

高 圧 に 就 いて (II)

歸 山 亮*

VII 高圧による同質多像の近年の研究**

先に高圧による同質多像¹⁾の大略は述べたが、此處にやゝ詳細に近年の研究を説明しよう。

高圧による轉移の研究には Tamman, Bridgman 等によるピストン變位の場合、壓と容積變化の關係、壓と電氣抵抗の關係等を調べるものと、Jacobs 其の他の X 線による構造決定の方法とがある。***

ピストン變位の方法から述べる。此は壓力傳導の液(極めて高壓には鉛を用ひた)に試料の固體を入れ、ピストンで壓縮せしめる。壓力はピストンの荷重から判るが、此と容積變化即ちピストン變位の關係を求めるものである。壓力が高い場合第九圖¹⁾の如き装置を用ひてゐる。此の際ピストンの僅かの衝程が正確に読み得る様にせねばならない。測定範圍として 50,000 氣壓で溫度が 200°C を越すことはシリンダー及びピストン材料が弱くなるから避けねばならぬ。また低溫に於ける測定は固體炭酸とアルコールの浴で -80° まで行はれたが、多くの物質の轉移は此の様な低溫では轉移が鈍いから、低溫の場合でも常溫に止めた。若し轉移が常溫でおければ、次に溫度を上げて轉移を行はせ、轉移各相の平衡圖を完成する。

此の様にして轉移を行ふに多くの困難が伴ふて來る。正確な轉移點を得るにはその目安として容積變化の一定値を得んとすればよい。然しながら或場合には試料が高摩擦のものである時、このストレスによつて轉移がおこる。²⁾ 此際壓力が壓傳導物質によつて與へられる場合(このストレスのないと考へられる場合)の實驗を妨げる。兩者の間に値が一致せぬ特殊の効果が働くものである。

Bridgman³⁾ は轉移の實驗例として次の 35 の物質をあげてゐる。

Cu₂I₂, AgCl,**** AgBr,**** Ag₂S, ZnBr₂, HgCl₂, HgBr₂, HgI₂, GeI₂, PbI₂, Cr₂O₃, KCN, AgCN, NaNO₂, AgNO₂, RbNO₃, CsNO₃, AgNO₃, NaClO₃, NaBrO₃, NaClO₄, NaIO₃, KClO₃, KIO₃, RbClO₄, AgIO₃, AgClO₄, CsClO₄,**** CsIO₄, TiClO₄, NH₄ClO₄, Na₂SO₄, KMnO₄, CsMnO₄, Pb(C₂H₃O₂)₂.

Jacobs⁴⁾ は既に述べた X 線廻折の手段によつて得られた寫眞より論議を進めた。^{4) 5)} Jacobs が高壓下に於ける物質の X 線による測定を行ふた以前よく似た數例がある。W. Cohn⁶⁾ は可成り大きい二つのベリリウム窓を有する耐壓鋼管を使用した。二つの窓は夫々 X 線の出入口である。此の組立の装置に従ふと耐壓管内の試料より廻折された目的の X 線は出口の窓で必然的に影響を受け結果は曖昧となる。ベリリウム窓の影響を除くため耐壓鋼管を Pyrex の毛細管に代へ、此に試料を入れた方法は L. K. Frevel の採つたものである。此の毛細管を Debye-Scherrer カメラに入れて X 線寫眞をとるのであるが、Pyrex の毛細管の耐壓限度は知れ

* 京大化學研究所。

** 以前の研究は Bridgman, The Physics of High Pressure, 232~233 (1931) 参照せられたし。

*** 壓力としてこの力が加はる場合があるが、此は後に指摘される。

**** 後に吟味される處がある。

たもので1000気圧をあまり越すことは出来ぬ。R. L. Mc Farlan⁷⁾ は高圧で安定な氷の結晶をその儘常壓に準安定な状態に持ち來らしめて結晶構造を研究した。それには高圧によつて目的の結晶型を作り、更に壓力下で液體空氣で冷却して後壓力を抜いて一氣壓とする。此は高圧で安定な結晶型が低温では一氣壓となつても準安定な状態で低温カメラで觀察に充分な時間、變化せず保ち得ることを利用したものである。

Jacobs の用ひた装置は上の場合と異なり、耐壓管に小型の Debye-Scherrer カメラを納め、此のカメラの内周壁にフィルム、中心に試料を入れる。耐壓管はヘリウムで數千氣壓に堪えるベリリウム窓を有する。X線は此の窓から入り、カメラ中央の試料に投射され、試料よりの廻折X線は周囲のフィルムに達する。此の装置のヘリウム漏洩に對する弱點はベリリウム窓であるが、5000 氣壓前後でX線照射の長くて10時間程度ならば氣密充分である。數日間マンガニン壓力計を一定に保つことも可能である。

壓力傳導の物質としてはヘリウム瓦斯を用ひた。

カメラを小型にしたことは危険防止とヘリウムの節約許りでない。純ヘリウムでも5000 氣壓では5cmの距離でX線の50%が吸収せられるからである。市販ヘリウムは不純物として窒素、ネオン等4%を含む、此等の不純物は照射X線の90%を吸収する。それで不純物を除去するため、市販ヘリウムを100氣壓の下で液體空氣の溫度に保つた炭素中を通した。99.72%の純度のもので使用に供した。然しながら0.28%の不純物を有するヘリウムは純ヘリウムの吸収量より20%大きい。

次にフィルムの壓に對する影響に就て述べねばならぬ。此の方面に二・三の實驗例がある。例へば壓力を2000 氣壓程度にあげた場合とか、或はフィルムの露出前後に壓をあげた場合で加壓中フィルムの露出を行つたものでない。或は又露出フィルムを10000氣壓に曝して僅かに像が滲んだ結果を得た場合等である。Jacobs は彼の装置で吟味した結果、5000氣壓程度の瓦斯壓の下でのフィルム使用は差がないことを認めた。然しながら瓦斯壓力下でフィルムの廻折寫眞を得るには次の事項に注意せねばならない。

瓦斯の壓を抜く場合徐々に行はねばならぬことである。高壓の解放は一般に徐々に行ふは勿論であるが、ベリリウム窓、壓力計等を附屬してゐる場合は特に注意さるべきである。従つて特に注意を述べる必要もない譯であるが、急激な壓の解放は吸収された瓦斯の噴出のためセルロイド板からゼラチン膜が剝離されることを知つておかねばならない。

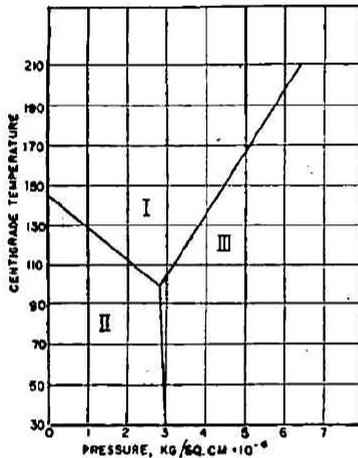
また壓を解放してからフィルムを或る時間常壓のもとに放置して收藏瓦斯を逸散させねばならない。此は現像その他の際ゼラチンが軟くなると瓦斯が泡沫となつて沸き出して來ることを防ぐためである。

次にヘリウム瓦斯は濕つてゐる方が完全に乾いてゐるものより好都合であることである。此等の注意を守ればフィルムは壓力によつて損はれずすむ。壓力でフィルムが伸びるが、それには初めにマークを正確に印しておけばよい。5000 氣壓まではその伸びは2%に止まる。エマルジョンの感光度に對する影響は正確な測定が行はれてゐないが、10~15%の影響あるものと考へられる。

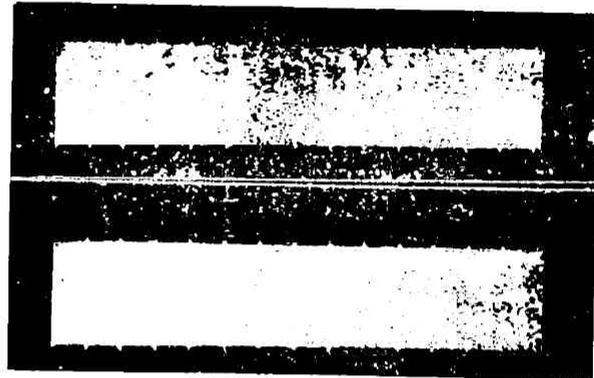
次に二・三の實驗例に就て説明する。

沃化銀の状態圖は第一圖に與へらる。⁸⁾ AgI(II) は ZnS 型の立方體で配位數は4である。従つて AgI(III) は NaCl 型(配位數6)か CsCl 型(配位數8)の何れかを採る筈である。X線廻

折寫眞は NaCl 型をとることを示す. Bridgman の状態圖による二つの型の轉移壓は 3000 氣壓であるが, 廻折寫眞は此を 550 氣壓越えた 3550 氣壓で得られたものである. 第二圖に與へられた上の寫眞は常壓の ZnS 型, 下の寫眞は 3550 氣壓の NaCl 型の AgI の廻折寫眞である.



第一圖



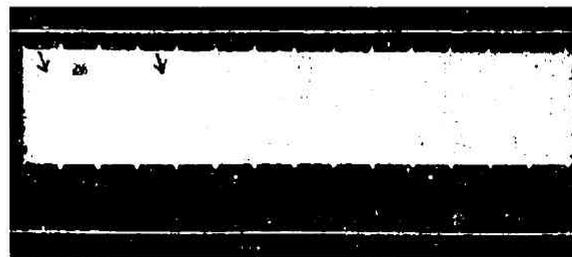
第二圖

既に Tamman, Bridgman の AgI 轉移による容積變化と X 線廻折より得られたものとの比較は與へられてゐる.¹⁾ Jacobs の値として二つ與へられてゐるが, それ等は次の如くして得られたものである. その一つは格子恒数から AgI(III) の X 線密度を計算し, 此と AgI(II) の 3550 氣壓壓縮の補正を行ふた値との比較より求めたものである. もう一つは同一フィルムの AgI(III) と未轉移の Ag(II) 兩者の例へば (110) 線の分離が 3550 氣壓に於ける容積變化を現はすことによるものである.

X 線による値は Tamman, Bridgman の値より大きい. 實驗誤差の範圍として看過出来ぬ程である.

此の値の不一致は平衡壓を越えて可成り大きい壓を加へても轉移が完全でないことで説明出来る. このことは 3000 の平衡壓を越えた 3550 氣壓の前掲の寫眞が一枚のフィルムに兩相の各線を現はしてゐることからわかる. 若し試料の僅かの部分が Tamman, Bridgman の實驗の場合轉移せずに残つてゐたなら容積變化に低い値を與へることは當然である. 此の事實が明かにされたのは此の X 線廻折によつて初めてなされたものである. 轉移點を遙に越えた壓でも尙轉移せぬものがある上の事實は實際に轉移がおこるには轉移點を著しく越えた値でおこるとする簡単な意味ではない. 若しその場合であれば一度轉移がおこると直ちに完結するものである. 勿論その際壓と容積の關係曲線には僅かな轉曲を呈して轉移を示すもので幾何學的な折線であり得ない.

CsClO₄ は AgI と同様の現象を著しく現はすものである. 第三圖は低壓に安定な相が平衡壓を 1000 氣壓も越えた壓で現はれてゐる例である.



第三圖

未轉移の線は寫眞に矢で示されてゐる。此の寫眞によると高壓にて安定な相は大きな粒子から現はれ、小さな粒子は轉移せずに残されてゐる。CsClO₃ の容積變化は與へられてゐない。それは高壓に安定な新しい相の結晶形が X線より得た値から吟味されず、未決定の儘であるからである。

Cd は Bridgman によつて 3000 氣壓で轉移することが見出されてゐる。此の事實は單晶の場合にのみ認め得るものである。單晶をとらぬものでは容積變化は少く認められぬが、單晶の場合はその大きさ、電気抵抗に不連続を認め得る。Cd は六方晶系であるから結晶構造の變化は疑もなく面心立方型乃至體心立方型に變るものと考へられる。

然らば此の變化は容易に加壓下の廻折寫眞に認められ得る筈であるが、Cd を試料の出所を變へて 4500 氣壓迄行つたが結晶構造に變化が見られなかつた。

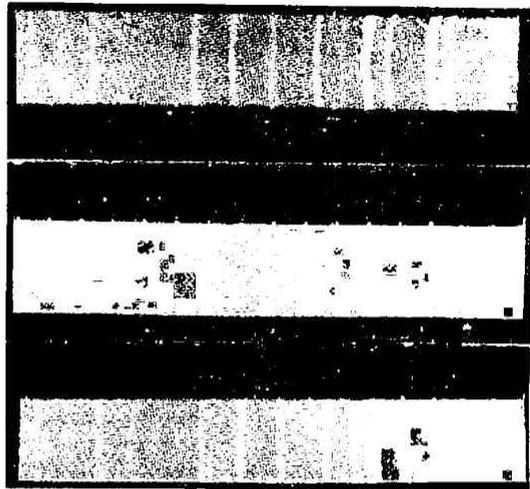
RbI(I) の RbI(II) への轉移壓は Bridgman¹⁰⁾ によれば 3,900 氣壓、25°C である。彼によれば 200 氣壓許りの準安定は範圍が平衡曲線の一方の側にある。壓力カメラを用ひて RbI(II) の廻折寫眞を得んとして平衡壓を 800 氣壓越えた値で、即ち Bridgman の準安定範圍を 600 氣壓越えた壓で、實驗を行つたが廻折線は RbI(I) の型に完全に止つて RbI(II) の線は得られなかつた。豫め處理された試料(例へば豫め高壓を加へる)は往々容易に轉移するものであるが、RbI の場合は此に止まらず、壓力を加へた後壓力カメラ中で電熱線で試料を温めて見たが、結果は總て否定的であつた。此等の實驗に使はれた試料は Eimer & Amend's C. P. で Bridgman が用ひたものと恐らく同じ純度のものと考へられる。然るに "atomic weight" 純度のルビヂウム鹽と "atomic weight" の沃度とより得られた RbI に就て實驗を行ふた處 4000 氣壓で容易に轉移が行はれた。

此の實驗に就て吟味せねばならぬ。此の實驗に於ては壓力は完全に流體靜力學的のもので、試料の各結晶粒子には壓力はヘリウム瓦斯によつてのみ働くものである。Bridgman の方法では壓は近似的に流體靜力學的のものである。それは自由ピストン型の裝置を使用しピストン變位の方法によつたためである。此の場合壓力は一部機械的力として試料結晶粒子から粒子へ傳はる。此は單一の粒子が壓力を受ける場合と異なる。即ち迂りのストレスが疑ひもなく存在する。前に述べた如く、Bridgman によれば大きな迂りの力は同質多像轉移に特殊な効果を與へることを主張してゐるが、流體靜力學的な壓に於ける小さな偶然に加はる迂りの力の轉移効果は未だ認められておらぬ。ヘリウムで壓力を加へる壓力カメラの實驗では此の迂りの力が缺けてゐるため市販の試料に就ては轉移が不可能であつたと考へられる。

轉移の機構に就ては充分説明されておらぬ。轉移の際の不純物の役割に就ても知られてゐない。Eimer & Amend's C. P. の RbI に含まれる不純物の影響に關する此の實驗結果は、從來經驗する處と異なる。異粒子は新しい結晶の核となり、轉移には邪魔となるよりは觸媒的に新結晶生成を促進すべき性質のものであらう。然しながら轉移の際には冷却した過飽和の液から結晶が析出する場合に於て異粒子の存在に見られるものと異なる。不純物は或る程度分離してモザイク結晶の内部結晶質の境界に位置を占めてゐる。轉移の際には次のモザイク結晶に合體編成されねばならぬ。此の際不純物は障害となるものであらう。然しながら斯の様に考へると迂りの力が此の不純物の妨害作用を打破ると説明せねばならなくなり、此の考に困難を伴ふ。

各結晶粒子はその結晶粒子の大きさの單位で轉移を行ふか、小さな部分に碎けて行はれる

かの問題が残されてゐる。温度によつておこる轉移の場合は粒子の大きさは一般に碎けて小さくなるものである。熱的攪拌は結晶粒子を碎く重要な割合を行ふ。壓力による轉移は此と異なり大きな粒子から轉移が始まる。既に述べた CsClO_4 は第三圖に示される如く寫眞に二つの結晶型が現はれてゐるが、新しい相は大きな粒子から成り立ち、轉移は大きな粒子が容易であることが判る。また第四圖の寫眞は壓力轉移が粒子の大きさに如何に響くかを示してゐる。三つのフィルムは RbI の同じ試料で上から加壓前、加熱中、加壓後のものである。



第四圖

上のフィルムは線が粗くギザギザがあるが、此は粒子の大きいことを示し、下のものは粒子が碎けてゐるから線が均一になり擴がつてゐる。以上のX線廻折寫眞の證據は大きな粒子は轉移が容易であること、壓による轉移は結晶粒子を碎くことを示してゐる。

第四圖から RbI(II) の結晶格子恒数を求めることが出来る。

結晶の格子恒数の値から RbI(I) から RbI(II) の轉移の容積變化を求めることが出来る。その値は 4500 氣壓、 25°C で $0.037 \text{ cm}^3/\text{g}$ で Bridgman のピストン變位の値より $0.009 \text{ cm}^3/\text{g}$ 大きい。Bridgman の最大公算誤差は $0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、格子恒数からのものは $0.003 \text{ cm}^3/\text{g}$ の誤差を越えぬ。二つの測定値の開きは測定誤差として片づけられよう。

次に金屬ハロゲン化物の壓力による轉移に就て總括して述べる。

アルカリ金屬のハロゲン化物には二つの立方型即ち NaCl , CsCl の型が存在する。前者は面心、後者は體心の立方型である。 Rb , K のハロゲン化物(弗化物は除く)に同質異像が存在することは Salter,¹¹⁾ Bridgman^{10) 12)} によつて報告されてゐる。此等の鹽類は常壓で NaCl 型である。壓力下では此等のものは CsCl 型をとる筈であると豫想出来る。先に述べた RbI(II) はX線探査によつて CsCl 型であることが示された。同類の鹽類に就ても面心より體中心の立方型に轉移する可能性を有するものと考へられる。

Boron, Mayer¹³⁾ のアルカリ金屬のハロゲン化物の格子恒数の理論は Huggins, Mayer¹⁴⁾ によつて一氣壓で實驗とよく一致することが證明された。此の理論を温度と壓力の條件の下で平衡にある二つの結晶型の格子恒数を決定するに用ひる。此は壓力効果を求めんとする擴張を意味するものである。此の計算に就ては後に述べることにする。斯の様にして定めた格子恒数から轉移の容積變化が求められる。その値を實驗値と比較するに RbI はよく一致するが、カリウム鹽ではよくは一致せぬが満足すべき値であらう。Bridgman は 50,000 氣壓までナトリウムのハロゲン化物の轉移を試みたが失敗した。計算によれば 49,000 氣壓 (NaI の場合)で轉移がおこつても容積變化は小さく轉移を確めるに至らぬであらう。

理論的に轉移の平衡壓が求められる。然し實際エネルギー項は大きな値であるため壓力を決定するに不確實を免れない。壓力を計算するには二つのエネルギー項の差を求めねばなら

ゆが各エネルギー項はそれ等エネルギー項の差の数百倍であることが豫想される。然し實驗値と計算値との一致の程度は第一、第二表の六つの鹽に對して定性的に満足される値である。数字的には計算値は2から7倍實驗値より大きい。

AgI は壓力の下で面心立方型をとるが、AgCl, AgBr は常壓で面心立方型をとる。Bridgman¹⁵⁾ は AgCl, AgBr は壓力下で他の型、恐らく體心立方型をとることを見出した。AgI にも更に體心立方型に轉ることがより高い壓で見られるだらうと考へられる。然し此の試みは50,000 氣壓までの實驗では失敗に終つた。轉移に於ける各項もアルカリ金屬でとられた方法で計算出来る。¹⁶⁾ 此の計算によれば轉移壓として50,000 氣壓をこえた値を得る。

次に轉移平衡にある各項の計算をアルカリ金屬のハロゲン化物に就て行ふ。先づ格子恒數から求める。普通のとる手段は零氣壓に於ける以上の計算を行ふから、それを幾らか變更する必要がある。

熱的學的ポテンチアル ϕ を次の如く定義する。

$$\phi = U - TS + PV. \quad (1)$$

平衡條件を入れると、

$$(\partial\phi/\partial V)_{T,P} = 0 = \partial U/\partial V - T(\partial S/\partial V) + P,$$

$$\text{即ち} \quad \partial U/\partial V = T(\partial S/\partial V) - P. \quad (2)$$

溫度項 $T(\partial S/\partial V)$ は次の如くなる。

$$(\partial S/\partial V)_{T,P} = (\partial P/\partial T)_{V,P} = -(\partial V/\partial T)_{P,P} / (\partial V/\partial P)_{T,P} = \alpha_T / \beta. \quad (3)$$

常壓に於ける α_T (熱膨脹), β (壓縮率) は知られており, $(\partial P/\partial T)_{V,P}$ を計算するに用ひることが出来る。

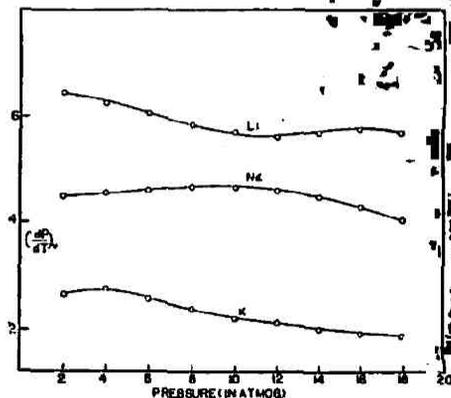
一方 α_T の値は高壓では知られておらず, $(\partial P/\partial T)_{V,P}$ を直接任意の高壓で計算することは出来ない。

然しながら, $(\partial P/\partial T)_{V,P}$ は壓力に對して一定値をとるやうである。Bridgman¹⁷⁾ によつてアルカリ金屬の場合の $(\partial P/\partial T)_{V,P}$ の値は可成りの壓力範圍で充分與へられてゐる。それ等の値は第五圖に示される。これによると $(\partial P/\partial T)_{V,P}$ の値は壓力に對して著しい變化のないことが明かである。次の計算には $(\partial P/\partial T)_{V,P}$ は壓力に對して一定であると云ふ假定を金屬ハロゲン化物に迄擴張する。此の假定はそう危険なものでない。それは此の値が相當變化しても格子恒數に影響する處が少いからである。物理的には此の量は絶対零度と計算溫度とに於ける格子恒數の差を與へるものである。

内部エネルギーは次の如く分けられる。

即ち

$$U = U(T) + E(r) + h\nu_0/2. \quad (4)$$



第五圖

$U(T)$ は熱的エネルギー、 $E(r)$ は格子エネルギーを表はす。又 $E(r)$ は次の式に表はされる。

$$E(r) = -ae^2/r - C/r^6 - D/r^8 + B(r). \quad (5)$$

此等の各項は夫々静電氣的、雙極-雙極、雙極-四極、斥力の各エネルギーを表す。(5)を(2)に入れると次の式を得る。

$$3TV\alpha_T/N\beta + 3PV/N = ae^2/r + 6C/r^6 + 8D/r^8 + \partial B(r)/\partial r. \quad (6)$$

(6)式から結晶に於ける近傍原子の最短距離 r をとけばよい。C, D の van der Waals 係数、 $B(r)$ に於ける斥力係数は Huggins, Mayer¹⁴⁾ 及び Mayer¹⁸⁾ の論文に與へられてゐる。

(5)式は r が求められてから $E(r)$ を求めるに使はれる。二つの結晶相の間に平衡が成り立つときは各々の熱力學的ポテンチアルが等しい。即ち

$$\phi_1 = \phi_2,$$

$$\text{即ち} \quad U_1 - TS_1 + PV_1 = U_2 - TS_2 + PV_2 \quad (7)$$

アルカリ金属ハロゲン化物は實驗的に平衡曲線は $P-T$ 面で溫度軸に殆んど平行である。此は溫度項が各相に對して殆んど同様であることを表はしてゐるもので、壓力項に對して溫度項を無視する。(7)式は

$$E_1(r) + PV_1 \approx E_2(r) + PV_2$$

$$\text{即ち} \quad P \approx \frac{E_2(r) - E_1(r)}{V_1 - V_2} \quad (8)$$

(8)式より P を求める。各エネルギー項が大きき。これに對して各々の差が小さいため、 P に正確な値が得られぬ。計算に當つては常溫、實驗の平衡壓に對して(6)より r をとぎ、此を(8)に入れて P を求める。

更に此の P を(6)に入れ r をとぎ(8)より P を求めるとよりよい P の値が得られる筈であるが、實際 P の近似的の性質上効果あるものと思はれぬ。

Rb, K のハロゲン化物、及び NaI の各項の計算値は第一、第二、第三表に示す。金属のハロゲン化物の計算によつて得られた諸項に就て吟味する。

第一表

計算に使用した壓 (Kg/cm ²)	RbCl		RbBr		RbI	
	f.c.	b.c.	f.c.	b.c.	f.c.	b.c.
	5,500		5,000		4,500	
r (obs.) $\times 10^8$ cm	3.23 ₅		3.38		3.61 ₅	3.75
r (cal.)	3.24	3.39	3.38	3.54	3.61	3.78
$E \times 10^{12}$ ergs	11.23	10.92	10.80	10.54	10.25	10.01
V (cal.) $\times 10^{-24}$ cm ³	68.0	60.0	77.2	68.3	94.1	83.2
ΔV (cal.)		8.0		8.0		10.9
ΔV (obs.)		9.7		8.7	9.6*	12.9
P (cal.) Kg/cm ²		39,000		30,000		22,000
P (obs.) Kg/cm ²		5,500		5,000		4,000

* ピストン變位による値、f.c., b.c. は夫々面心、體心格子を示す。(以下同様)

第二表

計算に使用した圧 (Kg/cm ²)	KCl		KBr		KI	
	f.c.	b.c.	f.c.	b.c.	f.c.	b.c.
	19,000		17,000		17,000	
r (obs.) × 10 ⁸ cm	3.05		3.19 ₅		3.40 ₅	
r (cal.)	3.04	3.21	3.19	3.37	3.40	3.60
E × 10 ¹² ergs	11.61	11.24	11.14	10.80	10.51	10.19
V (cal.) × 10 ²¹ cm ³	56.2	51.0	64.9	59.7	78.6	71.9
ΔV (cal.)		5.2		5.9		6.7
ΔV (obs.)		6.7		6.4		7.7
P (cal.) Kg/cm ²		74,000		59,000		49,000
P (obs.) Kg/cm ²		20,000		19,000		18,000

第三表 NaI

計算に使用した圧 (Kg/cm ²)	f.c.	b.c.	f.c.	b.c.
		0	0	49,000
r (obs.) × 10 ⁸ cm	3.23		3.03 ₅	
r (cal.)	3.23	3.50	3.04	3.31
E × 10 ¹² ergs	11.39	10.72	11.24	10.57
-V (cal.) × 10 ²¹ cm ³	67.1	66.1	56.2	55.0
ΔV (cal.)		1.4		0.3
ΔV (obs.)		—		—
P (cal.) Kg/cm ²				轉移せず
P (obs.)	—	50,000に至るまで轉移せず		—

計算によつて求めたものと、実験的のものと面心格子の r は廣い壓力の範圍を通じて凡ての場合よく合ふ。

此は NaI が 50,000 氣壓で 20% の容積變化があり、壓縮率がもとの凡そ $\frac{1}{2}$ であることに特別の意味がある。此の計算値と實驗値の一致は van der Waals の係数が正しい大きさのものであり、斥力係数の指數式が實驗事實を可成りよく表はすものと考へる。RbI は此の一群の例に於て體心格子のハロゲン化物の實驗的觀察の唯一例である。體心格子では面心格子の様には一致した値は示さぬ。

此の計算で最も興味あるは容積變化である。容積變化は面心格子と體心格子より來るものであるが、此の値は豫期の正確度で計算値と實驗値が一致してゐる。依つて計算方法は満足すべきものと思はれる。

計算壓は實驗壓と一致することが困難であるとの豫想は既に充分述べた。二つの表には高壓で轉移を行ふ六つの鹽に就て計算値と實驗値を對比して示した。

壓力を正確に求めんとするにはエネルギー項に就て吟味を行はねばならぬ。van der Waals 係数の變更¹⁹ 斥力係数の再計算が考へられる。面心と體心格子の間のエネルギー差は van der Waals 力に大きな變化がなければ影響するものでなく、それ等の僅かの變化では問題にならない。大きな變化をそれ等に認めるとすると壓縮率に關係してくる。現在の處壓縮率の考

から van der Waals 係数に大きな変更を認めることは出来ない。或は又エネルギー項を或る程度非イオン力によるものとして改めることも出来る。然しながらエネルギーの偏倚がハロゲン化物に対しては近似的に一定であるため壓力の計算は極めて高い壓力での轉移では更に正確であることが指摘される。若し沃化物、臭化物、鹽化物のエネルギー差(第一、第二表より得らる)の計算値から夫々 19, 20, 26×10^{-11} ergs を差引けば實驗値とよく合ふ。故に NaI が壓力によつて轉移を行ふものとすれば Rb, K の場合に於けるより實驗値により近い値を與へるであらう。

Na のハロゲン化物は 50,000 氣壓まで観測したが壓力による轉移は見られなかつた。NaI の常壓と 49,000 氣壓に対する計算値は第三表に與へられる。49,000 氣壓に於ける容積變化の計算値は極めて小さく、此の程度の壓の實驗では誤差の程度である。従つて轉移しても容積變化は作はぬであらう。尚壓力をあげると容積變化は符號を變へるであらう。49,000 氣壓と常壓に於ける二つの結晶相の間のエネルギー差は充分大きい。

従つて面心格子が此の範圍の高壓では安定であると云ふことが出来る。49,000 氣壓以上で容積の項の符號が變ることは外部仕事の項 $P\Delta V$ (即ち、内部エネルギーの差に等しい) の生成の可能性を妨げるであらう。此の考から行くと NaI は流體靜力學的の壓力で面心から體心へ轉移せぬと豫言しても危険ではないであらう。

Mayer¹⁰⁾ は AgI に対して van der Waals 及び斥力の係数を計算して同極エネルギーが ZnS 型に加はつておらなければ NaCl 型格子は理論的に ZnS 型より安定であると指摘した。ZnS 型格子に対して彼が與へた格子恒数の實驗値はあまり大きい。此は同極化合物の存在で説明出来る。此處に於て高壓に於ける AgI の NaCl 型が存在することから Mayer の假定が正常なるかを試めることが可能である。AgI に対する各項の計算値は第四表に與へられる。3750 氣壓の面心格子恒数の實驗値と計算値の一致は van der Waals と斥力項の正しいことを示す。

第四表 AgI

計算に使用した壓 (Kg/cm ²)	(ZnS)	f.c.	b.c.	f.c.	b.c.
	3,750	3,750	3,750	145,000	
r (obs.) $\times 10^8$ cm	2.80	3.0 ₅		—	
r (cal.) *	(~2.95)	3.05	3.30	2.85	3.07
$E \times 10^{12}$ ergs	12.43	12.98	12.05	12.43	11.47
V (cal.) $\times 10^{24}$ cm ³ .	—	56.7	55.5	46.2	44.6
ΔV (cal.) *		10.7	1.2		1.7
ΔV (obs.) *		*9.2, 11.5	—		—
P (cal.) Kg/cm ²			$\sim 8 \times 10^5$		$\sim 6 \times 10^5$
P (obs.) *			5×10^4 まで 轉移せず		5×10^4 まで 轉移せず

* ピストン變位による値。

此により Mayer の説明は此等の量に不正確な値の使用によつて出来たもので同極エネルギーを假定することは出来ぬとして疑問が解ける。面心と ZnS 型とのエネルギー差の計算値は 3,750 氣壓では一つの分子で 55×10^{-11} ergs である。即ちこゝで二つの型が同時に存在する。外部仕事及び温度項は此のエネルギーの僅か數パーセントに止まる。ZnS 型は純粹にイオン格子でないとする結論は此の點にて逃れ難いと思はれる。

AgBr, AgCl は常壓にて面心型の結晶型をとる。

Bridgman¹⁰⁾ は此等の鹽が 13,000 氣壓の許で轉移することを見た。此は恐らく面心型から體心型となるものであらう。

AgI は更に轉移が可能であらうと思はれる。即ち高壓の面心は體心型にならぬかと云ふことである。50,000 氣壓まで實驗で成功しなかつたが、更に此より高い壓でおこるであらうと思はれる。第四表には計算壓力に對して二つの近似値が與へられてゐる。實驗値に高壓にては小さな容積變化は認め難いものであるが、50,000 氣壓以下では面心型から體心型に移動せぬことは實驗的にも理論的にも示されてゐる。面心格子は最も小さい壓縮率を有することが指摘されてゐる。計算値の容積變化は壓力と共に増大し、遂に轉移が或は起る可能性を示すものである。

文 獻

- | | |
|---|---|
| 1) 物理化学の進歩、第十五卷、第一輯、1~9頁。 | 11) Salter, <i>Phys. Rev.</i> , 23, 488 (1924). |
| 2) Bridgman, <i>Proc. Amer. Acad.</i> , 71, 387 (1937). | 12) Bridgman, <i>ibid.</i> , 48, 893 (1935). |
| 3) Bridgman, <i>ibid.</i> , 72, 45 (1937). | 13) Born, Mayer, <i>Z. f. Physik</i> , 75, 1 (1932). |
| 4) Jacobs, <i>Phys. Rev.</i> , 54, 325 (1938). | 14) Huggins, Mayer, <i>J. Chem. Physik</i> , 1, 643 (1933). |
| 5) Jacobs, <i>ibid.</i> , 54, 468 (1938). | 15) Bridgman, <i>Proc. Amer. Acad.</i> , 72, 63 (1937). |
| 6) Cole, <i>Proc. Amer. Phys. Soc.</i> , 63, June (1933). | 16) Mayer, <i>J. Chem. Physik</i> , 1, 327 (1933). |
| 7) McFarlan, <i>J. Chem. Phys.</i> , 4, 60, 253 (1936). | 17) Bridgman, <i>Proc. Amer. Acad.</i> , 70, 93 (1935). |
| 8) Bridgman, <i>Proc. Amer. Acad.</i> , 51, 47 (1915). | 18) Mayer, <i>J. Chem. Physik</i> , 1, 270 (1933). |
| 9) Bridgman, <i>ibid.</i> , 60, 342 (1925). | 19) May, <i>Phys. Rev.</i> , 52, 339 (1937). |
| 10) Bridgman, <i>Z. f. Krist.</i> , 67, 363 (1928). | |