— 論 文 —

酢酸コバルト 4 水和物の熱分解 (その 1) —— 分解の過程 ——

(昭和 40 年 1 月 26 日 受理)

久保 輝一郎*・真 鍋 和 夫**

酢酸コバルト 4 水和物 ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の示差熱分析図形は、試料充填層の厚さと共に著しい変動を示し、試料充填層の厚さ 1 mm の場合には、吸熱ピークおよび発熱ピークのおおの 1 本であるが、試料充填層の厚さ 20 mm の場合には吸熱ピーク 5 本および発熱ピーク 1 本の計 6 本のピークに明瞭に分離する。この示差熱分析図形を中心として、熱天秤および X 線回折の方法で熱分解の過程を追跡した。結果は次の通りである。

- (1) 4 分子の結晶水の離脱は約 50°C から始まるが、脱水の過程には二つの未知水和物が生成する。
- (2) 酢酸コバルト無水物は、90°C 以上の温度では熱的に不安定で、脱水の終了と共に、連続的に分解を開始するが、他のコバルト塩類および金属酢酸塩類の場合と著しく分解の様相を異にし、分解過程に二つの中間化合物を生成する。しかもこの二つの中間化合物は、既知のコバルト化合物中に該当するものが見当たらない。
- (3) 第 2 中間化合物が分解してできるのは、酸化コバルト(Ⅱ)(CoO)であり、ついで空気中で酸化コバルト(Ⅱ,Ⅲ)(Co_3O_4)に酸化される。

1 緒 言

ギ酸コバルト、シュウ酸コバルトの熱分解反応には、多くの研究^{1,2)}があるが、酢酸コバルトの熱分解の研究は殆んど見当たらない現状である。これは酢酸コバルトの熱分解反応の複雑性によるものと考えられる。

すなわち、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ から Co_3O_4 に至る分解過程に六つの中間生成物が順次現われることが判明したが、これらの中間化合物は熱的に不安定なものが多く、連続的に反応が進行して、加熱減量曲線上では明確に分離することができない。

さらに、高温カメラを用いて振動式 X 線回折法により、熱分解過程を追跡したが、試料充填層の厚さが極めて薄いので、熱的に不安定な中間化合物は直ちに次の化合物に分解するために、また、これらの中間化合物の回折線は 8~20° (回折角 2θ) の低角度に集中して現われるので混同され易く、分離してとらえることは困難である。

酢酸コバルト 4 水和物の試料充填量、充填方法および昇温速度などの操作条件による示差熱分析図形の変動は極めて著しく、吸熱ピークおよび発熱ピークのエンタルピー変化から、熱分解過程に生起する各種の単位反応を推測するには、いろいろな観点から考察する必要がある。

シュウ酸コバルトの示差熱分析図形のピークの分離について、その反応速度論的な解釈と、試料充填量、充填方法および昇温速度との関連性について、前報³⁾にて報告したが、本研究においても、試料充填層の厚さを種々変更すると、薄いときは吸熱および発熱計 2 本のピークが現われるだけであるのに、厚くすると、吸熱 5 本、発熱 1 本の計 6 本に分離することが明らかとなったので、酢酸コバルトの熱分解過程の解明に極めて有力なる手がかりを得

ることができた。

本報は、この 6 本のピークごとの反応生成物を X 線回折計により分析して、酢酸コバルト 4 水和物の脱水の過程および無水物の分解の過程を明らかにしたものである。

2 実験方法

2.1 試 料

酢酸コバルト 4 水和物は特級試薬を用いた。一辺数 mm から数 cm の塊状暗赤色の結晶である。これをメノウ乳鉢で約 10 μ 程度の大きさにすり潰して用いた。

2.2 示差熱分析 (以下 DTA と略記する)

理学電機 (株) 製の自記式示差熱分析装置を用い、試料充填用容器は、内径 4.5 mm、深さ 22 mm の石英管を使用した。昇温速度は、いずれも 10°C/min である。

2.3 加熱減量 (以下 TGA と略記する)

浜田電機 (株) 製の石英スプリング式熱天秤で、定温加熱の場合と、昇温速度 1° および 3°C/min の場合について加熱減量を測定した。

2.4 X 線分析

オランダ Philips 社製 X 線回折計を使用し、測定条件は Target Co, Filter Fe, 30 kV, 10 mA, Full scale count 800 cps, Time constant 2 sec, Scanning speed 2° 2θ/min, Chart speed 8/3 cm/min, Counter pc, Divergence slit 1°, Receiving slit 0.2 mm である。さらに、昇温速度 10°C/min で高温回折計を用いて、大気中の加熱に伴う変化を観察した。

3 実験結果と考察

3.1 加熱減量

図 1 に試料の昇温速度 1°C/min および 3°C/min の場合の加熱減量曲線を示す。図から結晶水の離脱は約 50°C から始まり、約 120°C で終了するものと考えられ、120~170°C の間は熱的安定領域で、減量から推定して無水物に近いものが生成しているものと考えられる。約 180°C で無水物の熱分解が開始し、230~270°C の間で分解速度は著しく増大し、急激に反応が進行、250~280°C で終了するものと思われる。

* Teruichiro KUBO 東京工業大学合成化学科：東京都目黒区大岡山。

** Kazuo MANABE 東海大学工学部工業化学教室：東京都渋谷区代々木富ヶ谷。

1) Fernand Caujolle, *Compt. rend.* 204, 445 (1939) など。

2) D. Dollimore, D. L. Griffiths, Nicholson, *J. Chem. Soc.* 448, 2613 (1963) など。

3) 久保, 真鍋, 工化 67, 1355 (1964)。

図1 加熱減量曲線

図中の数字は昇温速度を示す。分解率は Co_3O_4 に至る理論減少量を 100% とする。

この加熱減量曲線から判明した点として、出発物質 ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) から最終生成物 (Co_3O_4) に至る重量減少は、理論値とほとんど完全に一致するが、無水物と考えられる 120~170°C の熱的安定期間においては、減量の実測値が理論値より数パーセント大きいことである。しかも、この減量の実測値は、昇温速度 1°C/min と 3°C/min の間にも数パーセントの開きが認められる。

従って、120~170°C の熱的安定領域における分解生成物は、真の無水物でなく、無水物が更に分解した中間物であるとも考えられるわけであるが、酢酸カルシウム、シュウ酸コバルトなどの他の金属酢酸塩類およびコバルト有機塩類の熱分解からの類推により、一応無水物と見なしたまま議論を進め、最後に、この点について検討を加えることにする。

3.2 DTA による熱分解曲線

試料充填層の厚さ 1, 2, 4, 7, 20 mm の場合の DTA 図形を図2に示す。厚さ 7 mm 以下の場合には、容器の底部にアルミナを入れて、試料が熱電対の感度の最も鋭敏な中央部に充填されるように留意した。

図2の(1)は 50~150°C に及ぶ1本の吸熱ピークと、260~350°C にわたる1本の発熱ピークのみである。加熱減量曲線より判断して、この吸熱ピークは脱水反応、発熱ピークは熱分解熱酸化反応に対応するものと考えられる。

試料充填層の厚さが(2)~(5)と増大するにつれて、1本の吸熱ピークは 50~220°C に及ぶ3本の吸熱ピークに分離する。また、図2の(1)の発熱ピークの直前にある僅かな凹み(275°C)、試料充填層の厚さの増大と共に、深く鋭くなって、発熱ピークと完全に分離して、発熱ピークと吸熱ピークの間(310°C)に現われる。さらに、1本の発熱ピークは、1本の鋭い吸熱ピーク(400°C)と、1本のブロードな発熱ピーク(410~560°C)の2本に分離するものと考えられる。

すなわち、図2により酢酸コバルト4水和物の DTA 図形は、試料充填層の厚さにより著しい変動を示し、厚さ 1 mm の場合に2本のピークを生ずるが、厚さ 20 mm の場合には6本のピークに明瞭に分離し、各素反応の分解終了温度は著しく高温側にずれることが判明した。

図2-(5)において、200°C までに3本の吸熱が見られ、図1より 200°C までに $4\text{H}_2\text{O}$ が脱離していると思われるので脱水は3段におこり、無水物の熱分解には中間化合物が生成し、中間化合物の熱分解には熱分解反応と熱酸化反応が別個に独立して生じ

図2 試料の厚さによる DTA 図形の変化

図中の数字(1),(2),(3),(4),(5)は、それぞれ試料充填層の厚さ 1, 2, 4, 7, 20 (mm) に対応する。昇温速度はいずれも 10°C/min。

するものであることが容易に推測される。

つぎに、これらの6本のピークの反応生成物をX線回折計によって分析し、分解の過程を追跡する。

3.3 高温X線回折による熱分解曲線

図2-(1)の DTA の実験に最も近い条件(昇温速度 10°C/min, 試料充填層の厚さ 0.1 mm 弱)で、大気中の加熱変化を高温カメラで追跡した。その結果を図3に示す。図により試料の脱水は 50°C で始まり、120°C で終了してX線的に無定形状態になるが、これは図2-(1)の吸熱ピークに対応するものである。

図3 振動法高温カメラによる $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程のX線回折図形

昇温速度は 10°C/min である。回折角 (2θ) は、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は 14.9°, Co_3O_4 は 43.02°, CoO は 49.70° である。

つぎに、無水物は、
250°C から分解して、
300°C で完全に Co_2O_3
になるが、これは図2
(1) の発熱ピークに
対応するものである。

さらに、120~250°C
の間を $\text{CoK}\alpha$ 線を用い
て、 $2\theta=10\sim20^\circ$ の間
を往復走査して、何本
かのピークが瞬間的に
表われることは確認し
たが、そのピークがい
かなる化合物に対応す
るのかを明確に分離
して捉えることはでき
なかった。

3.4 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の 熱分解過程

図 2-(5) の DTA
曲線上の 1, 2, 3, 4
の各点 (吸熱第 1 ピーク)
5, 6 の各点 (吸熱第 2 ピーク) および
7, 8, 9 の各点 (吸熱第 3 ピーク) に相当する
分解生成物の X 線図形を、それぞれ図 4
図 5, 図 6 に示す。

図 4-(1) は酢酸コ
バルト 4 水和物の X 線
図形であるが、(2),
(3), (4) と次第に
4 水和物の回折線の強
度が減少して、新しい
回折線が次第に強く現
われてくる。これは結
晶水の一部離脱によ
り、4 水和物が崩壊し
て、別個の水和物 (以
下から A 水和物と呼
ぶ) が生成したものと
考えられる。

図 5 の (5), (6)
も同様に、結晶水の一
部離脱により A 水和物
が崩壊して、さらに低
級な水和物 (以下から
B 水和物と呼ぶ) が
生成したものと考えら
れる。

図 4 DTA 図形第 1 ピーク上の熱
分解生成物の X 線回折図形
図中の数字 (1), (2), (3), (4) は図 2 (5)
の DTA 曲線上の試料採集位置を示す。

図 5 DTA 図形第 2 ピークの熱分
解生成物の X 線回折図形
図中の数字 (5), (6) は、図 2 (5) の
DTA 曲線上の試料採集位置を示す。

図 6 DTA 図形第 3 ピーク上の熱分解生成物の X 線回折図形
図中の数字 (7), (8), (9) は、図 2 (5) の
DTA 曲線上の試料採集位置を示す。

図 5 の (5), (6) および図 6 の (7) には、4 水和物、A 水和物および B 水和物のほかに、別個の新回折線が次第に強く表われてくるが、図 6 の (8), (9) では 4, A および B 水和物の特徴回折線は全く消失して、無水物^{※1}の生成によるその回折線のみとなる。

図 6 の (8) と (9) の back ground の盛り上がり方に、かなりの相違が認められるが、この点については、最後に検討をすることとする。

従って、酢酸コバルト 4 水和物は、4 水和物→A 水和物→B 水和物→無水物の過程を経過して分解するものと考えられる。

3.5 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の熱分解過程

無水物の熱分解の過程には、DTA 図形に 2 本の鋭い吸熱ピーク (310°C および 400°C) と 1 本のブロードな発熱ピーク (410~560°C) が表われる。この 3 本のピークの各点 (10, 11, 12, 13), (14, 15, 16) および (17, 18, 19) に相当する反応生成物の X 線図形を、それぞれ図 7, 図 8, 図 9 に示す。

(10, 11, 12, 13) の各点に相当する反応生成物としては、表面から 2~3 mm の部分は、既に分解および酸化が起って黒化しているので、表面から 6 mm 位の部分は捨てて、容器の中心部にある赤紫色の均一な色調の部分を用いた。(14, 15, 16) および (17, 18, 19) の各点に相当する反応生成物は、試料容器中の表面の部分は、大気中の酸素の拡散により酸化され易いので、上半分を捨てて、下半分の試料を用いた。

図 7 によれば、(10), (11) と無水物と異なる新回折線が次第に強く表われ、(12), (13) では全く新回折線のみとなる。この

※1 酢酸コバルト無水物の結晶構造に関する回折データは、ASTM カードに記載がなく、他に報文も全く見当たらない。

図7 DTA図形第4ピーク上の熱分解生成物のX線回折図形
図中の数字(10), (11), (12), (13)は、図2(5)の
DTA曲線上の試料採集位置を示す。

図8 DTA図形第5ピーク上の熱分解生成物のX線回折図形
図中の数字(14), (15), (16)は、図2(5)のDTA
曲線上の試料採集位置を示す。

図9 DTA図形第6ピーク上の熱分解生成物のX線回折図形
図中の数字(17), (18), (19)は、図2(15)のDTA
曲線上の試料採集位置を示す。

ことから、無水物の熱分解過程には安定な中間化合物が生成することが推定できる。金属酢酸塩類の中で最も著名な酢酸カルシウムの熱分解反応^{※2}から類推して、この中間化合物は CoCO_3 であろうと考えたが、全く異なるものであった。また、 CoO 、 Co_3O_4 、 Co 金属の回折線も全く認められない。この未知物質は鮮やかな赤紫色の粉末状で、従来発表されている他のコバルト化合物ともX線の一致しない。

図8の(14)には中間化合物の回折線の外に、 CoO の微弱な回折線が表われるが、(15)、(16)には中間化合物の回折線は全く消失して CoO のみとなる。すなわち、吸熱の第5ピークの過程では、中間化合物は完全に分解して CoO となる。

この吸熱第5ピークの過程でも、試料容器の表面の部分には、大気中の酸素により酸化された Co_3O_4 が CoO と共に相当量混在しているが、大気中の酸素の酸化を受け難い試料容器の下半分の生成物が CoO のみであり、 Co_3O_4 および Co 金属が全く存在しないということは、酢酸コバルト中間化合物の熱分解第一生成物が CoO であることを示すものと解される。

さらに、DTAによるシュウ酸コバルトの熱分解³⁾では ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{CO} + \text{CO}_2$)、試料充填層の厚さ20mmの場合に生成 CoO が、自生気体の一酸化炭素の還元により、試料充填層の全領域にわたって大量の金属コバルトを生成するが(全試料の約1/3)、酢酸コバルトの熱分解では金属コバルトの生成が全く認められないということから、この熱分解反応では還元性気体が発生しないものと推定される。

図9の(17)に CoO のほかに Co_3O_4 が表われるが、(18)、(19)と反応が進行するにつれて、 Co_3O_4 の CoO に対する存在量が著しく増大する。従って、この第6ピーク(発熱)は、 $3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ の式の示すごとく、生成 CoO の大気中の酸素による酸化反応であると考えられる。

酢酸コバルト4水和物の熱分解反応は、X線の検討の結果、次の過程をふむものと考えられる。

3・6 無水物の検討

これまでの論議は、TGAによる加熱減量曲線の120~170°C

の熱的安定領域^{※3}, すなわち, DTA 図形の 220~280°C (図 2-(5)) の反応生成物を一応無水物と仮定して進めてきたわけで

図 10 定温熱分解反応曲線, 分解率の分解温度による変化
図中の数字はそれぞれ次の分解温度に対応する。

数字	1	2	3	4	5	6	7	8
分解温度(°C)	100	120	140	160	180	200	220	230

図 11 定温熱分解生成物の X 線回折図形
図中の数字は熱分解温度を示す。(いずれも脱水率 > 1)

あるが, この無水物の実測値は理論値よりも重量減少が数 % 超過している, 真の無水物であるか, どうかを TGA による定温熱分解により検討する。酢酸コバルト4水和物 200 mg を用い, 100~230°C の温度範囲の定温熱分解を行なった。その結果を図 10 に示す。

図によれば, 100°C 以上の熱分解では定量になるまで加熱を続ければ, 脱水率は, すべて 100% を超える。そして定量になった時の分解率は高温になるほど高くなるが, 180~220°C の温度範囲では一定値を示す。分解温度が 220°C を超えて 230°C になると, 更に分解は進行する。各温度の反応生成物の X 線図形を図 11 に示す。

つぎに, 80°C および 110°C の定温熱分解による脱水率 $\alpha=1$ の時の反応生成物の X 線図形を図 12 に示す。

図 10, 図 11 および図 12 により, 脱水率 $\alpha=1$ の無水物は X 線的に無定形状態であり, 定温熱分解による分解率がさらに増大すれば, 回折角 (2θ) 6~16° におよぶブロードな山の一角から, 特徴回折線のピークが次第に強く表われ, 180~220°C で分解率が一定値を示して定量になれば, 回折線の強度も一定となり, 図 6-(9) と全く同じ X 線図形を示す。

色調は, 4 水和物は塊状のものは暗赤色, 微粉体のものは桃色であるが, X 線的に無定形状態の無水物は鮮やかな紫色である。図 10 の定温熱分解による生成物は, 100~140°C は紫色に近い色調であるが, 160°C で灰桃色となり, 180°C で灰色, 200°C で灰褐色, 220°C で黒褐色となり, 分解温度の上昇と共に黒みを帯びてくる。

従って, DTA 図形の第 3 吸熱ピークは, (1) B 水和物→無水物の脱水過程, (2) 無水物→第 1 中間化合物の熱分解の過程の二つの素反応が連続的に生じたエンタルピー変化に対応するものである。図 6-(8) により, 無水物と第 1 中間化合物の混在が看取される。

図 12 定温熱分解生成物の X 線回折図形
図中の数字は熱分解温度を示す。(いずれも脱水率 $\alpha=1$)

※3 TGA と DTA による無水物領域の温度範囲のくいちがいは, 試料充填層の厚さが TGA は 1 mm であるが, DTA は 20 mm の場合をとったので, 自生気体の分圧の増大により反応速度が減少して分解終了温度が高温側にずれるためである。

以上により、これまで TGA および DTA 図形上、無水物と考えていたものは、無水物の熱分解による第1中間化合物であり、中間化合物と考えていたものは第2中間化合物であることが判明した。

そして、第1および第2中間化合物のX線図形は、ASTM カードに記載がなく、既知のコバルト化合物とは全く異なる新物質である。

4 結 論

酢酸コバルト4水和物の熱分解反応は、4 水和物→A水和物→

B水和物→無水物→第1中間化合物→第2中間化合物→ CoO → Co_3O_4 (空气中) の過程を経過するものと考えられる。

酢酸コバルト4水和物の脱水過程に生成する二つの未知水和物および無水物の熱分解過程に生成する二つの新中間化合物の確認については、各種の分析方法により次報で詳論する予定である。

(昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年會にて一部講演)

終りに臨み、X線回折図をとっていただいた東京工業大学X線室加藤誠軌氏に感謝の意を表す。さらに、本研究に協力していただいた日本パーカライジング(株)片岡義行氏、大日精化(株)前川真三雄氏に感謝の意を表す。

トリス(ヒドロキシジフェニルシロキシ)鉄を原料とする 酸化ケイ素-酸化鉄(III)系ゲルに現われる新しい結晶相

(昭和 40 年 4 月 15 日 受理)

大谷 杉郎・小島 昭・中井戸 靖明*

Si-O-Fe 結合を有する化合物を出発物質とした $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系ゲルの熱的相変化を検討した。

Si-O-Fe 結合を有する化合物を合成するために、4 種の反応を試みた結果、 FeCl_3 と $\phi_2\text{Si}(\text{OH})_2$ と NH_3 との反応によって、比較的安定なトリス(ヒドロキシジフェニルシロキシ)鉄 $\text{Fe}(\text{OSi}\phi_2\text{OH})_3$, mp 65~66°C [I] と、構造は明らかでないが、鉄含有率が大きく赤外吸収スペクトルで Si-O-Fe 結合と認められる吸収をもつ物質 [II] が得られた。有機成分を除くための、予備焼成を行なった後の両試料の化学組成は、[I] SiO_2 67.5 wt%, Fe_2O_3 32.5 wt%, [II] SiO_2 30.6 wt%, Fe_2O_3 69.4 wt% であった。これらを共沈ゲル法によるほぼ同一の化学組成をもつ比較試料とともに、1500°C まで空气中で加熱し、その熱的相変化を検討した。

[II] は 700°C 以上で共沈ゲル試料と同一の挙動を示したが、[I] は特異な挙動を示した。すなわち 1000°C までは無定形で、1100°C から 1250°C (1 時間保持) までの温度範囲で、これまでの報告にみられない新しい結晶相を示し、1250°C (5 時間保持) 以上の温度でヘマタイトとクリストパライトに転移した。この N-フェロシリケート相と名付けた新しい結晶相の結晶系は明らかでないが、その面間隔はつぎの通りである。

3.22 (W)	2.97 (M)	2.72 (S)	2.55 (W)	2.46 (M)
2.24 (W)	1.73 (W)	1.52 (W)	1.47 (W)	(Å)

1 緒 言

出発物質の化学種や、その混合状態が高温相変化に影響を与えることはすでに多くの場合に認められている。このような低温における構造や状態の影響が、どの程度高温まで残るものか、またそれがどのような形で現われるものかを研究する一つの方法として、あらかじめ M-O-M' (M, M' は金属原子) 結合を有する一連の有機金属化合物を合成し、その熱的相変化を検討することとした。その最初の試みとして、すでに Si-O-Al 結合を有する化合物を出発原料とする $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の相変化について報告した¹⁾。

Fe-O-Si 結合をもつ物質について行なった本報告の結果によれば、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の場合と同様に、これまで認められなかった新しい準安定相をへて安定相であるクリストパライトとヘマタイトに転移する場合のあることが認められた。この新しい準安定相の現われる温度範囲は、1100°C から 1250°C までであった。

2 実験および結果

2.1 試料の合成

Fe-O-Si 結合をもつ物質を合成するために、つぎの4種の反応を試みた。

- (1) $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ と Me_3SiOAc とによる $\text{Fe}(\text{OSiMe}_3)_3$ の生成反応
- (2) FeCl_3 と Me_3SiONa とによる $\text{Fe}(\text{OSiMe}_3)_3$ の生成反応²⁾
- (3) $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ と $\phi_2\text{Si}(\text{OH})_2$ との脱アルコール反応
- (4) FeCl_3 と $\phi_2\text{Si}(\text{OH})_2$ と NH_3 との脱 HCl 反応

脱水ベンゼン中で行なった(1)の反応では、期待した脱エステル反応よりも、アセトキシ基とエトキシ基の交換反応が優先して行なわれ、 $\text{Fe}(\text{OAc})_3$ と Me_3SiOEt が生成して目的を達しなかった。(2)の反応では、脱水エーテルを溶媒として dry box 中で行ない、目的とするトリストリメチルシロキシ鉄 $\text{Fe}(\text{OSiMe}_3)_3$ を得た。しかし、この物質は加水分解性が極めて大きく、空气中で急速に分解するため、今回の試料としては不適当と考えた。こ

2) M. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc. 84, 3600 (1962).

* Sugio OTANI, Akira KOJIMA, Yasuaki NAKAIDO 群馬大学工学部：桐生市天神町 1.

1) 大谷, 小島, 工化 67, 1509 (1964).