硫酸カリウムの相転移

Phase transition of K_2SO_4

岩 井 津 一 (Shin-ichi Iwai)*

湊 一 郎 (Ichiro Minato)*

三 宅 通 博 (Michihiro Miyake)*

要 旨

K_2SO_4 の相転移の機構を単結晶法を適用し、結晶学的および物性学的手段により検討した。高温相の構造解析の結果および物性（熱膨脹，誘電率，電気伝導度，比熱，複屈折）の温度変化の測定結果より， K_2SO_4 は 587°C で1次の相転移をし，低温相，斜方晶系，空間群 $Pmcn$ から高温相，六方晶系， $P6_3/mmc$ へ移行することが明らかになった。 K_2SO_4 は特異な光学特性の温度変化を示す。 K_2SO_4 は 338 と 425°C とでそれぞれ見かけ上光学的に1軸性結晶となり， 587°C で真に光学的に1軸性結晶となる。相転移点近傍においては，低温相と高温相とに挟まれた中間相が出現し，相転移はその中間相を通して進行する。

結晶構造変化と物性変化との関係は，熱力学的および現象論的に矛盾なく統一的に説明された。

2. は じ め に

硫酸カリウム (K_2SO_4) はアルカナイト (arcanite) と呼ばれる鉱物として知られているが，その産出は極めて稀れである。しかし化学薬品としての K_2SO_4 はごくありふれたものである。 K_2SO_4 はイオン性結晶であり，結晶構造中に独立な SO_4^{2-} 四面体基を有している。この点において，橄欖石 $(Mg, Fe)_2SiO_4$ の結晶構造と類似している。独立な四面体基は外力により，その回転および並進が誘起される可能性を有するので，独立な四面体基を有する化合物は特異な物性変化，例えば強誘電性や強弾性などを示すことが予測される。室温において， K_2SO_4 と同型の結晶構造をとる化合物の中には，外力により強誘電性や強弾性を示すものが数多く発見されている。これらの物性を示す殆どどの化合物は，相転移点を数個有する逐次相転移をするため，

* 東京工業大学工業材料研究所

K_2SO_4 と同型の化合物の相転移の研究が盛んに行なわれている。

K_2SO_4 については、1905年に出版された Groth¹⁾ の成書の中に、その特異な光学特性の温度依存性が記述されており、また岩井、坂井、渡辺(1973)²⁾ もそれについて一部報告した。また近年、Siozaki, Sawada, Ishibashi & Takagi (1977)³⁾ により K_2SO_4 は強弾性体であるということが指摘された。

K_2SO_4 の低温相^{4),5)} は斜方晶系で空間群 $Pmcn$ であり、その格子定数は室温で $a=5.76, b=10.07, c=7.48 \text{ \AA}$ であり、軸比 b/a は1.74である。これは直六方格子のそれ ($b/a=1.73$) に近い値である。 K_2SO_4 の低温相は加熱により、 587°C で相転移し、六方晶系の高温相になる。このことは Bredig(1942)⁶⁾, Bernard & Hocart(1961)⁷⁾, Fischmeister(1962)⁸⁾ や Eysel & Hahn(1970)⁹⁾ らの格子定数の温度変化の研究により知られている。

K_2SO_4 の低温相は相転移に際し、単結晶が崩壊することなく、共軸関係を保って、比較的スムーズに高温相に移行するので、相転移の研究には単結晶的な手段を適用することができる。

筆者らは、 K_2SO_4 の相転移の機構を高温単結晶 X 線回折装置による結晶学的解析および高温偏光顕微鏡、熱膨脹計、誘電率と電気伝導度の測定および熱分析による物

第1図 K_2SO_4 の複屈折の温度依存性; $a_{\perp}, b_{\perp}, c_{\perp}$ は夫々 a, b, c 軸方向より測定した複屈折。

性学的解析とにより解明した。本稿では、主に高温偏光顕微鏡による観察結果について述べ、高温相の結晶構造および複屈折以外の物性についても簡単に触れる。

2. K_2SO_4 の光学特性の温度変化

相転移過程を加熱炉（ユニオン光学社製の加熱炉を改造した炉）を付置した偏光顕微鏡（日本光学工業 POH）を使用し、常温から $660^{\circ}C$ まで連続的に観察した。白色光を用いて、直交ニコル下、対角位でオルソスコープとコノスコープ法により、 a, b, c 軸に垂直な薄板単結晶について観察を行なった。結晶の干渉色の温度変化をベレックのコンペンセータを用いて調べた。

第1図に複屈折の温度変化¹⁰⁾を示す。昇温と共に、 b 軸方向より測定した複屈折（図中の $b \perp$ ）が減少し、 $338^{\circ}C$ で複屈折が零になり、この温度以上では増加する。 $338^{\circ}C$ で K_2SO_4 は見かけ上光学的に1軸性結晶となる。 a 軸方向より測定した複屈折（図中の $a \perp$ ）も b 軸方向のそれと同様な温度変化を示す。 a 軸方向より測定した複屈折は、昇温と共に減少し、 $425^{\circ}C$ で複屈折は零になる。 $425^{\circ}C$ で K_2SO_4 は再び見かけ上光学的に1軸性結晶となる。 338 と $425^{\circ}C$ との前後における複屈折の変化は連続的であり、両温度における変化はX線の実験結果から考えても相転移ではない。

第2図 K_2SO_4 の仮想的な主屈折率の温度依存性； n_a, n_b, n_c は夫々 a, b, c 軸方向の主屈折率。

第3図 K_2SO_4 の光軸角の温度依存性。

c 軸方向より測定した複屈折 (図中の $c \perp$) は、昇温と共に徐々に減少し、 587°C で不連続的に変化し、それが零になる。 587°C における複屈折の変化は不連続であるので、この変化は相転移であり、 K_2SO_4 は真に光学的に1軸性結晶になる。即ち、斜方晶系から六方晶温へ相転移したことを示す。第2図に仮想的な主屈折率の温度変化を示す。

第3図に複屈折より近似式¹¹⁾ $\sin \Omega = \sqrt{(\beta - \alpha)/(\gamma - \alpha)}$ を用いて算出した光軸角の温度変化を示す。ここで α, β, γ は主屈折率である。 K_2SO_4 は室温で2軸性の正号結晶 $(+)2V=67^\circ$ であり、昇温と共に光軸角 (2Ω) は増加し、約 100°C で負号結晶になり、 338°C で $(-)2V=0^\circ$ になる。 338°C 以上では光軸角は減少し、約 380°C で再び正号結晶になり、 425°C で $(+)2V=0^\circ$ になる。 425° 以上では光軸角は再び増加し、約 490°C で再び負号結晶になり、 587°C で $(-)2V=0^\circ$ になる。以上の様な光学的な変化を経て、 K_2SO_4 は 587°C で相転移し、1軸性の負号結晶になる。室温から相転移点までに光学的弾性軸は次の様に変化する。

$X \parallel b, Y \parallel a, Z \parallel c$ (室温から 338°C まで)

$X \parallel b, Y \parallel c, Z \parallel a$ (338 から 425°C まで)

$X \parallel c, Y \parallel b, Z \parallel a$ (425 から 587°C まで)

第4図 K_2SO_4 の b 軸方向より対角位で観察した一連のコノスコープ像。

第5図 K_2SO_4 の相転移点近傍における b 軸方向より観察した一連のオルソスコープ像；(L) 低温相, (I) 中間相, (H) 高温相。

第4図に**b**軸方向から観察した 340°C 付近の一連のコノスコープ像を示す。この図は、この結晶が前述の 338°C で 2 軸性の負号結晶から見掛け上 1 軸性の結晶を経て、再び 2 軸性の負号結晶に連続的に変化することを示している。

第5図に相転移点近傍において、対角位で**b**軸方向より観察した一連のオルソスコープ像を示す。約 580°C 付近より低温相と高温相とに挟まれた帯状ドメインが現われる。この帯状ドメインが低温相と高温相の示す干渉色との中間の干渉色を示すことから、このドメインは中間相であると考えられる。中間相は昇温と共に、低温相を消費しながら $\langle 130 \rangle$ 方向に伝播し、その後高温相が追隨する。*a* または *b* 軸方向より観察した場合には、中間相は夫々 $\langle 010 \rangle$ または $\langle 100 \rangle$ 方向に伝播する様に観察される。低温相、中間相および高温相の 3 相が約 580 から 587°C の温度範囲に存在する。相転移点近傍で共存相が出現することは、一般の 1 次の相転移において見られる現象と符合している。

3. K_2SO_4 の結晶構造の温度変化

試料には約 $0.1 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}$ の大きさの柱状単結晶を用い、高温ワイセンベルグカメラ¹²⁾で、*a* および *c* 軸を回転軸とし、室温から 800°C までの約 10 点の温度でワイセンベルグ写真を連続的に撮影し、相転移の様相を検討した。その結果、室温から約 590°C までは斜方晶系であり、約 590 から約 650°C までは擬六方晶系の強度対称を示し、約 650°C 以上では六方晶系になる。 K_2SO_4 の高温相の強度測定は、加熱炉¹³⁾を付置した四軸型 X 線回折装置を用い、グラファイト・モノクロメータで単色化した $MoK\alpha$ 線を用い、 $2\theta \leq 50^\circ$ の範囲で行ない、800°C で 66 個の独立な反射を得た。

得られた強度データに基づいて、 K_2SO_4 の高温相の空間群を $P6_3/mmc$ と決定し、結晶構造解析を行なった結果、最終信頼度因子 $R=0.086$ を得た¹⁴⁾。第1表に K_2SO_4 の低温相と高温相との結晶学的データを示し、第6図に低温相と高温相との結晶構造

第1表 K_2SO_4 の高温相と低温相との結晶学的データ

Low- K_2SO_4 *	High- K_2SO_4 (800°C)**
<i>Pmcn</i>	<i>P6₃/mmc</i>
<i>a</i> = 5.763(2) Å	<i>a</i> = 5.947(2) Å
<i>b</i> = 10.071(4)	<i>c</i> = 8.375(3)
<i>c</i> = 7.476(3)	
<i>V</i> = 433.90 Å ³	<i>V</i> = 256.51 Å ³
<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 2
<i>D_x</i> = 2.67 g/cm ³	<i>D_x</i> = 2.26 g/cm ³

* McGinnety (1972)⁵⁾

Miyake et al. (1980)¹⁴⁾

第6図 K_2SO_4 の低温相と高温相との結晶構造；(A) 低温相，(B) 高温相。

を示す。

低温相では、結晶学的に独立な2種のカリウム原子 ($K(1)$ と $K(2)$) の内の $K(1)$ は、 c 軸方向に沿ってジグザグに並び、隣接する SO_4^{2-} 四面体は c 軸方向に沿って互いに頂点を上または下に向けた秩序配列をしている。一方高温相では、 $K(1)$ は c 軸方向に沿って一列に並び、 SO_4^{2-} 四面体は c 軸方向に沿って統計的に上向き下向き夫々半分の占有率を占めた無秩序配列をしている。

第7図 K_2SO_4 の熱膨脹。

相転移の過程は以下の如くの様と考えられる。 K_2SO_4 の低温相は相転移点近傍で、 SO_4^{2-} 四面体が $\langle 100 \rangle$ 軸の回りに約 35° 回転した状態である中間相、斜方晶系 $Cmcm$ に転移し、その後さらに約 35° 回転することにより高温相に相転移する。

4. 物性の温度変化

この章では、熱膨張、誘電率と電気伝導度、比熱の温度変化について簡単に述べ、結晶構造変化と物性変化について考察する¹⁵⁾。

4.1 熱膨張

第7図に単結晶を用いて測定した熱膨張の温度変化を示す。 a および b 軸の熱膨張は、相転移点まではほぼ直線的に増加するのに対し、 c 軸のそれは約 $300^\circ C$ 以上で指数

第8図 K_2SO_4 の誘電率の温度依存性； ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c は夫々 a , b , c 軸方向の誘電率。

関数的に増加する。相転移点で a および b 軸のそれは不連続的に減少し、 c 軸のそれは大きく不連続的に増加する。

4.2 誘電率と電気伝導度の温度変化

第 8 図, 第 9 図に単結晶を用いて測定した誘電率, 電気伝導度の温度変化を夫々示

第 9 図 K_2SO_4 の電気伝導度の対数と絶対温度の逆数とのプロット;
 σ_a , σ_b , σ_c は夫々 a , b , c 軸方向の電気伝導度。

す。図中、 ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c , σ_a , σ_b , σ_c は夫々 a , b , c 軸方向の誘電率，電気伝導度を示す。

ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c とも約 500°C より増加し始め，相転移点で不連続的に増大する。特に ϵ_c の異常は大きく，約 600°C での ϵ_c の値は室温でのその約 3 倍の値を示す。相転移点近傍で，誘電率が不連続的に増加し，かつピークを示さないことは，高温相が無秩序構造であることと符合する。

K_2SO_4 は室温では絶縁体であるが，約 300°C より電気抵抗が減少し始め，相転移点近傍では， K_2SO_4 は半導体的挙動を示す。例えば， 610°C での a 軸方向の抵抗率

第 10 図 K_2SO_4 の定圧比熱の温度依存性。

は $4.25 \text{ K} \cdot \text{cm}$ である。

4.3 熱分析および熱力学的考察

第10図に断熱熱量計により測定した定圧比熱の温度変化を示す。比熱曲線は約 400°C より上昇し始め、 587°C で極大値を示す。比熱の測定結果より、 K_2SO_4 の相転移点は 587°C であると決定した。相転移点での比熱曲線より算出したエンタルピーおよびエントロピー変化は、 $\Delta H = 4.28 \text{ KJ/mol}$ 、 $\Delta S = 5.02 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ である。相転移点近傍で算定したエントロピー曲線が不連続的に変化することと前述した熱膨脹の不連続性により K_2SO_4 の相転移は1次の相転移であると結論される。

低温相では、前述した様に、 SO_4^{2-} 四面体は秩序配列をしており、高温相では、それは c 軸方向に沿って上向き下向き夫々半分の占有率を占めた無秩序配列をしている。低温相から高温相へ相転移する際に起こる SO_4^{2-} 四面体の配列の変化を2とすると、ボルツマンの公式 $S = k \cdot \ln w$ により、 $\Delta S = 5.77 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ となる。比熱の測定結果より算定したエントロピー変化 ($\Delta S = 5.02 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) と配列変化によるそれ ($\Delta S = 5.77 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) とは非常によく一致し、構造解析の結果と熱分析の結果とが矛盾なく説明される。

4.4 現象論的考察

K_2SO_4 の相転移は1次の相転移であるが、その過程は可逆過程であり、高温相と

第11図 K_2SO_4 の自発歪の差 ($x_{2s} - x_{1s}$), 複屈折 (Δn_{ab}), 超格子反射の X 線散乱強度 $I(k)$ との関係。

低温相との空間群は群関係を満たしているので、ランダウ¹⁶⁾(1967)の相転移の現象論を適用することができる。

高温相の原子配列からの原子の変位量を秩序変数(q)とすると、熱力学関数から物理量とそれとの間に次の関係が導ける。

$$x_{2s} - x_{1s} \propto \Delta n_{ab} \propto I(\mathbf{k}) \propto q^2$$

ここで x_{1s} , x_{2s} は熱膨脹より算出した a , b 軸方向の自発歪, Δn_{ab} は c 軸方向から測定した複屈折, $I(\mathbf{k})$ は超格子反射の X 線散乱強度である。第11図に測定した自発歪の差 $x_{2s} - x_{1s}$ 複屈折 Δn_{ab} および超格子反射の X 線散乱強度 $I(055)$ と $I(054)$ を同じスケールで示す。同図より、これら3種の物理量は比例関係にあることが明白である。また誘電率の挙動も現象論的に導かれ、測定結果を矛盾なく記述できる。

最後に、誘電率、電気伝導度および熱膨脹測定に御便宜を与えて頂き、また御教示下さった東京工業大学名誉教授沢田正三博士に心から感謝致します。

文 献

- 1) Groth, P ; *Physikalische Kristallographie*(Leipzig), (1905).
- 2) 岩井津一・坂井和雄・渡辺哲夫：固体物理, 8, 505 (1973).
- 3) Shiozaki, S., Sawada, A., Ishibashi, Y. & Takagi, Y. : J. Phys. Soc. Japan, **43**, 1314 (1977).
- 4) Robinson, M. T. : J. Phys. Chem., **62**, 925 (1958).
- 5) McGinnety, J. A. : Acta Cryst., **B28**, 2845 (1972).
- 6) Bredig, M. A. : J. Phys. Chem., **46**, 747 (1942).
- 7) Bernard, M. & Hocart, R. : Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., **84**, 396 (1961).
- 8) Fischmeister, H. F. : Monatsh. Chem., **93**, 420 (1962).
- 9) Eysel, W. & Hahn, TH. : Z. Krist., **131**, 322 (1970).
- 10) Miyake, M., Minato, I. & Iwai, S. : Phys. Chem. Minerals, **4**, 307 (1979).
- 11) 都城秋穂・久城育夫：岩石学 I (共立全書) (1972).
- 12) Iwai, S., Tagai, H., Kato, M. & Shimamune, T. : Bull. Tokyo Institute of Technology, **103**, 105 (1971).
- 13) Ishizawa, N., Miyata, T., Minato, I. & Iwai, S. : Report Res. Lab. Eng. Mat. (Tohyo Institute of Technology), **3**, 15 (1978).
- 14) Miyake, M., Morikawa, H. & Iwai, S. : Acta Cryst. in Press.
- 15) 三宅通博：学位論文(東京工業大学) (1979).
- 16) Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. : 統計物理学 (岩波書店) (1967)

(1979年12月1日受理)