

亜硝酸ルビジウムの相転移とイオン配向の無秩序性

アルカリ金属の亜硝酸塩は球形の陽イオンとV字形の陰イオンが作る化学的に単純なイオン結晶です, しかし亜硝酸イオン NO_2^- はハライドイオンとちがって球形からかなりはずれた形をもつので, 結晶中でのイオンの充填のしかたの多様性に由来する興味深い性質が亜硝酸塩には見られます。例えば LiNO_2 は472Kの融点に至るまで同一結晶相にありますが, NaNO_2 には437.4Kを437.9Kに強誘電性および不整合相の関与する相変化を経験します。また CsNO_2 と TlNO_2 はそれぞれ209.4Kと282.4Kで一次相転移を経て等軸晶へと変化します。この事情はアルカリ金属のシアン塩の場合と類似しています。シアン塩も最高温相は等軸晶であり, しかもNa, K, およびRb塩がNaCl型, CsとTl塩がCsCl型である点も同様です。しかし実際に扱った感じでは, 亜硝酸塩はかなり異なるように思われます。それは CsNO_2 が機械的に柔軟であることです。 TlNO_2 は CsNO_2 よりさらに柔らかく, スパチュラですこしおさえると容易に変形します。実際クリープ速度の測定によってベンゼン等の結晶の100分の1程度の力で変形することが分かっています。分子性結晶のなかには融解エントロピーが異常に小さいものがあり, それらが機械的に可塑性に富むことから柔粘結晶と呼ばれます。 CaNO_2 はイオン性柔粘結晶と言うことが出来ます。柔粘性は分子やイオンの配向の無秩序性と結びついており, それはエントロピーの測定によって定量的に論じることが可能です。このような観点から RbNO_2 を研究しました。

図1に RbNO_2 の示差熱曲線を示します。RUN 1は初回の冷却で得られる発熱ピークです。RUN 2では吸熱のなかばで発熱に転じついで265K付近で吸熱ピーク生じます。これを再度冷却するとRUN 1と異なる温度で発熱し (RUN 3), ついで昇温するとRUN 2で見られた250 K付近の吸・発熱は生じることなく, 単に265 Kの吸熱のみとなります (RUN 4)。この結果

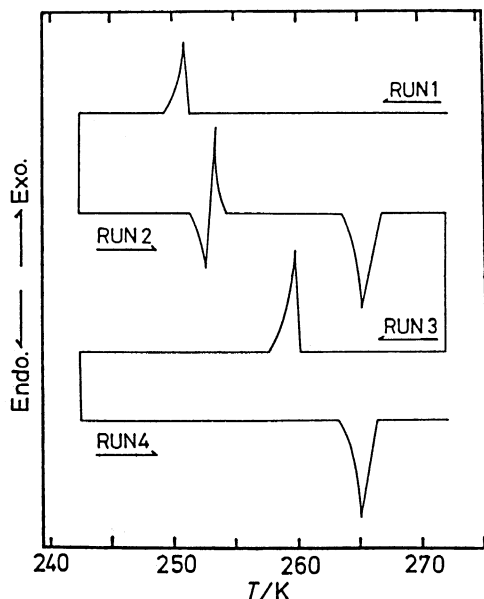


Fig. 1 DTA curves of RbNO_2 showing the stable-stable and metastable-stable transitions.

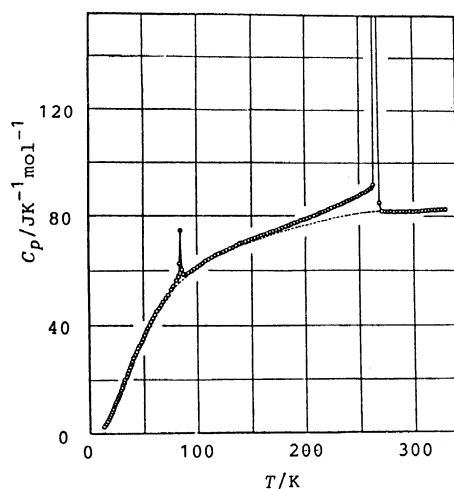


Fig. 2 Heat capacity of RbNO_2 . The broken line represents the normal heat capacity calculated by the Debye and Einstein approximation optimized for $T < 65$ K.

から、250 Kのピークは準安定相の出現によるものであることが示されます。 P - T 相図によると高圧下で安定となる第3の相があり、その相と第1相(265 Kより高い温度で安定である相)との相境界を1気圧に補外すると、準安定相転移温度250 Kが得られます。Boakらは80 Kより上の温度で RbNO_2 の熱容量を測定し、250 K付近で試料の前歴に依存する結果を報告しましたがこれは高圧相に関係するものです(*J. Chem. Thermodyn.* **19** 661 (1987))。図2に我々の得た熱容量を示します。83.8 Kに小さいピーク、(264.04 $\pm$ 0.06) Kに著しくエンタルピーの変化の大きいピークを見出しました。この転移は一次転移ですが転移温度の100 Kも下からその前駆現象が見られます。このように広い温度にわたって熱容量異常がある場合、転移エンタルピー、エントロピーを決定するに当っ

Table 1 Enthalpies and entropies of the phase transitions of RbNO_2 .

T_i/K	$\Delta H_i/\text{J mol}^{-1}$	$\Delta S_i/\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
83.8 $\pm$ 0.2	48 $\pm$ 5	0.58 $\pm$ 0.05
264.04 $\pm$ 0.06	9310 $\pm$ 450	35.9 $\pm$ 1.8

Table 2 Possible orientations of an NO_2^- ion in an octahedral environment

(a o o)	(a a o)	(a a o)	各12通り
(d e o)	(d e o)	(d d f)	
(d e o)	(e d o)	(d d f)	
(a b o)	(a a c)	(a o c)	各24通り
(d e o)	(d e f)	(d e f)	
(g e o)	(e d f)	(d e f)	
(a o o)	(a a o)	(a a c)	
(d e f)	(d e f)	(d d f)	
(d e f)	(e d f)	(g g i)	
(a b c)			48通り
(d e f)			
(g h i)			

て、分子振動と格子振動の寄与を出来る限り正確に計算することが重要です。それには80 K以下のデータが役立ちます。振動の熱容量をデ바이関数とアインシュタイン関数で表わし、その特性温度を非線型最小2乗法で決定しました。そうして得られた転移エンタルピーとエントロピーを表1にまとめました。

264 Kの相転移は一次転移ですから、厳密には分子配向ばかりでなく振動のエントロピーも実測された転移エントロピーに含まれますが、体積変化が小さい(P. W. Richter and C. W. F. T. Pistorius, *J. Solid State Chem.*, **5**, 276 (1972)) ので、配向のエントロピーのみで考えることにします。高温相はNaCl型結晶ですから NO_2^- イオンは Rb^+ を頂点にもつ八面体の中心に位置します。 NO_2^- イオンの配向がこの環境中で W 通りだけであるとすればそのエントロピー $R \ln W$ であり、低温相が完全秩序状態であると仮定(83.8 Kの転移エントロピーが極めて小さいこと、誘電率の測定からこれは妥当な仮定であることが示されます。)すれば、転移エントロピーも $R \ln W$ となるはずです。 W は V 字形の NO_2^- を八面体中に置く等価な方向の数として定義されます。ここで興味深いのは NO_2^- 自身のもつ C_{2v} の対称要素と八面体の対称要素が空間的に重なるか否によって W が異なることです。各原子の xyz 座標を $N(a, b, c)$, $O_I(d, e, f)$, $O_{II}(g, h, i)$ で表示するとひとつの配向は次のように表現されます。

(a b c)
(d e f)
(g h i)

これに八面体の対称操作を行って得られる配向の数が W で、それらを数え挙げた結果を表2に与えます。 $R \ln 48 = 32.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と比較して実験値はもっとも多重度の多い配向を支持しますが、様々の単純化が導入されたことを考慮すると、以上の考察から言えることはひとつの NO_2^- という単純なイオンが結晶中で48通りもの異なる配向をとる可能性があるということです。

参考文献

K. Moriya, T. Matsuo and H. Suga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1911 (1988).