

臭化アニリニウムとヨウ化アニリニウムの相転移

標題の化合物はベンゼンのHの一つを $-\text{NH}_3^+$ 基で置換したアニリニウムイオンとハロゲンイオンから成ります。1961年に臭化アニリニウム(AHB)が室温付近(297 K)で相転移することが報告されて以来、これらの化合物について多くの研究がなされて来ました。臭化アニリニウムの構造は高温相が斜方晶系(空間群 $Pnaa$)で、低温相が単斜晶系(空間群 $P2_1/a$)です。高温相においてアニリニウムイオンの主軸は結晶の2回軸に一致しています。従って3回対称の $-\text{NH}_3^+$ 基は2回の対称性を満すため無秩序な配向を取らなければなりません。図1に $-\text{NH}_3^+$ 基の取り得る配向を示します。実際、 $-\text{NH}_3^+$ 基は高温相でA1とA2の2通りの配向を取ることが判っています。低温相では秩序化しています。ヨウ化アニリニウムは240 Kで相転移します。高温相と低温相の構造は共に臭化物に等しいので、相転移は同じ機構によることが期待されます。ところが最近Fecherらは中性子回析の結果から、 $-\text{NH}_3^+$ 基の室温における配向は図1のA1とA2にB1とB2を加えた4通りであることを報告しました。(G. Fecher and A. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 1, (1986))。

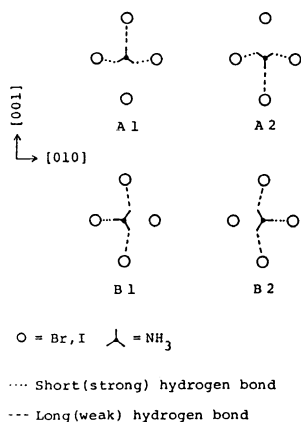


Fig. 1 Energetically favored orientations of the $-\text{NH}_3^+$ group with respect to neighboring halogen ions.

更に彼らは体積変化の温度依存性から、 $-\text{NH}_3^+$ 基の無秩序化について次のような解釈を与えました。低温相で秩序状態にある $-\text{NH}_3^+$ 基は、臭化物と同様に相転移を経てA1とA2の2通りの配向に無秩序化します。更に温度を上げると、その上昇に伴い徐々にB1とB2の2通りの配向にも無秩序化し、ついに高温の極限では4通りの配向は等価になるというものです。

(G. Fecher and A. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 10, (1986))。

結晶構造が同じであるにも拘らず、ハロゲンのBrとIの違いがはたして高温相の無秩序の様子をこれほどまで大きく変えてしまうのでしょうか。私達は両化合物の相転移のメカニズムをエントロピーの観点から明らかにする目的で熱容量測定を行いました。予想される転移エントロピーは臭化物が $R \ln 2$ 、ヨウ化物が $R \ln 3.8$ です(ただしヨウ化物については294 Kにおける各配向の占有確率から計算したものです)。更にヨウ化物については転移の高温側に、 $-\text{NH}_3^+$ 基の無秩序度が増加するに伴う数 $10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に及ぶ大きな過剰熱容量の含まれることが予想されます。また、重水素置換効果を調べるため、 $-\text{NH}_3^+$ 基のHをD置換した化合物、ADBとADIについても同様に測定を行いました。

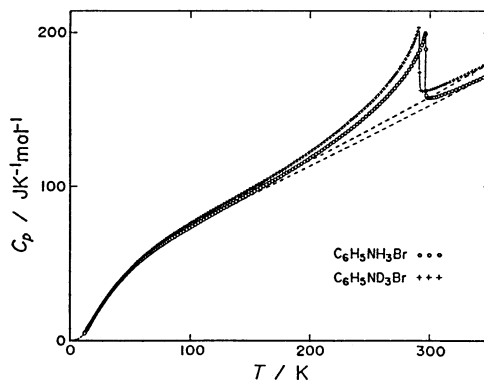


Fig. 2 Molar heat capacities of $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Br}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{ND}_3\text{Br}$.

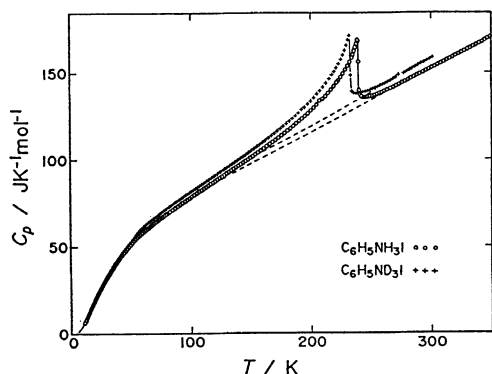


Fig. 3 Molar heat capacities of $C_6H_5NH_3I$ and $C_6H_5ND_3I$.

図2に臭化物の、図3にヨウ化物の熱容量測定の結果を示します。AHBは296.3 Kに、ADBは290.8 Kに、各々低温側に長い裾を持つ高次転移が見られます。AHIは239.0 Kに、ADIは232.5 Kに、各々臭化物と類似の高次転移が見られます。転移エントロピーを求めるため、過剰熱容量とベースラインが分離可能であり、更に、後者は各運動モードの熱容量の和で表現できると仮定しました。アニリウムイオンの分子内振動については、IR測定及び中性子散乱の振動数からアインシュタイン関数を用いて熱容量への寄与を求めました。残る未知の自由度（すなわち格子振動）については、デバイ関数

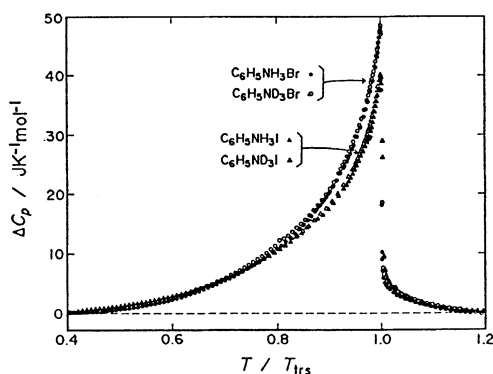


Fig. 4 Temperature dependence of the excess heat capacities plotted against the normalized temperature scale of $C_6H_5NH_3Br$, $C_6H_5ND_3Br$, $C_6H_5NH_3I$ and $C_6H_5ND_3I$.

Table 1 Temperatures, enthalpies and entropies of the phase transitions of $C_6H_5NH_3Br$, $C_6H_5ND_3Br$, $C_6H_5NH_3I$ and $C_6H_5ND_3I$.

Compound	T_{trs} K	$\Delta_{trs}H$ KJmol ⁻¹	$\Delta_{trs}S$ JK ⁻¹ mol ⁻¹
$C_6H_5NH_3Br$	296.3	1.84	7.2 ($R \ln 2.4$)
$C_6H_5ND_3Br$	290.8	1.91	7.6 ($R \ln 2.5$)
$C_6H_5NH_3I$	239.0	1.44	7.1 ($R \ln 2.4$)
$C_6H_5ND_3I$	232.5	1.40	7.0 ($R \ln 2.3$)

とアインシュタイン関数を用いて最適化を行いました。そうして求めたベースラインを図2と図3に破線で示します。AHIの転移の高温側に予想された大きな過剰熱容量は明らかに存在しません。

図4に四つの化合物の過剰熱容量をまとめて示します。ただし、横軸は熱容量のピーク温度で規格化してあります。臭化物どうしとヨウ化物どうしは各々、ほとんど重なっています。そして、これら2組は非常によく似た温度依存性を示しています。各化合物の転移エンタルピー、転移エントロピーを表1にまとめます。四つの化合物の転移エントロピーは予想に反して各れも $R \ln 2$ に近いことが判ります。従って、 $-NH_3^+$ 基の高温相における配向は臭化物とヨウ化物共に2通りであり、文献に主張された差異は熱容量測定からは認められないと結論されます。また、AHBとADB、AHIとADIの比較から、 $-NH_3^+$ 基のD置換により転移温度は下るものの、転移機構は影響を受けないことが明らかになりました。なお、転移温度に対する負の重水素置換効果は他にいくつかの化合物について知られていますが、正の重水素効果にくらべてはるかに数が少なく、転移を引き起すイオン間相互作用について興味ある問題を提供しています。

参考文献

小野田憲子, 松尾隆祐, 菅 宏, 第23回熱測定討論会(広島), 3203 A (1987).