硝酸アンモニウムと肥料塩類との系

(昭和 45 年 4 月 28 日 受理)

安藤 淳平・清源 寿郎^{*1}

硝酸アンモニウム (NN) と硫酸アンモニウム, 硫酸カリウム, 塩化アンモニウム, 尿素, リン酸一アンモニウムの各二成分系の状態図を作成し, 一部については吸湿試験も行なった。また, NN と塩化カリウム, 硫酸カリウムの各二成分系および NN とリン酸一アンモニウムとカリウム塩の三成分系について融点や生成塩類を調べた。これらの結果は NN および NN を含む肥料その他の諸製品の製造や性質の解明に役立つであろう。

1 緒 言

硝酸系化成肥料は最近我国でも多く製造され使用されるようになって来た。その製法はさまざまであるが, 数%の水分を含む状態で造粒し乾燥する方法が一般に行なわれる。この場合は乾燥が容易でないため水分が多く残って製品が固結する場合がしばしばある。最近では硝酸アンモニウム (NN) の溶液あるいは NN とリン酸一アンモニウムの混合溶液を無水に近い状態に濃縮したものにカリウム塩を加えて塔上から降らせる, いわゆる熔融造粒方式が次第に採用される傾向にある。

従来 NN と他の肥料塩類との系については, 室温での水溶液中の場合の研究はかなり報告されているが, 無水の場合やわずかの水分を含む場合はあまり研究されていない。本研究は NN と他の多くの肥料塩との無水の系の状態図を作成し, 一部の試験では水分の影響を調べ, また吸湿試験も行なったもので, 熔融造粒の際の諸条件や反応の理解に役立つだけでなく, 一般の造粒方式の製品についても製造の際の諸変化や製品の品質を理解するために役立つであろう。

2 供試試料と実験方法

試料としては試薬特級品を用いた。硝酸アンモニウム, リン酸一アンモニウムおよび尿素は 60 メッシュ全通, その他の塩類は 150 メッシュ全通とし, いづれも十分乾燥して使用した。

これらの配合物 5 g を内径 8 mm のガラス管に入れ, 200°C の足長温度計を挿入し, 電気乾燥器中で横窓から観察しながら乾燥器の温度を 1~2°C/min の速度で上下させて融解や晶出の状態を測定するとともに加熱曲線や冷却曲線を作製した。過熱や過冷をなるべく防ぐため, 融点付近では温度計でよくかきまぜた。

反応生成物は X 線回折, 高温 X 線回折, 高温顕微鏡で加熱冷却過程について調べた。複塩を生成する試料ではあらかじめ十分反応させて複塩化したものについても測定した。

これらの試料以外に, 化成肥料の製品についても高温 X 線回折を用いて若干の試験を行なった。

測定温度範囲は室温から 160~180°C 程度までとした。160°C では塩化アンモニウムの揮発がかなり始まり, またリン酸一アンモニウムの縮合も始まると思われる。180°C になると硝酸アンモニウムの揮発がかなり起こる。

なお, 一部の試料については吸湿試験を行なった。試料の粒度は 20 メッシュと 50 メッシュの中間のものを用い, 2 g を直径

3 cm の秤量びんに入れ, 硫酸入りデシケーターと恒温槽を用いて 30°C, 相対湿度 80% に保って 1 日ごとに重量増加を測った。測定は 1 種の試料につき 2 個行なって平均値を求めた。

3 実験結果と考察

3.1 NH_4NO_3 - KNO_3 系

此の系について得られた状態図を図 1 に示す。既に知られているように純粋な硝酸アンモニウム (NN) は 32°C 以下で IV 型, 32~87°C で III 型, 87~125°C で II 型, 125~169°C (融点) で I 型が安定である。カリウムが加わると常温で III 型が安定化することはよく知られている。また, Coates ら¹⁾は此の系について 135°C 以下の範囲の相変化を調べているが, 状態図作成には至っていない。

今回の測定によれば, NN に硝酸カリウム (KN) が加わると NN の III→II の転移温度が高くなり, KN 12% では III 型の単相が 114°C まで保持され, 115°C で II 型を生ずる。II→I および I→II の転移は KN を含む試料でも 125°C および 124°C であり, この転移温度は純粋な NN の場合と差が認め難い。融点は KN 9% で最低 (158°C) となった。此の点が共融点である。

室温での生成物は, KN が 3~32% の範囲では III 型 NN の単相, 32~71% では III 型 NN と複塩 $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ (以下 $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ と略記), 72% 付近で複塩の単相となり, 73~92% では複塩と II 型 KN との混合物, 92% 以上では II 型 KN の単相となる。

図 1 NH_4NO_3 - KNO_3 系状態図

NN は NH_4NO_3 , KN は KNO_3 , $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ は $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$

^{*1} Jumpei ANDO, Genjuro SEI 中央大学理工学部: 東京都文京区。

1) R. V. Coates, G. D. Woodard, *J. Chem. Soc. Eng.*, 1965, 2135.

純粋な KN は加熱過程では 130°C で I 型に移行し、冷却過程では 126°C 付近で一時的に III 型となることが知られている^{1,2)}。今回の測定ではこの III 型 KN は複塩 $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ と同型であって、130°C 付近では KN 15~100% の広範囲にわたってこれらの固溶体が単相として存在することが認められた。これらの固溶体はさらに高温では I 型 KN 固溶体を生成する。

KN 10% 付近では、115~125°C で II 型 NN と $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ 固溶体とが共存、125~158°C では I 型 NN と $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ 固溶体とが共存する。

KN が 65~75% の範囲では、80~130°C で $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ 固溶体の単相であり、室温まで冷却してもしばらくはこの固溶体の単相が保持される。室温で放置して置いた場合、 $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ の理論組成のもの (KN 71.7%) は安定であるが、これより KN が少ない場合は III 型 NN、多い場合は II 型 KN が $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ 以外に少量生成してくる。

KN 95% では常温での II 型 KN から加熱により III 型 KN を生成しつつ I 型 KN となり、冷却過程ではこの逆変化がおこる。KN 98% では加熱により 126°C で II 型 KN から直接に I 型 KN を生成し、III 型 KN の生成は認められないが、冷却過程では I 型 KN から 124°C で III 型 KN に変わる。このように KN 98% の試料や前述の純 KN では加熱過程と冷却過程で異なった経過をとるので、状態図に表現することは困難である。

此の系について吸湿試験を行なった結果を図 2 に示す。試料は純 NH_4NO_3 、 KNO_3 50%、71.8% ($\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ 組成) および 90% の試料で十分反応させて固溶体化および複塩化させたもの、および比較のため反応させない NN 28.2%、KN 71.8% (NN 1 mol, KN 2 mol) の混合物とを用いた。

図 2 NH_4NO_3 - KNO_3 系の吸湿試験結果 (30°C, 相対湿度 80%)

1: 純 NH_4NO_3 , 2: KNO_3 50%, 3: NH_4NO_3 1 mol, KNO_3 2 mol の混合物, 4: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$, 5: KNO_3 90%

測定の結果によれば KN が増すにつれて吸湿性が減少している。複塩 $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ と混合物 (NN+2KN) とでは前者がやや吸湿性が少ないが大きな差ではなかった。

3.2 NH_4NO_3 -(NH_4)₂SO₄ 系

測定によって得られた状態図を図 3 に示す。この系には複塩として $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (A と略記) および $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (B と略記) があることが従来知られており、これら

図 3 NH_4NO_3 -(NH_4)₂SO₄ 系状態図

I, II, III, IV は NH_4NO_3 の各変態
A: $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, B: $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
NS: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

の複塩の光学的性質や室温の水溶液中での生成条件は報告されているが³⁾、加熱状態での変化は知られておらず、此の系の状態図の研究は従来発表されていない。

今回の測定によれば、NN に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (NS と略記) が少量加わった反応物は常温では IV 型 NN と複塩 A との混合物であり、NS 6% までは NN の IV→III 転移が遅くなって転移が次第に高温側に移り、51°C で一部に IV→II 転移も起こって NN の III 型、II 型と A の混合物となった。また III→II の転移もやや遅れて 89°C 程度で起こり、それ以上で II 型 NN と A の混合物となった。NS 6% 以上では IV→III 転移は認められず、51°C で IV→II が起こった。また、I 型 NN の生成領域は低温側に拡がり、NS 6% では 107°C で I 型 NN (NS を含む固溶体) の単相となった。

融点は NS が 7.5% まで加わると次第に高くなって 181°C に達し、ここまでは I 型 NN の初晶領域である。NS が 7.5% 以上になると NS の初晶領域となり、融点は急に高くなる。

複塩 A は加熱により 162°C で I 型 NN と NS とに分解する。さらに温度を上げると 181°C で融液と NS とになる。この状態から冷却すると 181°C で I+NS となるが、162°C での I+NS → A の反応は包晶反応でしかも固体反応であるために十分進行しない。またこの際の I 型 NN (多量の NS を固溶) は冷却過程で 107°C 以上では容易に分解せず、107°C 以下で II+A となる。

従って NN 3 mol, NS 1 mol の配合物を 181°C から室温に冷却すると大部分は複塩 A となるが、一部に NS と IV-NN とが残る。A を十分に生成させるためには NN 3 mol, NS 1 mol の配合物に少量の水を加え、150~160°C 付近で反応させながら乾燥すればよい。

複塩 B は NN 2 mol, NS 1 mol の配合物を 100°C 程度以上で反応させて冷却してもまったく生成しない。NN 2 mol, NS 1 mol の配合物に少量の水分を加えて室温付近ですりつぶしながら反応させ、徐々に乾燥させると B がほぼ純粋に得られる。一旦生成した B は乾燥状態ではかなり安定で 180°C まで加熱しても容易に分解しないが、水を 10% 加えて加熱すると 50°C で一部が分解し、80°C では大部分が分解して複塩 A と NS となった。この分解物に水を少量加えて室温で混合し放置しておくと再び B

3) "Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds", Tennessee Valley Authority, May 1967.

2) Taketoshi Yanagi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 20, 1351 (1965).

となった。

この複塩 B は化成肥料中にしばしば存在する⁴⁾。硝酸系化成肥料の造粒は 80°C 程度以上で行なわれることが多いので、造粒過程では A と NS となっており、冷却して貯蔵する間に徐々に B となるものと思われ、このような変化が硝酸系化成肥料の固結し易い一因となると考えられる。

この系について NN-KN 系に準じて吸湿試験を行なった結果を図 4 に示す。吸湿性は $NN > A > B$ と減少する。この場合も複塩になっている場合と混合物の場合とではほとんど差は認められなかった。

粒状硝酸アンモニウムは工業的に十分な乾燥を行なうことは容易でない。この乾燥には NN の相転移が大きく寄与し、NS が複雑な影響を与える⁵⁾。この理由は今回の試験結果から良く理解できる。

3.3 $NH_4NO_3-NH_4Cl$ 系

測定によって得られた状態図を図 5 に示す。この系には複塩の生成はなく、共晶点は 87 : 13, 141°C にある。 NH_4Cl が 13% より増すと融点は急に高くなる。160°C 以上になると NH_4Cl の

図 4 $NH_4NO_3-(NH_4)_2SO_4$ 系の吸湿試験結果 (30°C, 相対湿度 80%)

1: 純 NN, 2: NN 3 mol, NS 1 mol の混合物, 3: 複塩 A, 4: NN 2 mol, NS 1 mol の混合物, 5: 複塩 B

図 5 $NH_4NO_3-NH_4Cl$ 系状態図

気化による発泡が多くなる。

3.4 $NH_4NO_3-CO(NH_2)_2$ 系

測定によって得られた状態図を図 6 に示す。この系にも複塩の生成はなく、共晶点は 52 : 48, 44°C であった。この系は著しく吸湿性であり、両者の混合は実用上は好ましくない。測定に際しても試料の秤取や混合は脱湿装置を備えた室で迅速に行なった。なお、この系については Berman⁶⁾ および Howells⁷⁾ によっても研究されている。

図 6 $NH_4NO_3-CO(NH_2)_2$ 系状態図

3.5 $NH_4NO_3-NH_4H_2PO_4$ 系

この系の配合物を加熱して完全に融解し透明になる温度、および融解物を 1~2°C/min で冷却して初晶が析出する温度を図 7 に示す。 $NH_4H_2PO_4$ 14% で融点が最低 (148°C) となり、Schrodt⁸⁾ の結果と一致する。この組成より $NH_4H_2PO_4$ の多い側は $NH_4H_2PO_4$ の初晶領域で、この領域では冷却の際の初晶温度は融点 (加熱による完全融解温度) よりかなり低い。これは $NH_4H_2PO_4$ が過冷却され易いことによると思われる、また加熱によりリン酸の一部が縮合することが考えられるのでその影響にも依ると思われる。このように初晶温度が下がることはリン酸一アンモニウムを含む硝酸系化成肥料の溶融造粒には好都合と思われる。なお、今回の実験でリン酸一アンモニウム以外の塩が初晶としてあらわれる場合には、融点と初晶温度とはほとんど一致した。

図 7 $NH_4NO_3-NH_4H_2PO_4$ 系

1: 融点, 2: 初晶温度

4) J. Ando, J. P. Smith, M. R. Siegel, J. E. Jordan, *J. Agr. Food. Chem.*, 13, 191 (1965).
5) 安藤淳平, “化学肥料の研究”, 日新出版 (1965) p. 181.

6) A. G. Berman, K. K. Moroz, *Z. Neorg. Khim.*, 12, 551 (1967).
7) W. J. Howells, *J. Chem. Soc.*, 1929, 910.
8) V. N. Schrodt, *J. Chem. Eng. Data*, Pt. 1, 476 (1962).

3.6 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KCl}$ 系

この系では反応により NH_4Cl と KNO_3 を生成することがよく知られている。原料配合物を一旦加熱融解させて反応させ、冷却して初晶の生ずる温度を測定した結果を図 8 に示す。

図 8 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KCl}$ 系の初晶温度

初晶温度は KCl 13% 付近で最低 (139°C) となるが、この系は実際には二成分系ではないのでこの組成で完全に固化する温度はこれより低く、約 135°C であった。これより NN 側では初晶は NN (少量の KNO_3 を含む) であり、 KCl の多い側では初晶は NH_4Cl であって初晶温度が急に高くなる。 KCl 20% 以下では常温での生成分はⅢ型 NN (KNO_3 を含む) と NH_4Cl の混合物であるが、 KCl がさらに多くなると KCl と NH_4Cl の固溶体が生成する。

3.7 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ 系

この系の融解物の冷却時の初晶温度を図 9 に示す。初晶温度は K_2SO_4 8.5% までは徐々に高くなるが、8.5% 以上では急に高くなり $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と K_2SO_4 との固溶体が初晶となる。すなわち、この系では K_2SO_4 の一部が NH_4NO_3 と反応して $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と KNO_3 を生ずる。

K_2SO_4 10% の場合の反応生成物は室温ではⅢ型 NN 、少量の複塩 $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (少量の K が NH_4 に置換固溶したもの)、および固溶体 $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$ の混合物である。 NN 3 mol と K_2SO_4 1 mol との加熱反応物は、室温では複塩 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$ 、 $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ および $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$ の混合物であった。

図 9 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ 系の初晶温度

NN 2 mol と K_2SO_4 1 mol との配合物を 180°C 程度に反応させて冷却すると、生成物は $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$ と $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$ の混合物となった。此の組成の配合物に水を加えて室温で反応させると、 $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の NH_4 の一部が K で置換された形の複塩となった。これらの塩類間に下記のような可逆変化がおこることが明らかになった。

固結の原因の調査のためにフィンランドの化成肥料工場から著者の研究室に空輸された硝酸系化成肥料 15-20-15 の固結物 (水分約 1% 含有) について調べた結果、粒の滑かな表面の各所に突起して $2(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$ の結晶が生成し粒と粒をつないでいることが認められた。この試料を 80°C (造粒温度) に加熱したら上記の複塩は上式に従って $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$ と $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$ とに分解し、わづかの水分を与えて室温に放置したら再び $2(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$ が徐々に生成した。

このような変化は水分を媒介として起こるので、水分を減らすことが固結防止の最大の要件であるが、それ以外にも、一層の研究を進めることにより、組成的あるいは操業的に固結防止のよい条件を見出して行くことが必要であると思われる。

3.8 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ 系

此の系の配合物を加熱融解し、冷却して初晶の析出温度を測った。その結果を図 10 に示す。

最低初晶温度は 140°C で 75:17:8 付近にあり、これより NN 側では NN 、 KNO_3 側では KNO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 側では $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ が初晶として生ずる。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の一部は KNO_3 と反応して KH_2PO_4 を生成し、これが $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と固溶体を造る。図 7 の場合と同様に、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の初晶領域では完全融解温度は初晶温度より 5~10°C 程度高い。それ以外の領域では両者はほぼ一致する。

160°C で完全な融液を保つ限界は NN の少ない側では 55:25:20 であり、 $\text{N-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ の換算では 24-15-9 に相当する。これより $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ や KNO_3 が増すと、160°C では融液中にこれらの結晶を含むスラリーとなる。

この系では $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の起こす反応は一部が KNO_3 と反応して KH_2PO_4 と NH_4NO_3 となるだけであるから、反応生成塩類は

図 10 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ 系の初晶温度 (°C)

NH_4NO_3 - KNO_3 系塩類に $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (わづかの KH_2PO_4 が固溶) が混合したものである。 NH_4NO_3 - KNO_3 の 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 の配合物 100 部に対し $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 50 部を加えて反応させたものにつき、高温 X 線装置で調べたが、その結果は $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を含まない NH_4NO_3 - KNO_3 系 (図 1) とほぼ同じであった。製品中に III 型 NN (KN を固溶) と複塩 $\text{NN} \cdot 2\text{KN}$ および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を含む化成肥料の製品について高温 X 線分析で調べた結果も、図 1 の場合と同様の相変化をおこすことが示された。

3.9 NH_4NO_3 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - KCl 系

この系の配合物を融解させ冷却して初晶の析出温度を調べた結果を図 11 に示す。最低初晶温度は 130°C で 78 : 12 : 10 付近であり、これより KCl 側で KCl 20% 付近までは NH_4Cl が初晶となり、また $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 側では $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (少量の KH_2PO_4 が固溶したもの) が初晶となる。初晶温度と融点とでは、NN および NH_4Cl の初晶領域ではほとんど差がなく、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の初晶領域では後者が前者より $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 高い。

NH_4Cl の初晶領域に入ると初晶温度は急に高くなる。此の点は図 5 と同様である。 160°C で完全な融液を保つ限界は、NN の少ない側では 53-32-15 で $\text{N-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ で表わすと 22-19-9 に相当する。この系でも 160°C 以上になると NH_4Cl の揮発がかなり顕著になる。この NH_4Cl の揮発損失をできるだけ防いで、カリウム分の多い組成のものを溶融造粒法で造るためには、NN- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 系の融液、またはこれに 10% 程度の KCl を加えた

図 11 NH_4NO_3 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - KCl 系の初晶温度 ($^\circ\text{C}$)

図 12 NH_4NO_3 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - K_2SO_4 系の初晶温度 ($^\circ\text{C}$)

融液に加熱した KCl 粉末を加えて急速に混合し、スラリー状態として直ちに滴下させ冷却する方法をとるのが良いと思われる。なおこの系では組成により温度が高くなると燃焼を起こし易いことが知られており⁹⁾、製造や製品の取扱いには注意を要する。

3.10 NH_4NO_3 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - K_2SO_4 系

この系について測定した初晶温度を図 12 に示す。この系は全般に高融点であり、 K_2SO_4 8.5% ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ のない場合) ないし K_2SO_4 11% ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 30% の場合) よりも K_2SO_4 の多い側では $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2\text{SO}_4$ の初晶領域で融点は著しく高くなる。 160°C で完全な融液を保つ限界は NN の少ない側では 60-30-10 付近、すなわち $\text{N-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ で 24-18-5 で成分的に偏っている。従って融点や初晶温度の関係から見ると溶融造粒には KCl の場合ほど好適でないと思われる。ただし此の系の製品は NH_4NO_3 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - KCl 系の場合のような燃焼性が無い点は利点である。

この系でも $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の一部は K_2SO_4 と反応して少量の KH_2PO_4 を生じ、これが $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と固溶体を造るが、その他の塩類の生成状態や熱変化などは NH_4NO_3 - K_2SO_4 系の場合と大差がなかった。

(昭和 45 年 4 月、日本化学会第 23 年会講演)

この研究に際し実験の一部を手伝っていただいた中央大学理工学部秋山堯助手に謝意を表します。

9) A. B. Parker, N. Watchorn, *J. Sci. Food. Agr.*, 16, 355 (1965).