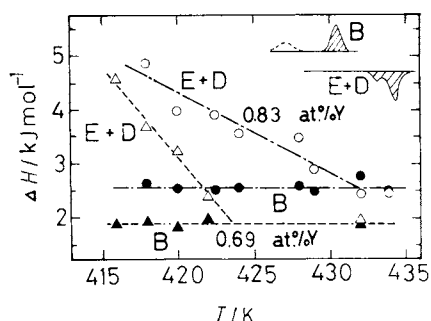


Fig. 9 Enthalpy changes in the transitions of the yttrium-doped Na_2SO_4 .

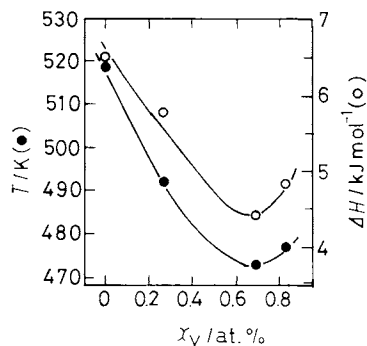


Fig. 10 Effect of the doping of yttrium on the III-I transition temperature and the enthalpy change.

れるエンタルピーの絶対値はピークBのそれとほぼ等しい。

III→I転移温度および転移エンタルピーとイットリウム添加量の関係をFig. 10に示す。転移温度、転移エンタルピーともに、約0.7 at.% Yまでイットリウム濃度とともに減少し、それ以上では増大する傾向が認められる。

III→I転移は両相の自由エネルギーが等しくなる温度で起るはずである。イットリウムを添加することにより両相ともにエンタルピーは増大するが、より対称性の高いI相において、それは著しいと期待される。すなわち、イットリウム添加による自由エネルギーの減少はI相において、より大きいため転移温度が低下するものと考えられる。また、高濃度域で転移温度が上昇することは前報¹⁾でも認められている。さらに、I相における電気伝導度³⁾および焼結性⁴⁾は約2 at.% Yを境として異なるイットリウム添加効果を示し、濃度域の違いによるイットリウムイオンのI相の構造中に存在する2種類のナトリウムイオン位置²⁶⁾への選択的置換を示唆している。しかし詳細については今後の課題である。

3.4 I-II転移エントロピー

相転移の機構は転移エントロピーと関連して考察することができる。例えば、岩井ら²⁷⁾は K_2SO_4 の低温相-高温相の転移について以下のように述べている。 K_2SO_4 の低温相では SO_4 四面体は c 軸方向に沿って互いに頂点を上または下に向けて秩序的に配列し、一方、高温相では SO_4 四面体は c 軸方向に沿って統計的に上向き、下向きそれぞれ半分の占有率を占めた無秩序配列をしている。その結果、低温相から高温相へ相転移する際におこる SO_4 四面体の配列の変化は2と考えられることから、ボルツマンの公式 $S=k\ln\omega$ より $\Delta S=5.77\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ が期待される。そして、断熱型熱量計による比熱容量曲線から得た実測値は $\Delta S=5.02\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ となり上記の期待値とよく一致している。本研究の無添加試料におけるI-II転移について、DSCによる転移エンタルピーの値とDSC曲線の外挿開始点から求めた転移温度を用いて転移エントロピーを算出すると、I→II転移については $\Delta S=-4.85\text{ kJ mol}^{-1}/506\text{ K}=-9.58\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ となり、ボルツマンの公式より配列変化は1/3.2となる。また、II→I転移では $\Delta S=4.21\text{ kJ mol}^{-1}/506\text{ K}=8.30\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ となり配列変化は2.7となる。このことからI-II転移は配列変化が3に対応する転移であることが示唆される。しかし、転移機構の詳細については構造解析的手法により検討する必要がある。

4. 結 論

無添加およびイットリウム添加 Na_2SO_4 のIII-I転移熱をDSCにより測定した。無添加 Na_2SO_4 ではIII→I、I→IIおよびII→III転移エンタルピーは、それぞれ、6.50、-4.85および-2.15 kJ mol^{-1} であった。II→III転移の途中で冷却を止め再加熱することによって、その転移量を変化させると、その発熱量が減少するに従って、III→I転移に対応する吸熱量は減少し、II→I転移に対応する吸熱量は増大した。0.69 at.%までのイットリウムを添加した試料では、各転移の転移温度およびエンタルピー変化はイットリウム濃度の増大とともに減少し、0.83 at.% Yでは再び上昇する傾向が認められた。さらに、無添加 Na_2SO_4 におけるI-II転移のエントロピー値は転移に伴う配列変化が3であることを示唆した。

謝 辞

大阪大学理学部化学熱学実験施設の崎山稔博士には有益なご助言を賜った。本研究の一部は文部省昭和55・56年度科学研究費補助金(試験研究(2)、第00585180号)によった。記して謝意を表する。

文 献

- 1) Y. Saito, K. Kobayashi, T. Maruyama, *Thermochim. Acta* **53**, 289 (1982)
- 2) K. Kobayashi, Y. Saito, *Thermochim. Acta* **53**, 299 (1982)
- 3) Y. Saito, K. Kobayashi, T. Maruyama, *Solid State Ionics* **3/4**, 393 (1981)
- 4) Y. Saito, K. Kobayashi, T. Maruyama, T. Araoka, W. Komatsu, *Report RLEMTIT* (東京工業大学工業材料研究所欧文報告) **7**, 23 (1982)
- 5) F. C. Kracek, *J. Phys. Chem.* **33**, 1281 (1929)
- 6) F. C. Kracek, R. E. Gibson, *J. Phys. Chem.* **33**, 1304 (1929)
- 7) F. C. Kracek, R. E. Gibson, *J. Phys. Chem.* **34**, 188 (1930)
- 8) F. C. Kracek, C. L. Ksanda, *J. Phys. Chem.* **34**, 1741 (1930)
- 9) K. S. Pitzer, L. V. Coulter, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1310 (1938)
- 10) H. Fischmeister, *Acta Crystallogr.* **7**, 776 (1954)
- 11) G. Brodale, W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2042 (1958)
- 12) H. F. Fischmeister, *Monatsh. Chem.* **93**, 420 (1962)
- 13) Q. R. Goyal, V. V. Deshpanda, M. D. Karkhanavala, *Indian J. Chem.* **9**, 1006 (1971)
- 14) G. E. Brodale, W. F. Giauque, *J. Phys. Chem.* **76**, 737 (1972)
- 15) L. Denielou, J-P. Petitet, C. Tequi, *Thermochim. Acta* **9**, 135 (1974)
- 16) J. E. D. Davies, W. F. Sandford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1912 (1975)
- 17) B. N. Mehrotra, Th. Hahn, H. Arnold, W. Eysel, *Acta Crystallogr. Sect. A* **31**, S79 (1975)
- 18) V. Amirthalingham, M. D. Karkhanavala, U.R.K. Rao, *Acta Crystallogr. Sect. A* **33**, 522 (1977)
- 19) H. Schubert, W. Eysel, Thermal Analysis, Vol. 2, Proc. 6th ICTA, Bayreuth, 1980, Birkhäuser Verlag, Basel, p.93 (1980)
- 20) H. G. Wiedemann, W. Smykatz-Kloss, W. Eysel, Thermal Analysis, Vol. 2, Proc. 6th ICTA, Bayreuth, 1980, Birkhäuser Verlag, Basel, p.347 (1980)
- 21) C. A. Cody, L. Dicardo, R. K. Darlington, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 398 (1981)
- 22) K. K. Kelley, "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. XIII", Bureau of Mines Bulletin 584, 166, 106, 173 (1960)
- 23) N. E. Shmidt, V. A. Sokolov, *Zh. Neorg. Khim.* **6**, 2319 (1961)
- 24) K. J. Rao, C.N.R. Rao, *J. Mater. Sci.* **1**, 238 (1966)
- 25) 三宅通博, 博士学位論文, 東京工業大学 (1979)
- 26) H. H. Höfer, W. Eysel, U. v. Alpen, *Mat. Res. Bull.* **13**, 265 (1978)
- 27) 岩井津一, 湊一郎, 三宅通博, 鉱物学会誌(特別号, 第2号), (XIV), 397 (1980)