

# 硝酸カリウムの異方性熱膨張

長谷昌紀・坂田一浩\*・山添 昇\*\*

(受理 昭和 48 年 5 月 31 日)

## ANISOTROPIC THERMAL EXPANSION OF POTASSIUM NITRATE CRYSTAL

Masanori NAGATANI, Kazuhiro SAKATA\*  
and Noboru YAMAZOE\*\*

Anisotropic thermal expansion of potassium nitrate crystal has been studied from  $-177^{\circ}\text{C}$  up to  $325^{\circ}\text{C}$  by the X-ray diffraction method. The values of lattice constants, thermal expansion coefficients and densities have been given at sixteen temperatures.

The anisotropic temperature factors for phase II have been determined at  $-177^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$  and  $122.5^{\circ}\text{C}$ .

It was recognized that  $y$  component of the atomic co-ordinate of  $\text{NO}_3^-$  ions, which are oriented perpendicular to  $b$  axis, has rather large temperature dependence.

Anisotropic expansion and thermal motions of atoms in potassium nitrate are discussed qualitatively in relation to the crystal structure.

### 1. 緒 言

硝酸カリウム結晶 (以下  $\text{KNO}_3$  と記す) には 常圧で二つの変態があり, その転移点が  $128^{\circ}\text{C}$ , 融 点 は  $333^{\circ}\text{C}$  である. しかし, 高温安定相 (I 相) を 冷 却 する際には, 通常低温相 (II) へ直接転移せず,  $125^{\circ}\text{C}$  から  $115^{\circ}\text{C}$  の間に準安定な III 相 (高压安定相) が現れる<sup>1)2)3)</sup>. この相が強誘電性を示すことが見出され<sup>4)</sup>たこともあって, この温度付近の I, II, III 相および相転移に関する研究は多い.

一方,  $\text{KNO}_3$  は他の一価金属硝酸塩や, 炭酸塩等と同様に, その著しい熱膨張の異方性に興味を持たれている. これに関連して,  $\text{NO}_3^-$  イオンの結晶内熱振動や回転についても X 線<sup>5)6)11)</sup>, 熱測定<sup>1)3)8)</sup>, 誘電率<sup>9)12)</sup> 赤外吸収<sup>7)10)</sup> 等多方面からの研究が行われている.

ところで,  $\text{KNO}_3$  の異方性熱膨張の測定は意外に少ない.  $\text{KNO}_3$  I 相は多くの他の硝酸塩と同様な (三方晶系) 結晶構造をとる. このことは, これらを互いに比較検討する上で都合がよい. Fischmeister<sup>13)</sup> はこの観

点から  $\text{KNO}_3$  I 相の熱膨張を X 線回折で詳しく測定している. 一方, Shinnaka<sup>5)</sup> も三温度において I 相の格子定数を決定しているが, 両者の一致は必ずしも良くない. II 相は aragonite 型の結晶構造<sup>14)</sup> をとり,  $\text{NO}_3^-$  イオンがその正三角形の平面を全て  $b$  軸方向に垂直に揃えて配置している. そして II 相はこの  $b$  軸方向に著しい熱膨張を示すことが知られている<sup>15)16)</sup>. これらの点は  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の IV 相と類似している<sup>17)</sup>. しかし, 報告された熱膨張の測定は少く<sup>15)16)18)</sup>, 特に低温域の様子は殆どわからない.

この研究では,  $\text{KNO}_3$  の I, II 相の熱膨張について  $-177^{\circ}\text{C}$  から  $325^{\circ}\text{C}$  にわたって, X 線回折末法により研究した. II 相については, 測定した回折強度の解析を行ない, 結晶内原子の熱振動についてより詳しい知見を得た. これらについて報告する.

### 2. 実験方法

$\text{KNO}_3$  試料は市販の特級試薬を用いた. 使用した X 線回折装置および付属の高温用, 低温用試料装置はい

\* 昭和 46 年 3 月鹿児島大学大学院・化学工学専攻修了: 現在, 鐘ヶ淵紡績 (株)

\*\* 九州大学工学部応用化学教室

ずれも理学電機(株)製 gigerflex である。

使用条件は X 線源  $\text{CuK}\alpha$ , 35KV, 15mA; slit 系  $1^\circ-1^\circ-0.2\text{mm}$ ; scale factor 16, time constant 2, multiplier 1; scanning speed  $0.5^\circ/\text{mm}$ , chart speed  $1\text{cm}/\text{min}$  とした。

温度測定の影響は室温付近で  $\pm 1^\circ\text{C}$  以下,  $-180^\circ\text{C}$  および  $140^\circ\text{C}$  付近で  $\pm 2^\circ\text{C}$  以下である。

I 相では 5 点, II 相では 11 点の温度で X 線回折の測定を行った。

### 3. 実験結果および考察

I, II 相合せて 16 点の温度において得られた回折結果のなかから, 各相の代表として I 相では  $180^\circ\text{C}$ , II 相では  $30^\circ\text{C}$  の詳しい結果をそれぞれ表 1, 表 2 に示す。

I 相は三方晶系 ( $R\bar{3}m-D_{3d}^5$ ) であるが, 熱膨張の様子がよくわかる様に六方晶系に変換した格子定数, 面指数等を用いている。表 1, 2 の  $I_{\text{obs}}$  は相対強度であって, 回折線ピークの高さを用いた。表 2 の  $I_0^\circ$  は温度因子を 0 として計算された相対強度である。計算に用いた原子構造因子は文献 19) の  $\text{K}^+$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$  の値であり原子座標は Edwards<sup>14)</sup> の与えた値を用いた。

I 相においては, 回折強度の実測値が, 温度によって異常に変化し, それにあまり系統性のないことがわかった。この原因は, 試料が高温であること, II 相から I 相への転移の履歴を受けていること等のために結晶成長が起り, 粉末試料中の結晶微粒の無秩序配向の条件がよく満たされなくなったものと考えられる。このため, I 相については回折強度の解析は行わなかった。

#### 3.1 $\text{KNO}_3$ I, II 相の格子定数および熱膨張率

各温度における格子定数の決定は次の様にして行った。ある軸の格子定数を, 他の軸の仮定した格子定数の値, 測定された面間隔  $d_{\text{obs}}$  およびその面指数を用いて求める。多数の回折線より得られる上述のみかけの格子定数を  $\cos^2\theta/\sin\theta$  に対してプロットを行い, 適当な仮定値と正しい面指数を各線に試行錯誤的に与えながらプロットの直線化を行うのである。表 1, 2 について上記の直線化を行った場合を例として, それぞれ図 1, 2 に示した。図中のプロット(丸印)の相違は, その大きさにより重み(精度)を定性的に表わしたも

のである。<sup>\*1</sup>

図 1, 2 と同様に他の温度においてもよい直線化が行われたので, これらを  $\theta=90^\circ$  まで外挿した時の切片を真の格子定数とした。

この様なプロットでよい直線化が行われることは, 回折角 ( $2\theta$ ) の誤差の主因が試料面の偏心であることになる<sup>20)</sup>。今の場合, この他の原因による誤差は無視してもさしつかえない程度であることは理論的な検討によっても推定された。

上述のようにして得られた各温度における格子定数, さらにその結果から求めた膨張率, 密度等を表 3 にまとめて示した。また, 図 3, 4, 5 に I 相, II 相の格子定数対温度のプロットを他の文献値と共に示した。

I 相については, 図 3 にみる通り, b 軸の著しい正の膨張に対して c 軸は負であり異方性が著しい。また, Fischmeister<sup>13)</sup> は直線的な結果を示しているが, 今回, 昇温に伴って熱膨張の異方性が一層大きくなることが確かめられた。

表 1  $\text{KNO}_3$  I 相の粉末 X 線回折 ( $180^\circ\text{C}$ )  
X 線:  $\text{CuK}\alpha$   $a=5.424\text{\AA}$ ,  $c=19.723\text{\AA}$

$d_{\text{obs}}$ ( $\text{\AA}$ )	$I_{\text{obs}}$	h	k	l
4.285	8	0	1	2
3.426	1000	0	$\bar{1}$	4
2.728	286	1	1	0
2.297	33	0	$\bar{2}$	2
2.192 <sub>s</sub>	114	0	1	8
2.130 <sub>s</sub>	129	0	2	4
2.100 <sub>1</sub>	281	1	1	6
1.824 <sub>s</sub>	26	1	0	10
1.753 <sub>0</sub>	25	1	2	2
1.706 <sub>s</sub>	11	2	0	8
1.675 <sub>s</sub>	8	2	1	4
1.647 <sub>0</sub>	14	0	0	12
1.444 <sub>0</sub>	16	1	2	8
1.359 <sub>0</sub>	10	2	2	0
1.352 <sub>4</sub>	10	0	1	14
1.321 <sub>s</sub>	21	2	1	10
1.293 <sub>s</sub>	8	3	1	2
1.054 <sub>0</sub>	12	3	2	4

\*1 例えば, 図 2 の面指数 (020) の場合では  $d_{\text{obs}}$  より b 軸の格子定数 b (みかけの) が一義的に定まり (重み 1), a と c は定まらない。すなわち重みは 0 である。

表2 KNO<sub>3</sub> II 相の粉末 X 線回折 (30°C)  
X 線: CuK $\alpha$  a=9.170Å, b=6.43<sub>0</sub>Å, c=5.42<sub>1</sub>Å

d <sub>obs</sub> (Å)	I <sub>obs</sub>	(h k l)	I <sub>c</sub>	(表つづき)			
d <sub>obs</sub> (Å)	I <sub>obs</sub>	(h k l)	I <sub>c</sub>	d <sub>obs</sub> (Å)	I <sub>obs</sub>	(h k l)	I <sub>c</sub>
4.688	186	1 0 1	275	1.692 <sub>5</sub>	30	4 1 2	51
4.615	69	2 0 0	125	1.683 <sub>9</sub>	33	5 1 1	44
3.793	1000	1 1 1	1000	1.626 <sub>1</sub>	19	2 1 3	61
S 3.751	(600)	2 1 0	494	1.586 <sub>0</sub>	38	1 4 0	59
3.228	19	0 2 0	10	B [1.558 <sub>0</sub>	[(20) (20)]	3 0 3	28
S 3.095	(30)	2 1 1	32	1.554 <sub>3</sub>		1 2 3	22
3.047	875	1 2 0	620	1.540 <sub>2</sub>	15	{ 0 4 1 4 2 2	29 21
2.777	356	{ 0 2 1 3 1 0	293 75	1.531 <sub>3</sub>	15	{ 5 2 1 6 0 0	23 17
2.718	161	0 0 2	213	1.520 <sub>0</sub>	57	{ 1 4 1 2 4 0	69 35
S 2.672	(250)	3 0 1	388	1.402 <sub>7</sub>	38	3 2 3	82
2.658	690	1 2 1	558	B [1.387	(42)	4 1 3	13
S 2.643	(300)	2 2 0	275	{ } 1.379		0 4 2	28
2.415	57	1 1 2	104			6 2 0	36
2.376	36	2 2 1	78			3 4 1	57
2.341	73	2 0 2	87	1.367 <sub>6</sub>	61	1 3 3	114
2.297	20	4 0 0	36	1.357 <sub>0</sub>	70	{ 4 3 2 0 0 4	103 43
2.197 <sub>6</sub>	450	2 1 2	558	1.351 <sub>3</sub>	60	5 3 1	110
2.163 <sub>1</sub>	259	4 1 0	278	1.332 <sub>6</sub>	30	6 0 2	85
2.077 <sub>1</sub>	121	0 2 2	125	1.275 <sub>5</sub>	19	2 1 4	46
2.054 <sub>7</sub>	236	3 2 1	247	1.261 <sub>3</sub>	23	{ 3 3 3 5 1 3	24 43
2.010 <sub>7</sub>	18	4 1 1	23	1.251 <sub>1</sub>	15	{ 7 1 1 0 2 4	42 9
1.950 <sub>1</sub>	305	{ 1 3 1 2 3 0	251 122	1.241 <sub>3</sub>	35	{ 1 5 1 2 5 0	26 13
S 1.938 <sub>3</sub>	(57)	3 1 2	103				
1.891 <sub>7</sub>	27	2 2 2	37				
1.871 <sub>7</sub>	17	4 2 0	19				
1.776 <sub>5</sub>	15	1 0 3	24				
1.768 <sub>6</sub>	29	5 1 0	61				
1.709 <sub>3</sub>	29	1 1 3	50				

S: 回折線のショルダー } を表す  
B: ブロードなピーク }

### 3・2 熱 振 動

I 相における NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の熱運動の様式については緒言で紹介したように多くの研究があり、またその結論はかなり多様である。図3の結果は I 相中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンの振動をかなり直接的に反映している様に思われる。

KNO<sub>3</sub> I 相の結晶構造<sup>5)22)</sup>を図6に示したが\*2、これと図3の結果をつき合せてみると昇温に伴って、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の面内の回転振動や c 軸（六方格子としての）方向の振動も激しくなるであろうが、高温における a

軸の著しい収縮傾向から、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の面を傾ける振動が急速に増大してゆくものと思われる。

II 相については熱振動の知見を得るために -177°, 30°, 125°, 120°C の各実測回折強度 I<sub>obs</sub> を異方性温度因子を考慮して解析した。120° と 125°C における I<sub>obs</sub> を比較すると、わずか 5°C の温度差でかなり大巾な強度変化を示す回折線が多かった。しかしこの変化は必ずしも熱振動のみによるものではなく、微結晶粒の配向、成長、統計的ばらつき、その他の原因を含んでいる様である。そこで強度としては両温度におけ

\*2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は熱運動の様子が複雑なので点線で示してある。

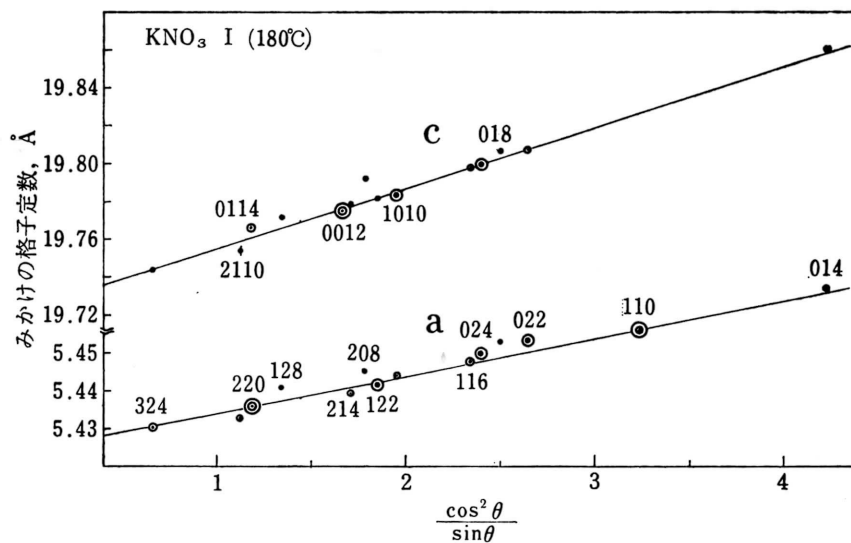


図1. 外挿法による KNO<sub>3</sub> I相 (180°C) の格子定数決定のためのプロット

\* 図中の各種の丸印の相違は, その大きさによって重み (精度) を定性的に表わしている.

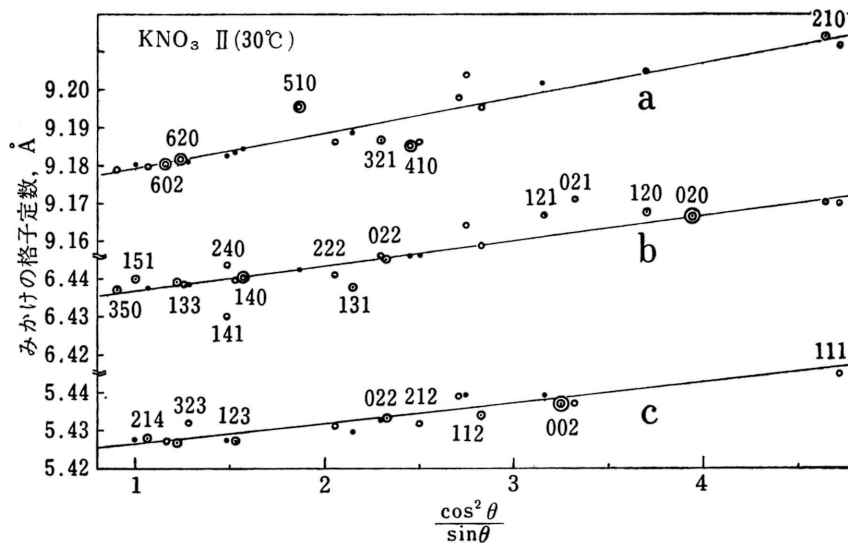


図2. 外挿法による KNO<sub>3</sub> II相 (30°C) の格子定数決定のためのプロット



表3 KNO<sub>3</sub> の格子定数, 熱膨張率, 密度

相 空間群	温度 (°C)	格子定数 (Å)			線膨張率×10 <sup>5</sup> (1/°C)			密度 d (g/cm <sup>3</sup> )
		a	b	c	$\alpha_a$	$\alpha_b$	$\alpha_c$	
I R3m-D <sub>3d</sub> <sup>5</sup>	325	5.39 <sub>5</sub>	—	20.6 <sub>0</sub>	-6.3	—	4.8 <sub>0</sub>	1.939 <sub>9</sub>
	280	5.40 <sub>9</sub>	—	20.23 <sub>7</sub>	-4.2 <sub>5</sub>	—	34.0	1.964 <sub>5</sub>
	230	5.41 <sub>6</sub>	—	19.93 <sub>5</sub>	-2.7 <sub>0</sub>	—	25.0	1.989 <sub>1</sub>
	180	5.42 <sub>4</sub>	—	19.72 <sub>3</sub>	-0.8 <sub>0</sub>	—	23.5	2.004 <sub>9</sub>
	135	5.42 <sub>1</sub>	—	19.50 <sub>0</sub>	1.4 <sub>0</sub>	—	27.0	2.029 <sub>3</sub>
II P <sub>6</sub> nm-D <sub>2h</sub> <sup>16</sup>	125	9.18 <sub>8</sub>	6.54 <sub>1</sub>	5.43 <sub>5</sub>	3.1 <sub>5</sub>	25.6	2.9 <sub>5</sub>	2.055 <sub>9</sub>
	120	9.19 <sub>0</sub>	6.53 <sub>9</sub>	5.43 <sub>2</sub>	3.1 <sub>0</sub>	24.6	2.9 <sub>2</sub>	2.057 <sub>3</sub>
	80	9.18 <sub>3</sub>	6.48 <sub>2</sub>	5.42 <sub>7</sub>	2.6 <sub>2</sub>	17.9	2.8 <sub>0</sub>	2.078 <sub>8</sub>
	55	9.17 <sub>3</sub>	6.45 <sub>2</sub>	5.42 <sub>4</sub>	2.4 <sub>2</sub>	15.6	2.7 <sub>0</sub>	2.091 <sub>9</sub>
	30	9.17 <sub>0</sub>	6.43 <sub>0</sub>	5.42 <sub>1</sub>	2.2 <sub>5</sub>	14.3	2.6 <sub>0</sub>	2.101 <sub>3</sub>
	-40	9.15 <sub>2</sub>	6.37 <sub>0</sub>	5.41 <sub>1</sub>	1.8 <sub>2</sub>	13.3	2.5 <sub>5</sub>	2.128 <sub>8</sub>
	-60	9.14 <sub>9</sub>	6.35 <sub>4</sub>	5.40 <sub>5</sub>	1.7 <sub>2</sub>	13.2	2.5 <sub>5</sub>	2.137 <sub>3</sub>
	-90	9.15 <sub>1</sub>	6.33 <sub>0</sub>	5.40 <sub>4</sub>	1.6 <sub>0</sub>	13.0	2.5 <sub>5</sub>	2.145 <sub>3</sub>
	-120	9.14 <sub>4</sub>	6.30 <sub>4</sub>	5.39 <sub>8</sub>	1.5 <sub>5</sub>	12.7	2.5 <sub>2</sub>	2.158 <sub>2</sub>
	-150	9.13 <sub>5</sub>	6.28 <sub>1</sub>	5.39 <sub>7</sub>	1.5 <sub>0</sub>	12.3	2.4 <sub>5</sub>	2.168 <sub>6</sub>
	-177	9.13 <sub>1</sub>	6.25 <sub>9</sub>	5.38 <sub>8</sub>	1.4 <sub>0</sub>	11.9	2.3 <sub>5</sub>	2.180 <sub>3</sub>

注) I相の格子定数は(Fischmeister<sup>13)</sup>の用いた)六方格子としての値である。線膨張率は温度対格子定数の円滑化曲線を定めて決定した。

る各線についての平均を用いその時の温度を 122.5°C とした。

温度因子の値を求めるために, 表2の様な結果から  $\log I_c/I_{obs}$  を  $\sin^2\theta/\lambda^2$  に対してプロットする<sup>21)</sup>と -177°C, 30°, 122.5°C においてそれぞれ図7に示した様になる。この場合の信頼度因子 R はそれぞれ17.5, 24.2, 30.4%であった。

ここで注目されるのは降温に伴って (020), (141) (240)の実測強度が著しく増大することである。-177°Cにおける(020)のプロットはずっと下方に行くので省略している。これらの線の  $I_c$  は NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の y 座標の変化によって非常に変化する。そこで, 異方性温度因子と, 原子座標の中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の y 座標のみを変化させて R が10%以下になる迄試行錯誤法を行った。

そして, 各温度で決定された y 座標, 異方性温度因子  $B_{ii}$ , 振巾  $\sigma_{ii}$ , 信頼度因子 R 等の値を表4にまとめた。<sup>23)</sup> また, Edwards<sup>14)</sup>の与えた原子座標および結晶構造を図8に示す。y 座標の値については次の3・3で述べるとして, 熱振動の振巾をみると低温 (-177°C)では各原子ともに b 軸方向の振動 ( $\sigma_{22}$ ) は著しく小さいが, a, c 面内の振動はかなり大きいことが注目される。昇温につれて K<sup>+</sup> イオンの a, c 面内の振動はあまり増加しないが, O<sub>1</sub> 原子の c 軸方向の振巾 ( $\sigma_{33}$ )が

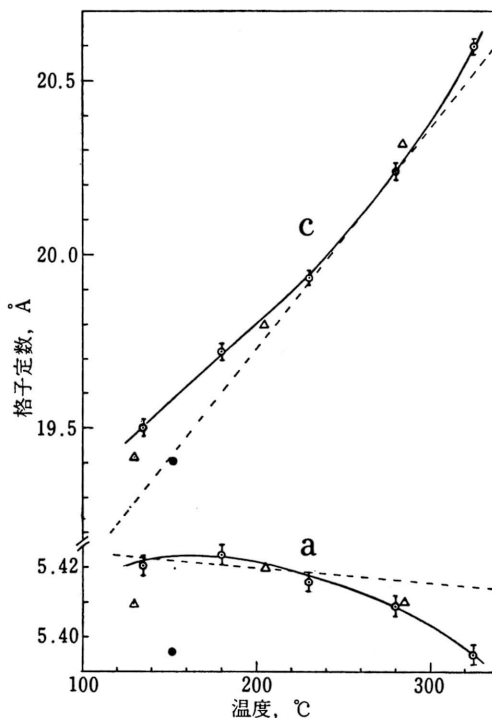


図3. KNO<sub>3</sub> I相の温度対格子定数(六方格子)  
..... Fischmeister<sup>13)</sup> (測定温度13点)

● Tahvonon<sup>22)</sup> △ Shinnaka<sup>5)</sup> ○ 本実験

\*3 この際, 簡単のため全ての原子について  $B_{ij}=0$  と仮定した。この仮定は図8からわかる様に一般位置にある O<sub>2</sub> 及び O<sub>3</sub> の原子以外には良い近似であると考えられる。O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> の振動の主軸の一つは b 軸方向に一致し, 他の二本はそれぞれ N-O 結合の方向とこれに垂直な方向と思われる。

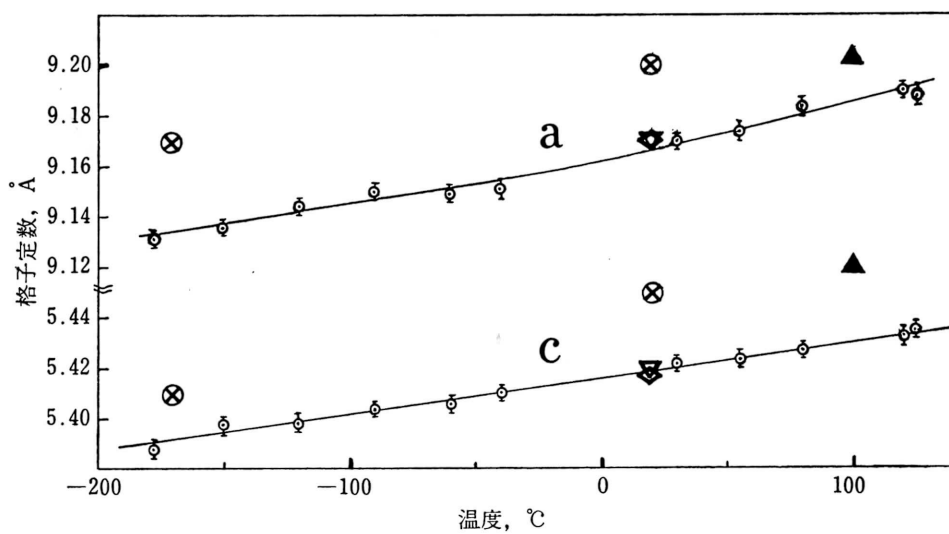


図4.  $\text{KNO}_3$  II 相の温度対格子定数 (a, c)  $\nabla$  Edwards<sup>(14)</sup>  $\otimes$  Amorós<sup>(16)</sup>  $\blacktriangle$  Lonappan<sup>(18)</sup>  
 $\diamond$  Hesse<sup>(23)</sup>  $\odot$  本実験

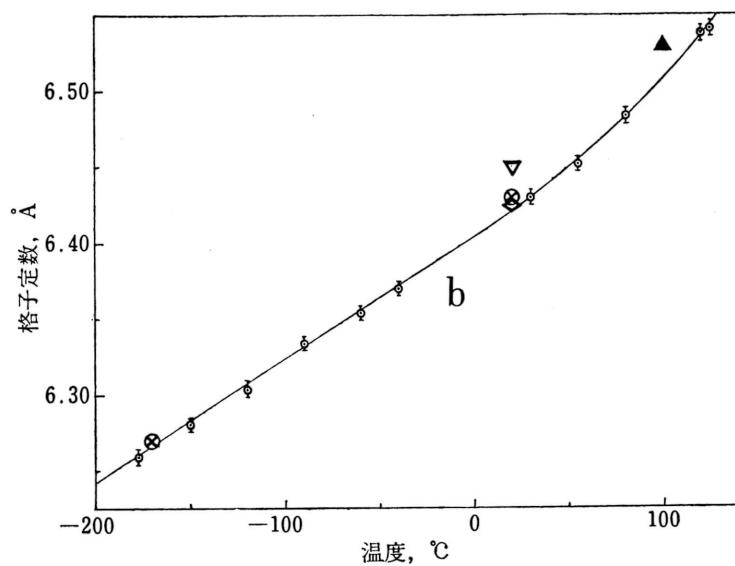


図5.  $\text{KNO}_3$  II 相の温度対格子定数 (b)  
 注) プロットのしるしは図4の下の説明と同じ。

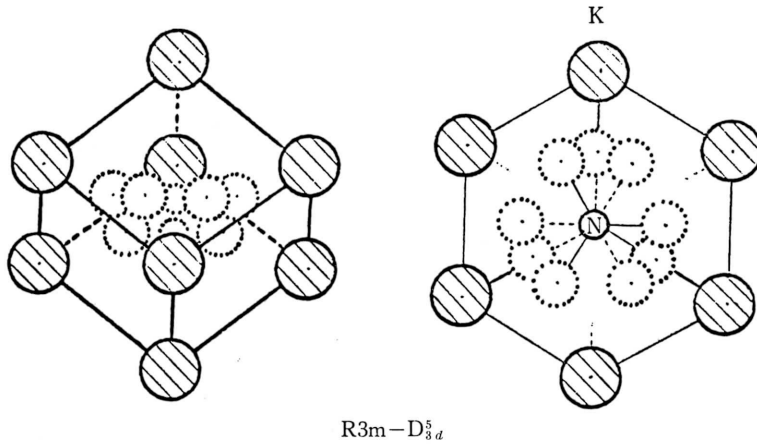


図6.  $KNO_3$ I 相の結晶構造<sup>5)22)</sup>

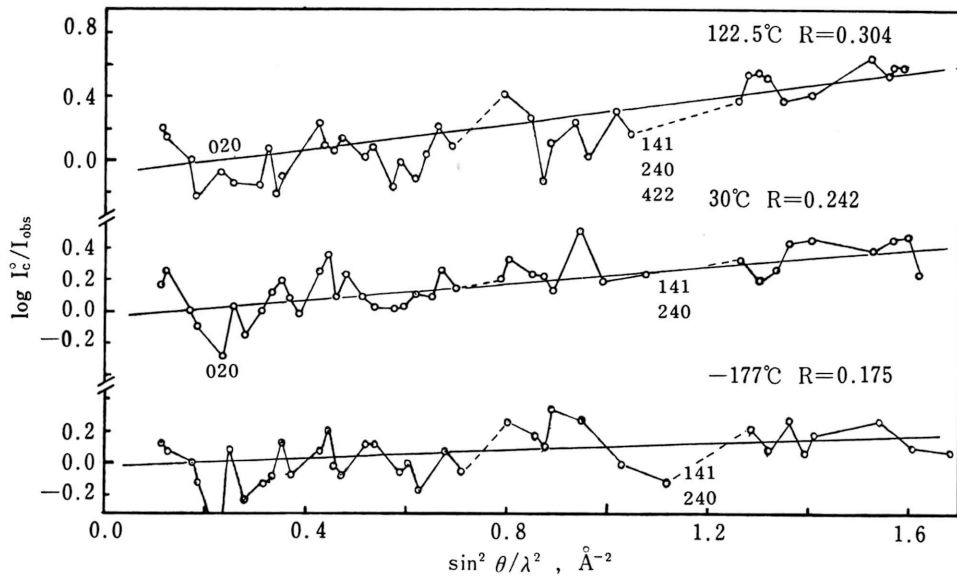


図7.  $KNO_3$ II相の温度因子（等方性）を求めるためのプロット<sup>21)</sup>.

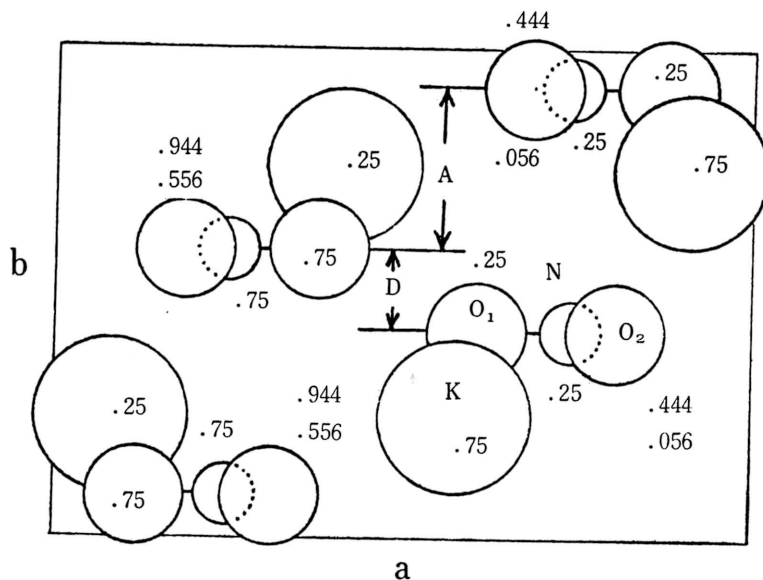


図 8.  $\text{KNO}_3$  II 相の結晶構造<sup>14)</sup>  $P_{bnm}-D_{2h}^{16}$

表 4  $\text{KNO}_3$  II 相における異方性温度因子 ( $B_{ii}$ ), 振巾 ( $\sigma_{ii}$ : 単位 Å)  
 $\text{NO}_3^-$  イオンの  $y$  座標および信頼度因子 ( $R$ )

-177°C				30°C				122.5°C			
	$B_{11}$ ( $\sigma_{11}$ )	$B_{22}$ ( $\sigma_{22}$ )	$B_{33}$ ( $\sigma_{33}$ )		$B_{11}$ ( $\sigma_{11}$ )	$B_{22}$ ( $\sigma_{22}$ )	$B_{33}$ ( $\sigma_{33}$ )		$B_{11}$ ( $\sigma_{11}$ )	$B_{22}$ ( $\sigma_{22}$ )	$B_{33}$ ( $\sigma_{33}$ )
$\text{K}^+$	0.006 <sub>0</sub> (0.16 <sub>0</sub> )	0.001 <sub>8</sub> (0.061 <sub>4</sub> )	0.02 <sub>0</sub> (0.17 <sub>3</sub> )	$\text{K}^+$	0.009 (0.19 <sub>6</sub> )	0.008 <sub>5</sub> (0.13 <sub>3</sub> )	0.02 <sub>3</sub> (0.20 <sub>4</sub> )	$\text{K}^+$	0.011 (0.21 <sub>6</sub> )	0.02 <sub>3</sub> (0.22 <sub>0</sub> )	0.03 <sub>7</sub> (0.23 <sub>5</sub> )
N	0.008 <sub>0</sub> (0.18 <sub>5</sub> )	0.003 (0.07 <sub>9</sub> )	0.01 <sub>5</sub> (0.14 <sub>9</sub> )	N	0.01 <sub>5</sub> (0.25 <sub>3</sub> )	0.01 <sub>4</sub> (0.17 <sub>1</sub> )	0.03 <sub>5</sub> (0.22 <sub>3</sub> )	N	0.01 <sub>8</sub> (0.27 <sub>7</sub> )	0.01 <sub>7</sub> (0.18 <sub>9</sub> )	0.04 <sub>8</sub> (0.26 <sub>7</sub> )
$\text{O}_1$	0.007 (0.17 <sub>3</sub> )	0.003 (0.07 <sub>9</sub> )	0.02 <sub>5</sub> (0.19 <sub>3</sub> )	$\text{O}_1$	0.01 <sub>4</sub> (0.24 <sub>4</sub> )	0.01 <sub>1</sub> (0.15 <sub>2</sub> )	0.05 <sub>0</sub> (0.27 <sub>3</sub> )	$\text{O}_1$	0.01 <sub>9</sub> (0.28 <sub>5</sub> )	0.02 <sub>0</sub> (0.20 <sub>5</sub> )	0.08 <sub>5</sub> (0.35 <sub>6</sub> )
$\text{O}_{2,3}$	0.009 (0.19 <sub>6</sub> )	0.002 (0.06 <sub>5</sub> )	0.02 <sub>5</sub> (0.19 <sub>3</sub> )	$\text{O}_{2,3}$	0.01 <sub>7</sub> (0.26 <sub>9</sub> )	0.01 <sub>2</sub> (0.15 <sub>3</sub> )	0.04 <sub>3</sub> (0.25 <sub>3</sub> )	$\text{O}_{2,3}$	0.01 <sub>9</sub> (0.28 <sub>5</sub> )	0.01 <sub>8</sub> (0.19 <sub>4</sub> )	0.06 <sub>2</sub> (0.30 <sub>4</sub> )
$y = -0.09_8$ , $R = 8.7\%$				$y = -0.08_8$ , $R = 6.5\%$				$y = -0.08_8$ , $R = 9.6\%$			

注)  $B_{ij}$  ( $i \neq j$ ) は 0 と仮定した。

著しく増加している。これは  $\text{NO}_3^-$  の内面回転振動が激しくなるためと思われる。

b 軸方向の振動は各原子共大きな増加率を示すが、122.5°C においても他の方向の振動に比べてなお小さいこともわかる。

### 3.3 原子座標の温度変化

表 4 に示した様に、Edwards<sup>14)</sup> の与えた  $\text{KNO}_3$  II

相の原子座標のうち、 $\text{NO}_3^-$  の  $y$  座標の値を改めるべきことがわかった。そして、この  $y$  座標の値には明らかに温度による変化が認められる。この変化を構造図(図 8)で説明すると、層状に並んだ  $\text{NO}_3^-$  の層の厚さ  $A$  が昇温とともに増大することである。今表 4 に記した  $y$  の値を用いると  $A$  の厚さは -177° から 122.5°C までに 1.903 から 2.145 Å まで増す。一方, D

の間隔(図8)は1.227から1.125Åまで減少することになる。

Amorosら<sup>16)</sup>は昇温によって、層Aの厚さは殆ど変化せずDが増大すると考えている。その根拠は、Aの層はK<sup>+</sup>イオンがNO<sub>3</sub><sup>-</sup>によってはさまれた構造をしているので静電的に結合が強く、D層中にはそれがなく結合が弱いことによる。

しかし、上の根拠は各NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の運動に対してA層の側への変位が困難であり、D層の側へは容易なポテンシャルを与えるものと考えらるべきであろう。そして熱膨張がポテンシャルの非対称性に基くことを考えるとb軸が大きな膨張率を持つと共に昇温によりAが増加し、Dが多少減少する結果が説明できる様に考える。

### 総 括

1. X線回折粉末法によりKNO<sub>3</sub>の格子定数をI, II相の-177°Cから325°Cにわたる温度域について決定し、熱膨張の異方性を明らかにした。(表3)

2. KNO<sub>3</sub> II相について得られた回折強度を解析し、-177°, 30°, 122.5°Cにおける異方性温度因子を求めた。この際、Edwards<sup>14)</sup>の与えた原子座標を用いたが、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のy座標のみは温度によって変化する値に改めるべきことを認めた。(表4)

3. 上の実験結果にもとづいて結晶内原子の熱振動、およびII相の中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの層状構造と熱膨張の異方性の関係を定性的に考察した。

おわりに、計算の一部その他を手伝って頂いた久保レイ子氏に感謝します。

### 文 献

- H. Miekko-Oja; Ann. Acad. Scient. Fennicae A. I., **7** (1941).
- E. Cohen and H. L. Bredeé; Z. Phys. Chem. A **140** (1929) 391.
- F. C. Kracek; J. Phys. Chem. **34** (1930) 225.
- S. Sawada, S. Nomura and S. Fujii; J. Phys. Soc. Japan **16** (1961) 2486.
- Y. Shinnaka; Ibid. **17** (1962) 820.
- F. C. Kracek, T. F. W. Bath and C. J. Ksanda; Phys. Rev. **40** (1932) 1034.
- M. K. Teng; J. Phys. **31** (1970) 771.
- A. Mustajoki; Ann. Acad. Scient. Fennicae A. VI **99** (1962).
- M. Armand, T. Andre, S. Robert and H. Michel C. R. Acad. Sci. Ser. B, **269** (1969) 489.
- A. A. Shultin and S. V. Karpov; J. Phys. Chem. Solids **29** (1968) 475, *ibid.* **30** (1969) 1981.
- K. O. Stroemme; Acta Chem. Scand. **23** (1969) 1625.
- S. Sawada, S. Nomura and Y. Asao; J. Phys. Soc. Japan **16** (1961) 2486.
- H. F. Fischmeister; J. Inorg. Nucl. Chem. **3** (1956) 182.
- D. A. Edwards; Z. Krist. **8** (1931) 154.
- R. Groth; Chemische. Krystallographie **2** (1908) 74.
- J. L. Amorós; M. Gutierrez and M. L. Canut; Bol. R. Soc. Espanola Hist. Nat. (Geol.) **62** (1964) 5.
- 長谷・羽山・山添、清山; 工業化学雑誌 **70** (1967) 1633..
- M. A. Lonappan; Proc. Indian Acad. Sci., **41** (1955) 239.
- 仁田 勇「X線結晶学上」、丸善(1959) 748.
- Ibid. p. 289.
- Ibid. 下 (1961) 200.
- P. E. Tahvonen; Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A. I. **44** (1947).
- R. Hesse; Acta Cryst. **1** (1948) 200.