

# SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CeO<sub>2</sub>)-K<sub>2</sub>O 系ガラスの溶出現象

矢田部 俊 一\*・尾崎 雄 治\*\*

The Dissolving Phenomenon of SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CeO<sub>2</sub>)-K<sub>2</sub>O System Glasses.

Shun—ichi YATABE and Yuji OZAKI

## Abstract

The dissolving phenomenon of SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CeO<sub>2</sub>)-K<sub>2</sub>O system glasses were studied in this paper. The fused glasses were powdered into particles of 35—60 meshes and lg of them were immersed in 50cc water of 303, 323 and 343 K and agitated for 10, 20, 40 and 80 min..

Then the amount of K ion dissolved in water was measured by 0.1 or 0.01 N HCl.

The results were as follows.

(1) Log of amount of K ion dissolved in water was linear function of log of dissolving time and the reciprocal of dissolving temperature.

(2) The amount of K ion dissolved in water depended on the concentration of SiO<sub>2</sub>, rather than the concentration of K<sub>2</sub>O.

(3) The amount of K ion dissolved in water was more than the amount of Na ion and Li ion on same conditions.

## 1. 緒 言

ケイ酸系系ガラスで、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CeO<sub>2</sub>) および Na<sub>2</sub>O を含むものは高い電気伝導度を持つことが知られている。そのため高エネルギー密度が得られる新型二次電池の固体電解質あるいは隔膜材料としての利用が大いに期待されている。

そこで、本研究では、このような性質を持つと思われるものから SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O 系 (I) および SiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 系 (II) のガラスを選らび、それらの化学的耐久性のうち耐水性について考察した。すなわち、上述した2つの系のガラス中に含まれる K<sup>+</sup> が所定の条件の下で水中へ溶出する現象を以下の3点について考察した。

- 1) ガラスより水中へ溶出する K<sup>+</sup> の溶出量と溶出時間および溶出温度との関係、ならびに、その関係を下にした溶出理論式の検討。
- 2) K<sup>+</sup> の溶出量と組成との関係、ならびに溶出理論式の検討。
- 3) 系 (I) の K<sup>+</sup> の溶出現象と SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系 (III)<sup>16)</sup> および SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O 系

(IV)<sup>16)</sup>の溶出現象との比較。

## 2. 実 験 方 法

### 2. 1 ガラスの組成

本実験に用いたガラスの組成を Table—1, 1—2 に示す。

Table 1 Composition of glasses in SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O system (mol%)

Glass No.	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
1	60	5	35
2	65	5	30
3	70	5	25
4	75	5	20
5	80	5	15
6	60	10	30
7	65	10	25
8	70	10	20

\* 工業化学科

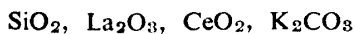
\*\* 小野田消防署

Table—2 Composition of glasses in SiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O system (mol %)

Glass No.	SiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
1	60	5	35
2	65	5	30
3	70	5	25
4	75	5	20
5	80	5	15
6	85	5	10
7	60	10	30
8	65	10	25
9	70	10	20
10	75	10	15
11	80	10	10
12	60	15	25
13	65	15	20
14	70	15	15

## 2.2 試料

本実験に用いた試料を下記に示す。



以上はすべて固体粉末。SiO<sub>2</sub> は光学ガラス用ケイ砂、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CeO<sub>2</sub> は特級試薬、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は一級試薬。

## 2.3 調合

ガラス原料の調合計算は下記の如く定め、重量百分率で示す。

$$x \cdot \text{SiO}_2 - y \cdot \text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2) - z \cdot \text{K}_2\text{O}$$

$$x + y + z = 100 \text{ mol}$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{x \cdot \text{SiO}_2}{x \cdot \text{SiO}_2 + y \cdot \text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2) + z \cdot \text{K}_2\text{CO}_3} \times 100$$

$$\text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2) = \frac{y \cdot \text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2)}{x \cdot \text{SiO}_2 + y \cdot \text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2) + z \cdot \text{K}_2\text{CO}_3} \times 100$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3 = \frac{z \cdot \text{K}_2\text{CO}_3}{x \cdot \text{SiO}_2 + y \cdot \text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2) + z \cdot \text{K}_2\text{CO}_3} \times 100$$

ここに、SiO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> および K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> はそれぞれの分子量を示す。

## 2.4 ガラスの熔融

ガラス原料約 80g を調合し、ガラス乳鉢で十分混合した後、高アルミナ質ルツボに入れ、シリコニット発熱体使用の電気炉で加熱熔融し、溶けたガラスをステンレス板上に流し出してガラスを作った。

## 2.5 ガラスの溶出試験法

出来たガラスを鉄乳鉢で粉砕し、標準フルイで 35~

60mesh の粒度のガラス粉末にフルイ分け、これを測定試料とした。この試料 1g を純水 50cm<sup>3</sup> と伴にリービヒ冷却管と気密攪拌器を装着したフラスコに入れ水溶液を 30°C、50°C および 70°C に保ち、攪拌しながら、10分、20分、40分および 80分の間に水中に溶出した K<sup>+</sup> を下記の分析法で定量した。

## 2.6 分析法

K<sup>+</sup> の定量

試薬

0.1 および 0.01N HCl 水溶液

ブロムチモールブルー指示薬

操作

試料溶液に指示薬 数滴を加え、HCl 水溶液で中和滴定を行なう。

終点の変化 青色→緑色

$$K^+ (\text{mg}) = 39.10 \times \text{塩酸規定度} \times I_{\text{HCl}} \times 50 / I_{K^+}$$

ここに I<sub>HCl</sub>; HCl 滴定量 (cm<sup>3</sup>)

I<sub>K<sup>+</sup></sub>; 試料溶液採取量 = 10cm<sup>3</sup>

## 3. 溶出理論

溶出時間 t/min および溶出温度 T/K において、一定質量 W/g のガラス粉末より水中へ溶出した K<sup>+</sup> の溶出量を Q/mg · g<sup>-1</sup> とする。

いまこのガラスの密度 ρ/g · cm<sup>-3</sup> とし、ガラス粉末の体積を V/cm<sup>3</sup> とすれば W = ρ · V だから Q' = ρ · Q/mg · cm<sup>-3</sup> はガラス試料の密度の差異に無関係な同一体積よりの溶出量である。ガラスの組成を x · SiO<sub>2</sub> - y · La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CeO<sub>2</sub>) - z · K<sub>2</sub>O (x + y + z = 100mol) として、M<sub>SiO<sub>2</sub></sub>、M<sub>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>、M<sub>CeO<sub>2</sub></sub>、M<sub>K<sub>2</sub>O</sub> をそれぞれ SiO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> および K<sub>2</sub>O のモル分子質量とすれば、ガラスの見かけのモル分子質量 M/g · mol<sup>-1</sup> は下式で定義される。

$$M = (x \cdot M_{\text{SiO}_2} + y \cdot M_{\text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2)} + z \cdot M_{\text{K}_2\text{O}}) / (x + y + z)$$

しかるとき z{(x + y + z) · M}<sup>-1</sup> = /mol · g<sup>-1</sup> はガラス粉末 1g に含まれる K<sub>2</sub>O の物質質量であり ρ · z{(x + y + z) · M}<sup>-1</sup> /mol · cm<sup>-3</sup> はガラス粉末 1cm<sup>3</sup> 中に含まれる K<sub>2</sub>O の物質質量であるから

$$Q_0 = Q' / \rho \cdot z \{(x + y + z) \cdot M\}^{-1} = (x + y + z) \cdot M \cdot Q / z$$

とおけば、Q<sub>0</sub>/mg · cm<sup>-3</sup>(mol · cm<sup>-3</sup>)<sup>-1</sup> はガラス試料 1cm<sup>3</sup> あたり、かつその中の K<sub>2</sub>O 1mol あたりの溶出量である。ここに l' = (x + y + z) · M / z = 100 (x + y + z) · M / 100 · z = 100l, l = (x + y + z) · M / 100 · z とおけば、

$$Q_0 = 100 \cdot l \cdot Q$$

である。K<sup>+</sup>の溶出量はガラスの表面積により主として定まると考えられるのでQ<sub>0</sub>の値を1cm<sup>2</sup>あたりの値に換算しなければならないが、密度のばらつきが小さく粒度を一定に定めてあるから、1cm<sup>3</sup>あたりの値を1cm<sup>2</sup>あたりの値に近似的に等しいと見なせばQ<sub>0</sub>はガラスの表面積およびK<sub>2</sub>Oの物質質量に無関係な値となる。よってS=1・Qで定義されるSが従う溶出理論式を求める。

ガラスの粉末より、水中へのイオンの溶出機構を考えるために、液相とガラス相との2相が接しているの、これら2相の界面を境として、ガラス相内側および液相内側に別々に境膜、いわゆる2重境膜を考える。すなわち図(1)に示すように、ガラス内部にガラス薄層、液相内に拡散層という2重境膜が存在すると考える。

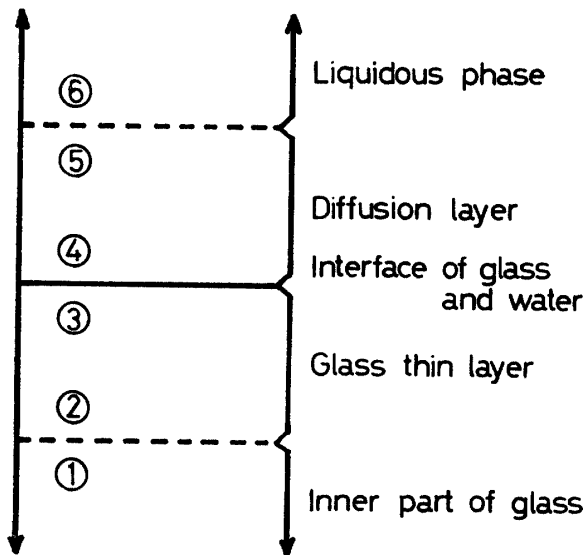


Fig-1 Schematic model of dissolving mechanism

しかるとき、ガラス粉末より水中へのイオンの溶出は、次のような2段階より成る。

i) ガラス表面薄層の近傍にあるガラス内部のイオンが、ガラス表面薄層上の点①に現われ、このイオンが抵抗なしに点③に侵入し、この位置より固相内を拡散してガラス-液相界面上のガラス側の点③に至る。

さらに、

ii) 界面上においては、イオンがガラス側と液相とで平衡にあるから、抵抗なしにガラス-液相界面上の液相側の点④に移動し、この点より拡散層を拡散して点⑤に至る。そして、この点よりイオンは点⑥に入り液相内に溶出する。

上記の諸段階において、ガラス粉末より水中へのイオンの溶出の律速段階は、イオンが点②より点③に至る段階であると考えられる。

ガラス内部のイオンは、ポテンシャルエネルギーEの深さの井戸の中に固定されている。このイオンが外部よりの熱エネルギーを吸収して、イオンの運動エネルギーが最低Eであるものが、このポテンシャルの井戸より出ることが出来る。

ボルツマン統計により、イオンがエネルギーEを持つ確率は $g e^{-E/RT}$ に比例する。ここに、gはエネルギーEを持つK<sup>+</sup>の状態の数すなわち縮退数。

以後、このエネルギーを溶出エネルギーと呼ぶ。

ゆえに、t=0において点①に現われるK<sup>+</sup>の数は $g e^{-E/RT}$ に比例する。そして点①に現われたイオンは直ちに全部点③に侵入する。点②より点③への移動を律速段階と考えるなら点②より点③へのイオンの移動速度がガラス粉末より水中へのイオンの溶出速度ds/dtに等しい。そしてds/dtは、固体内拡散を律速段階と考えるから

$$ds/dt = k(S_0 - S)$$

ここに、t=0において点①に存在する溶出可能なK<sup>+</sup>(すなわちエネルギーEを持つK<sup>+</sup>)のK<sub>2</sub>O 1molあたりの質量をS<sub>0</sub>/mg・mol<sup>-1</sup>とする。

しかるとき、

$$S_0 \propto g \cdot e^{-E/RT}$$

ここに、Rはガス定数、1.9 cal/mol・K

Eは溶出エネルギー

溶出量は少ないから、S<sub>0</sub> ≫ S とすれば、

$$ds/dt = k S_0 = k_1 g e^{-E/RT}$$

$$\therefore S = k_1 g e^{-E/RT} \cdot t$$

上式を一般化して

$$S = k_1 g e^{-E/RT} \cdot t^m$$

となる。ゆえに

$$\ln S = \ln k_1 + \ln g - E/RT + m \ln t$$

$$\therefore \log S = \log k_1 + \log g - B/T + m \log t$$

$$\text{但し、} B = E/2.3R = E/4.6$$

1) 溶出温度一定のとき

$$S = A_1 \cdot t^m \quad (1)$$

2) 溶出時間一定のとき

$$\log S = A_2 - B/T \quad (2)$$

3) 溶出温度・溶出時間一定のとき

$$\log S = A'_3 + \log g$$

縮退gはK<sub>2</sub>Oの濃度の増加と共に増加し、SiO<sub>2</sub>の濃度の増加と共に減少するから

$$g \propto C_{K_2O}^p \cdot C_{SiO_2}^q$$

とおくことができるから、

$$\log S = A_3 + p \log C_{K_2O} + q \log C_{SiO_2} \quad (3)$$

あるいは

$$S = A_3 C_{K_2O}^p C_{SiO_2}^q \quad (3)'$$

4. 実験結果

ガラス試料 1 g より純水 50cm<sup>3</sup> 中に溶出した K<sup>+</sup> の量 Q/mg・g<sup>-1</sup> より求めた S/mg の値を Table 2-1. 2-2 に示す.

Table 2-1 Reduce value S/mg in SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O system/glass sample 1 g/H<sub>2</sub>O 50cm<sup>3</sup>

Glass No.	conversive coefficient I	t/min T/K	t/min			
			10	20	40	80
1	2.44	303	41.37	54.75	67.64	95.40
		323	93.05	118.5	175.9	238.0
		343	208.7	277.8	399.7	503.4
2	2.79	303	27.75	30.68	36.74	47.33
		323	46.13	61.85	74.52	94.17
		343	81.61	111.4	146.1	193.3
3	3.28	303	2.962	4.249	5.933	7.623
		323	8.285	11.96	16.69	21.22
		343	20.60	25.80	35.14	45.10
4	4.01	303	2.354	2.668	3.688	4.473
		323	5.807	7.297	9.887	12.71
		343	11.85	16.24	21.19	27.46
6	3.23	303	27.49	38.11	51.76	67.00
		323	59.28	84.38	122.9	194.2
		343	147.0	236.6	377.4	501.9
7	3.81	303	2.982	5.362	9.211	14.84
		323	19.46	29.82	40.26	63.37
		343	55.39	84.62	114.8	160.7

Table 2-2 Reduce value S/mg in SiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O system/glass sample 1 g/H<sub>2</sub>O 50cm<sup>3</sup>

Glass No.	conversive coefficient I	t/min T/K	t/min			
			10	20	40	80
2	2.53	303	50.74	65.69	83.71	112.2
		323	122.8	165.1	213.4	301.6
		343	277.1	393.7	545.8	698.8
3	2.97	303	13.54	15.05	19.70	24.70
		323	26.33	33.13	38.94	50.27
		343	43.88	61.49	82.52	98.97
4	3.63	303	6.18	7.25	8.88	11.93
		323	12.43	14.63	20.24	24.15
		343	24.86	27.56	32.53	42.62

8	3.19	303	12.48	15.91	19.97	24.03
		323	23.16	29.03	37.45	44.01
		343	46.19	54.93	65.23	88.01
9	3.91	303	0.765	1.913	2.295	3.443
		323	4.055	4.973	6.044	7.268
		343	8.034	9.793	14.15	17.44

なお、系 (II) において Glass No. 1, 6, 7, 11, 12 および 13 は、ガラス化しなかった。また、系 (I) における Glass No. 5 および 8, 系 (II) における Glass No. 5, 10 および 14 は溶出量が極めて少なく中和滴定による測定が出来なかった。

5. 考察

5-1 溶出量と溶出時間および溶出温度との関係

1) 系 (I) の log S と log t の関係を Fig-2 に log S と 1/T の関係を Fig-3 に示した。

これより log S と log t, および log S と 1/T との間に一次関係が成立することがわかる。

そこで、Fig-2 より溶出速度を求めると、その平均値は 0.60 となった。よって溶出温度一定のとき式 (1) より K<sup>+</sup> の溶出式として S = A<sub>1</sub>・t<sup>0.60</sup> が得られる。この式は溶出量が近似的に時間の平方根に比例することを示している。

また Fig-3 より溶出エネルギー E を求めると、そ

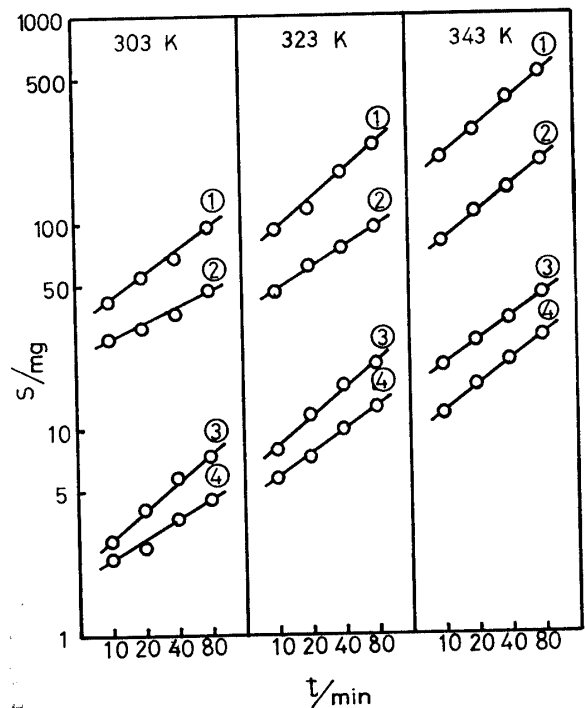


Fig-2 Relation between S and Time

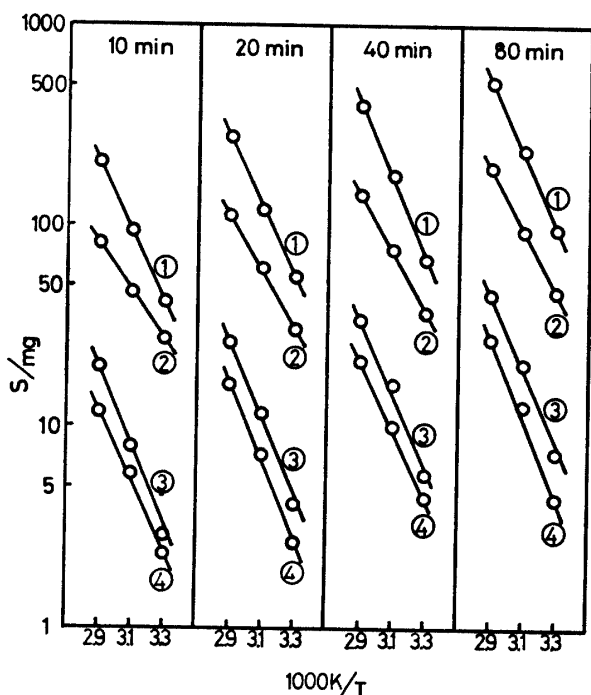


Fig-3 Relation between S and 1/T

の平均値 7.9 kcal/mol となった。

2) 系(II)の log S と log t の関係を Fig-4 に、log S と 1/T の関係を Fig-5 に示した。

これより、前述した系(I)の場合は同様に、log S と log t および log S と 1/T との間に、一次関係が成立することがわかる。

そこで Fig-4 より溶出速度を求めると、その平均値は 0.53 となり、溶出式  $S = A_1 t^{0.53}$  が得られる。この式は溶出量が時間の平方根に比例することを示して

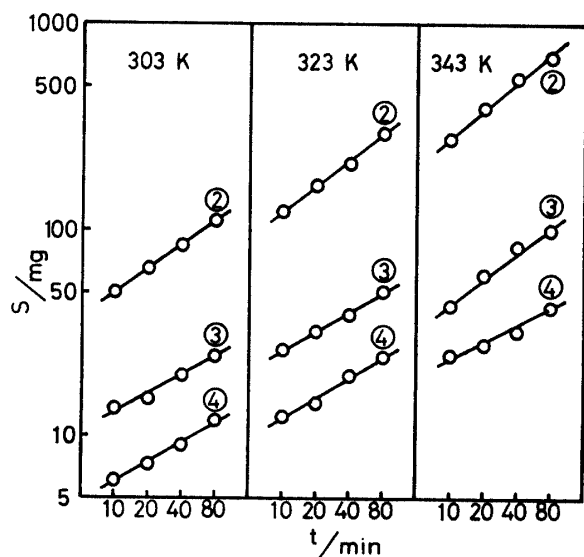


Fig-4 Relation between S and Time

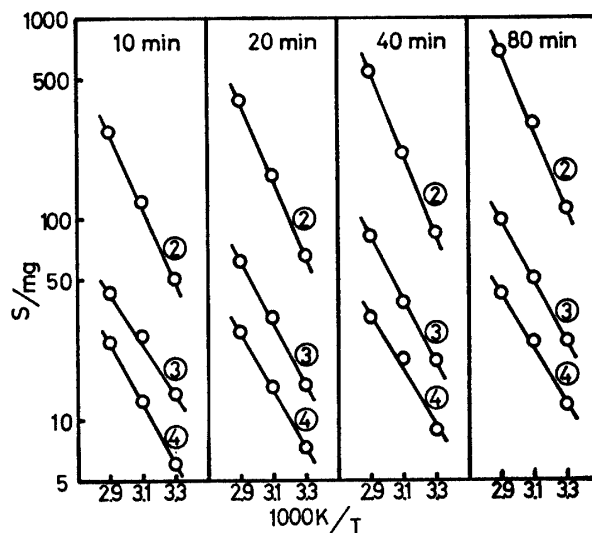
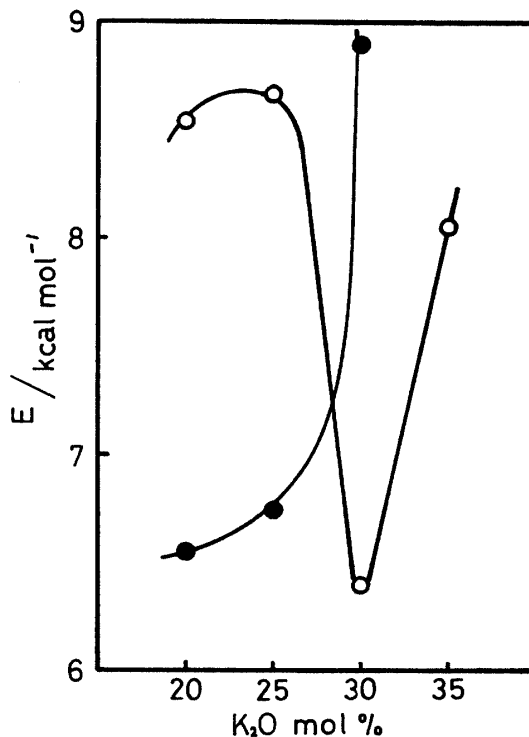


Fig-5 Relation between S and 1/T

いる。

また Fig-5 より溶出エネルギー E を求めると、その平均値は 7.4 kcal/mol になる。

3) 次に系(I), (II)における溶出エネルギー E と K<sub>2</sub>O mol % との関係を図-6 に示した。



○ SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O syst.  
● SiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O syst.

Fig-6 Relation between E and K<sub>2</sub>O mol %

Fig-6より系(I)において溶出エネルギーEは  $K_2O$  20mol%~35mol%で6~9 kcal/mol の間に存在している。また系(II)では、Eは  $K_2O$  20~25mol%にかけてほぼ同じ値であるが、25~30mol%で急激に増加している。

5. 2 溶出量と組成との関係

$La_2O_3$  および  $CeO_2$  の物質量を一定にして、系(I), (II)における  $\log S$  と  $\log K_2O$  mol %との関係を Fig-7および Fig-8に、また  $\log S$  と  $\log SiO_2$  mol %との関係をFig-9およびFig-10に示した。

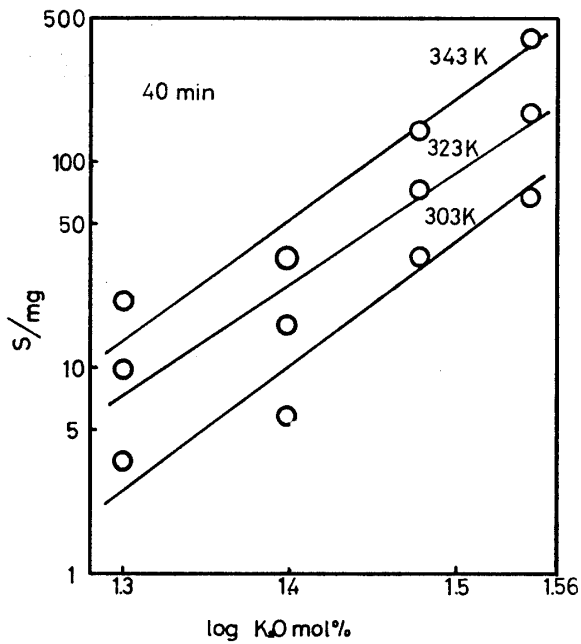


Fig-7 Relation between S and  $K_2O$  mol%

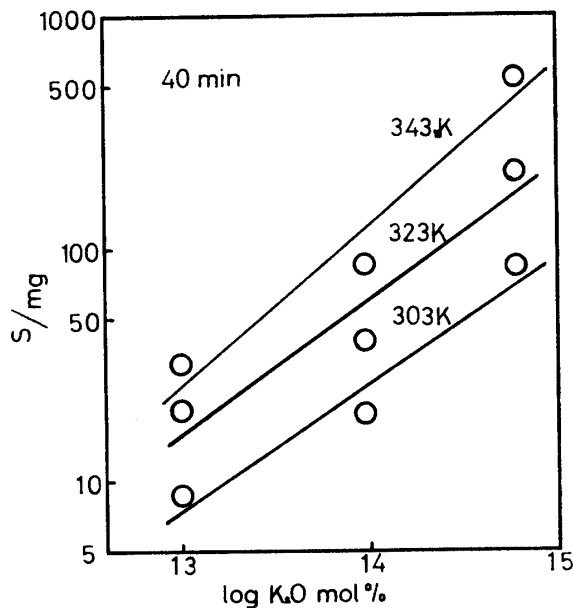


Fig-8 Relation between S and  $K_2O$  mol%

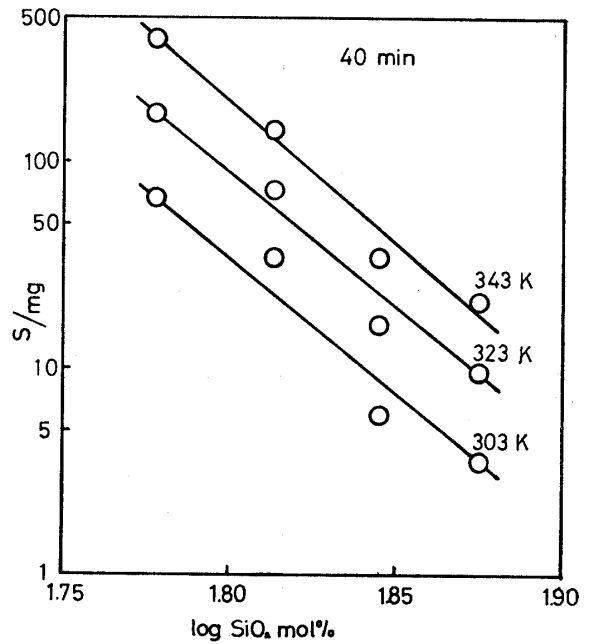


Fig-9 Relation between S and  $SiO_2$  mol%

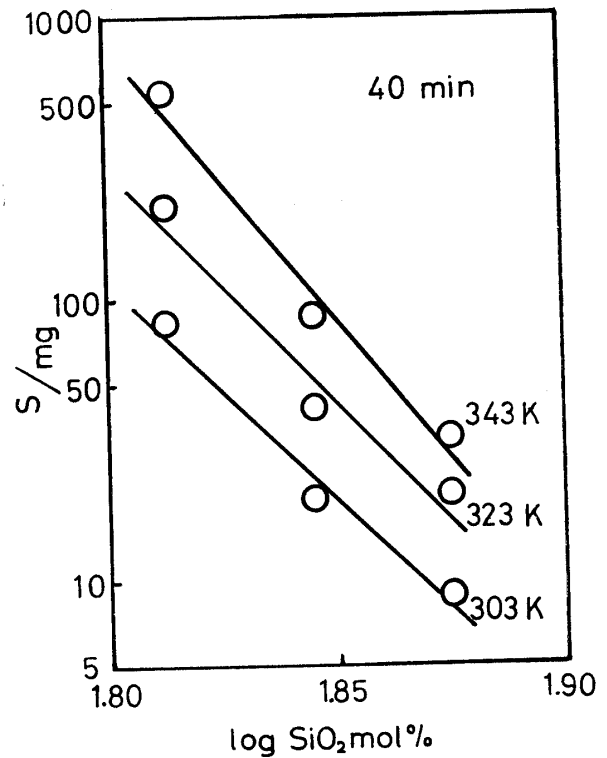


Fig-10 Relation between S and  $SiO_2$  mol%

1) 系(I), (II)におけるSと  $K_2O$  mol %との関係

Fig-7, Fig-8に示したように  $\log S$  と  $\log K_2O$  mol %とは系(I), 系(II)ともに近似的に一次関係にある。

傾きの平均値を求めると、系(I)では5.9, 系(II)

では6.3となった。

2) 系(I), (II)におけるSとSiO<sub>2</sub> mol%との関係

Fig-9, Fig-10 に示したように log S と log SiO<sub>2</sub> mol %とは系(I), (II)ともに近似的に一次関係にある。

傾きの平均値を求めると, 系(I)では-13.3系(II)では-17.3となった。

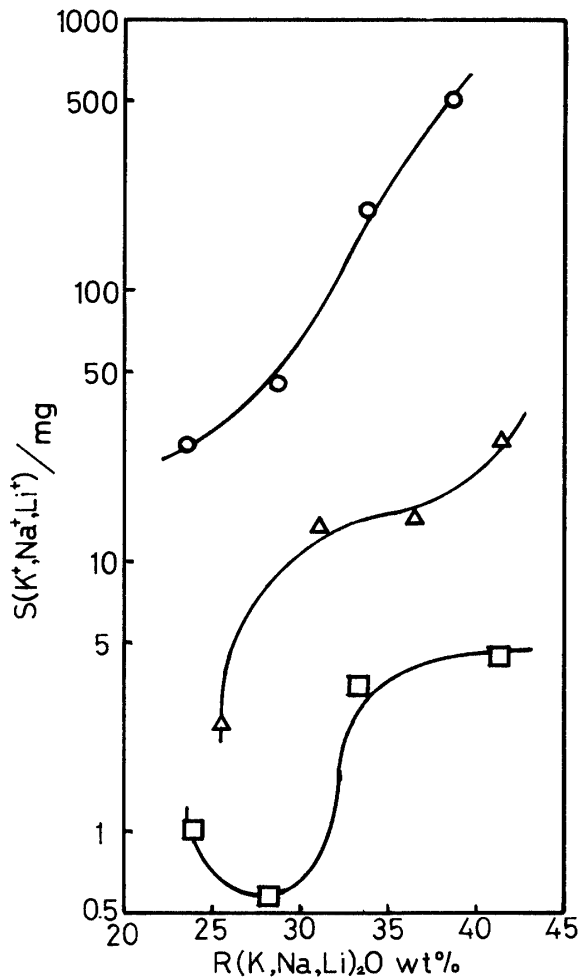
以上の事から, 式(3)よりK<sup>+</sup>の溶出理論式として, 次の式を得た。

$$\text{系(I)} \quad \log S = A_3 + 6 \log C_{K_2O} - 13 \log C_{SiO_2}$$

$$\text{系(II)} \quad \log S = A_3 + 6 \log C_{K_2O} - 17 \log C_{SiO_2}$$

つまり, K<sub>2</sub>Oの濃度よりSiO<sub>2</sub>の濃度の方がより多くK<sup>+</sup>の溶出量に関与している事がわかる。また, 系(I)と系(II)では, 系(II)の方がSiO<sub>2</sub>の濃度に依存する度合いが大きい。

### 5.3 系(I), 系(III)および系(IV)の溶出現象の比較



○ SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> syst. △ SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O syst.  
□ SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O syst.

Fig-11 Relation between S and R<sub>2</sub>Owt%

系(I)と系(III)および系(IV)の溶出現象を比較するにあたり, K<sub>2</sub>OとNa<sub>2</sub>OおよびLi<sub>2</sub>Oとでは分子量に差があるので重量百分率を用いて log S との関係を図-11に示した。

Fig-11に示したように系(IV)ではLi<sup>+</sup>の溶出量にLi<sub>2</sub>O 28wt.%付近で明瞭な極小値が現われている。しかし, 系(I), および系(III)ではいずれも極値が現われることなく, K<sub>2</sub>OおよびNa<sub>2</sub>Oの増加に伴いK<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>の溶出量は増加している。

また, Fig-11に示しているwt%の範囲では, 大体その溶出量はK<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>の順に少なくなっている。

## 6. 結 言

1) K<sup>+</sup>の溶出現象について log S と log tおよび log S と 1/T との間に非常に良い一次関係が成立する事がわかる。そして温度および濃度一定のときK<sup>+</sup>の溶出式は系(I), (II)ともに

$$S = A_1 \sqrt{t}$$

になる。

さらに, 溶出エネルギーの平均値は系(I)で 7.9 kcal/mol, 系(II)では7.4kcal/molである。

2) 溶出温度, 溶出時間一定として次の溶出式を得た。

$$\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O 系 (I)} \quad \log S = A_3 + 6 \log C_{K_2O} - 13 \log C_{SiO_2}$$

$$\text{SiO}_2\text{-CeO}_2\text{-K}_2\text{O 系 (II)} \quad \log S = A_3 + 6 \log C_{K_2O} - 17 \log C_{SiO_2}$$

よって, K<sup>+</sup>の溶出量はK<sub>2</sub>Oの濃度より, SiO<sub>2</sub>の濃度に多く依存し, そのSiO<sub>2</sub>濃度への依存の度合いは系(II)においてより顕著である。

3) SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R<sub>2</sub>O系のガラスではRがLi, Na, Kの順にアルカリイオンの溶出量が多くなっている。

## 参 考 文 献

- 1) 矢田部, 窯協, 80, 442 (1972)
- 2) " . ", 80, 463 (1972)
- 3) 矢田部, 岡田, 杉本, 森, 山工工学部研究報告 19, 11 (1968)
- 4) " " " " " . 21, 23 (1970)
- 5) 矢田部, 佐藤, 橋本 " . 20, 1 (1969)
- 6) 矢田部, 山本, " . 20, 17 (1969)
- 7) 矢田部, 美馬, 今城, " . 21, 1 (1970)
- 8) 矢田部, 川崎, 前岡, " . 21, 13 (1970)
- 9) 矢田部, 齊藤, 三好, " . 22, 131 (1971)

- 10) 矢田部, 伊達, 原田, 山大工学部研究報告, **22**, 121 (1971)      16) 矢田部, 田坂, 山大工学部研究報告, **26**, 153 (1976)  
11) 矢田部, 井手, 寺司,                    "                    , **23**, 111 (1972)      17) 矢田部, 高尾,                    "                    , **27**, 19 (1977)  
12) 矢田部,                    "                    , **23**, 179 (1973)  
13) 矢田部, 齊藤, 三好, 飯田,                    "                    , **24**, 47 (1973)  
14) 矢田部, 杉原, 道祖, 関谷,                    "                    , **24**, 59 (1973)  
15) 矢田部, 中村, 広末, 平野, 横道, "                    , **25**, 31 (1974)

(昭和52年4月13日受理)