

## 報 文

## 硝酸アンモニアの物性 (第一報)

(昭和 30 年 1 月 12 日 受理)

福 山 郁 生

(旭化成延岡工場ダイナマイト部)

硝酸アンモニアは産業爆薬成分中の最大量を占め、資源的の面に加えて、他物の追従を許さぬ有利性の為に現在の王座は揺ぎそうにもない。然し乍ら複雑なる転移の様相、吸湿性の大なる事、固結性を起し易い等の欠点を有つている為、物性的の面より広く性質を研究する事は産業爆薬の品質改良にも、又物理学的見地からも有意義な事と思う。筆者は之等の現象の解明の手段として次に記す如き報文の結果を得たので報告する。

本研究には京大理学部田中憲三教授の御指導を戴いた事を深く感謝する次第である。

硝酸アンモニアは常圧に於て五つ、高压に於て一つの結晶系を有ち、 $125^{\circ}\text{C}$ (I—II)、 $84^{\circ}\text{C}$ (II—III)、 $32^{\circ}\text{C}$ (III—IV)、 $-18^{\circ}\text{C}$ (IV—V)が安定相変化の転移点で、 $45^{\circ}\text{C}$ がII—IVの準安定転移点である。

準安定転移の生起と消失、転移点の「ずれ」について研究した処、熱処理と水分含有量が密接な関係を有つものである事が分つた。実験は相の結晶構造をX線解析により、転移は膨脹法、熱解析法、偏光顕微鏡、透電率の測定等を用いた。試料をII—IIIの転移点以上に長く加熱したり、水分含有量が多い時には準安定転移を起し易く、之は場合によつては数日間存続するが、次第に安定転移に移行するものである。又転移点の「ずれ」は準安定転移の生起温度近くまで移行するが、之はIII相の核が生成する状況によつて影響をうける。又之等の現象は熱力学的にも、構造上からI—II—IV相変化は近似的なもので、III相がこの系統とは別なものである事は説明がつく。

各転移の活性化エネルギーはIV→II 81.1kcal/mol、II→IV 98.5kcal/mol、IV→III 25.8kcal/mol、III→IV 27.0kcal/molで転移速度は次式で表わされる。

$$V = \frac{1}{2} A_{\alpha} \left( \frac{\Delta G}{RT} \right) e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}}$$

$V$ : 転移速度

$A_{\alpha}$ : 分子の振動度による係数

$\Delta G$ : 自由エネルギーの差

$R$ : ガス恒数

$E_{\alpha}$ : 活性化エネルギー

## 目 次

## I 硝酸アンモニアの結晶構造

1. 硝酸アンモニアの相
2. I相
3. II相
4. III相
5. IV相
6. V相
7. 水素結合

## II 硝酸アンモニアの転移現象

1. 序
2. 硝酸アンモニアの相変化に於ける自由エネルギー
3. 準安定転移の生起
4. 準安定転移の消失
5. 転移点の「ずれ」
6. 単結晶の相変化
7. 硝酸アンモニアの結晶の成長と破壊
8. 考察

I 硝酸アンモニアの結晶構造

1 硝酸アンモニアの相

硝酸アンモニアは常圧に於て五つの相を有し、高压に於て他に一つの相を有し現在六つの相が知られている。(2)

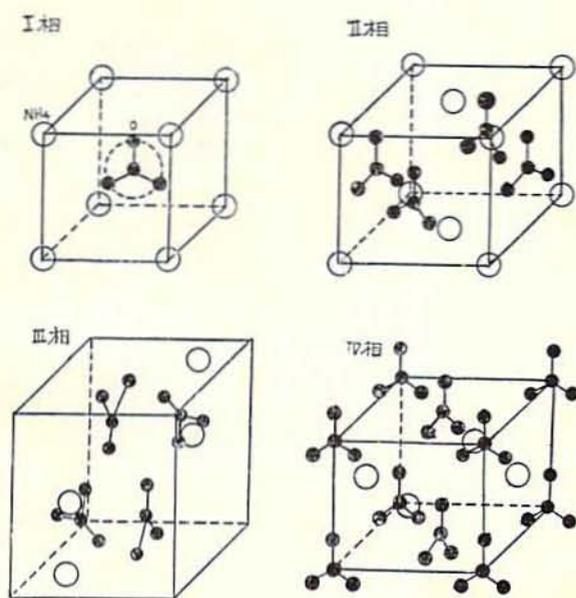
2 I相

I相は 125°C~169.5°C の間で安定であり等軸晶系CsCl型に属する。155°Cにて格子定数  $a=4.40\text{Å}$ 、単位格子当りの容積  $85.18\text{Å}^3$ 、単位格子当り1分子である。Cu K $\alpha$ 線にて粉末回折写真の結果は第2図の如くなる。

第1表 硝酸アンモニアの相

相	I	II	III	IV	V	
転移点(°C)	169°(融点)	125°	24.5°	32.5°	-18°	
結晶系	等軸	正方	斜方	斜方	六方	
空間群	$O_h^1$	$D_{2d}^3$	$D_{2h}^{16}$	$D_{2h}^{13}$		
格子定数(Å)	$a=4.40$	$a=5.75$	$a=7.30$ $b=7.83$ $c=5.00$	$a=5.75$ $b=5.45$ $c=4.96$	$a=5.75$ $c=15.9$	
単位格子当容積(Å <sup>3</sup> )	85	165	339	156	455	
単位格子当分子数	1	2	4	2	6	
比重	計算値	1.55	1.60	1.57	1.70	1.76
	実験値	1.57	1.64	1.64	1.72	1.74
転移潜熱(cal/g)		11.9	5.3	4.99	1.6	
容積変化(cc/g)		0.013	-0.108	0.0221	-0.016	

第1図



第2表

格子面	測定強度	格子面間隔 Å
100	*	4.40
110	rs	3.11
111	rs	2.54
200	rs	2.20
210	rs	1.97
211	rs	1.89
220	rs	1.56
221	}	rs
300		
310	rs	1.39

NO<sub>3</sub>はNを重心とする平面正三角形であるが、この相では三つの直交軸の周りに回転して球対称をなしている。計算比重は1.55で実測の値1.57と良く一致する。又 Nilakantan<sup>2)</sup>は130°C以上の高温に於て磁気能率は0となる事を測定し単位格子当り1分子より成る故、NO<sub>3</sub>は球対称的回転をなす事、又筆者の研究に於て等軸晶系の為

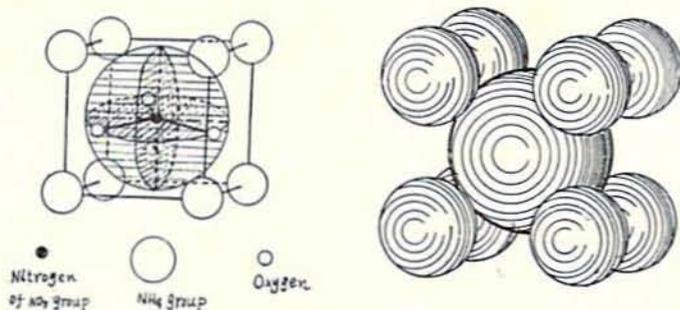
相内では直角ニールを通してみると、視野が暗黒となる事よりも裏付けられるのである。

3 II相

II相は  $a=5.74\text{Å}$ 、 $c=5.00\text{Å}$ 、正方晶系に属し、単位格子当り4分子にして、格子容積  $165\text{Å}^3$ 、 $82\text{Å}^3$ /分子、に相当する。計算から出した比重は1.60にして実験値1.64と良く合う。

100°C±10°Cに於て粉末写真の結果は次の如くなる。

第3図

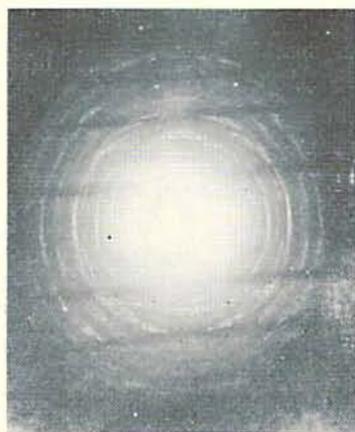




第 2 図



第 5 図



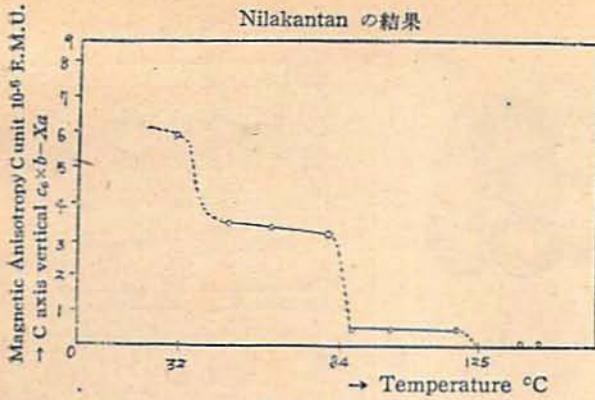
第 8 図



第 10 図



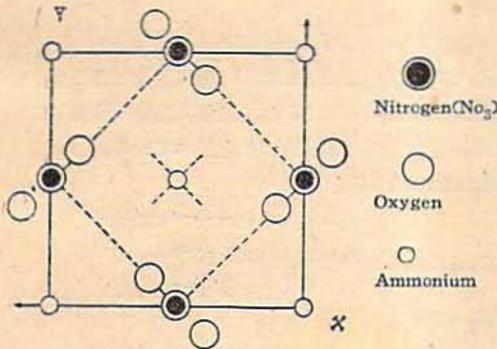
第 11 図



第4図

第3表

格子面	測定強度	格子面間隔 Å
100	a	-
001	3	5.00
110	7	4.07
120	3	2.57
002	a	-
201	1	2.47
101	a	-
111	10	3.15
200	6	2.87
102	a	-
121	3	2.29
112	1	2.13



第6図

X線解析の結果、この相に於ては NO<sub>3</sub> は回転していない事を示す。単結晶では結晶の成長が起つてX線解析も極めて困難であるが、C軸にそつての原子位置はまだ明瞭でない、各原子基の位置は(Wyckoff 1951)によると

NH <sub>4</sub>	00?	½½?	NO	½?	½0?
O(1)	0½?	½ 0?	O(2)	xy?	y,x,?

(x=0.14 y=0.36)

である。

4 III相

III相は 32.3°C~84.5°C の間に於て安定な相である。始め Hendricks<sup>5)</sup> により構造が提出されて後 Goodwin, Whetstone<sup>6)</sup> により訂正された。筆者の実測の結果は以上の人の値より格子が膨張しているという結論を得た。III相は斜方晶系に属し、格子常数は Hendricks によると 35°C で a=7.06Å, b=7.66Å, c=5.88Å, Goodwin, Whetstone によると 35°C で a=7.14Å, b=7.65Å, c=5.83Å, 著者の測定結果では 50°C で a=7.30

Å, b=7.83Å, c=5.93Å となる。之は Hendricks の値に比して温度による格子膨脹を計算に入れても、約8%増大している事となる。著者の得た格子常数から計算すれば次の如くなる。

第4表

格子面	測定強度	格子面間隔 Å
110	m	5.24
101	vs	4.60
111	s	3.96
200	vvs	3.65
120	s	3.45
210	vs	3.31
021	s	3.27
121	ms	2.17
211	ms	2.89
220	s	2.67

更に比重の点より本相を検討してみる。

$\rho$  : 比重の計算値

V : 単位格子当り容積

$\omega$  :  $1/\rho$ , 即ち比容の計算値

n : 単位格子当り分子数

M : 分子量

1 mol 中には Avogadro 数  $N_A$  に等しい個数の分子を含む (Avogadro 数  $N_A=6.031 \times 10^{23}$ )

$$\rho = \frac{nM}{N_A V}$$

即ち硝酸アンモニア 1 mol の質量は

$$80/6.031 \times 10^{23} = 1.32647 \times 10^{-22} \text{g}$$

次に  $V = V_0(1 + 0.00922 + 0.00000163\theta$

$$- 0.0000000045\theta^2)$$

V :  $\theta^\circ\text{C}$  に於ける体積

$V_0$  :  $0^\circ\text{C}$  に於ける体積

之より各相に於ける比重及び比容を計算すると、

I相では 155°C にて  $\omega=0.645$

II相では 100°C にて  $\omega=0.620$

IV相では 20°C にて  $\omega=0.580$

III相では Hendricks の計算によると  
32°C にて  $\omega=0.595$   
84°C にて  $\omega=0.600$

著者の計算では

32°C にて  $w=0.634$

84°C にて  $\omega=0.638$

Cohen Kooy<sup>6)</sup> の値では

32°C  $\omega=0.605$

84°C  $\omega=0.609$

III相で起る容積変化の実測結果では IV→III の相変化に於て急激なる膨脹を、又 III→II に於ては減少を示すのであるが、之を Hendricks の値よりみると IV→III で容積の減少、III→II で容積膨脹という事になつて事実と相反する。図で示すと第7図の如くなる。

又III相の構造は同温度域に於ける KNO<sub>3</sub> の構造と類似している。

#### 5 IV相

IV相は -18°C~32.3°C の間に存し斜方晶系に属する。 $a=5.74\text{Å}$ ,  $b=5.45\text{Å}$ ,  $c=4.96\text{Å}$  空間群  $V_h^{13}$  ( $pmn$ )、単位格子当り容積  $156\text{Å}^3$ 、単位格子当り分子数 2、1 分子当り容積  $78\text{Å}^3$  となる。X線により格子面間隔は第5表の如くなる。

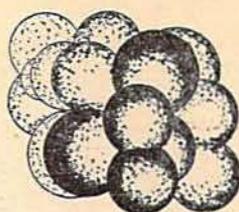
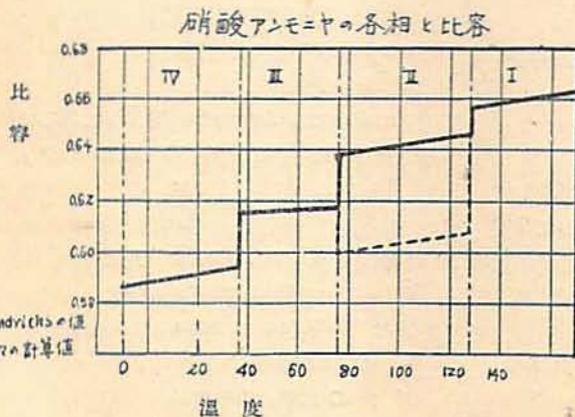
IV相の構造は CsCl 型と近似的である。

NH<sub>4</sub>:  $0, \frac{1}{2}u, \frac{1}{2}0\bar{u}$   $u=0.57$

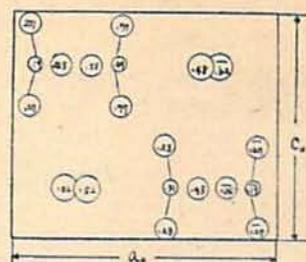
N:  $00v, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{v}$   $v=0.03$

O(1):  $u=0.28$

O(2):  $w, t, \bar{w}, ot, w+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{t}$



VII. CoMPoUND R<sub>n</sub>(142)<sup>p</sup>



第9図

第5表

格子面	測定温度	格子面間隔Å
001	$v_8$	4.96
110	$s$	3.955
011	$v_{10}$	3.670
111	$v_8$	3.09
020	$v_{18}$	2.725
201	$m_8$	2.485
002	$v_{\omega}$	2.480
021	$w$	2.390
211	$v_8$	2.262
021	$v_8$	2.360
112	$\omega$	2.103
220	$m_{\omega}$	1.977

$\frac{1}{2}v-w, \frac{1}{2}, \bar{t}$ ,  $w=0.09$ ,  $t=-0.095$

而して平面三角形 NO<sub>3</sub> は  $b$  軸に垂直であるが、之は Nilakantan<sup>7)</sup> が 27°C にて磁気異方性を測定した結果にも  $b$  軸に垂直な事が分つたと述べている。

Nilakantan によると

$$X_b - X_a = 5.92 \times 10^{-6} \text{ e.m.u.}$$

$$X_b - X_c = 6.42 \times 10^{-6} \text{ e.m.u.}$$

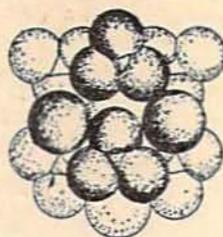
$$X_a - X_c = 0.58 \times 10^{-6} \text{ e.m.u.}$$

#### 6 V相

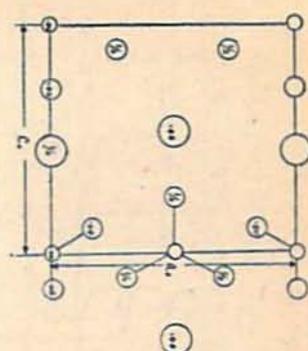
V相は -18° 以下で安定である。擬六方晶系に属し  $a=5.75\text{Å}$ ,  $c=15.9\text{Å}$  である。単位格子容積  $455\text{Å}^3$ 、単位格子当り分子数 6 で計算比重 1.76、実測比重 1.74 である。X線解析の結果では次の如くなる。

第6表

格子面	測定強度	格子面間隔Å
100	5.0	4.97
004	6.0	3.98
110	1.0	3.42
114	0.5	3.34
112	10.0	3.12
104	0.5	3.11
113	0.5	2.94
106	2.0	2.93
006	8.0	2.66
220	2.0	2.41
208	8.0	2.21



第10図



第11図

-18°C 以下の温度域では構造的変化はないが、第二次転移が -60°C 付近で見出されている。Crenshaw, Ritter<sup>9)</sup>はこの入転移の観測を NH<sub>4</sub> 基をもつ化合物 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>Cl, 硝酸アンモニウム, アンモニウムシアナイド, 等について行った。その結果 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> は -60.4°C で異常比熱のある事を見出した。之は NH<sub>4</sub> 基がこの温度で回転を開始したものと説明している。

Hendricks は -33°C, と -78°C の X線写真をとって格子膨脹以外何等差違のない事を明かにした。筆者は -78°C (固体炭酸) 及び -196°C (液体窒素) の X線写真をとって両者とも差違のない事を明かにした。この事からも異状比熱は NH<sub>4</sub> 基の回転によるものであると思われる。NH<sub>4</sub> 基の H の回転は X線写真にかかってくるからである。アンモニウムイオンの対称性については Bovey<sup>10)</sup> の研究がある。

7 水素結合

硝酸アンモニアの水素結合について、日野氏<sup>11)</sup>は之が吸湿性を支配するものであるとして、N-H...O が 3.1Å~2.8Å である事から水素結合を起しているとして説明した。低温では4つの水素結合をつくっているが、IV相の温度域に入ると、3つの水素結合を、III相では2つ、II相では1つ、I相では形成しないと論じている。しかし水素結合の存否は原子間距離のみによつて断定出来ない。既往の文献で N-H...O の水素結合を形成するものとして測定された値に次の如きものがある。

- NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub> PO (Zachariasen Mooney (1934)) 2.81Å
- Urea (Wyckoff, Covey (1934)) 2.98~3.03Å
- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Hendricks Jofferson (1936)) 2.76~2.88Å
- Dikloperazine (Covey (1938)) 2.85Å

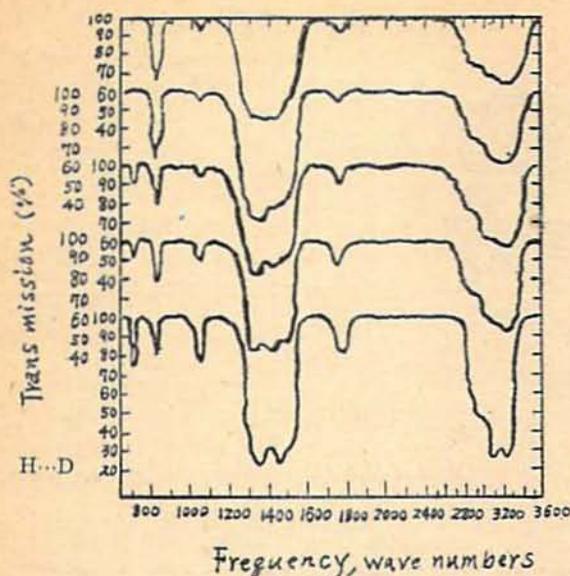
- Glycine (Albrecht Covey (1939)) 2.76, 2.88, 2.93, 3.05Å
- Acetamide (Senti Harker (1940)) 2.86Å
- Di-Alamine (Senti Harker (1940)) 2.78Å 2.84Å 2.88 Å
- Co (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·HOO<sub>2</sub>· (Len Hugges, Giguren (1941)) 2.74Å 3.04Å
- NH<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Ueda (1948)) 2.87Å
- α-Glycylglycine (Hughes Moore (1949)) 2.68Å 2.80Å 2.81Å

又 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2HNO<sub>3</sub> の水素結合には Acta Cryst. 3 (1950) 305 に Lieueelyn<sup>12)</sup> の研究があるが、NH<sub>4</sub> と NO<sub>3</sub> が層状にならび、その間に HNO<sub>3</sub> が並んでいる。そして NO<sub>3</sub> の間に N-H...O の水素結合がある。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンは周囲に12個の酸素原子をもち NH<sub>4</sub><sup>+</sup> と O との距離は 3.01Å, 3.10Å, 3.14Å, 3.17Å, 3.24Å であるから 3.01Å の距離の NH<sub>4</sub> と O との間には弱い水素結合があるかもしれないが不確定としている。

硝酸アンモニアに於ける N-H...O の距離をみると

- I相で 2.90Å~3.08Å
- II相で 2.80Å
- III相で 2.75Å, 2.80Å, 2.90Å, 3.08Å, 3.13Å
- IV相で 2.93Å, 2.96Å, 3.07Å, 3.14Å, 3.33Å

然し乍ら Newman, Halford の硝酸アンモニアに関する研究<sup>13)</sup>で赤外吸収スペクトルでは 2.7~3.0μ 附近にあらわれる水素結合が認められてない。筆者は岩塩結晶に蒸着せしめた硝酸アンモニア結晶について、赤外吸収を各相毎に記録したが、この見地からは水素結合の存在は明かにされない。現在の段階では水素結合の存在を肯定する資料は得られていないが、N-H



第13図

—O—の原子間距離よりみて弱い水素結合は存在するかもしれない。

## II 硝酸アンモニアの転移現象

### 1. 序

以上結晶構造の項に於て述べた如く各結晶は温度によつて安定域を支配され、夫々の最も安定なる状態に於て存在するものであるが時としては準安定な相変化を起したり、又は転移点の「ずれ」を生じたりするものである。之は硝酸アンモニアの本質を究明する上に大きな手がかりとなると思われるので、以下準安定転移の生起消失と、安定転移に於ける転移点の「ずれ」について述べてみる。

大体II→IV相間の準安定転移については、Bridgman<sup>10)</sup>が1916年に高圧をかけ、熱的現象より之を追求しようとした。高圧下に於ける容積変化が分子と転移の潜熱は Clausius-Clapeyron の式より計算出来る。計算の結果 I→II 13.0cal/g, II→III 4.0cal/g, III→IV 4.66cal/g, となる。又高圧下に於ける相変化を測定し、図の如き相律図を得た。之から新たにVI相がある事を見出したが、その構造は明かにされていない。この相律図に於て II→IV の相変化の延長が一気圧と交わる点は約 50°C であつて、之は常圧に於ける II→IV の相転移温度が約 50°C, である事と一致する。次いで準安定転移に関して 1926年 Bowen<sup>9)</sup>は偏光顕微鏡によつて II→IV の相転移の起る事を見出した。即ち II→IV の相転移は 50°C 付近で起り温度の上昇及び下降の両方の場合に見出された。実験から Bowen

は乾燥した試料に起るとした。水分の量については何等触れていない。唯 dry という表現であらわしている。のみである更に Hendricks は I 相より温度を降下した時は II→IV の相転移が起る事を述べているが、IV→II はどういう風か、或いは之が長く続くのか否か等の点については記していない。山本、沢田氏<sup>11)15)</sup>も潜熱及び容積変化の測定より、II→IV 相の事を言及しているが、その生起については明らかな結論を得ていない。之等の諸文献よりみて II→IV 相間の現象を明かにしたものは何等見出されていない。

次に転移点の「ずれ」であるが、Timeyer<sup>16)</sup>は 1937年に II→III の転移は 84°C で起らず 63°C 迄下る事があると観測した。Hendricks は 70°~65°C 迄 II→III の転移が下る事があるといつている。又山本、沢田氏は転移点の移行は I→II に少なく、II→III 及び III→IV に基だしいという事を実験している。即ち転移点の「ずれ」についても系統的な実験は得られていないのである。

そこで筆者は準安定転移と転移点の「ずれ」を考察してみた。

### 2. 硝酸アンモニアの相変化に於ける自由エネルギー。

自由エネルギー及び内部エネルギーの変化と相変化の関係は次の如くである。

以下に記す記号は Lewis 一派のものを用いた。

$F$ : 自由エネルギー

$H$ : 内部エネルギー

$S$ : エントロピー

$T$ : 絶対温度

$C_p$ : 恒圧比熱

$T_1$ : 転移温度

転移点  $T_1$  の前後に於ける内部エネルギー及びエントロピーの変化は、B相からA相に転移するとすれば、

$$H_A = H_{T_1} + \Delta H_{T_1}(B \rightarrow A) + \int_{T_1}^T C_p dT$$

$$S_A = S_{T_1} + \frac{\Delta H}{T_1}(B \rightarrow A) + \int_{T_1}^T \frac{C_p}{T} dT$$

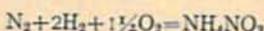
となる。

Helmholtz の式より

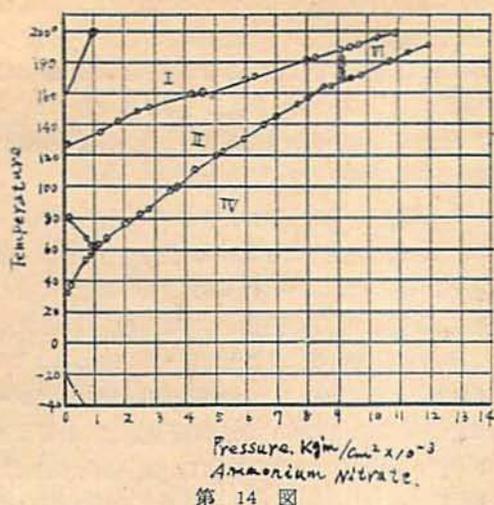
$$F = H - TS$$

で示される。

硝酸アンモニアは



$$\Delta H_{298} = -88100 \text{ kcal/mol}$$



第14図

$$\Delta F_{298} = -4500 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{298} = -143.28 \text{ kcal/mol}$$

であるから

各相の比熱は Bellati, Romanese<sup>20)</sup> の値を用いて、

Ⅰ相 0.426 kcal/kg 34.08 kcal/mol

Ⅱ相 0.355 kcal/kg 28.4 kcal/mol

Ⅲ相 0.467 kcal/kg 32.56 kcal/mol

Ⅳ相 0.423 + 0.00143θ (θは攝氏温度)

転移潜熱は最も広く信じられている実測値をとつた。

転移温度

125°C 11.9 kcal/kg 952 kcal/mol

84°C 5.3 kcal/kg 424 kcal/mol

32°C 4.99 kcal/kg 399.2 kcal/mol

-18°C 1.66 kcal/kg 128 kcal/mol

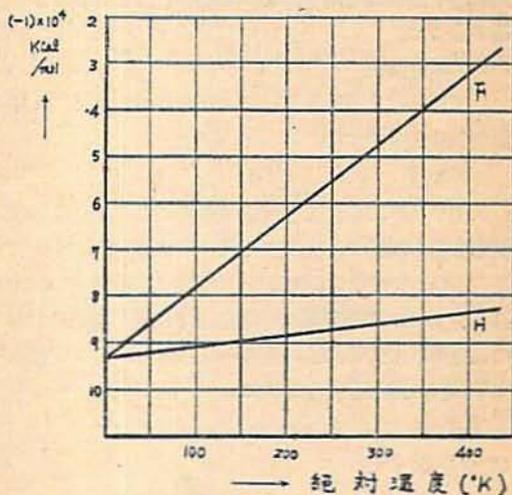
之等の値を用いて内部エネルギー、エントロピー、自由エネルギーを計算すると各温度及び各相に於て次表の如くなる。

第7表

温度°C	相	内部エネルギー kcal/mol	エントロピー kcal/mol	自由エネルギー kcal/mol
-50°	V	-89877	-147.6	-57655
-18°	V	-89563	-145.9	-52067
-18°	Ⅳ	-89436	-145.4	
25°	Ⅳ	-88100	-143.3	-45400
32°	Ⅳ	-87872	-143	-44250
32°	Ⅲ	-87499	-141.8	
84°	Ⅲ	-86622	-139.9	-36870
84°	Ⅱ	-85704	-139	
125°	Ⅱ	-84307	-137.4	-29728
125°	Ⅰ	-83261	-135.3	

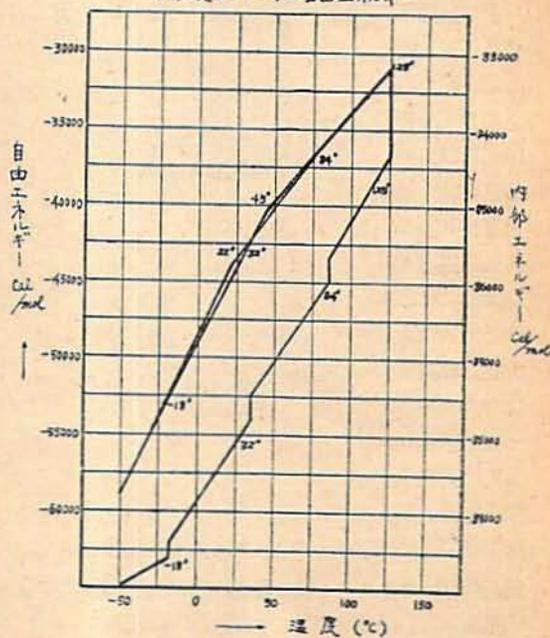
内部エネルギー及び自由エネルギーを示すと第15図第16図の如くなり延長上で絶対0°にて F=H を満足

する。Ⅰ相とⅣ相の延長は45°Cで交わりⅤ相とⅢ相の延長は22°Cで交わる。Ⅳ-Ⅲ、Ⅰの各相間の関係をみるにⅡ相は84°CにてⅢ相に移る可能性がある、或いは又過冷却のままⅠ相の延長上を走りⅣ相の延長との交点45°CにてⅡ-Ⅳへの転移が起る可能性がある事は首肯出来る。又84°Cより温度が下つて安定相に移行し、Ⅲ相は32°CにてⅡ相に移行する事もあつてよいわけである。但しⅡ→Ⅳ又はⅡ→Ⅲは45°Cより下の温度で起る事は考えられない。この事



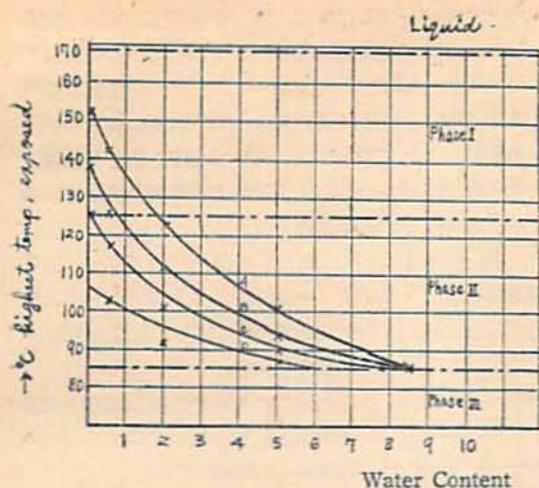
第15図

硝酸アンモニアの自由エネルギー



第16図





第18圖

以下

- ④ 普通硝酸を砕いたもの水分 1.9%
- ⑤ 水分を少々加えたもの水分 6.4%
- ⑥ 水分を多量に加えたもの水分 8.4%

之等の試料をX線解析により、その熱履歴と構造との関係をしらべた。硝酸は最純試料を精製したものを用いた。

↓は温度降下、 ↑は温度上昇を示す

試料④

測定温度	履歴	相
50°C ↓	140°C 熱処理後15分後降下	I
29°C ↑		IV
38°C ↑		IV
80°C ↑		III
50°C ↑	上昇5分 後下降15分 120°C 15分	III -
50°C ↑	上昇5分 下降15分 130°C 15分	I
50°C ↑	上昇5分 下降10分 130°C 3分	III
120 ↑		I - I
50°C ↓	120°C 1時間下降15分	I
50°C ↑	130°C 3時間保温後、上昇	I

試料⑤

測定温度	履歴	相
50°C ↓	上昇6分 下降15分 122°C 15分	I
50°C ↓	上昇6分 下降20分 140°C 15分	I
50°C ↓	上昇6分 下降10分 130°C 15分	I
50°C ↓	上昇6分 下降10分 125°C 15分	I - III
50°C ↓	上昇6分 下降20分 130°C 3分	I
50°C ↓	上昇6分 下降20分 120°C 1時間	II - IV
50°C ↓	上昇6分 下降20分 140°C 3分	I
50°C ↓	上昇6分 下降15分 110°C 1時間	II

- 50°C ↓ 上昇6分 下降15分 110°C I
- 110°C ↓ I
- 50°C ↓ 上昇5分 下降10分 100°C 15分 II

試料⑥

測定温度	履歴	相
50°C ↓	上昇5分 下降15分 100°C 15分	II - IV
50°C ↓	上昇5分 下降15分 110°C 15分	II - IV
50°C ↓	上昇5分 下降15分 90°C 15分	II - IV
50°C ↓	上昇5分 下降10分 100°C 3分	II - IV
50°C ↓	上昇5分 下降10分 80°C 15分	III
50°C ↓	上昇5分 下降10分 90°C 3分	I
50°C ↓	上昇5分 下降10分 80°C 1時間	III
50°C ↓	上昇5分 下降10分 80°C 3分	III
50°C ↓	上昇5分 下降10分 90°C 1時間	I
80°C ↑		I
90°C ↑		I
50°C ↑		I
30°C ↑		IV
35°C ↑		III
70°C ↑		III
110°C ↑		II
120°C ↑		I

試料⑦

測定温度	履歴	相
50°C ↓	上昇5分 下降10分 80°C	III
40°C ↑		III
70°C ↑		III
80°C ↑		III
50°C ↓	85°C 1時間20分より下降	I
50°C ↓	上昇15分 下降10分 90°C 15分	II - IV
50°C ↓	上昇5分 下降10分 90°C 3分	II
80°C ↑		II
90°C ↑		II
100°C ↑		I

以上の結果より d, a, b, c の各試料について 50°C に於ける相をその履歴よりみると次の如く考えられる。

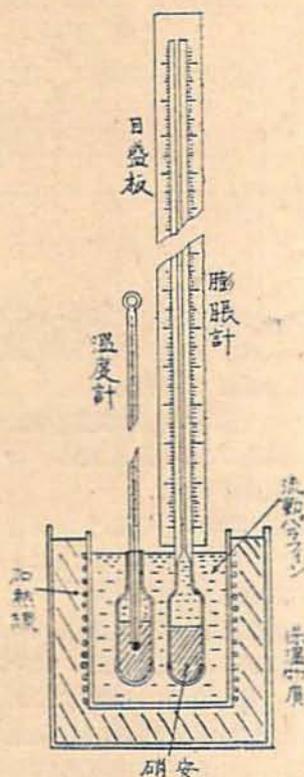
④について III が出るのは安定転移をなす場合で、温度を 120°C にて15分保つて後降下する時及び温度を 130°C にて3分間保つて後降下する時である。

II が出るのは準安定転移をなす場合で、温度を 120°C にて1時間保つて後降下する時、温度を 130°C にて15分間保つて後降下時、140°C にて15分保つて後降下する時である。120°C の温度に15分なら III 相が出るが、1時間保つて後降下すれば III 相は消失する。130°C で3分なら III 相が出るが、15分では消失する。



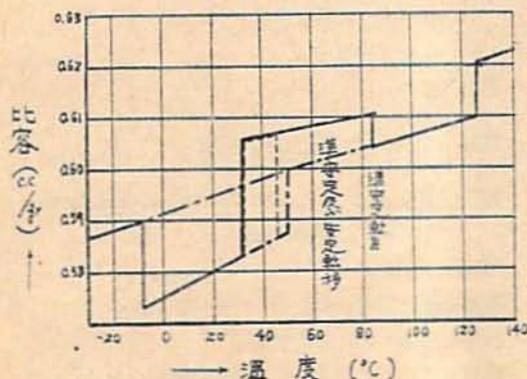
90°C	30分	S	118°C	1時間	M
90°C	1時間	S	120°C	1時間	M
109°C	直後	M-S	132°C	直後	M
110°C	30分	M	179°C	直後	M
118°C	直後	M	175°C	1時間	M

膨脹計



第20図

硝酸アンモニアの各種変化



第21図

(その2) 試料の重量 5g

熱処理温度	保温時間	転移
101°C	直後	S
114°C	直後	S
117°C	直後	S
122.5°C	直後	M-S
123.5°C	直後	M-S
141°C	直後	M-S
167°C	直後	M-S
175°C	1時間	M
180~180°C	3時間	M-S

(その3) 試料の重量 8.5g

熱処理温度	保温時間	転移
107°C	直後	S
123°C	直後	M-S
124°C	直後	S
129°C	直後	M-S
131°C	直後	M-S
142°C	直後	M-S
152°C	直後	M-S
169°C	直後	M-S
183~186°C	3時間	M-S
170~175°C	5時間	M-S

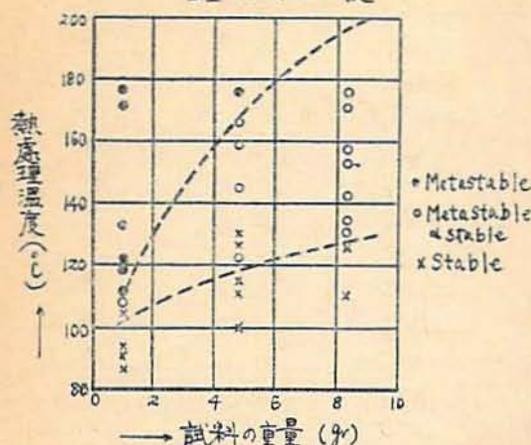
以上の結果よりみると熱処理温度が低く、熱処理時間が短いと準安定転移を起しにくい。又準安定転移を一旦起した後に安定転移に移行する事は屢々起る処である。又準安定転移の生起可否に関与するものとして試料の量が挙げられる。試料の量は根本的な転移の生起の有無を支配するものではなくて、熱の伝導内部パラフィン量の移動等の影響をうける事が考えられるのである。

(実験3)

更に水分量と熱処理温度による準安定転移の生起を測定した。試料の量約1g

(その1) 水分 1.6%

熱処理温度	保温時間	転移
89°C	直後	S
90°C	30分	S
90°C	60分	M
92°C	直後	M

準安定転移の生起  
重量と熱処理温度

第 22 図

109°C	直後	M-S
113°C	40分	M
118°C	直後	M
118°C	60分	M
132°C	直後	M
175°C	直後	M
179°C	直後	M
180~185°C	3時間	M
180°C~185°C	4時間	M

## (その2) 水分 4.5%

熱処理温度	保温時間	転移
92°C	直後	S
94°C	直後	S
96°C	直後	S
90~12.5°C	90分	M-S
94~94°C	30分	M
98°C	直後	M

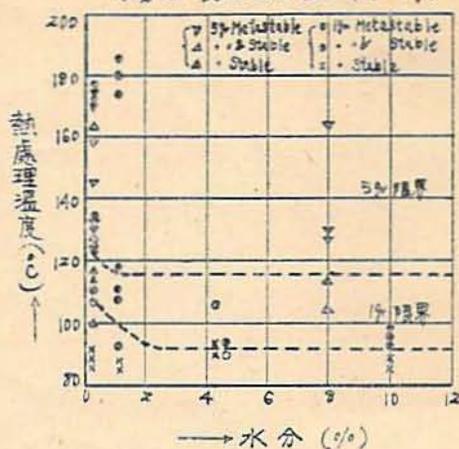
## (その3) 水分 10.38%

熱処理温度	保温時間	転移
90°C	直後	S
91.5°C	直後	S
89~90°C	30分	S
94.5°C	直後	M
96°C	直後	M

等の実験結果が出ている。

その結果からみると前のX線解析の場合と同じ傾向を示す事が分る。

熱処理温度と転移の形態に多少の前後があるのは結

準安定転移の生起  
水分と熱処理温度(試料約1-5g)

第 23 図

晶の核形成は確率的なもので、又2~3°Cの温度差が厳密に結晶核の生成を左右するとも思えぬからである。

## (C) 偏光顕微鏡による結果

クロスニコルを通して結晶の変態を観測すると、等軸晶系では暗黒となるが、結晶の転移に促つて起る変化が直ちに観測出来る。

偏光顕微鏡はSPM216を用いた。試料の加熱にはニクロム線をマイカに巻いて、その下にカバーガラスの間に極めて薄膜となした硝酸アンモニアを置いた。温度の測定は熱電対を試料部に挿入してミリボルトメーターによつて読み、温度の精度は0.25°Cである。

試料の量も少なく、試料は乾燥したものをを用いたが本方法では定量的に水分の加除、試料の量による転移への影響は分らないが、その傾向は知りうるのである。

更に又偏光顕微鏡装置で転移の様子を連続的に天然色映画として撮影し、転移の様相を正確に測定した。映画は次の順序によつた。

1. IV→III
2. IV→III
3. I→I-II
4. I-II-III-IV

倍率40倍

実長 1グレイン  $\frac{2}{100}$ mm 程度

結晶生長速度は 0.0268mm/sec=1.608mm/mm  
=96.48mm/hr

に相当する。

試料の量 試料1つについて約0.08mg

試料の厚み 0.04mm 程度

相転移に於ける結晶粒子の発生と消失とをみる為、転移温度を境として、加熱冷却をくりかえし、転移の

開始される場所と転移の際に辿る粒子の移行とを追求した。この際試料内にある結晶粒子が転移してB相→A相に移行する時にはB相の中にて変化しやすい部分から不連続的にA相が生ずるのである。又B相の同一の分子配列部分がそのまま、A相に移るのではなく、B相にて同一部分でもA相ではその内部にて別々の分子配列をなす事もあるし、境界を異にする事もある。然し乍ら同一試料にて一部分B相→A相の転移をなした時に温度を逆転せしめるとA相→B相の転移に際してB相は前のB相と同じ場所に生ずる。完全に転移完了後でB相はA相と領域を異にする。之等の事よりB相の生長を容易にする様な核が一部分転移の際に残存し、之が中心となつてB相が出来るが、転移完了後にては2つの核が移動した事が分る。

(D) 熱解析法

転移点前後の比熱の測定により、又は潜熱の測定により転移点前後に於ける比熱値を実測すれば、転移温度と転移潜熱が分る。

(その1)

測定方法は第24図に示す如き装置であつて同一条件で加熱された等熱容量の物質との温度差の生ずる異常点より求めた。

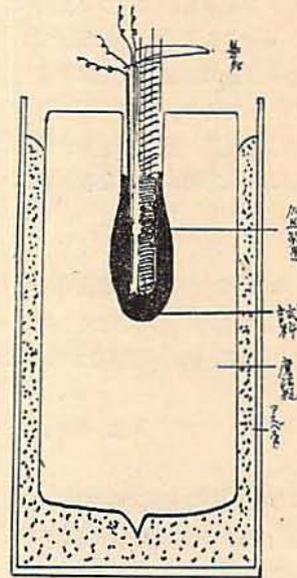
(その2)

又は第25図に示す様な魔法瓶の中心部に試料を入れ、

この中に加熱装置、熱電対2個及び試料を入れて加熱する。そして極めて徐々に加熱する事によりて試料の内部及び外壁に近い所に入れた2つの熱電対の間の温度差をなくする様にする。両熱電対の温度差はガルバノメータで読む。加熱抵抗を  $R$  ohm, 電流を  $i$  amp, 転移が終る迄の加熱時間を  $t$  秒,  $w$  g を試料の重量とすれば、加えられた熱量は  $0.24i^2Rt/w$  cal/g

$$C_p = \frac{iv \times 10^7}{\omega \frac{dT}{dt} \times 4.20 \times 10^7}$$

より比熱  $C_p$  を求める。

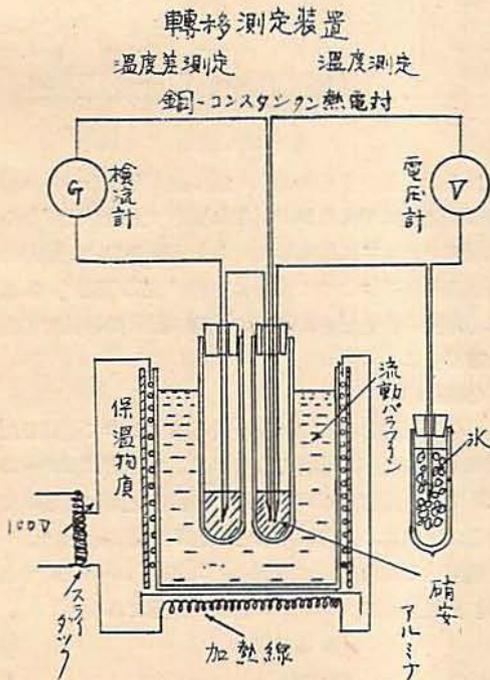


第 24 図

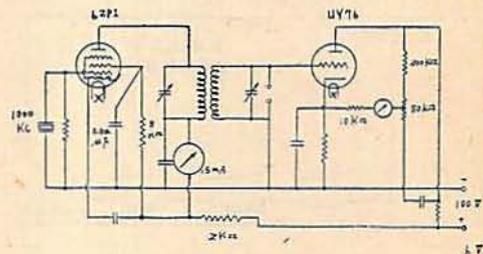
本方法によつても IV→II の準安定転移の生起を追つた。その生起はX線法に示されたと同じ経路を辿る。<sup>20)</sup>

(E) 透電率による方法

更に透電率、及び透電体損失を測定した。



第 24 図



第 26 図

装置は第26図の如きものである。試料用コンデンサはアルミ製として平行板又は中空円筒とした。試料

は熔融又は粉末の状態にて用いた。此の際にも準安定転移の生起はX線、膨脹率、偏光顕微鏡、熱解析法によつて見たものと同じ傾向を示しⅡ→Ⅳの準安定転移を捕捉し得た。

#### 4. 準安定転移の消失

以上述べた如き熱履歴、水分等によつて生起する準安定転移の寿命はどれ位であろうか。その消失はどういう形をとつて起るのであるかという事が考えられる。之等を以下の如くして臨めた。準安定転移を起して得られたⅡ相、Ⅳ相がⅢ相の温度域内に於てⅢ相に変化する事を捕捉すればよい。

実験は主としてX線解析法により求めた。何となれば構造変化はX線によるのが最も便利であり、又一方X線試料の如き少量の試料に於ては準安定転移の捕捉が容易であるからである。準安定転移を生ぜしむのは前に記した熱処理温度、熱処理時間水分等によつて得られるのであるから之等の処理を各試料について行つた。

#### (実験1)

実験は a, b, c, d の異なる含有水分の試料をガラス管の両端を封じ、水分の出入をなくした。一旦準安定転移を起さしめて後、約24時間毎に 50°C の相をしらべた。

aは水分 1.9%      bは 6.4%

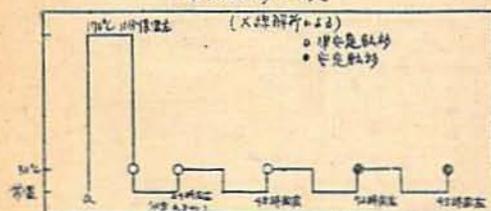
dは 0.3%

a : 170°C に10分間保温後準安定転移を起さしめたものが、準安定転移から安定転移に移行する迄に 69~93時間を要した。

経過時間      相

a-1	直 後	Ⅱ
a-2	24時間後	Ⅱ
a-3	44時間後	Ⅱ
a-4	69時間後	Ⅱ
a-5	93時間後	Ⅲ

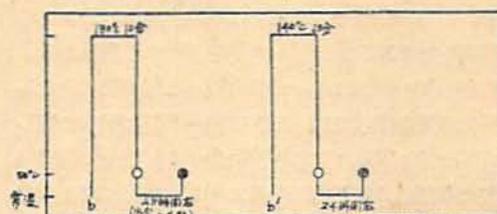
#### 準安定転移の消失



第 27 図

b : 130°C~140°C に10分間保温後準安定転移を起したものが安定転移に移行する迄に24時間以内である。

	経過時間	相
b-1	130°C 10分保温後	Ⅱ
b-2	28時間後	Ⅲ
b'-1	140°C 10分保温後	Ⅱ
b'-2	24時間後	Ⅲ

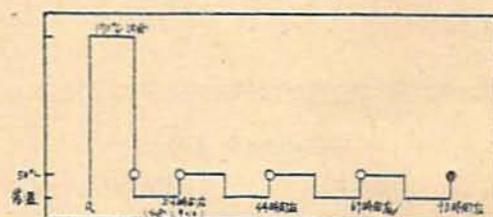


第 28 図

d : 170°C 10分間保温後準安定転移を起したものが 50°C でⅢ相出現迄に 48~72時間を要する。

経過時間      相

d-1	170°C 10分保温後	Ⅱ
d-2	24時間後	Ⅱ
d-3	48時間後	Ⅱ
d-4	72時間後	Ⅲ
d-5	95時間後	Ⅲ



第 29 図

以上の結果から絶対的水分量は論ぜられぬが、水分との関連性は考えられる。(毛細管中で水分が必ずしも硝酸アンモニアに附着しているとは限らない。数回の温度上昇降下によつて水分の移行が起る可能性もある。)結局準安定転移の状態の保持に数日の単位で可能な事が分る。

#### (実験2)

準安定転移をなした試料を折る事によつて空気を吸湿せしめⅢ相への移行をしらべた。本試料は 20°C~25°C で3時間拡散ポンプを用いて真空乾燥したものである。本試料の水分は殆んど0とみて差支えない。

吸湿せしめた空気は温度 30°C 湿度 80~90% である。測定温度は 50°C のX線解析結果である。

経過時間      相

d-4-2	170°C 10分後降下	Ⅱ
d-4-3	気温 30°C 湿度80%大気中にて1時間吸湿	Ⅱ

d-4-4	18時間同一状態にて吸湿	Ⅲ
d-4-5	24時間同一状態にて吸湿	Ⅲ
d-5-2	170°C 10分保温後降下	Ⅰ
d-5-3	気温 30°C 湿度90%大気中 1時間吸湿	Ⅰ
d-5-3	23時間同一状態にて吸湿	Ⅲ

経過時間	相
e-1 160°C 5分保温後	Ⅰ
e-2 気温 20°C 湿度85%にて及吸湿	Ⅱ及Ⅲ(Ⅲは僅か)
e-3 10時間後	Ⅱ及Ⅲ(Ⅲが増す)
e-4 24時間後	Ⅱ及Ⅲ(Ⅲが増す)
e-5 52時間後	Ⅱ及Ⅲ(殆んどⅢ)
e-6 70時間後	Ⅲ

試料 e について、吸湿によつて Ⅰ→Ⅲ に次第に移行する様子が X 線解析の結果捕捉出来た。

(実験 3)

準安定転移の消失は熱解析法によつても測定した。方法は前に記した潜熱の測定方法によつた。即ち準安定転移を起すべき条件の試料に 70°C にて水を滴下する。するとこの温度にて Ⅲ相が形成され Ⅲ→Ⅳ の転移が起る。もし同一条件で水を滴下しない時には 45~50°C にて Ⅱ→Ⅳ の転移が起る。

以上の諸実験よりみて分る様に準安定転移を起す硝酸アンモニアは時間の経過及び水分の存在の下に於て Ⅲ相に移る事の容易なるを確かめた。

前に述べた様に Hendricks, Bowen, Timeyer 等によると準安定転移が得られるのは乾燥した試料 (Bowen, Timeyer, Hendricks) 薄い試料 (Timeyer) 125°C 以上の熱履歴をかけた試料 (Hendricks) 等が挙げられているが、何れも実験結果の一部を示したものとしか思えない。

之に関連して準安定転移と安定転移が相次いで起る事がある。之は準安定転移が不安定にして、常に安定転移に移動せんとする傾向のある証拠である。この現象を捕捉したものは文献にも余りみられないが、Bowen が偏光顕微鏡の下に於ける硝酸アンモニアの相転移の実験に於て次の様に述べているのが之を指していると思われる。「準安定転移が終了すると之につづいて、二の中心より Ⅲ相が出現してくる」。

5. 転移点のずれ

転移点の「ずれ」或いはヒステリシスという現象は捕捉が困難である。理論的にも実験的にも真のヒステリシスがどういふものなるかを徹底的に調べたものは極めて僅かである。CH<sub>4</sub>, HBr, SF<sub>6</sub>, NH<sub>4</sub>Cl<sup>21)</sup>, NH<sub>4</sub>Br<sup>22)</sup> 等について充分時間をかけて測定すれば本質的のヒステリシスを見出している。硝酸アンモニアの転移の

「ずれ」は前記文献にも記した通り知られているのであるが、之を系統的に研究して結晶核の発生と成長に関連があるものであるという結論を得た。

A) Ⅰ→Ⅲ のずれ<sup>23)</sup>

Ⅰ→Ⅲのずれは最も注目されるものである。Ⅰ→Ⅲの転移温度は 84°C~45°C の広範囲に亘つて起る。換言すれば Ⅱ→Ⅳ の準安定転移を起す以上の温度にて生起する事がある。更に亦準安定転移より安定転移に戻る事即ち Ⅱ→Ⅳ→Ⅲ→Ⅳ の変化過程を辿る事もある。(実験 1)

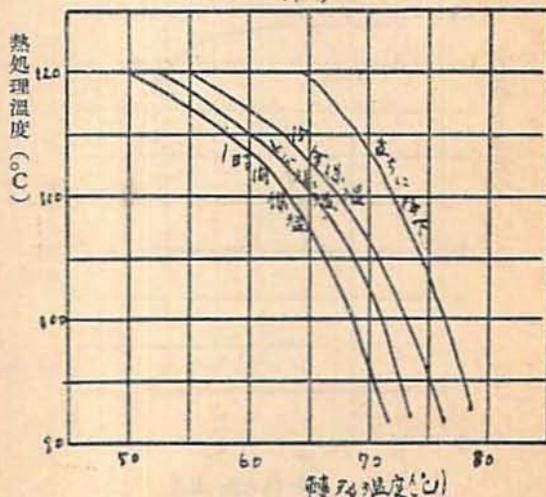
熱解析法による結果

前に述べた熱解析法の装置を用いて転移の際の熱量測定によつて転移点の移行をしらべた。転移の温度は転移の初点を以て表わした。又熱処理温度とは試料を保温する最高温度を示し、熱処理時間とは試料と熱処理温度においた時間を示す。

熱処理時間/ 熱処理温度	1時間	30分	15分	直ちに降下
121°	-	-	-	66.5°
120°	49°	50°	55°	65°
116°	-	-	-	68.5°
110°	65°	65.2°	67.5°	-
106°	-	-	-	75.7°
102°	71°	-	-	-
100°	66°	69.5°	73.2°	-
98.5°	70°	-	-	77°
92.5°	-	-	-	77.5°
90°	72°	72.5°	74.5°	-

第30図で示して分る様に Ⅰ→Ⅲ の転移の「ずれ」

Ⅰ→Ⅲ の転移



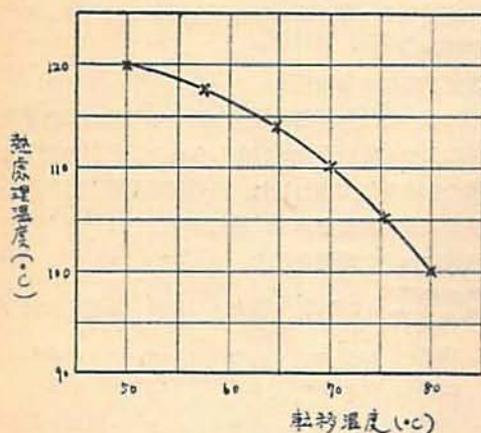
第 30 図

は熱処理温度の函数となつてあらわれる。  
 降下速度は何れも一定で  $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$  である。

(実験2)

膨脹法による結果

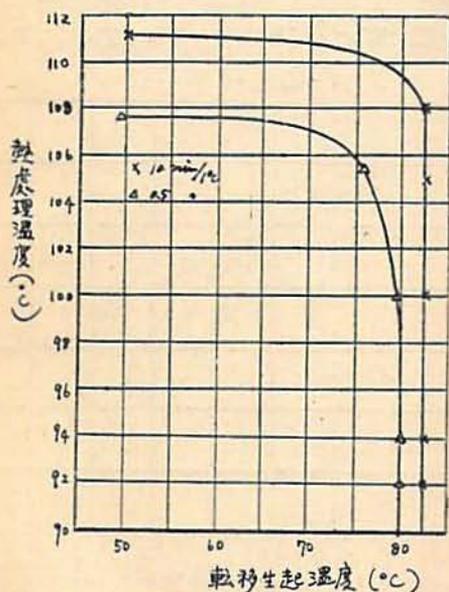
膨脹法によつて熱処理温度と転移開始温度をとると第31図の如くなる。保温時間は直後降下である。之も亦前に示した熱解析と同様な結果を示す。温度降下速度  $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$



第 31 図

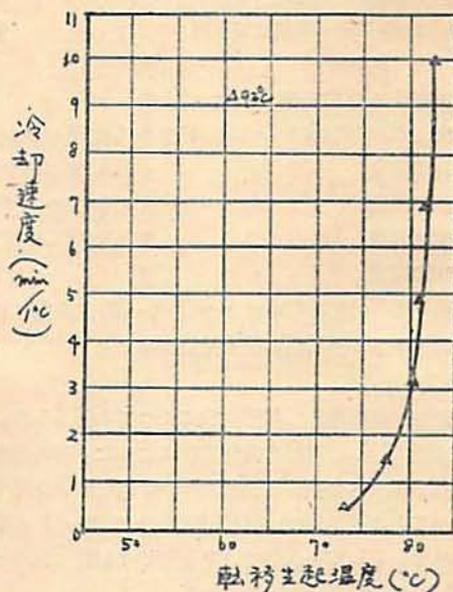
(実験3)

膨脹により、温度の降下速度を変化して転移生起温度を求めた。降下速度は  $10\text{分}/^{\circ}\text{C}$  と  $30\text{秒}/^{\circ}\text{C}$  との結果を記してあるが、速度がこの間の値では転移温度もグラフの中間に入る。この結果より、熱処理温度を高



第 32 図

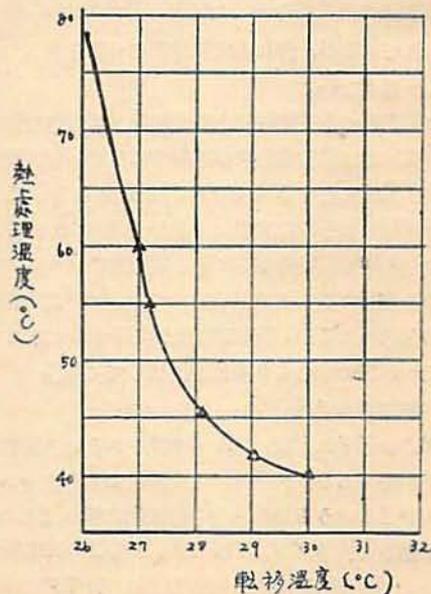
くすると、II→IIIの転移生起温度は低くなり  $50^{\circ}\text{C}$  迄下がる事がある。次に温度降下速度を縦軸に転移温度を横軸にとる時は、熱処理温度をパラメーターとして第33図の如くなる。



第 33 図

(実験4)

冷却速度を極めて遅くする為、 $1^{\circ}\text{C}$  の降下速度を約1時間の割合にしたが、之は前に述べた  $10\text{分}/^{\circ}\text{C}$  の結果と同じである。実際3に於て示した冷却速度が一定値以上—この値は試料の量、熱処理温度、熱処理時間



第 34 図

等によつて決定される一になると転移生起温度には余り差が出ない事が分る。

(B) IV=III のずれ 20, 20, 20, 20

同様の事は IV=III の転移点の「ずれ」にも言っているのであつて、熱履歴と III=IV の転移開始温度について行つた一連の結果を示すと次の如くなる。

(実験5)

脚注法にて試料約 15g で III→IV の温度降下の時に熱処理温度と転移温度の関係をみると第34図の如くなる。温度降下速度は 1分/°C である。III→IV の転移を起さしめる為に熱処理温度を上げてゆく事によつて転移温度の降下を示す。

(実験6)

熱履歴、温度の上昇、降下速度を種々に変化せしめて IV=III の転移の生起について行つた結果、通常の過程にて 25°C~39°C の範囲内で起る。実験は各種の目的に対して行つた転移生起温度の実測値50回余りについてまとめた結果である。

温度の上昇、降下速度によつて転移の温度が変化する事は結晶核の生長速度と温度の上昇降下速度との差により影響をうける。上昇降下速度が急なれば、試料全体の均衡が破れ部分的温度差が出来るので制限をうける。又余りにも緩かにする事は実験操作上の制限をうけるので 1°C の変化速度を 30秒~10分の範囲内に於てしらべた結果である。

(C) I-IV のずれ

I-IV の転移点のずれについて温度上昇、降下速度を種々に変化せしめて行つた諸実験の結果、転移点は 45°C~50°C の範囲内で起る。之は I=III, III=IV の転移点が甚だしく移行する事に比してその温度範囲が極めて狭い事が分る。

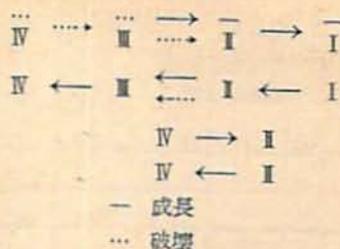
### 6. 単結晶の相変化

硝酸アンモニアの水溶液より IV 相の単結晶を晶出せしめ、相変化による結晶の成長、破壊、更に結晶内の単結晶の変化を X 線解析により追跡した。IV 相は縦に長い針状の結晶にして、長く伸びた方向は a 軸である。この IV 相の単結晶は温度の上昇によつて、微細結晶群に壊れてゆく。又こういう方法によつて析出した試料は含有水分多き為、130°C にて 30分保温後、冷却してみると容易に I→IV の準安定転移の過程を辿り、前記の水分量を準安定転移の関係の結果と良く一致する。

### 7. 硝酸アンモニアの結晶の成長と破壊

X 線的に結晶の成長と破壊の現象を追求した。即ち粉末結晶と単結晶の X 線写真の結果より相転移に於ける際の結晶の変化である。

る際の結晶の変化である。



IV 及び III 相内に於て温度を変化せしめると結晶は破壊される。之に対して II 及び I 相内に於ては結晶の成長がある。IV 相から温度を上げて III 相に至ると破壊され III 相から IV 相に至ると成長する。III 相から温度を上げて II 相に至ると破壊の場合と成長の場合とがある。この逆に II 相から III 相にゆく時も破壊と成長の場合がある。II 相から I 相に温度を上げると破壊が起り、I 相から II 相に温度が下ると成長する。I 相と IV 相の場合ではどちらの場合も成長する。以上結晶内に於ける成長と破壊について論じたのであつて外形との関係を述べたものではない。

### 8. 考察

以上準安定転移の生起と消失、更に転移点のずれに対する実験結果を整理したのであるが、之等を貫く原理、規則について考察してみる。

相転移には置換転移と再構成転移とがある。置換転移は原子の配列の一部が残存した状態で新しい転移の生ずるものであり、再構成転移は原子配列が一度崩壊して新たな相の構成が生ずるものである。I-III-IV は前者に I-III は後者に属する。

先ず I-III-IV の相転移には一貫性がみられるのであるが、III 相は之等とは構造原理が異つている。

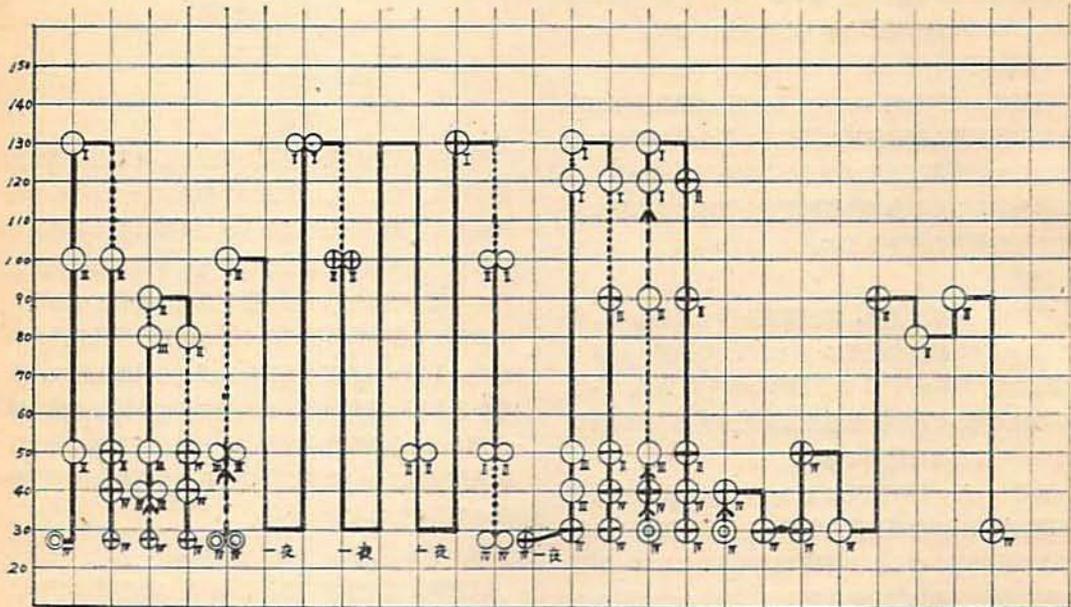
I 相は等軸晶系 CsCl 型にして II 相の正方晶形に移行する時に、第36図に於て点線で示す様に I 相の (110) 面は II 相の (100) 面にそのまま移行したとみられる。それに従つて点線で囲んだ分子排列はそのまま I 相の分子排列の構成となつて残る。唯 NO<sub>2</sub> は I 相で回転しているのに対し 45° の傾きで傾いている。

I-IV 相間の相転移も亦第36図にみる如く NH<sub>4</sub> と NO<sub>2</sub> の一定分子配列がそのまま残存する。この中にて NO<sub>2</sub> は I 相にて b 軸に 45° の傾きであるが、IV 相では直角である。I 相は IV 相とは構造的に近似のものである事は格子常数をみると

a 軸は I 相で	5.75Å	IV 相で	5.75Å
b 軸は I 相で	5.75Å	IV 相で	5.45Å
c 軸は I 相で	5.00Å	IV 相で	4.96Å

## 硝酸アンモニア単結晶の X 線解析

- 単結晶  
 ⊕ 砕けた単結晶  
 ○ 微細結晶部
- I  
 ..... 結晶の成長  
 ← 結晶の破壊
- アラビア数字をもって各相に於ける微細結晶部を表はす



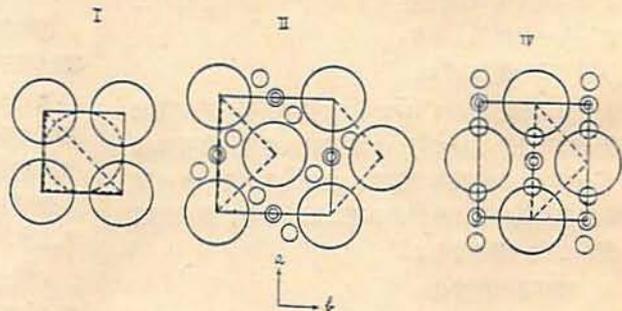
第 35 図

にしてⅡ相とⅣ相の比をみると

a軸では1, b軸では1.05, c軸では1.005となり単位格子容積比は約1.05となる。

かくの如くⅠ—Ⅱ—Ⅳ相間は何れもCsCl型の構造の変化したものとみられ、Ⅱ—Ⅳ相間の相転移の生起がその自由エネルギーの交点に於て起り易い事が分る。

Ⅲ→Ⅳ相の転移に於て84.5°Cを越えて温上昇をする時に、結晶内にはⅢ相核とも称すべき何等かの分子集団が残存しそれがⅢ相を極めて容易に生成しうる核となると考える。試料の温度は84.5°C以上にて大部分の分子排列はⅡ相となりたるにも拘らず、この核は残存しているが、こういう核は温度の上昇に対して不安定であつて、次第に破壊され、結合の強い僅かな核のみが残るのである。このⅢ相の核は水分の存在に於て壊され易い。而して熱処理温度高く、熱処理時間長ければ、長い程壊される。之は熱処理温度と水分は融点に關係するから融点に近付く事によつて、融点前に於て前融解とも称すべき現象が生じて局部的に融解を始め、空間格子の一部が不規則若くは不完全となるのであつて、Ⅲ相



第 36 図

の核はこの前融解の現象によつて壊され易くなる。水分の多い時は融点が下り前融解が広範囲となるから特にⅢ相核は破壊され易くなるのである。Ⅰ相又はⅡ相の温度域内に於てⅢ相の発生は容易に起らず、Ⅱ相は50°C以下の温度にて構造的に類似のⅣ相に変る。之が準安定転移の生起である。

準安定転移をなしてⅣ相となりたる試料はⅣ相内に於てⅢ相核の残存少なき為、時間の経過僅少の時に加熱せばⅣ相はⅡ相に転移してⅢ相を経過しない。然しⅣ相に於て経過時間長き時はⅣ相内にてⅢ相核の発生があつて、Ⅲ相の生成がみられる。又Ⅳ相内に於て

水分の存在によつて、Ⅲ相は形成され易いと考えると吸湿によつて準安定転移は壊れる。之が準安定転移の消失である。温度がⅠ相又はⅡ相域内にあつても、処理温度が低いか、或いは熱処理時間が短いか、又は水分が少ない時にはⅢ相の核は何個が存在する事になり、この時の冷却中にはⅢ相があらわれて、安定相転移の過程を迎る。然し乍ら残存するⅢ相核は熱処理及び水分の条件によつて数を異にするから、Ⅲ相への転移温度も影響をうけて残存核の多い程高温で起る。之が準安定転移のずれとなつて起るのである。又準安定転移を起すのはⅠ相、Ⅳ相の自由エネルギーの交点の温度であり、Ⅱ相→Ⅳ相の交点以下にゆく可能性は極めて少なく、Ⅰ相→Ⅳ相の相転移は 45°C 附近の狭い範囲に限定される。

更に準安定転移を生ずる境界条件に近い時は一旦準安定転移をなしてⅡ相→Ⅳ相に到達した時に、Ⅳ相内でⅢ相核は急激にⅢ相を生じその温度に於て自由エネルギー値の最も小なるⅢ相に変る現象も起るのである。

膨脹法に於てみられる試料の量が多い時に準安定転移を一旦起しても直ちに安定相変化に移行するのは、局部的にⅢ相を生じて之が他を刺戟してⅢ相へ移行するのである。膨脹法にて用いた試料はX線試料に於ける如くⅣ相に於て水分が存在する時はⅢ相が容易に生じる為一旦生じた準安定相変化も安定相変化に移行する事に基因する。

転移の生ずる際にかかる相の生成には結晶の生長が基因している。結晶の生長の一つはグレイン内に於ける生長であり他の一つはグレイン自体の生長である。

グレインが単結晶の場合は後者に属するが通常はこの両者が同時に生起する。而して転移速度として測定されるものはこの両者であるが、後者のグレイン自体によるものが著しい。偏光顕微鏡でみるとⅡ→Ⅲの転移に於て周囲が全部Ⅲ相となりたるにも拘らず、一部分Ⅱ相が残存して認められⅢ→Ⅳの相転移を起す際にも、前のⅡ相が残存する事がある。此の時には温度勾配はもはや両相間には全く差違がないにも拘らず、極めて僅かの粒子間の間隙とか、不連続的な境界の為に残存するのが認められる事があるが、之はグレイン内に於ける転移の進行の阻止によるのである。而して一般にはかかる残余部分が多少ともあるとしてもグレイン自体の生長速度に関係するものとみて整支えない。之が巨視的分野に於ける転移の速度である。

今転移を起す前後に於ける相をの、 $\beta$  とし  $\alpha, \beta$  両相の間に境界層が存在するとし、この境界層を単分子層で示す事とする。

両相の境界面を起えるに要するエネルギー障壁の高さが転移の活性化エネルギーを示す。

$V_\alpha$  を  $\alpha$  相から移動する分子の速さ

$V_\beta$  を  $\beta$  相から移動する分子の速さ

とすると  $V_\alpha, V_\beta$  が自由に動くとして、 $V_\alpha$  が  $\alpha \rightarrow \alpha$  へゆく場合と  $\alpha \rightarrow \beta$  へゆく場合とを考慮して  $\alpha \rightarrow \beta$  へゆく確率は  $\frac{1}{2}$  となる。

それで転移速度を  $V$  とすると

$$V = \frac{1}{2}(V_\alpha - V_\beta)$$

$$V_\alpha = A_\alpha e^{-\frac{K_\alpha}{RT}} \quad V_\beta = A_\beta e^{-\frac{K_\beta}{RT}}$$

で表わされるから

$$V = \frac{1}{2} \left( A_\alpha e^{-\frac{K_\alpha}{RT}} - A_\beta e^{-\frac{K_\beta}{RT}} \right)$$

$E_\alpha$  :  $\alpha$  の移動に要する活性化エネルギー

$E_\beta$  :  $\beta$  の移動に要する活性化エネルギー

$q$  : 転移熱とすると

$$E_\beta = E_\alpha + q$$

$$V = \frac{1}{2} e^{-\frac{K_\alpha}{RT}} \left( A_\alpha - A_\beta e^{-\frac{q}{RT}} \right)$$

転移点に於ては

$V=0$  であるから、転移温度を  $T_0$  とすると、

$$\begin{cases} A_\alpha = A_\beta e^{-\frac{q}{RT_0}} \\ A_\beta = A_\alpha e^{-\frac{q}{RT_0}} \end{cases}$$

$$eV = \frac{1}{2} A_\alpha e^{-\frac{K_\alpha}{RT}} \left\{ 1 - e^{-\frac{q}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \right\}$$

$g, E_\alpha, E_\beta$  は温度に無関係であるから

$V$  の極大値を求めると

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{2} A_\alpha \left\{ e^{-\frac{K_\alpha}{RT}} \left( -\frac{g}{RT^2} \right) \left( 1 - e^{-\frac{q}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \right) \right. \\ \left. + e^{-\frac{K_\alpha}{RT}} \left( -e^{-\frac{q}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \right) \left( -\frac{g}{RT^2} \right) \right\}$$

$$\frac{\partial V}{\partial T} = 0 \text{ とおくと}$$

$$e^{-\frac{K_\alpha}{RT_0}} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) (E_\alpha + q) - E_\alpha = 0$$

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} = -\frac{R}{q} \ln \left( 1 + \frac{q}{E_\alpha} \right)$$

$$T_{\max} = \frac{1}{\left\{ \frac{1}{T_0} + \frac{R}{q} \ln \left( 1 + \frac{q}{E_\alpha} \right) \right\}}$$

$E_a$  に比して  $q$  は小であるから  $\frac{q}{E_a}$  は小

$$\ln\left(1 + \frac{q}{E_a}\right) \approx \frac{q}{E_a}$$

$$\text{故に } T_{\max} = \frac{1}{\frac{1}{T_0} + \frac{R}{E}}$$

という形で表わされる。

$T_{\max}$  とは転移速度の最も速い温度であり  $T_0$  とは熱力学的平衡位置にある転移温度である。

$R$  はガス恒数

$E$  は転移の活性化エネルギーを表わす。 $T_{\max}$  を求めるのであるが、転移温度の範囲と速度の関係を求めた。

その結果 I—II, II—III, III—IV, II—IV の転移温度範囲に於ては温度のずれに最も確率的に多い制限域が存在する。例えば IV—II の転移では  $\pm 2^\circ\text{C}$  温度内に、III—IV の転移にては  $\pm 7^\circ\text{C}$  の域に入る。II—IV の転移点は熱力学的に計算して  $45^\circ$ , III—IV では  $32^\circ$  であるから夫々  $T_0$  に於て  $V=0$  であり、之等の最大域附近に於て最も速い。速度と温度の関をみてこの値より計算すれば活性化エネルギーの値として

$$\text{IV} \rightarrow \text{II} \quad 81.1 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{II} \rightarrow \text{IV} \quad 98.5 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{IV} \rightarrow \text{III} \quad 25.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{III} \rightarrow \text{IV} \quad 27.0 \text{ kcal/mol}$$

が得られる。この結果よりみて IV=II の準安定転移に於ては温度域は狭く、活性化エネルギーの値は安定転移に比して転移の起る確率が少ない事と一致する。

又先の  $e^{\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}$  を Taylor 展開すれば

$$e^{\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)} - 1 = -1 + \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) +$$

$$\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)^2 + \dots = \frac{-q}{RT}\left(\frac{T-T_0}{T_0}\right)$$

$$V = \frac{1}{2} A_a \frac{q}{RT} \left(\frac{T_0 - T}{T_0}\right) e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{となり } \Delta G = p\left(\frac{T_0 - T}{T_0}\right)$$

$\Delta G$  は自由エネルギー

$$V = \frac{1}{2} A_a \left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

となり  $\Delta G$  は自由エネルギーの差であつて、之が反応速度の支配因子となつてゐる事が分る。

#### 文 献

- 1) P. W. Bridgman: Proc. Amer. Acad. Arts, Sci, 51, 605, (1916).
- 2) Hendricks, Posniak, Kracek: J. Amer. Chem. Soc, 54, 2766, (1932)
- 3) Nilakantan: Phys. Rev, 52, 383, (1937).
- 4) Hendricks: 2) に前出
- 5) Goodwin, Whetstone: J. Chem. Soc, 1455 (1947)
- 6) Cohen, Kooy: Z. Phys. Chem. 109, 81 (1924).
- 7) Nilakantan: 3) に前出
- 8) Crenshaw, Ritter: Z. für. Phys. Chem. 143,
- 9) Bovey: J. Opt. Soc. Amer. 41, 836, (1951).
- 10) 日野: 火薬協会誌 19, (8. - 1. 2) 25 (1947)
- 11) Nitta: Acta. Crystal. Aug, (1950)
- 12) Lienelyn: Acta. Crystal. 3, (1950)
- 13) Newman Halford: J. Chem. Phys. 18, 1276. (1950)
- 14) Newman Halford. ibid. 1291
- 15) P. W. Bridgman: 1) に前出
- 16) Bowen: J. Chem. Phys. 30 721, (1926)
- 17) 山本, 沢田: 工業火薬協会誌 27, (1951)
- 18) 山本, 沢田: 同上 26, (1950)
- 19) Timeyer: Z. für Krist. 97, 386 (1937)
- 20) Bellati, Romanese: Artilst. Veneto (6) 4, 1395, (1886) (6) 69, 1151, (1910)
- 21) Sykes, Jones: J. of Inst. of Metals. 2, 257 (1936)
- 22) Smits: Z. Phys. Cgem. A, 166, 97, (1933) ibid, B, 38, 177 (1937)
- 23) Tanaka, Fukuyama. J. Phys. Soc. Japan. 8 428, (1953)
- 24) Timeyer: (9) に前出
- 25) Sierert, Z. Anorg. Chem. 144, 61 (1925)
- 26) Erofecr. Miuskevich: Chem. Inst. Acad. Sci. Minsk, 24, 1235 (1956)
- 27) Erofecr. Minskerich: Inst. Chem. Acad. Sci. Beloruss. SSR. 848 (1952)