

過塩素酸アンモニウムの研究

I. 界面活性剤・染料による晶癖変化

伊藤 功一*・疋田 強**

1. まえがき

過塩素酸アンモニウム（以下APと略す）は爆薬カーリットの主成分であると共に、近時ロケット用固体推進薬の酸化剤として広く世界的に用いられている。燃焼速度は固体推進薬の重要な性能の一つであるが酸化剤であるAPの分解速度がそれに対して大きな役割を占めている事は論をまたない。固体推進薬において酸化剤とバインダーを結合させる時、ある種の界面活性剤を添加すると燃速を増加させる事が出来る事は既に報告があるが、AP単体に対する効果についてはまだ報告されていない。筆者等はAPを飽和溶液より晶出させる時、その母液に微量のある種の界面活性剤を添加すると晶癖変化の著るしいAPを得る事ができた。このAPの分解速度は普通のAPに比し分解速度が著るしく、又熱分解の過程において着るしい特徴を有する事が判つた。我々はこの界面活性剤の添加による晶癖変化の著るしいAPを主な対象として研究をすすめたのであるが、第1報において、界面活性剤等の添加によるAPの晶癖変化について報告し、第2報に、それらAPの熱分解について報告する。

2. 緒 論

晶癖とは結晶の成長に伴い形成される結晶の外形の特徴のみに関する語で結晶の内部構造には関係しない。結晶構造は同じであるが結晶の外観が異なる時晶癖変化があると称し、この事は結晶の成長速度に影響を与える各種因子の相違により起る。これを支配する因子は甚だ多いが1) 結晶の内部構造によるもの2) 溶液の性質によるもの3) 温度勾配、濃度勾配によるものの3つに通常大別される。この中特に2)の溶液の性質によるものの中、不純物の影響による場合が特に多い。特定面に不純物が吸着され、そのためにこの面の法線成長速度がおそくなるからである。

不純物による晶癖変化に関する研究は古くから数多くあり、Buckley¹⁾は各種染料による無機結晶の晶癖

変化を非常に多数の例により報告して居る。彼は無機塩類の飽和溶液よりの晶出に際しある種の染料を溶液に添加して晶癖変化した結晶を得たが、これらの晶癖変化は染料が結晶の特定面に吸着されその面の成長を阻害するからだとし、染料の吸着は吸着しようとする染料のスルホン基の酸素の triangle と硫酸根の様なオキシ酸のアニオンの酸素の triangle 間の相似によると説明した。J. Whetstone^{2) 3)}は硝安に対するAcid mazentの吸着に関し硝安の{100}面上で染料のスルホン基と硝安のNO₃⁻イオンを重ねる事が出来る事を発見し、容易に置換して吸着され得る事を報告している。不純物による晶癖変化機構に関する山田⁴⁾の諸説の紹介に依ると、Garett⁵⁾は不純物の結晶面への吸着は、例えば同じ官能基で同じ配置を有すると思われるものでも物質が変わると異なる面に吸着され、濃度が変化すると結晶の形状変化も異なる様にその反応型は複雑であるが、この事を次の様に説明している。不純物が選択的に吸着して結晶の成長速度や成長様式を変え、吸着によつて表面エネルギーの関係が変化し、更に結晶上の特定の位置を封鎖して他の位置へ晶出しやすくする。この理由として不純物が過飽和溶液や析出塩より強い電荷の官能基を持つから選択吸着すると説明している。

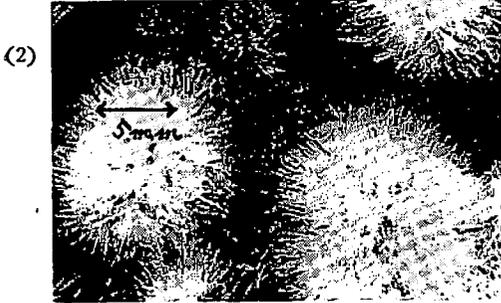
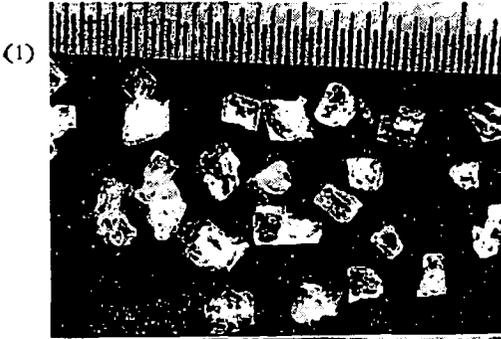
染料を無機塩類の飽和溶液よりの晶出に際して溶液に添加して晶癖を変化させた研究は前述の通りBuckey等により数多くなされているが、界面活性剤を添加する研究はまだ例が少ない。Michaels⁶⁾はアジピン酸の晶癖に対する界面活性剤(BDBS等)の影響と結晶面の成長速度を測定して調べた。

土屋⁷⁾は硝安に対する各種界面活性剤と染料の晶癖への影響を非常に多数の実験例より調べ、これらの作用は成長しつつある結晶の表面への吸着であつて、吸着に関与する官能基はアミン、サルフェート、スルホネートであり、此等は硝安のアンモニウムイオン、硝酸イオンの何れかと構造上類似性を有し、それに置き換つて静電的に吸着する事をWhetstoneと同様にModelをあげて説明している。

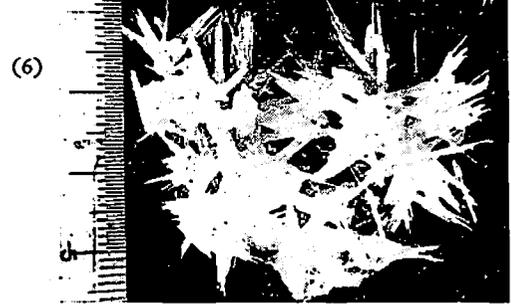
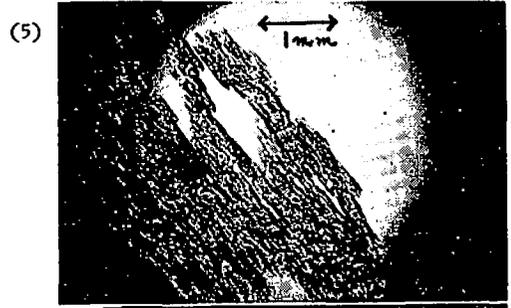
昭和40年5月20日受理

* 日本カーリット(株)保土谷工場 横浜市保土谷区弘岡町

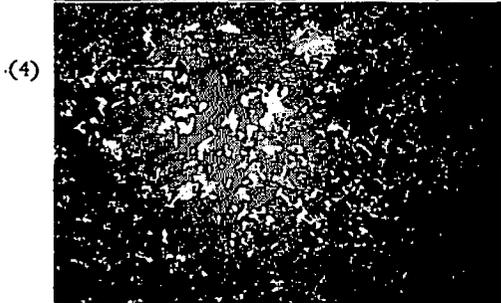
** 東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区



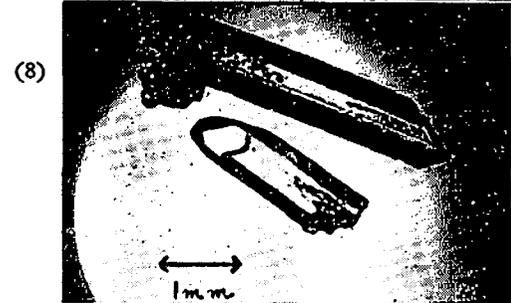
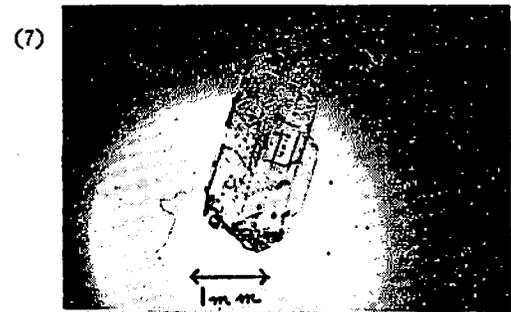
(1) 純 AP
 (2) SDD 添加 AP ビーカー中。(H₂O に対し 0.1% 添加)



(5) SDBS 添加 AP (H₂O に対し 0.1% 添加) 顕微鏡写真
 (6) Direct Yellow R 添加 AP (H₂O に対し 0.05% 添加)



(3) SDD 添加 AP (H₂O に対し 0.1% 添加) 顕微鏡写真
 (4) LA 添加 AP (H₂O に対し 0.1% 添加) 顕微鏡写真



(7) Methyl Orange 添加 AP (H₂O に対し 0.05% 添加) 顕微鏡写真
 (8) Orange II 添加 AP (H₂O に対し 0.05% 添加)

筆者等は同様な効果をAPに期待しAP結晶をその飽和溶液より晶出させる際、その母液に各種界面活性剤、染料等を微量添加した所、添加したものの幾種類かについて、種々の晶癖変化の著るしいAP結晶を得る事が出来た。

3. 晶癖変化実験

晶癖変化に対し著るしい効果のある添加物質を見出すため次の実験を行なった。40°CのAP飽和溶液を40cc、40°Cの恒温水浴中のビーカーにとり、溶液の水に対し0.05~0.1%の各種界面活性剤、染料を加

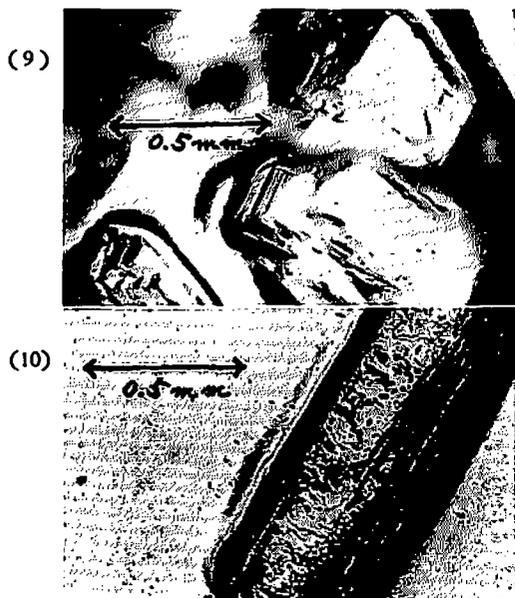
え、攪拌溶解させた後、恒温水浴の電源を切って水浴の水を自然放冷して一夜放置し、晶出したAP結晶の晶癖を調べた。晶癖変化への効果が無かつた時は3~6mm巾の直方体状の典型的な斜方晶が得られるが、晶癖変化の著るしい時はAPが針状、薄片状等の形で現れてくる。

4. 実験結果

4.1 界面活性剤添加の時

AP結晶に対し著るしい晶癖変化を与えた界面活性剤の代表的例は次の通りである。(写真1~5参照)

| | 活性剤の型 | 活性剤の名前 | 構造式 |
|------------|------------|---|--|
| (A) 針状晶 | Anionic | Sodium dinaphtylmethane disulfonate (SDD) | <chem>NaO3S-C1=CC=C2C=CC=C1C2-CH2-C1=CC=C2C=CC=C1C2-SO3Na</chem> |
| (B) 微細の結晶 | Anionic | Sodium laurylsulfate (SLS) | <chem>C12H23OSO2Na</chem> |
| | Alkylamine | Laurylamine (LA) | <chem>C12H23NH2</chem> |
| | Cationic | Laurylamineacetate (LAA) | <chem>C12H23NH2·CH3COOH</chem> |
| (C) 薄片状の結晶 | Anionic | Sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) | <chem>H22C12-C1=CC=C2C=CC=C1C2-SO3Na</chem> |
| | Anionic | Dialkylsulfosuccenate | <chem>NaSO3-CH(COO·R)-COO·R</chem> |



(9) LA 添加 AP の表面 (モールドイング法)
(10) SDD 添加 AP の表面 (レプリカ法)

微細な結晶というのは、どんなに徐冷して晶出させても大きく成長せず、60メッシュ通過が大部分である様な粒度の結晶で、結晶の全面に亘り結晶成長が抑

制されたものであろう。(写真4)薄片状結晶というのは微細な結晶が薄片状に集合したものの概で(写真5)こわすと、微細な結晶にほぐれてしまう。

一通りの界面活性剤市販品全部に亘り数多くの実験を行なったが著るしい効果のあつたものは上記数種に限定された。

又写真(9)、(10)はそれ等の表面をモールドイング法、レプリカ法により転写し顕微鏡撮影したものである。LAを晶出時、溶液の水に対し0.1%添加した時得たAPの粒度の1例をあげると次の通りである。(60°Cより18°C迄放冷して晶出した)

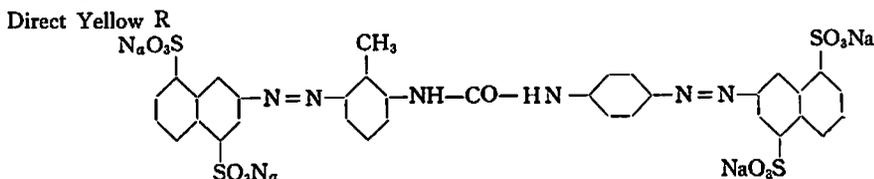
表 1

| 32#止 | 65#止 | 100#止 | 150#止 | 250#止 | 250#通 |
|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 2.5 | 11.6 | 24.2 | 22.7 | 25.6 | 13.4% |

4.2 染料添加の時

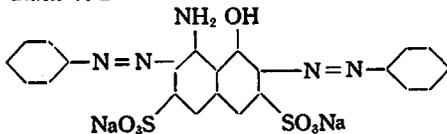
界面活性剤と同様染料について晶癖変化に対し効果のあるものを求めた。東京大学工学部合成化学科橋本研究室の好意で得た数十種類についてのみ実験を行なったにすぎぬが効果のあつたのは次の通りであつた。(写真6, 7, 8参照)

A. 針状晶を与えたもの

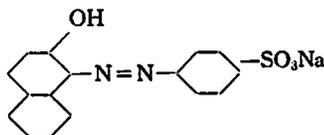


B. 針状乃至柱状晶を与えたもの

Naphthol Blue Black 10 B

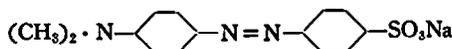


Orange II



C. 板状晶を与えたもの

Methyl Orange



Direct Yellow R はどんなに徐冷しても細い針状晶しか得られなかつたが、Orange II は細い針状晶から相当太い柱状晶迄、Orange II の濃度や結晶成長の条件により変化させる事が出来る。所望の形の柱状の単結晶を作る時に有用である。

上記に示した以外の界面活性剤、染料にも種々の晶癖変化を与えたものは可成りあつたが、著るしい晶癖変化を、しかも晶出条件の多少の差にも拘らず常に一定の形の晶癖変化を与えたものは上記の数例にすぎなかつた。我々は次報で報告する様にこれらの晶癖変化の著るしいAPの熱分解の特異性に特に注目したため、晶癖変化を与える添加物質をあまねく網羅する事や、効果を与える最小の濃度については特に詳しい観察は行なわず溶液の水に対し0.05~0.1%程度で効果のある時効果のある物質と認める事とした。

5. 晶癖変化したAPのX線回折による解析

5.1 X線粉末法による解析

X線粉末法により、純AP(3回再結晶)、変形APの回折線の強度、位置を求めて比較し、ASTM; X-ray diffraction Card 8-451記載のデータとも比較し、変形APの内部構造に変化があつたかどうかを確かめた。

試料はめのう乳鉢で約300メッシュに粉碎し、乾燥したものを理学電機製ディフラクトメーター“ガイガーフレックスD-2F型”により測定した。使用したX線はCu K α 線($\lambda=1.5418\text{\AA}$)で $2\theta=35^\circ\sim 15^\circ$

の範囲で回折強度を自動記録した。測定条件は Scale factor 32, Multiplier 1, Time Const 4, スリット $1^\circ, 1^\circ, 0.2$, speed $1^\circ/\text{min}$, 25kV 10mA である。ASTM カード記載の数値は表2の通り

表 2

| Cu-K α 線 ($\lambda=1.5405$) Filter Ni | | | | |
|--|--------------------|---------|-----|---------|
| $2\theta^*$ | $\alpha\text{\AA}$ | I/I_1 | h | k l |
| 15.3 | 5.80 | 26 | 1 | 0 1 |
| 19.4 | 4.58 | 100 | 0 | 1 1 |
| 22.7 | 3.922 | 43 | 2 | 0 1 |
| 23.9 | 3.724 | 33 | 0 | 0 2 |
| 24.7 | 3.611 | 61 | 2 | 1 0 |
| 25.8 | 3.455 | 9 | 1 | 0 2 |
| 27.5 | 3.249 | 51 | 2 | 1 1 |
| 30.1 | 2.970 | 42 | 1 | 1 2 |
| 30.8 | 2.899 | 26 | 2 | 0 2 |
| 34.6 | 2.595 | 29 | 1 | 2 1 2 |
| 35.2 | 2.552 | 3 | 3 | 1 1 |
| 38.0 | 2.374 | 3 | 3 | 0 2 |
| 38.6 | 2.334 | 1 | 2 | 2 1 |
| 39.1 | 2.305 | 3 | 4 | 0 0 |
| 40.2 | 2.243 | 1 | 1 | 2 2 |
| 40.9 | 2.205 ∇ | 12 | 4 | 0 1 |
| 41.2 | 2.191 | 16 | 3 | 1 2 |

注 * 2θ の値は Bragg の条件 $n\lambda=2d\sin\theta$ より計算

純AP及び変形APの測定結果は表2~4, 図1~3に示す。

表 3

| 純 AP | | | | | |
|-----------|--------------------|---------|-----|-----|------|
| 2θ | $\alpha\text{\AA}$ | I/I_1 | h | k | l |
| 15.2 | 5.829 | 24 | 1 | 0 | 1 |
| 19.2 | 4.623 | 81 | 0 | 1 | 1 |
| 22.5 | 3.952 | 57 | 2 | 0 | 1 |
| 23.7 | 3.754 | 54 | 0 | 0 | 2 |
| 24.5 | 3.633 | 100 | 2 | 1 | 0 |
| 25.6 | 3.480 | 8 | 1 | 0 | 2 |
| 27.3 | 3.267 | 92 | 2 | 1 | 1 |
| 29.9 | 2.988 | 43 | 1 | 1 | 2 |
| 30.6 | 2.921 | 27 | 2 | 0 | 2 |
| 34.4 | 2.607 | 30 | 1 | 2 | 1, 2 |

表 4

| SDD 添加 AP. | | | | | |
|------------|--------------------|---------|-----|-----|------|
| 2θ | $\alpha\text{\AA}$ | I/I_1 | h | k | l |
| 15.3 | 5.829 | 27 | 1 | 0 | 1 |
| 19.3 | 4.623 | 91 | 0 | 1 | 1 |
| 22.6 | 3.952 | 52 | 2 | 0 | 1 |
| 23.8 | 3.754 | 55 | 0 | 0 | 2 |
| 24.5 | 3.633 | 100 | 2 | 1 | 0 |
| 25.7 | 3.480 | 9 | 1 | 0 | 2 |
| 27.3 | 3.267 | 68 | 2 | 1 | 1 |
| 30.0 | 2.988 | 52 | 1 | 1 | 2 |
| 30.7 | 2.921 | 33 | 2 | 0 | 2 |
| 34.4 | 2.614 | 33 | 1 | 2 | 1, 2 |

表 5

| LA. 添加 AP | | | | | |
|-----------|--------------------|---------|-----|-----|------|
| 2θ | $\alpha\text{\AA}$ | I/I_1 | h | k | l |
| 15.2 | 5.829 | 24 | 1 | 0 | 1 |
| 19.2 | 4.623 | 81 | 0 | 1 | 1 |
| 22.5 | 3.952 | 57 | 2 | 0 | 1 |
| 23.7 | 3.754 | 54 | 0 | 0 | 2 |
| 24.5 | 3.633 | 100 | 2 | 1 | 0 |
| 25.6 | 3.480 | 8 | 1 | 0 | 2 |
| 27.3 | 3.267 | 92 | 2 | 1 | 1 |
| 29.9 | 2.988 | 43 | 1 | 1 | 2 |
| 30.6 | 2.921 | 27 | 2 | 0 | 2 |
| 34.4 | 2.607 | 30 | 1 | 2 | 1, 2 |

純AP, 変形 AP 共にX線回折角すなわち, 面間隔は一致し, ASTM カードとも一致する。回折強度

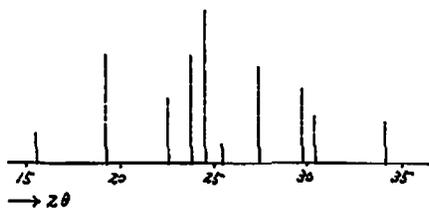


図 1 純 AP X線回折図

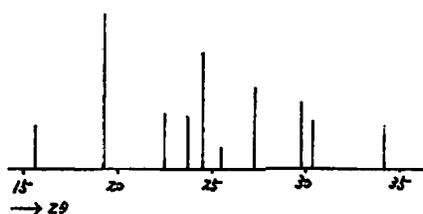


図 2 SDD を晶出時添加した AP X線回折図

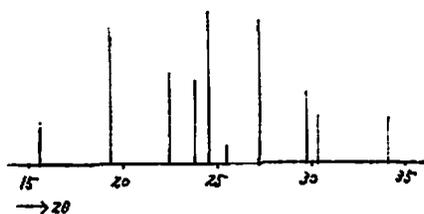


図 3 LA を晶出時添加した AP X線回折図

比 I/I_1 (最も強いものを 100 としそれとの比) の一致が見られないのは AP 粉砕品の各結晶面の配向性によるものであろう。したがって界面活性剤添加により変形した AP は結晶構造には変化がなく外形の変化があるのみで, AP に相違なく, 著るしく晶癖変化した AP である事が確められた。

5. 2 X線回折結晶写真法による解析

界面活性剤 (SDD) と染料 Orange II, 染料 Direct Yellow R の晶出時添加によって得た AP はある条件の下では外觀が皆同様な針状結晶となつている。これらの針状品は果してどの軸方向が伸長してか様な形になつたかを調べるため各の単結晶を用いて, 単結晶の長方向を廻転軸として X線回折結晶写真法により結晶の長方向の方位を測定した。何れの結晶も長さ約 5 mm 太さ 0.2 mm 程度の単結晶をえらび試料とした。測定条件は次の通り。

管球電流電圧を夫々 15mA, 35kV., X線入射孔 0.5mm ピンホール, X線 CuK α 線 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) フィルム サクラ X-ray 露出時間 30分 撮影した写真は 11, 12, 13 に示す。

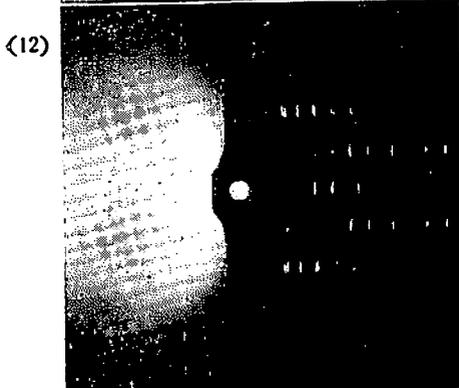
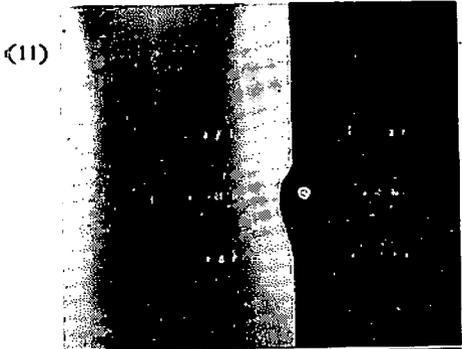


写真 11 Direct Yellow R 添加 AP

写真 12 Orange II 添加 AP

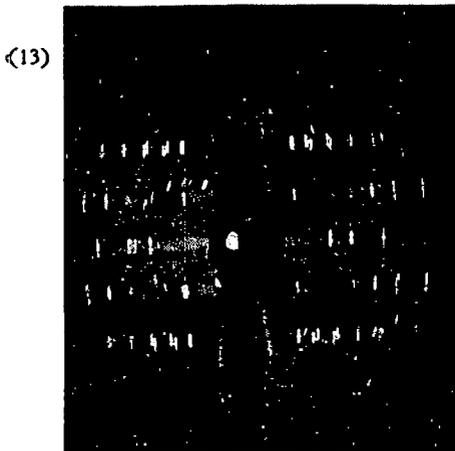


写真 13 SDD 添加 AP

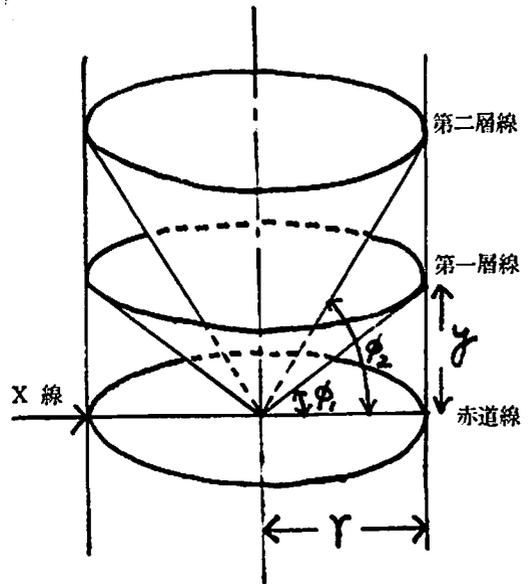


図 4 X線廻転結晶写真法による解析

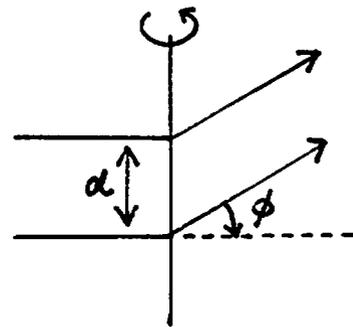


図 5 X線廻転結晶写真法による解析

は各回折点は赤道線に平行な線上に並ぶ。第 n 層線については

$$d = \frac{n\lambda}{\sin \phi_n}$$

y_n を赤道線と第 n 層線の距離、 r をカメラ半径とすると、

$$d = \frac{n\lambda}{y_n / \sqrt{r^2 + y_n^2}}$$

図 4、5 に於て廻転軸方向の構造周期を d とすれば回折X線の進む方向は

$d \sin \phi_n = n\lambda$ で与えられる。但し λ はX線の波長、 $n=0, 1, 2, \dots$ したがって $n=0$ の時は図 4 に於てX線は直進し円筒カメラ上では赤道線となり、 $n=1, 2, \dots$ の時夫々回折線は ϕ_1, ϕ_2, \dots の角度で曲り、夫々円筒カメラ上に第一層線、第二層線を書く事となる。したがって円筒カメラの廻転結晶写真で

したがって写真 9, 10, 11 より各々の y_n を測定すれば各々の d が求められる。この様にして求めた各々の長方向の d の値は次の通りであつた。

Direct Yellow R 添加 AP $d=5.6\text{\AA}$

Orange II " " $d=9.2\text{\AA}$

SDD " " $d=9.2\text{\AA}$

一方 AP の格子定数は $a_0=9.13\text{\AA}$, $b_0=5.79\text{\AA}$, $c_0=7.47\text{\AA}$ である。Direct Yellow R 添加の AP は b 軸が伸長したものであり、他の 2 つは何れも a

軸が伸長したものである事が判り、外観は同様でも軸方位は異なるという興味ある結果が得られた。

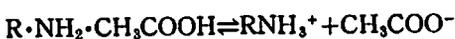
6. 考 察

A Pをその飽和溶液から晶出させる際に、染料及び界面活性剤を添加して得られる晶癖変化したA Pは従来の定説通り、染料や界面活性剤の官能基がA P結晶の特定面に吸着し、その結晶面の相対的成長速度を変化させるためであると考えられる。この時結晶の成長仕方に2通り考えられ、(1) 結晶の特定面に吸着が起るとその面方向の成長が阻害され、相対的に周囲の面の成長速度が大きくなって、被吸着面が広く発達する場合、(2) Garrett²⁾ が説明している様に不純物と固相間に平衡が成立して、不純物が結晶面に固定されていない時は一時的に成長を妨害しても脱着して結晶物質におきかわるから成長を抑制する事はない様な場合、この様な時は Whetstone³⁾ によれば脱着する異分子は host crystal 上に結晶構造の乱れを残し、これらの不整構造は結晶成長の活性点として作用する可能性があり、被吸着面が急速に成長する。そしてこの時は不純物は脱着するため結晶中に残存するのは少量となり皆無の時もある³⁾ 云われている。

本報告の結果では Methyl Orange による板状晶は(1)に属し、SDD や、Direct Yellow R、Orange II による針状晶は(2)に属すると思われる。

A Pに晶癖変化を与える物質はすべてアミンカスルホン基かサルフェート基を有するものであつて、Whetstone³⁾ の説の通り、 $-\text{NH}_3^+$ が NH_4^+ に、 $-\text{SO}_3^-$ が ClO_4^- に夫々置換して吸着したと考えられる。 SO_3^- の吸着に関してはA Pの場合、 ClO_4^- はClを中心にOが正四面体の頂点になつているので、Oxygen triangle に4つの組合せが考えられるから、硝安の時の様に SO_3^- の Oxygen triangle と NO_3^- の Oxygen triangle が丁度一致して吸着の方向が定る様な訳にはゆかない³⁾。したがつて SO_3^- の吸着面の選択性については明確に説明出来ない。Direct Yellow R 吸着の針状晶が *b* 軸に伸長し、SDD、Orange II 吸着の針状晶が *a* 軸に伸長したのはこの辺の事情を物語っている事に他ならない。

又興味ある現象は界面活性剤、LA や LAA、添加の場合である。



両方共、 $\text{R}\cdot\text{NH}_3^+$ が生成するから、この $\text{R}\cdot\text{NH}_3^+$ が

AP の NH_4^+ と置換して吸着するのであるが、これらを添加した時、どんなに徐冷して晶出させても、大きな結晶とはなり得ず、全面に亘り成長が抑制されて60メッシュ通過が大部分の様な微細な結晶となる。

$\text{R}\cdot\text{NH}_3^+$ はA P結晶のどの面にも置換・吸着出来る事を示している。この種のA Pは室温放冷の状態でも晶出した時でも200メッシュ通過の結晶が可成りあり、晶出条件に依れば粉碎品と同程度の粒度のものが得られる利点もある。これらのものは写真(9)で見られる様に、外観は純A Pとあまり変らない。

7. ま と め

A Pの飽和溶液からA Pを晶出させる際、ある種の界面活性剤、染料を添加して晶癖変化の著るしいA Pを得た。これらの機構としては染料、界面活性剤の官能基たるアミン・スルホン基等がA P結晶の特定面に夫々 NH_4^+ 、 ClO_4^- と置換して吸着しその面の成長を阻害するためと考えられる。晶癖変化したものの中針状のものには同様な形をして居ても *a* 軸が伸長したものと *b* 軸が伸長したものがある。 RNH_3^+ が吸着したA Pは全面に亘り成長が阻害され、微細な結晶にしかなり得ない。

8. 謝 辞

本研究を行なうに当り御指導いただいた日本カーリット株式会社、千藤管理部長、福田保土谷工場副工場長、石群馬工場副工場長、実験に御協力いただいた森本國夫氏、山本清氏、界面活性剤を心よく御提供下さつた花王石鹼株式会社、ライオン油脂株式会社、染料の御提供を仰いだ東大・工・合成化学科橋本助教に心から感謝の意を表する。

文 献

- 1) H. E. Buckley; Crystal Growth, J. Wiley & Son (London) (1951)
- 2) J. Whetstone; Trans Farad Soc., 51, 973 (1955)
- 3) J. Whetstone; Disc Farad Soc., 16, 132 (1954)
- 4) 山田保(化学工学, 26, 1277 (1962)
- 5) D. E. Garrett; Brit. Chem. Eng. 4, 673~ (1959)
- 6) A. S. Michael J. Phys. Chem., 64, 13 (1960)
- 7) 土屋能男, 工業火薬, 22 138 (1961)
- 8) K. Venkatesan, Proc. Indian Acad. Science 46A, 134 (1957)

Study of the Ammonium Perchlorate

I. Crystal Habit Modification By Surfactants and Dyes.

by Koichi Ito* and Tsutomu Hikita**

Crystal habits of Ammonium perchlorate (AP) were modified by addition of some surfactants or dyes into the mother liquid of AP when AP was crystallized from its saturated solution. Since these habit modifiers are adsorbed selectively on the growing surfaces of AP crystals, the relative grow rates of the crystal face and the habits are modified.

By the addition of sodium dinaphtyl methane disulfonate, Orange II and Direct Yellow R needle crystals of AP were obtained respectively. Thereby it is noteworthy that sodium dinaphtyl methane disulfonate and Orange II elongate the *a* axis of AP crystal, while Direct Yellow R elongates the *b* axis.

As alkylamine can perhaps be adsorbed on the growing crystal faces nonselectively, crystals of AP cannot grow and all crystals are fine.

(*Hodogaya Factory, The Japan Carit Co Ltd. ** Faculty of Engineering, University of Tokyo)

過塩素酸アンモニウムの研究

II. 熱分解に関する研究

伊藤 功一*・疋田 強**

1. 緒 論

過塩素酸アンモニウム (以下APと略す) の熱分解については近時ロケット用固体推進薬の酸化剤としてAPが実用上の卓越性を示して以来、固体推進薬の燃焼研究の基礎としてその研究は活発で非常に数多くの研究がなされている。

熱分解の機構については Bircumshaw¹⁾ の報告が定説となつているが、APの熱分解には低温側(300°C以下)の第一段反応と高温側(300°C以上)の第二段反応があり、第一段で20~30%分解し、残渣はなお純APであつてこれが第二段で分解する事を見出し、第一段では $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_3 \rightarrow$ 生成物の電子交

換反応であり、第二段は $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ → 生成物の陽子交換反応であると提議した²⁾。

AP結晶では元来 ClO_4^- イオンに比し NH_4^+ イオンが相当小さいのでこれが本来の格子点を外れて格子間におりこみ、「わりこみ」イオンとなり、Frenkel型の格子欠陥を作つている。この「わりこみ」イオンである NH_4^+ イオンと格子点にある ClO_4^- イオンが第一段反応で電子交換を行ない、 $\text{NH}_4^+ + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{ClO}_4$ 、 $\text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H} \cdot$ となり、これらが分解の核を作り、結晶格子を解体してゆくが、大部分の格子点にある他のイオンは反応せず高温側の第二段反応の時、核の生成なしに熱励起のみにより陽子交換反応が起る。この様にAPは結晶格子の完全な領域では化学変化に対して抵抗性を示す良い例とされている³⁾。この第一段反応は過塩素酸塩ではAPにみられる特性で、

昭和40年5月20日受理

* 日本カーリット(株)保土谷工場 横浜市保土谷区仏向町

** 東京大学工学部材料工学科 東京都文京区