

水和物結晶のメカノケミカル脱水

荒井康夫*

1 ま え が き

鉱物資源を原料とする化学工業において、粉碎は重要な単位操作の一つで、鉱物の塊状物は粉碎機による衝撃応力 (impact stress) やせん断応力 (shear stress) により破壊、細分化されて粒子 (particles) または粉体 (powders) となる。その微粉碎化の過程および程度は平均粒径や粒度分布の変化、比表面積の増大などによって観察されるが、微粉碎化が極端に進行しミクロン単位のような微小粒子となると、化学結合の切断による表面エネルギーの増大、ヒズミなどによる格子不整の発生により、粉碎前にその物質が有していた物理化学的性質に大きな変化がある。これがメカノケミカル変化といわれる現象で、粉碎などの機械的エネルギーによって生ずる粉体の構造変化ならびに活性などの物理化学的変化を包含している。メカノケミストリーに関する詳細な解説は久保ら¹⁾の総説または著者らの資料^{2),3)}にゆずり、本稿では最近著者らの研究^{4)~7)}によってあきらかにされつつある摩砕による水和物のメカノケミカル脱水に論題をしぼり、これらの知見を整理してみた。

水和物結晶の粉碎にあたっては水分子を多くふくむ面がもっとも破壊されやすく容易にメカノケミカル脱水がおこるであろうことが期待される。しかし、物理的粉碎と化学的粉碎 (メカノケミカル変化) に要したエネルギーの分別はきわめてむずかしく、摩擦反応などによって一部の機械エネルギーは熱エネルギーにも変換するので、その反応機構を定量的に論ずることはできない。したがって本稿では構造水の結合様式のことなる二、三の水和物結晶について、おもにせん断応力による破壊過程に生ずる脱水現象を対比するにとどめる。

2 構造水の形態と安定性

天然には多くの鉱物が水和物結晶として存在する。このなかには火成岩が長い年月の間に水熱作用をうけて変成されたものが多いが、これは大気中で無水物としてよりも水和物として存在する方が構造的に安定なことから

構造内部に水分子をとり入れたものである。陽イオンと陰イオンの充テン構造が最密充テンをとらずスキ間が多い方が構造内部に水分子が侵入しやすく、これらの水分子は構造水となって安定化するわけであるが、この構造水には(1)水分子 (結晶水, crystallization water), (2)水酸基, (3)水素結合の3種の形態がある。

セッコウ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造水 $2\text{H}_2\text{O}$ は(1)の状態にあり、図1にしめすとおり H_2O 分子として存在し Ca^{2+} のまわりに O^{2-} とともに配位している。すなわち Ca^{2+} は O^{2-} の6配位によって形成される CaO_6 八面体は中心の Ca^{2+} が大きすぎて構造的に不安定であるためさらに H_2O の2分子をとり入れて8配位として安定化したものがセッコウである。しかし、 Ca^{2+} と H_2O 分子との間は双極子引力による比較的弱い結合でつながっているため、 H_2O 分子は加熱によって容易に放散される。図2はセッコウの熱分析曲線であるが、約 170°C と約

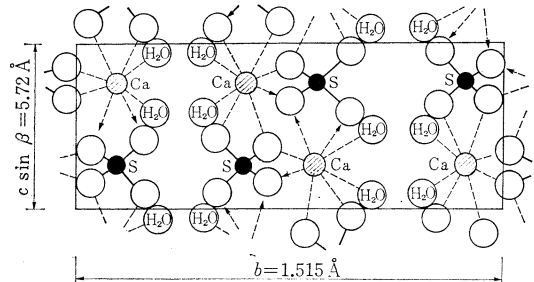


図1 セッコウの構造 (位置投影図)

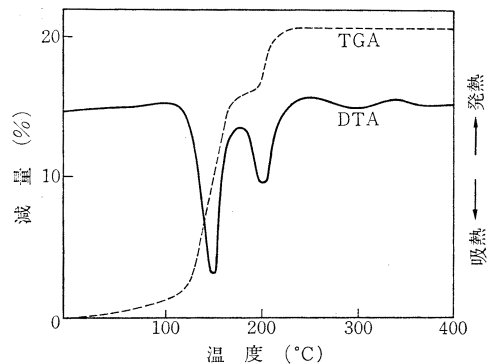


図2 セッコウの加熱変化

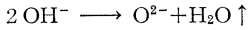
* Yasuo ARAI

日本大学理工学部教授 工学博士

Mechanochemical Dehydration of Hydrates

200°C とにみとめられる2段階の減量と吸熱は H₂O 分子の放散をしめす。構造水のなかで(1)の状態の結晶水がもっとも結合が弱く、多くの水和物結晶において 100~300°C の加熱によって失なわれる。

つぎに(2)の状態であるが、もっともかんたんな例が水酸化マグネシウム Mg(OH)₂ の脱水で、この場合はあきらかに OH 基の分解による脱水である。



Mg(OH)₂ の構造は図3にしめすとおり CdI₂ 型の層状構造で、OH⁻ の六方最密充填層に Mg²⁺ 層が一層おきにはいり —OH—Mg—OH—OH—Mg—OH—OH—Mg—OH—のように配列し、Mg—OH 間はイオン結合であるが、OH—OH 間はファンデルワース力の弱い結合であるため切断されやすく、この面で OH⁻ は容易に分解して H₂O 分子を気散し O²⁻ を構造内に残す。その分解温度は図4の熱分析曲線にみられるとおり約 400°C で、セッコウの脱水温度よりもかなり高い。140°C 付近のわずかな吸熱は OH 層間に存在する吸着水の脱水ピークである⁶⁾。

OH 基をふくむもう少しふくぎつな例として粘土鉱物の脱水がある。ジャモン石 (serpentine) は 3MgO · 2SiO₂ · 2H₂O の組成を有するが、これを示性式でしめ

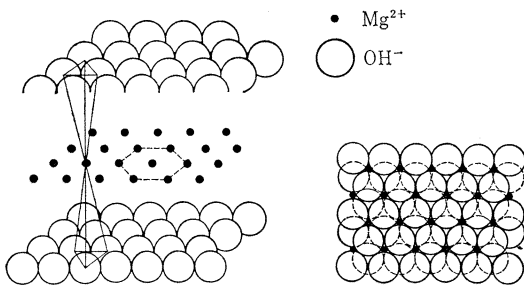


図3 Mg(OH)₂ の構造

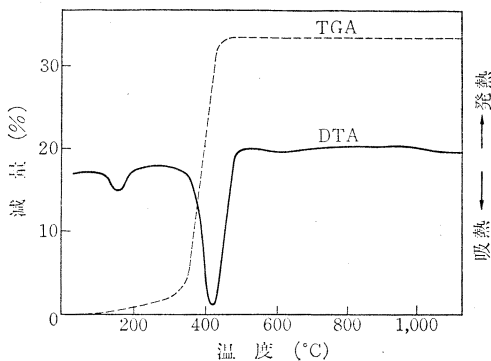


図4 水酸化マグネシウムの加熱変化

すと (OH)₃Mg₃(OH)O₂Si₂O₃ となり、OH—Mg—OH、O—Si—O の5層よりなることがわかる。その加熱変化過程は図6にしめすとおりで、(OH)₃Mg₃(OH)O₂Si₂O₃—(OH)₃Mg₃(OH)O₂Si₂O₃ 間はファンデルワールス力による弱い結合であるため、まず第1層の OH 基、つづいて第3層の OH 基が分解脱水する。このため全体として再配列が必要となり (Si₂O₅)_n²ⁿ⁻ の層はゆがんで無定形相となるが、OH 基の分解によって生じた O²⁻ と Mg²⁺ の変位移動が進行するにつれてホルステライトの結晶格子が形成されていく⁸⁾。図6の熱分析曲線でみられるとおりジャモン石の OH 基の分解温度は水酸化マグネシウムのそれよりもかなり高く、650°C 付近となる。

さいごに(3)の状態であるが、CaSO₄ · 2H₂O ときわめて類似の結晶構造をもつリン酸水素カルシウム (CaHPO₄ · 2H₂O を例にあげよう。すなわち、CaHPO₄ · 2H₂O は CaSO₄ · 2H₂O と同じように単斜晶系にぞくし、セッコウとくらべるとわずかに a 軸上に膨張し c 軸上に収縮しているにすぎない。両者の間に Ca(SO₄, HPO₄) · 2H₂O の連続固溶体が容易に生成し、これがリン酸セッコウ中の除去しにくいリン酸分となることはよ

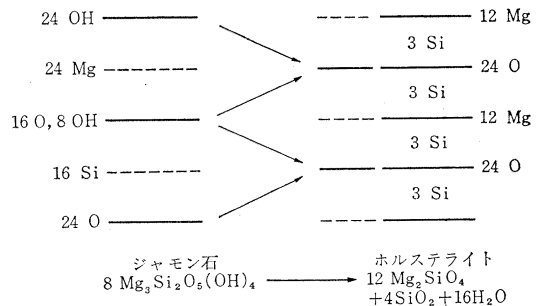


図5 ジャモン石中のイオンの移動状況

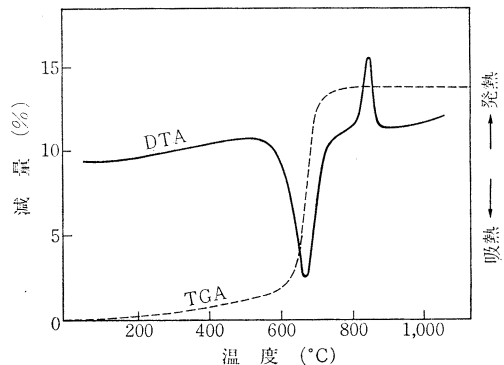


図6 ジャモン石の加熱変化

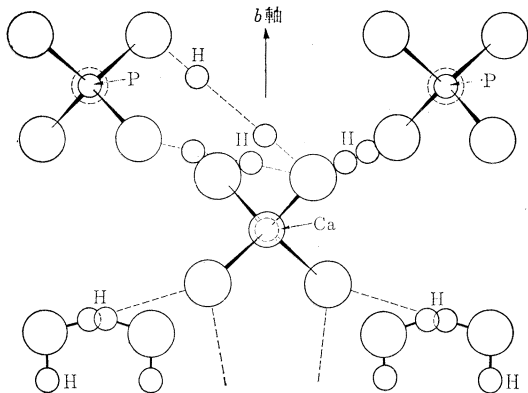


図 7 CaHPO₄ · 2H₂O の構造

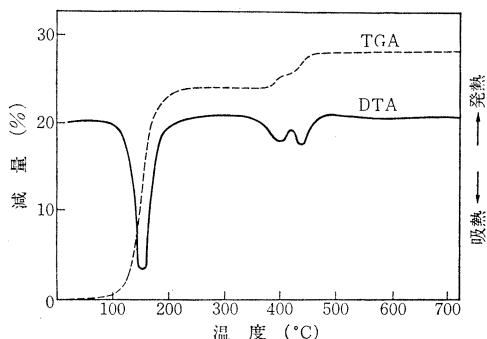
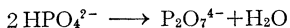


図 8 CaHPO₄ · 2H₂O の加熱変化

く知られている事実で⁹⁾、両者は深い関連性を有している。図7は CaHPO₄ · 2H₂O の構造をしめすが、独立 PO₄ 四面体の O²⁻ は Ca²⁺ によって共有され CaPO₄ の組成を有する鎖が形成され、さらに鎖どうしは水素結合によってむすばれて波状層となり、これらの波状層間に H₂O 分子層が c 軸方向に配列して層間をむすんでいる。CaHPO₄ · 2H₂O の熱分析曲線を図8にしめすが、CaSO₄ · 2H₂O のそれにみられたような1次、2次の脱水過程はみられず、180°C 付近で H₂O の2分子は1段階で放散する。400~450°Cにみられる2段階の吸熱ピークは水素結合の分解によるピロリン酸塩の生成をしめす。



このように水素結合の分解温度は結晶水として存在する H₂O 分子のそれとくらべるとかなり高く、安定であることがわかる。

3 結晶水のマカノケミカル脱水

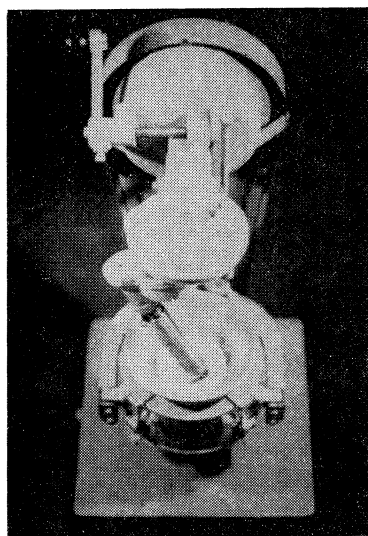
水和物結晶内部に存在する構造水には H₂O 分子、OH 基、—O—H—O—結合の3種の形態があり、それぞれの

熱的安定性にはかなりの相違があることをのべた。機械的エネルギーを加えて結晶を粉碎すると、これらの構造水をふくむ面がまず破壊され、内部より表面におしだされて遊離、脱水するという現象がおこる。このようなマカノケミカル変化にぞくする脱水現象は mm 単位の粒体ではほとんど見のがされていたほどわずかであるが、μ単位の粉体となると表面の性質が支配的となるため、この現象が顕著にあらわれ、その程度は水和物結晶の構成イオン、構造、構造水の結合様式、細分化の段階によって大きくことなる。

結晶を破壊する機械的処理としては粉碎 (crushing)、摩砕 (grinding) があり、前者はおもに衝撃応力を利用して塊状物の破壊にあたり、後者はおもにせん断応力を利用して微細粒子の破壊にあたり、両者は目的をことにする。とくに機械的エネルギーが結晶内部にあたえる影響、すなわち、スベリやユガミの発生については100メッシュ (149μ) 以下の粉体の摩砕処理においてもっとも大きくあらわれる。

摩砕機は著者がマカノケミカル反応に関する一連の研究^{10), 11)} にもちいてきたもので、自動回転式メノー乳棒 (60rpm) のついたメノー乳鉢 (φ120mm) で試料採取量は0.2~5.0g である (写真)。

セッコウ CaSO₄ · 2H₂O の2H₂O は結晶水として構造内に存在することはすでにのべたが、その構造は CaSO₄ からなるイオン結合の層と H₂O 分子の層とからなる層状構造で、層間の結合は弱い双極子引力および水素結合よりなることから、いちじるしいへき開性 (cleavage)



摩 砕 機

property) をしめすことが知られており、結晶破壊にあたっては最初に水分子をふくむ面に切断がおりメカノケミカル脱水がおこる⁵⁾。すなわち、二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99.5%) を X 線回折に供するためにスタンブ粉砕により 100 メッシュフルイ全通とし、さらにメノー乳鉢による手動摩擦 5 分をへて測定をおこなうと、X 線回折図形にわずかではあるがはっきりとした $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ のピークの発生がみとめられる。このように二水セッコウの結晶水はかんたんな摩擦操作で脱水しはじめるほど不安定な存在であることがわかる。また、摩擦処理によらなくても乾燥状態あるいは減圧状態においただけでも、へき開面から H_2O 分子の離脱がわずかではあるがみとめられる。

図 9 は二水セッコウの構造中における水分子の配列をしめたもので、(010)面に平行の同一結晶面に H_2O 分子が配列している状態がよくわかる。結晶の細分化による表面積の増加は、それだけ表面に水分子層をおしだす結果となり、弱い結合で CaSO_4 層に接合しているだけの水分子層はせん断応力によるすべり変形をうけて切断されて遊離状態となるものと考えられる。その脱水速度は摩擦フニイ気によって大きく影響をうけるが、応力の大きさにより左右される。同一摩擦機による応力の大きさは乳棒の圧力によって支配されるが、試料の採取量を変えることによってもある程度調製できるので、試料量を変えて脱水速度を比較してみた (図10)。

試料量が少ないとせん断効果は向上し脱水はすみやかにおこり無水セッコウのレベルに達するが (A, B の場合), 試料量を増すと脱水は半水セッコウのレベルにとど

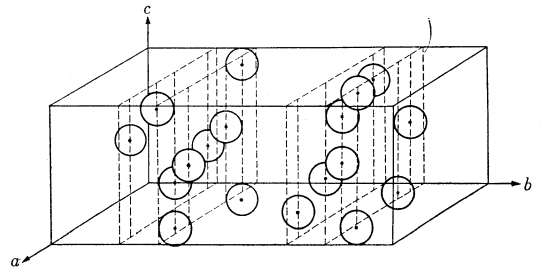


図 9 二水セッコウ構造内の水分子の配列

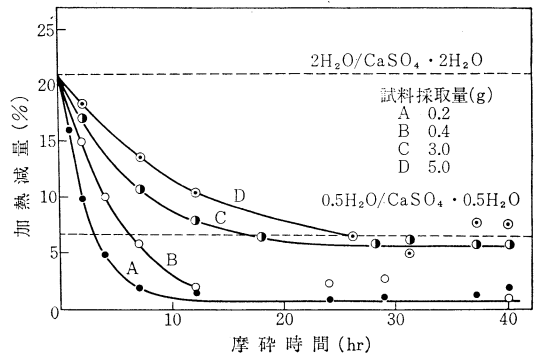


図 10 摩擦による二水セッコウの脱水

まる (C, D の場合)。B の条件で摩擦をおこない、その構造変化を X 線回折により、細分化過程を電子顕微鏡観察により追跡した結果を図11にしめす。X 線回折図形の変化をたどると、二水セッコウ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ をへて II CaSO_4 に変形する過程が明らかである。

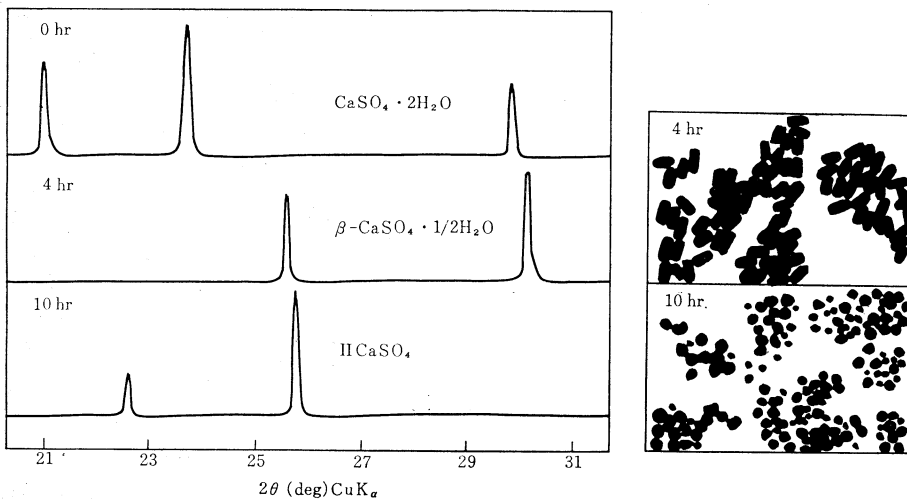


図 11 二水セッコウ摩擦物の X 線回折図形と電子顕微鏡写真

一般にミクロン単位の粒子の大きさは BET 法による比表面積の大きさから測定されるが、セッコウ摩砕物のように脱水、吸湿にたいしてきわめて鋭敏な活性物質にたいしては減圧気相吸着による比表面積の測定は不適當である。したがって、電子顕微鏡による直接観察により粒子の大きさと形状の変化を追跡した。4時間摩砕物は X 線的に $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として同定されたもので $0.2 \sim 0.3\mu$ 程度の均一な大きさの円柱状粒子としてみとめられ、10時間摩砕物は X 線的に II CaSO_4 として同定されたもので $0.01 \sim 0.1\mu$ 程度のきわめて微細なほぼ球状粒子の集合体としてみとめられた。このように結晶種に応じた特徴ある粒子形状をしめすことがあきらかとなったが、その大きさは X 線的に求めた結晶子の大きさとかなりの一致をみせており、細分化にかかわらず単独粒子の結晶性はかなり高いことをしめしている。

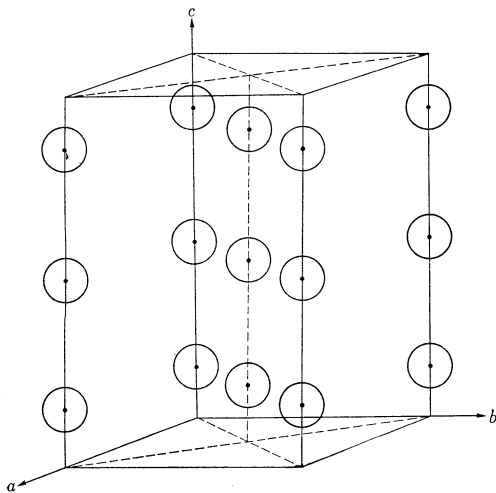


図 12 半水セッコウ構造内の水分子の配列

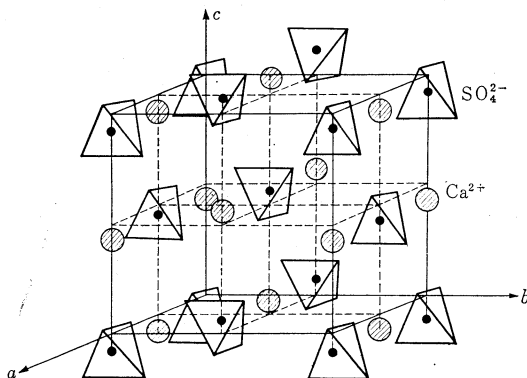
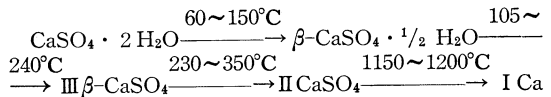


図 13 II型無水セッコウの構造

摩砕による脱水過程においても熱変化にみとめられたと同じように結晶水の離脱にはっきりとした2段階がみとめられる。すなわち、 H_2O 層の分解脱水にとまない CaSO_4 層も再配列しなければならぬ状態となり新しく準安定性の $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の格子がくみだてられるわけであるが、この新しい結晶相も基本的には CaSO_4 層と H_2O 層との層状構造で、図 12 にみられるとおり H_2O 分子が c 軸にたいして直角の方向に同一結晶面に配列している。この結晶水は c 軸上にたいして出入しやすい状態にあるため、しばしばゼオライト水 (zeolite water) とよばれている構造水である¹²⁾。粒子の大きさが 0.2μ 程度までこの $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ は安定であるが、さらに細分化が進むと再びはがれやすい H_2O 分子層の破壊がおこなわれ、さらに安定な密充テン構造である II CaSO_4 への脱水過程をたどる。 II CaSO_4 の構造は図 13 にみられるとおり Ca^{2+} と SO_4^{2-} の平等なイオン格子である。

一般に大気中で二水セッコウを加熱した場合の構造変化は、



SO_4 の過程をたどると考えられているが¹²⁾、このように摩砕によるもっぱら機械的エネルギーに依存して熱変化の場合と同じような構造変化過程により II CaSO_4 が形成されることは興味深い現象である。また、一般に結晶性無機塩の摩砕現象としてひろくみとめられている無定形化はおこらず、脱水しながらつきつきと安定な結晶相に転移してゆく過程は他にあまり例をみないところである。

さらに密充テン構造である II CaSO_4 の水和には長年月を要することが理論的にも考察されているが¹³⁾、摩砕によりえられた格子不整の大きい II CaSO_4 は水分子が容易に構造内にはいりこむことができるので、数時間で $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に水和することも注目すべきことである。

4 OH基のメカノケミカル脱水

つぎに OH 基のメカノケミカル脱水現象の例として水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の構造変化⁶⁾ に関する知見をのべる。すでにのべたように $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は OH 基どうしがあい接する層間にいちじるしいへき開がみとめられるが、各 OH 基は Mg^{2+} とイオン結合で接合されているため $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶水のような双極子引力による結合とくらべかなり安定でメカノケミカル脱

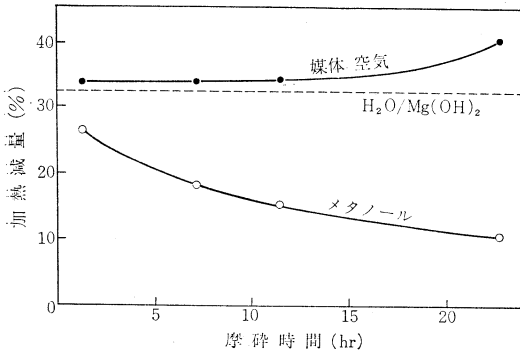


図 14 摩砕による Mg(OH)₂ の脱水

水も容易ではないと推定された。

図14は摩砕による Mg(OH)₂ の脱水速度曲線をしめたものであるが、大気中で摩砕した場合は300~800°Cの加熱減量からはまったく脱水はみとめられないばかりか、逆に時間の経過とともに重量増の傾向をしめす。摩砕過程の構造変化は摩砕にみられる一般現象としての無定形化が進行するだけで相変化はあきらかでないが、赤外吸収スペクトルによれば大気中のかかなりの CO₂ や H₂O が OH 層間に吸着し重量増の原因となっていることがあきらかとなった。そこで、摩砕による破壊効率を媒体の双極子モーメントと関係があるという説¹⁾もあり大気中の CO₂ や H₂O をしゃ断して極性分子の吸着により表面活性を中和する目的から、極性媒体であるメタノール CH₃OH 中で摩砕をおこなってみた。なお、Mg(OH)₂ はメタノールにたいして不溶である。方法はメタノールを乳鉢中に滴下して、つねに試料を湿潤状態におきながら摩砕をつづけた。結果は図14にみられるとお

りで、こんどは加熱減量は理論値の約 1/3 まで減少し、メカノケミカル脱水がはっきりみとめられた。

メタノール媒体中での Mg(OH)₂ の構造変化および細分化過程を図15にしめす。無定形化の過程において新しく小ピークの発生がみられ、そのうちのいくつかはメノ-乳鉢より混入した石英や β-Mg(OH)₂ と称せられる相¹⁴⁾とも一致するが、最終的にはすべてのピークは消滅しX線的に完全に無定形化する。この無定形相は電子顕微鏡によると 0.1~0.5μ の大きさの微小粒子の凝集体よりなり、赤外吸収スペクトルによると、これらの粒子の表面にはかなりのメタノール分子が吸着されていることがあきらかとなった。なお、示差熱分析をおこなうと400°C 付近にみられる OH 基分解ピークはほとんど消滅し、あらたに840°C 付近に発熱ピークの発生がみられる。これは微小 MgO の再結晶に起因すると考えられるが、さらに摩砕中乳鉢より混入した数%程度の石英が MgO と反応してケイ酸マグネシウムを生成するさいの発熱も無視できない。事実、840°C 以上の加熱物をX線回折すると、ペリクレーズの他に少量のホルステライトの存在がみとめられる。

以上の結果だけではメカノケミカル脱水による MgO の生成について十分な説明とはいいがたいが、DTA 曲線上の OH 基分解ピークの消滅、純度99.5%のエタノール中で MgO がかなりの安定性をしめすこと、摩砕中のスラリーはほとんど中性で石英と反応しにくい状態にあることなどを考慮すれば、MgO 生成の可能性は大きい。一方、エタノールのような極性媒体中でみとめられるメカノケミカル脱水も、双極子モーメントをもたないベンゼンや四塩化炭素のような非極性媒体中ではまっ

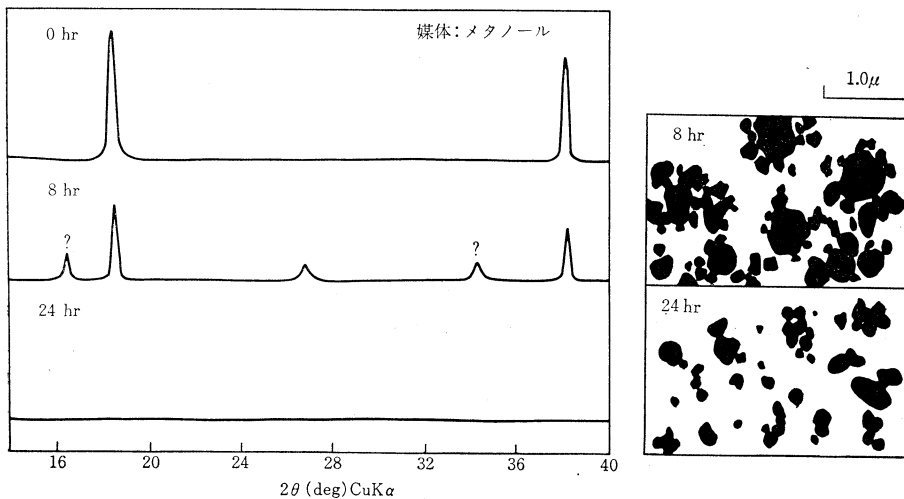


図 15 Mg(OH)₂ 摩砕物の X線回折図形と電子顕微鏡写真

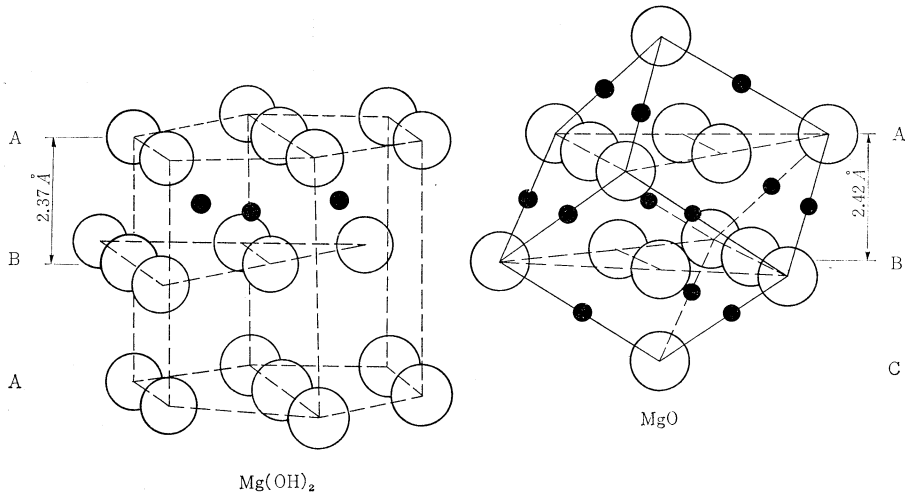


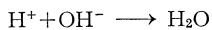
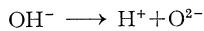
図 16 Mg(OH)₂ と脱水物 MgO との配位関係

たくみとめられないことは、極性分子である H₂O の離脱にあたっては界面の性質が大きく影響することをうらずけている。詳細の討議は別報⁹⁾にゆずり、ここでは脱水機構の考察にとどめる。

摩砕により Mg(OH)₂ 中の OH 基はへき開面となって表面にでてくるが、これらの OH 基の分解にはイオン拡散を必要とするため CaSO₄·2H₂O の H₂O 分子のようにかんたんには脱水しない。また、脱水したとしても残された活性表面に CO₂ の吸着や反応による炭酸化が進行するので、脱水の程度ははっきりしない。極性媒体中では、この活性表面に極性分子が吸着し炭酸化をさまたげるとともに界面において H₂O 分子の脱出を促進するものとする。このような状態で OH-OH 層間に構造欠陥を利用したイオンの相互拡散がおこなわれ、



のような変化により 2 層の OH は 1 層の O を生ずる可能性がある。あるいはプロトンが OH 基からはなれて一方の層の OH 基と結合して H₂O 分子となる可能性もある。



Mg(OH)₂ と脱水物 MgO との配位関係をしめしたものが図 16 で、六方晶系の Mg(OH)₂ における OH 基の六方最密充テン層はそのまま立方晶系の MgO の O²⁻ イオンの (111) 面になるという秩序だった変位移動をしめす¹⁵⁾。この脱水物 MgO は X 線的に無定形であるほどの微小粒子で構造不整も大きい。加熱による結晶化は容易である。なお、粒子表面にはいくらかの水が存在し

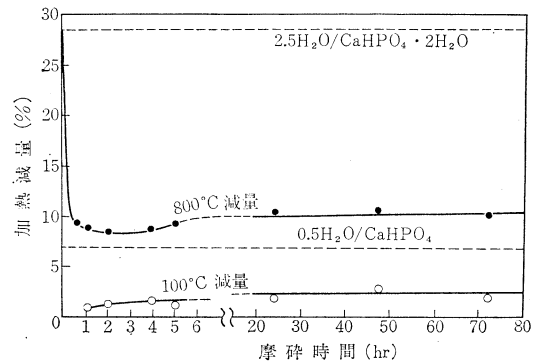


図 17 摩砕による CaHPO₄ · 2H₂O の脱水

ているが、吸着水か残存 OH 基が分別できないほど不安定である。

5 水素結合のメカノケミカル脱水

さいごに—O—H—O—結合のメカノケミカル脱水現象の例としてリン酸水素カルシウム CaHPO₄ · 2H₂O の構造変化⁷⁾にふれよう。すでにのべたように CaHPO₄ · 2H₂O と CaSO₄ · 2H₂O との共通現象としていえることは、まず H₂O 分子をふくむ (010) 面におけるへき開性で、2H₂O の結晶水の脱水速度については大きな相違はみとめられない。しかし、問題は PO₄ 四面体どうしをむすぶ水素結合の挙動である。

CaHPO₄ · 2H₂O の 2H₂O は CaSO₄ · 2H₂O のように 2 段階の脱水過程をとらず 1 段階で無水物となることは図 8 の熱分析曲線からもあきらかであるが、昇温

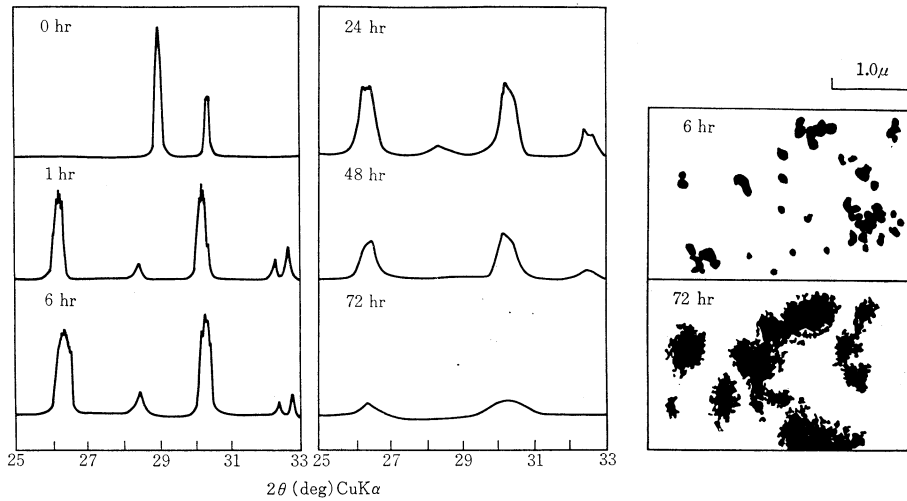


図 18 CaHPO₄ · 2H₂O 摩砕物のX線回折図形と電子顕微鏡写真

速度をおそくすると 2H₂O は等格ではなく 2段階の脱水をしめすことから CaHPO₄ · 1/2 H₂O の存在を主張する報告もある¹⁶⁾。摩砕による脱水過程を摩砕物の加熱減量でしめしたのが図17であるが、摩砕数時間で容易に CaHPO₄ のレベルに達し、その後摩砕をつづけても脱水は進まず逆に水分吸着などにより重量増の傾向をしめす。

摩砕による構造変化は図18のX線回折図形にしめすとおりで、CaHPO₄ 相をへて比較的容易に無定形化する。CaSO₄ · 2H₂O が最終的には安定な II CaSO₄ 相に再結晶したのにくらべると、CaHPO₄ は PO₄ 間に存在する水素架橋のため対称性は低く、しかもイオン拡散も制限されるため再結晶化しがたいものと思われる。このようにしてえられたX線の無定形相は図18の電子顕微鏡観察にみられるとおり 0.01~0.04μ 程度の球状粒子の凝集体よりなるが、脱水は結晶水 2H₂O のレベルでとどまっており、この結果でみるかぎりその構成は CaHPO₄ に少量の CaHPO₄ · 2H₂O が残存した状態であると推定される。

摩砕物を既報¹⁷⁾の方法で6% EDTA 可溶分についてペーパークロマトグラフィーによりリン酸基を形態別に分離した結果は図19にしめすとおりで、摩砕によりオルトリン酸基はしだいにピロリン酸基 (P₂O₇⁴⁻) に変化していく過程がわかる。すなわち、脱水量が CaHPO₄ のレベル以上には進んでいないにもかかわらず、摩砕3~4時間においてすでにピロリン酸基が検出され、その後しだいに増加して7時間後には全リン酸分にたいして30%に達する。この結果から CaHPO₄ · 2H₂O の摩砕

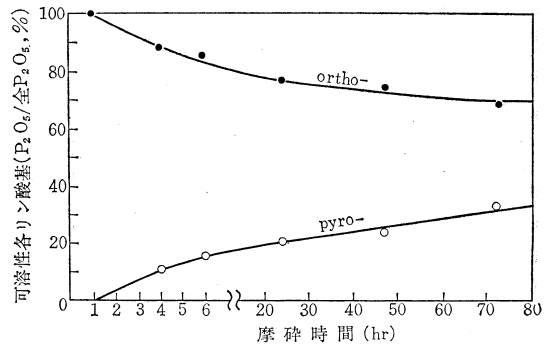


図 19 摩砕による CaHPO₄ · 2H₂O の縮合

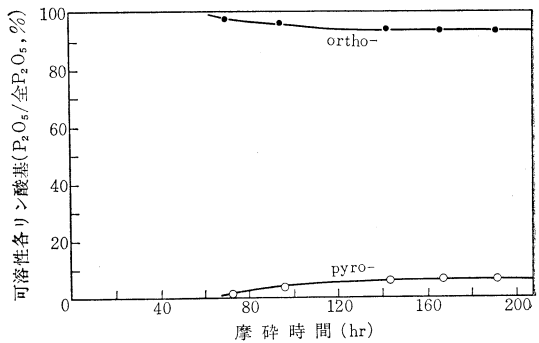
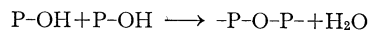
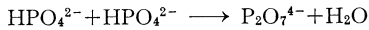


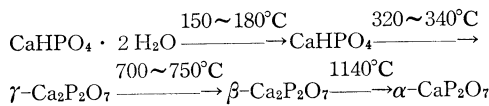
図 20 摩砕による Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O の縮合

にあたっては 2H₂O の脱水とどうじに P-OH 結合の破壊による脱水縮合とがどうじに進行することがあきらかとなった。





一般に $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程はつぎのように考えられている¹⁹⁾。



摩砕後期のX線回折図形は McIntosh によって報告されている $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の図形とかなり類似しているが、無定形化にともなうブローディングの増大から CaHPO_4 と的確に区別することはむずかしい。詳細な討議は別報⁷⁾にゆずるが、赤外吸収スペクトルの結果などを総合すると、摩砕後期の状態は CaHPO_4 と $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 微小結晶の混合物と考えるのが妥当であろう。

摩砕による脱水縮合の例として、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同じように PO_4 間に水素架橋を有する $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造変化をペーパークロマトグラフにより追跡すると、図20がえられる⁴⁾。この塩はやや吸湿性が高く摩砕効率はいが、80時間前後の摩砕で P-OH 結合の分解によるピロリン酸基の生成がはっきりみとめられる。



エタノール媒体中で $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の摩砕をおこなうと、脱水は $2\text{H}_2\text{O}$ の脱水だけにとどまりオルトリン酸基の縮合はほとんどみとめられない。これはエタノール分子が粒子間の潤滑作用をし、また気化熱がたまって摩擦などによる熱エネルギーの影響をとりのぞいたため、結晶水の脱水と構造内水素の脱水とはエネルギー的にはっきりとした段階があることが推定された。

む す び

粉碎や摩砕により水和物結晶に機械的エネルギーを加えると、たんなる破壊、細分化の物理的変化とは別に、構造水の脱水、結晶転移などの構造変化がおり、その変化過程は熱エネルギーによる構造変化とまったく同よりの過程をたどる。結晶破壊による構造水の離脱に必要な活性化エネルギーは、その形態や結合様式によりことなるはずで、加えられる機械的エネルギー量から分別できなければならない。しかし、実際には乳棒に加えられた機械的エネルギーのうち試料体に直接加えられる力のごく一部であり、また試料体に加えられた力の大部分は物理的粉碎に消費され、化学的粉碎、すなわちメカノケミカル反応に消費される力はそのまたごく一部にすぎない。しかも摩擦熱、反応熱などにより一部の機械的エネルギーは熱エネルギーに変化し、メカノケミカル反応の定量的論議を一層むずかしくしている。

メカノケミカル反応を利用して特殊工業製品を開発す

る方法としてはいまだ具体的なアイデアはないが、その活性表面は多くの分子やラジカルを吸着、離脱できることから工業用触媒の触媒能や顔料の着色性などにおもしろい特性がえられるのではないかと思う。このような活性粉体は液体中で特殊なレオロジーをしめすであろうし、成形体をホットプレスすれば高強度の材料が期待できるであろう。さらに粉体表面と有機化合物との相互作用による複合材料の開発も考えられよう。身近な例では、リン酸セッコウを破壊して構造中の固溶リン酸分を抽出することも可能であろうし、リン鉱石のフッ素アパタイト構造を破壊できればリン酸分は可溶化しそのまま化学肥料とすることも可能となろう。

本稿が粉体工業にたずさわる技術者のメカノケミカル反応への認識に役立つならば望外のよろこびである。

おわりに恩師永井彰一郎教授のご厚恩に感謝し、ついでご霊前にこの稿をささげる。

文 献

- 1) 久保輝一郎, 宮崎高嶺, 工化, **71**, 1301 (1968).
- 2) 荒井康夫, 安江 任, 石膏と石灰, No. 103, 23, (1969).
- 3) 荒井康夫, 安江 任, 石膏と石灰, No. 104, 17 (1970).
- 4) 荒井康夫, 青木繁樹, 工化, **71**, 1407 (1968).
- 5) 荒井康夫, 安江 任, 工化, **73**, 2603 (1970).
- 6) 荒井康夫, 安江 任, 日本化学会 24 年会講演 (1971); 工化, 投稿中 (7月号掲載予定).
- 7) 荒井康夫, 安江 任, 日本化学会 24 年会講演 (1971); 工化, 投稿中.
- 8) 荒井康夫, 化学と工業, **16**, 23 (1963).
- 9) 牧 巖, 鈴川諭一, 窯協, **71**, 54 (1963).
- 10) 荒井康夫, 安江 任, 工化, **72**, 1980 (1969).
- 11) 荒井康夫, 安江 任, 工化, **73**, 1796 (1970).
- 12) 山口悟郎, 鉱物と窯業の化学, 大日本図書 (1956). p.118.
- 13) 村上恵一, 花田光雄, 石膏と石灰, No.8, 350 (1953).
- 14) 浜野健也, 窯協, **74**, 144 (1966).
- 15) G.W. Brindley, 窯協, **69**, 189 (1961).
- 16) 松野清一, 渡辺正実, 光富裕真, 工化, **70**, 2124 (1967).
- 17) 荒井康夫, 永井彰一郎, 工化, **70**, 1299 (1967).
- 18) A.O. McIntosh, W.L. Jablonski, *Anal. Chem.*, **28**, 1424 (1956).

(1971. 3. 2 受理)