

温度ジャンプ法による硝酸カリウム結晶の 強誘電性準安定Ⅲ相のエンタルピー測定

硝酸カリウム結晶を大気圧下で常温から加熱すると、402 K ($\approx 130^\circ\text{C}$) で常温安定相 (Ⅱ相) から高温安定相 (Ⅰ相) に転移します。逆にⅠ相にある結晶を冷却すると、402 K を素通りして過冷却し、397 K ($\approx 124^\circ\text{C}$) でⅡ相にではなくて、別の相、準安定Ⅲ相に転移します。Ⅲ相の寿命はそれ程長くはなく、通常、室温まで冷却する途中でⅡ相に単变的に転移して安定化します。従って加熱方向の測定だけが可能な断熱式熱容量カロリメーターでは、Ⅲ相の測定は容易ではありません。Ⅲ相は高压安定相の一つで、この相では強誘電性を示すことが知られています。

本研究では準安定Ⅲ相のエンタルピーを、中温型 Calvet ミクロカロリメーター (300-473 K) を用いて新たに作った改良型のシステムを用いて、温度ジャンプ法で測定しました。新しいシステムの作動原理、測定法は本レポートのNo. 1 掲載の低温用のシステムと同一ですが、特に、試料容器をやや頑丈なものに変え、上部よりテ

フロン糸で吊るし、上部恒温槽から熱量計感熱部の入口付近までは自由落下、それ以後はパソコン制御のステッピングモーターで受容部に軟着地させ、次の測定の前にテフロン糸で容器を引き揚げるなどの工夫をして、実験上の困難の除去に努めました。試料容器が受容部に収まっている有様を図1に示しました。標準物質の α -アルミナ (NBS SRM-720) を用いて性能を調べた所、 $\pm 0.5\%$ 以内でエンタルピー差を正確に決定できることがわかりました。

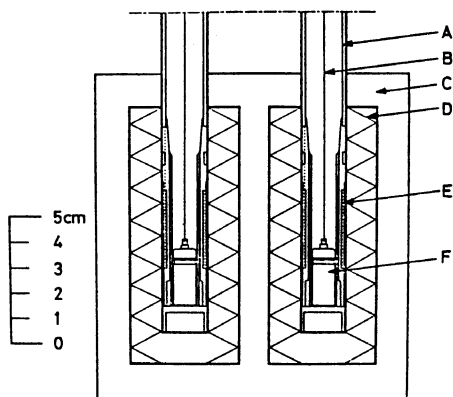


Fig. 1 Cross-sectional view of the calorimetric part of the temperature-jump calorimetric system using a Cavet microcalorimeter 300-473 K type.
A, thin-walled SUS tube; B, Teflon string; C, Heat sink;
D, thermopile; E, internal heater; F, sample container.

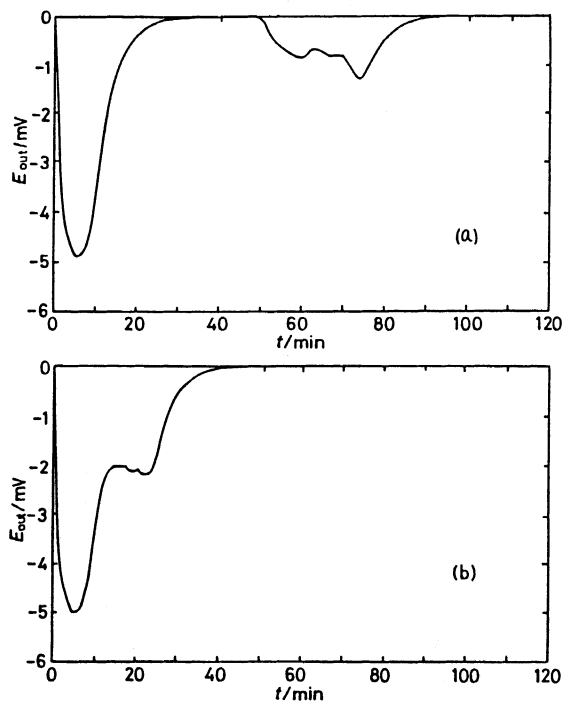


Fig. 2 Examples of output voltage curve from the calorimeter.
 $T_i = 412.77\text{K}$ and $T_i = 392.72\text{K}$ for both (a) and (b).

この装置を用いて、先ず試料 (1.1 g) の初期温度 (T_i) を 412.8 K に設定して結晶を I 相の状態におき、熱量計温度 (T_f) を III 相出現温度域に設定して温度ジャンプカロリメトリーを行ないました。熱量計の出力曲線の例を図 2 に示します。(a) では最初のピークが I 相の温度変化 ($T_i \rightarrow 297$), 297 K での相転移 (I $\rightarrow$ III) および III 相の温度変化 (297 K $\rightarrow T_f$) に相当し、実験開始 50 分後に現われ始める 2 番目のピークが T_f での (III $\rightarrow$ II) 転移に相当します。 T_i , T_f が同一でも、条件によっては (b) のように二つのピークが重なる場合もあります。(a) からは II 相と III 相, (b) からは II 相のみのデータが得られます。I 相から II 相, あるいは III 相

を 473 K にとって III 相のデータを得ました。また, III $\rightarrow$ II 転移のピークは複数のサブピークから成り, 転移機構が単純でないことをうかがわせます。

412.8 K での $[H(T) - H(0)]$ 値を文献値 (Shmidt and Maksimov, 1979) から取って算出した各相のエンタルピー値を図 3 に示します。II 相のデータは Shmidt らのデータと全体としてよく一致し, 今回始めて得られた III 相のデータを含めて, 信頼性を相互に保証しています。(I $\rightarrow$ III) 転移のエンタルピー変化は -2.63 kJmol^{-1} と求まりました。

なお, 本システムは一般のエンタルピー差測定にも適用でき, 常温以外での定温過程の ΔH

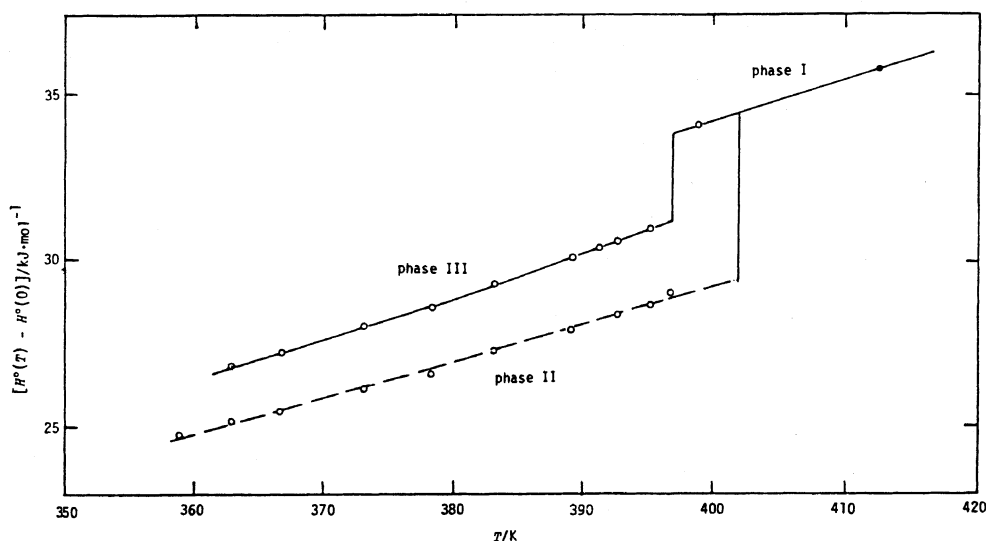


Fig. 3 Enthalpies of KNO_3 crystal in phases I, II, and III. The curve for phase II (broken line) and the plot at 412.8 K (filled circle) denote the smoothed data of Shmidt and Maksimiv.

に転移させたのち, 室温まで冷却させることなく I 相に戻せば, 次の実験での III 相の寿命が比較的長くなることが経験的にわかりました。それでも T_f が低下するにつれて寿命は次第に短くなるので, $T_f = 390 \text{ K} \sim 373 \text{ K}$ の実験は T_i を 443 K にとり, $T_f = 373 \text{ K} \sim 358 \text{ K}$ の場合には T_i

を 298.15 K の ΔH に変換する為の補助データを得たい場合に役立ちます。

参考論文

山根常幸, 崎山 稔, 第 20 回熱測定討論会 (大阪), Pc-02 (1984).