

亜硝酸アンモニウムの多形現象

多原子から成る分子やイオンが結晶化すると、それらは多くの場合分子（またはイオン）としての個性を保ったまま規則的な格子を形成します。しかし、これは各原子の位置が完全な規則性をもって周期的に繰返されることを必ずしも意味しません。格子欠陥や不純物は周期性を乱しますし、結晶の大きさに限りがあることがすでに完全周期性が理想上のものであることを示します。これらはいわば自明な不規則性ですが、物質によってはもっと微妙な、しかし物性に大きく影響する不規則性を持つものがあります。各分子やイオンが結晶中でいくつかの安定方向を取り得る場合がそれで、そのような結晶を分子配向の乱れた結晶、そのような構造を統計構造と言います。この種の不規則性は瞬間的に見れば結晶の周期性を完全にこわしますが、他方各分子が同等に乱れているという意味において平均として周期性は保たれます。時間的または空間的平均にもとづく分布関数を導入すれば、このように一様に乱れた結晶はその分布関数が結晶としての周期性をもつと表現されます。これはあらためて言う必要もない自明なことのようにですが、ランダウによる相転移理論の出発点として重要な事柄です。なお、分子配向の乱れた結晶をODiCと言うことがあります。

(*Orientationally Disordered Crystals*または*Orientational Disorder in Crystals*の略)。

アンモニウムイオンは NH_4Cl やその他数多くの結晶において無秩序配向をとることが知られており、ODiCを生じる典型的イオンです。他方、亜硝酸イオン NO_2^- は球形には程遠い形をしています。そのNa, K, Rb, CsおよびTl塩はODiC相を形成します。ここでODiCに様々の程度があることを想起する必要があります。分子が非常に多くの配向をとりうるならばその極限として球状に近づくでしょう。他方、完全秩序に最も近いODiCは各分子に2通りの配向がゆるされる場合です。亜硝酸化合物について Li^+ 塩は融解に到るまで完全結晶であり、

Na^+ 塩は2通りの配向をとり得るODiC, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ はもっと高度に乱れたODiCを形成することが知られています。

共にODiCを形成しうる NH_4^+ と NO_2^- から成る結晶はどのような性質をもつでしょうか。図1に NH_4NO_2 の示差熱分析曲線を示します。冷却方向では上の曲線に見られるように276 Kに発熱ピークが生じ、この温度で相変化が起ることがわかります。昇温方向ではまず140 K付近の温度で発熱が見られ、ついで、181 Kと276 Kに吸熱、346 Kにそれより大きい吸熱ピークが生じます。示差熱分析の意味するところは、昇温時に181 Kで起る相転移が冷却時には過冷却してその温度で生じない(後で示すよう冷却方向では極低温(13 K)に冷却しても準安定のままである。)、そして昇温時に準安定状態が失われて140 K付近で発熱的に安定化することです。276 Kのピークはヒステレシスをもたない高次転移です。また346 Kのピークは極めて大きいエンタルピー変化をともなう一次転移ですが、最高温相において分解反応が爆発的に起るため

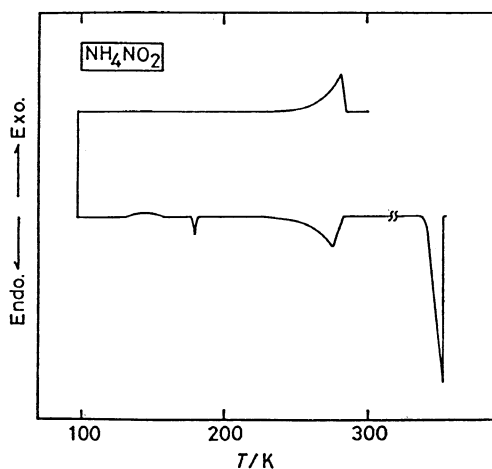


Fig. 1 Differential thermal analysis of ammonium nitrite. Upper trace, cooling; lower trace, heating.

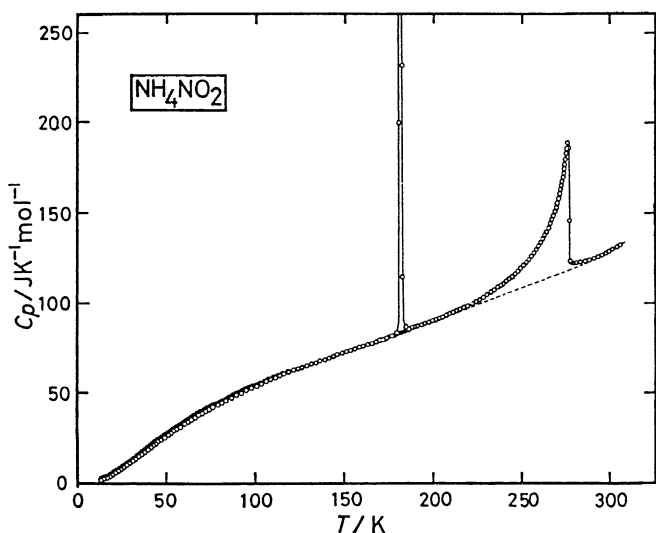


Fig. 2 Molar heat capacities of ammonium nitrite (cr), ○, The stable phases ; ●, the supercooled intermediate phase.

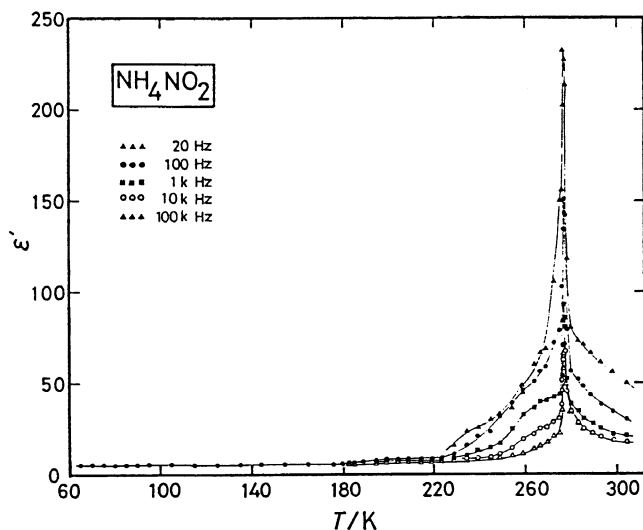


Fig. 3 Real part of the dielectric permittivity of ammonium nitrite at frequencies 0.02, 0.1, 1.0, 10 and 100kHz.

± 0.1 K のラムダ転移と (181.3 ± 0.2) K の一次転移が鋭い熱異常として見られます。また過冷却した中間相の熱容量も測定することが出来ました (●●●で図示)。

熱容量データから導出される重要な物性値の一つは転移エントロピーです。181.3 K の一次転移については $\Delta S = 3.70 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 276.5 K のラムダ転移については $4.84 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とそれぞれの転移エントロピーが決定されました。これらは 2 通りの配向をゆるす ODiC のエントロピー $R \ln 2 = 5.76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と比較して少し小さいですが、これらの転移が秩序-無秩序変化であることを示すと考えてよさそうです。図 3 に誘電率の温度変化を示します。276.5 K の転移については $\Delta S = 3.70 \text{ JK}^{-1}$ となりますが、181 K では極めてわずかな変化が生じるのみです。この実験結果は、276.5 K で極性イオン NO_2^- が秩序化し、181 K で非極性イオン NH_4^+ が秩序化することを意味するのかも知れません。なお、346 K の転移のエントロピー変化は示差熱分析のピークから $\sim 20 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を見積られます。この大きいエントロピー変化から、最高温相がイオン性柔粘結晶である可能性が考えられます。

参考文献

この転移は詳しく研究することが出来ません。図 2 に NH_4NO_2 のモル熱容量を示します (276.5

K. Moriya, T. Matsuo and H. Suga, *J. Chem. Thermodyn.*, **20**, 913 (1988).