

無機化合物の赤外吸収スペクトル

和田 一 夫*

はじめに

この赤外スペクトル集は本所報の前号のスペクトル集に続くもので第3集にあたる。(第1集: Y. Sekikawa, M. Shimada, this Reports 1976, No.16, p97. 第2集: K. Wada, this Reports 1977, No.17, p111)スペクトルの測定に当って前回まではKBr錠剤法を主として用いたが, 対象が無機物であることを考慮して低波長側に測定領域を拡張したいとの意図から, 今回はCsI錠剤法を主として用いた。但し, 後述のようにCsIが測定試料と反応すると認められる場合は, 他の錠剤法も用いた。

1 試料

市販の試薬(和光純薬, 純正化学, メルク他)をそのまま使用した。

2 錠剤用化合物

ヨウ化セシウム	メルク試薬特級
臭化カリウム	単結晶屑(市販の1級試薬から 当所で単結晶としたもの)
塩化ナトリウム	和光純薬 試薬特級
塩化銀	和光純薬 試薬特級
ヨウ化カリウム	"

3 窓材(液体用)

セレン化ヒ素ガラス(古河鉱業製)
厚さ4mm 大きさ35mm×35mm

4 測定はすべて, 日本分光赤外分光光度計DS-701G型を用いて行った。

5 錠剤の選択

測定試料が塩類の場合, その陽イオンと錠剤(以下マトリックスという。)の陽イオンが交換する場合がある。そのような場合は, マトリックス中の陽イオンに同じイオンを持ったものを使用するとかして(CsNO_3 をKBr錠剤法で測定すると陽イオンの交換が起り KNO_3 のスペクトルを測定することになる。本所報17号(1977年1月)スペクトルNo.52, 本所報16号(1976年2月)スペクトルNo.25, 本報スペクトルNo.44参照。)反応のおこらないようなマトリックスを選択することが必要である。

スペクトルを測定するにあたって, 簡単な塩類の場合は, 後述のようにある程度, 適当なマトリックスを選択することが可能であるが, 複雑な化合物の場合はむずかしい。錠剤を成型する前後で, 色の変化が観察されるときは, 反応の起ったことは容易に判明するが, そうでない場合はいろいろなマトリックスを用いたスペクトルを比較して判定する。

簡単な塩類の場合は, 前報に紹介したMilneの方法によって, ある程度予測がつく。すなわち, ハロゲン化アルカリマトリックスをAX, 塩類をMYで表わし, 次の反応を考える。



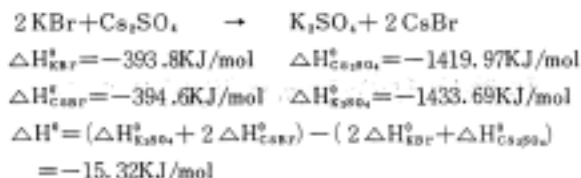
この反応の標準生成自由エネルギー変化 G° を考え, それが慣例により負であれば右へ進行するとする。つまり,

$$\Delta G^\circ = (\Delta G_{\text{AY}}^\circ + \Delta G_{\text{MX}}^\circ) - (\Delta G_{\text{AX}}^\circ + \Delta G_{\text{MY}}^\circ) < 0$$

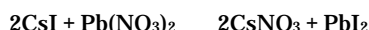
が上記の反応が右へ進行する条件となる。従って $G^\circ > 0$ になるようマトリックスAXを選択すれば良い。

G° の代りに H° (標準生成エンタルピー)を使用しても良い。($G^\circ = H^\circ - T S^\circ$ であるから S° を無視することになる。固体の場合室温では H° に比べ S° は小さい。化学便覧(丸善発行)などには G° よりも H° の値の記載が多い。)

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬531



CsSO₄ と KBr について前記の反応をあてはめてみると、反応の G° は負になるので、上記の反応は進行すると予想されるが、実際 Cs₂SO₄ を KBr 錠剤法で測定すると K₂SO₄ のスペクトルが観察される。同様に CsI と Pb(NO₃)₂ については、



$H^0 = -37.98\text{KJ/mol}$ となる。実際 CsNO₃ のスペクトルが観察される。Pb(NO₃)₂ の場合 AgCl をマトリックスとして用いる。(この反応の $H^0 = +98.05\text{KJ/mol}$)

又、KBr と CsNO₃ について次の反応を予測する。



$H^0 = +0.66\text{KJ/mol}$ となり、反応は進行しないと予測されるが、KNO₃ のスペクトルが観察される。一般的に H^0 が 0 に近い場合は、この方法によって予測することは困難となる。

6 ベースト法

測定試料に対して、適当な錠剤がない場合は、ヌジョールペーストにして測定する。しかし、この場合でも KBr 又は CsI の窓板であると、試料が直接接触すると反応する。ヌジョールをあらかじめ窓板に塗布すれば、ある程度これを防ぐことができるが、確実とはいえない。そういうときは、化学的にさらに安定な窓板を使用する。AgCl、KRS-5 があるが、AgCl はやわらかすぎ、又、光にあたると着色する。又、KRS-5 は毒性が強い。そこで As₂Se₃ ガラスを使用することとした。但し、800cm⁻¹より低波数側では固有の吸収のため使えない。Si や Ge が安定で最適なものと認められたが、入手できなかったので、今回は見合わせた。

おわりに

前報までのスペクトルのうち、明らかに誤り又は疑わしいと認められるものは、スペクトルの再録を行った。

本スペクトル集も 200 余りの無機物を数えるに至ったので、本報までの無機物の索引(和文・英文)を付した。又、正規のスペクトルの後に、参考として、マトリックスと反応した状態のスペクトル等も一部掲載した(A~I まで)。