各種鉄化合物の FeK 吸収端と $K\beta_5$ スペクトル

(昭和 41 年 3 月 28 日 受理)

鈴木 良子・浅田 栄一^{*1}

計数管方式の通常の X 線回折計およびケイ光 X 線分析計を用いて、種々の鉄化合物の鉄の K 吸収端および $K\beta_5$ スペクトルの測定を行なった。そのいずれについても原子価や結合状態の相違に対応して、明瞭なシフトが観察され、つぎのような一般的な傾向が認められた。

(1) K 吸収端のメインピークと $K\beta_5$ スペクトルのピークのシフトは同一方向を有し、いずれの化合物においても、原子価の高いものは低いものよりつねに高エネルギー側にあった。

(2) $K\beta_5$ スペクトルの強度もまた原子価と結合状態により影響されることがわかった。すなわち (i) $K\beta_5$ は原子価が増加すると強くなる。(ii) 化合物間では一定の傾向はみられなかったが、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は、その他のものの 2 倍程度の値が示された。以上の結果から、これらのパラメーターは原子価の決定に利用できると考えられる。

1 緒 言

X 線の K 吸収端の短波長側に現れる質量吸収係数の微細な変化のパターンは吸収端の微細構造と呼ばれている。この微細構造はその元素の原子価や結合状態により異なった型を示し、これについてはいくつかの報告がなされている。鉄化合物については Lindh¹⁾ や Coster と Kiestra^{2,3)} がこの目的でこの微細構造の型やその K 吸収端の位置を測定している。また、この吸収端の微細構造と同じようにその化合物の結合状態などにより、比較的变化を示す $K\beta_5$ スペクトルの位置については、McDonald⁴⁾ や Yoshida⁵⁾ が報告している。これらの測定は、かなりの精度を要求するので、報告の多くは複結晶分光法を使用し、写真法によるものであり、その操作は繁雑で、かつ測定時間が長くなるのが通常である。しかし最近、計数管を使用する X 線分析装置もかなり発達してきて、X 線管の出力も大きくなり、また長期間にわたる安定した計数値も保証されるようになってきた。したがってこの分析装置でも分解能の高い測定ができるようになり吸収端の微細構造^{6,7)} や $K\beta_5$ スペクトル¹¹⁾ を、その元素の化合物中での原子価や結合状態の決定に利用できる可能性が生じたわけである。ここでは各種の鉄化合物につき計数管方式の通常の X 線分析計を使用して K 吸収端のメインピークのずれと、 $K\beta_5$ スペクトルの波長と、強度の変化を測定して鉄の原子価等を決定するためのパラメーターとしてその一般性を得ようと試みた。

なお、最近従来吸収端微細構造については、その全体の型から⁸⁾、また吸収ピークの位置から⁹⁾、化合物の結晶型や原子価を分析する例が報告されており、本研究においても、これらを参考と

した。さらに $K\beta_5$ スペクトルについては、従来は測定できないほど弱い線としたり⁹⁾、シャープなスペクトルを得るほど十分な分解能が得られなかったと報告されていて、強度変化についての考察は、なし得ていなかったものである。

2 実 験

上に述べたように、この実験は K 吸収端の微細構造の測定と $K\beta_5$ スペクトルの測定にわかれる。K 吸収端の測定は自記式 X 線回折装置 (フィリップス社) を、また $K\beta_5$ スペクトルの測定にはケイ光 X 線装置 (同社) を使用した。ゴニオメーターの再現性は酸化第二鉄の試料を標準として、K 吸収端のメインピークの位置または、 $K\beta_1$ スペクトルの位置でチェックしたが、日間変動は $1/100^\circ$ ($2\theta^\circ$) の範囲で一致した。

測定した K 吸収端、 $K\beta_1$ スペクトルおよび $K\beta_5$ スペクトルの波長上の相対的位置を図 1 に示した。

2.1 K 吸収端の測定

K 吸収端の微細構造の測定は、X 線回折計の試料位置 (ゴニオメーターの中心) に分光結晶を置き、試料は薄膜にして、第一スリットと分光結晶の間に挿入した。分光結晶は石英 ($2d=6.686$

図 1 $K\beta_1$, $K\beta_5$ と $K\alpha\beta$ メインピークの波長上の位置

*1 Yoshiko SUZUKI, Eiichi ASADA 東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

- 1) A. E. Lindh, *Z. Physik.*, 31, 210 (1925).
- 2) D. Coster, S. Kiestra, *Physica.*, 14, 175 (1948).
- 3) D. Coster, S. Kiestra, *Phil. Mag. J. Sci.*, 41, 144 (1950).
- 4) J. C. McDonald, *Phys. Rev.*, 60, 912 (1941).
- 5) S. Yoshida, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 38, 272 (1941).
- 6) R. A. van Nordstrand, "Non Crystalline Solids", edited by Fréchet. V. D, John Wiley & Sons, New York (1960) p. 168.
- 7) 岡本伸和, 小林昭光, 梶川正雄, 長谷川恵之, 分析化学, 14, 896 (1965); 佐川 敬, "化学の領域" 増刊 66 号, X 線工業分析第 2 集 (1965) p. 14.

- 8) C. G. Dodd, D. J. Kaup, *Clay. Mineral. Bull.*, 5, 290 (1963).
- 9) S. Yoshida, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 20, 298 (1933).

Å) またはトパーズ ($2d=2.712\text{ Å}$) を使用した。試料膜は微細粉にした試料をポリカーボネートで均一な膜とするか、またはグリーンとねりあわせて、マイラ膜にはさんで膜を作成した。膜の厚さは後記する最適条件に適合させた。スリット系は、第一スリットから順に、 $1/12^\circ-0.2\text{ mm}-1/12^\circ$ とし、X線管球はW対陰極を15 kV, 20 mA で操作した。低電圧で操作したのは、高次線の影響を除くためである。以上の条件で、試料膜を入れない場合の入射X線強度は130 cpsであった。X線強度 (I_0, I_I, I_{II}) の測定は定時 (320 秒) 法で行なった。スペクトルの測定にさいしては試料膜の調製条件が重要であることが実験的に指摘されているが⁷⁾、この最適条件を求めるため、ここではまず、つぎのような吸収効果についての考察を行なった。すなわち、入射X線強度 (試料膜を入れない場合) を I_0 とし、試料膜を通過したX線強度を I とすれば、Lambert-Beer の法則から

$$I = I_0 e^{-\rho \sum \mu_i W_i t} \quad (1)$$

ここで ρ は物質の密度 (g/cm^3) であり、 μ_i は i 元素の質量吸収係数 (cm^2/g)、 W_i は i 元素の重量百分率である。また、 t は測定層の厚さである。いま測定する鉄化合物の質量吸収係数を、鉄元素についての値を他のものと分離して、 $\mu_{\text{Fe}} \cdot W_{\text{Fe}} = A$ とする。その他の元素については、 $\sum_{i \neq \text{Fe}} \mu_i \cdot W_i = B$ とする。式 (1) は

$$I = I_0 e^{-\rho(A+B)t} \quad (2)$$

となる。いま質量吸収係数が相互に $\Delta\mu (= \Delta\mu_{\text{Fe}} + \sum_{i \neq \text{Fe}} \Delta\mu_i)$ だけ異なる近接した、二つの波長のX線 (I, II) が試料膜を通過したのちのおおのの強度を I_I, I_{II} とすると、式 (2) に対応して次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} I_I &= I_{0I} e^{-\rho(A_I+B_I)t} \\ I_{II} &= I_{0II} e^{-\rho(A_{II}+B_{II})t} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ただし、 $A_I = (\mu_{\text{Fe}})_I \cdot W_{\text{Fe}}$, $A_{II} = (\mu_{\text{Fe}})_{II} \cdot W_{\text{Fe}} = \{(\mu_{\text{Fe}})_I + \Delta\mu_{\text{Fe}}\} \cdot W_{\text{Fe}} = A_I + \Delta A$, また $B_I = \sum_{i \neq \text{Fe}} (\mu_i)_I \cdot W_i$, $B_{II} = \sum_{i \neq \text{Fe}} (\mu_i)_{II} \cdot W_i$ 二つの波長を近接したものとして仮定すれば、 $B_I \approx B_{II}$, $I_{0I} \approx I_{0II}$ とすることができるから、

$$I_{II} = I_{0I} e^{-\rho[(A_I+B_I)+\Delta A]t} \quad (4)$$

I_I, I_{II} の強度差 ΔI は、式 (3) と (4) から

$$\Delta I = I_I - I_{II} = I_I (1 - e^{-\rho \cdot \Delta A \cdot t}) \quad (5)$$

I_I と I_{II} が相互に分別され得るためには ΔI は、 $6\sqrt{I_I}$ より大きいことが必要であろう^{*2}。また式 (3) より、 $\rho \cdot t = \ln(I_I/I_{0I}) / -(A_I+B_I)$ であるから、これを式 (5) に代入して

$$6\sqrt{I_I} \leq \Delta I = I_I (1 - e^{\Delta A / (A_I+B_I) \cdot \ln(I_I/I_{0I})}) \quad (6)$$

$\Delta A / (A_I+B_I) \ll 1$ とすれば

$$6/\sqrt{I_I} \leq \Delta A / (A_I+B_I) \cdot \ln(I_{0I}/I_I) \quad (7)$$

$\Delta\mu_{\text{Fe}} = \beta \cdot (\mu_{\text{Fe}})_I$, すなわち $\Delta A = \beta \cdot A_I$ とすれば

$$(A_I+B_I) / A_I \cdot 6/\sqrt{I_I} \cdot 1/\ln(I_{0I}/I_I) \leq \beta \quad (8)$$

となる。この $100 \times \beta(\%)$ は吸収係数の変化を検出し得る最低限界となる。ここで、 $(A+B)/A$ は化合物により定まる値であり表1に示した。

$6/\sqrt{I_I} \ln(I_{0I}/I_I) = \alpha$ とすれば、 I_I を変化させて α が最小値となる条件を求めると $I_{0I}/7 \approx I_I$ となる。図2に $I_{0I}=41,600$ カ

表1 各化合物の質量吸収係数に対する鉄元素の寄与

化合物	Fe wt%	$(A^*+B^{**})/A$	化合物	Fe wt%	$(A+B)/A$
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	17.02	2.18	FePO_4	37.09	1.18
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	15.22	2.55	FeC_2O_4	38.89	1.05
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{NO}]$	18.92	1.17	$\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	9.00	4.80
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	45.58	1.03	$\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$	20.14	1.12
FeO	77.77	1.09	$\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$	15.91	1.16
Fe_3O_4	72.41	1.01	$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_3$	11.41	1.14
Fe_2O_3	70.00	1.02	$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_2$	16.18	1.09
FeS	63.64	1.18	$\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3$	24.35	2.24
FeCl_2	43.75	1.46	$\text{Fe}(\text{CrO}_4)$	32.56	1.83
FeCl_3	34.14	1.68	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	28.00	2.38
FeI_2	18.06	5.58	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20.14	1.40

* $A = \mu_{\text{Fe}} \cdot W_{\text{Fe}}$

** $B = \sum_{i \neq \text{Fe}} \mu_i \cdot W_i$

図2 吸収端の微小変化を求めるための最適条件

式 $\alpha = 6/\sqrt{I_I} \ln(I_{0I}/I_I)$ による

ウントの場合の α 対 I_I を図示した。 $I_I=6000$ カウントで α が最小となる。これに各化合物の $(A+B)/A$ の定数を乗じて β の最低値が得られる。つまり、膜があつすぎても、薄すぎても明瞭なスペクトルを与えない^{*3}。いずれにしても、この場合、 β の最低値を得るための試料膜の厚さ、つまり μ_{Fe} の微小変化を測定するための最適条件は、 $I_I=6,000$ になるように定めれば良いこととなる。また $(A+B)/A$ は、当然小さいほど良いわけである。例えば、酸化第二鉄では、表1より $(A+B)/A=1.02$ であるから、 $\beta=1.02 \times 0.0418=0.0418$, すなわち 4.2% の変化が検出限界となると推論される。

つぎに、測定の角度範囲であるが、これは吸収の立上る点 (図1のK点) より、短波長側に約 $50/100^\circ (2\theta^\circ)$ にわたり、 $1/100^\circ (2\theta^\circ)$ ずつ計数した。この $1/100^\circ (2\theta^\circ)$ はエネルギー値に換算すると、分光結晶に石英を使用したとき約 2.2 eV, トパーズでは約 0.75 eV に相当する。このようにして得られた酸化第二鉄のプロファイルを図1に示した。この型は van Nordstrand⁹⁾ により報告されている四つの型の内の第1の型に属し、他の化合物も、二、三を除き^{*4}、大部分が同型であった。この微細構造のうち、

*2 強度値 (I_I または I_{II}) はそれぞれ統計変動の標準偏差 ($\sigma = \sqrt{I_I} = \sqrt{I_{II}}$) の3倍程度はばらつくと考え、両者が完全に識別されるためには、 $\Delta I = 3\sqrt{I_I} + 3\sqrt{I_{II}}$ だけ離れていることが必要と考える。ただし、ここで $\sqrt{I_I} \approx \sqrt{I_{II}}$ とする。

*3 岡本ら⁷⁾は“厚くなるほど微細構造は不明瞭になる”, また“厚すぎたり, 薄すぎるため, 吸収振幅が小さくなり微細構造が不明瞭になる”と実験的に傾向を指摘している。

*4 金属鉄, ヘキサシアニド塩

最も吸収端に近く、強い吸収線、すなわちメインピーク (図1の $K\alpha_1$ メインピーク) は、数種の化合物について、測定したところ、その結合状態により、または原子価によりシフトすることが明らかとなった。したがって以下、これについて、一連の測定を行なった。

2.2 $K\beta_5$ スペクトルの測定

上述の装置を使用して、 $K\beta_5$ スペクトルのピーク位置のシフトおよび、強度を測定した。分光系は一部を真空にし、X線管球は金対陰極で、操作条件は 50 kV-20 mA である。試料は粉末のまま、粉末セルに入れて使用した。X線検出器は、キセノン入りの比例計数管である。以上の条件で、 $K\beta_5$ スペクトルのピーク強度は、60 cps 程度であった。 $K\beta_5$ スペクトルの強度は、 $K\beta_1$ スペクトルとの強度比で求めた。その理由はつぎの二つである。(1) $FeK\beta_5$ スペクトルは、他のX線スペクトルと同様、その強度は、鉄原子の濃度によっても変化する。結合状態による変化を考察するためには、まずその補正をする必要がある。この内部標準線として $K\beta_1$ を選んだ。(2) 図1でみられるように、 $K\beta_5$ スペクトルの強度値は、 $K\beta_1$ スペクトルのすそを、バックグラウンドとして含んでいるのでこれを補正する必要がある。真の $K\beta_5$ スペクトルの強度を、 $I_{K\beta_5}$ とすれば、 $K\beta_1$ との強度比は次式であらわすように、一定値 α_0 だけ大きな値となっているものと考えられる。

$$R = \frac{I_{K\beta_5} + \alpha_0 I_{K\beta_1}}{I_{K\beta_1}} = \frac{I_{K\beta_5}}{I_{K\beta_1}} + \alpha_0$$

ここで α_0

$$= \frac{[K\beta_5 \text{ スペクトルの分光角度位置まですそを引いた } K\beta_1 \text{ の強度}]}{[K\beta_1 \text{ スペクトルのピーク強度}]}$$

である。この値は一定値となる。

3 測定結果

表2に測定結果を記した。

(1) K 吸収端のメインピーク および $K\beta_5$ スペクトルのピークのシフト：ここでは酸化第二鉄の価を基準として示してある。すなわちシフトは、酸化第二鉄の価からのずれを電子ボルトで記した。符号は高エネルギー側、すなわち短波長側へのずれを正とし、低エネルギー側のずれ、すなわち長波長側へのずれを負とした。鉄化合物では K 吸収端のメインピークのシフトは酸化第二鉄に比して、すべて負側にシフトしている。その最大量は、 -8.8 eV であった。同様に $K\beta_5$ スペクトルのピークのシフトもすべて負側にシフトしている。しかし K 吸収端のシフトに比して小さく、最大で -2.3 eV であった。

(2) $I_{K\beta_5}/I_{K\beta_1}$ 強度比：この比は約 2% 位のものが、ほとんどであるが、ヘキサシアノ塩は 4% とかなり高い価を示した。化合物によって、この強度比がどのように分布しているかを図3に示した。

(3) $E_{K\beta_1} - E_{K\beta_5}$ (波長上のひらき値)：この場合、 $K\beta_1$ スペクトルは、化合物の結合状態により大きなシフトが観察されなかったから、この価は、ほぼ $K\beta_5$ スペクトルのシフトにより定まった。

4 考 察

ここでイオン性結晶の化合物は、たとえ 2・1 の式(8)における $(A+B)/A$ が、大きな価を示す化合物の場合であっても、シ

表2 測定結果

化合物	吸収端のメインピーク (eV)	$K\beta_5$ スペクトル (eV)	$K\beta_5$ 強度比 $I_{K\beta_5}/I_{K\beta_1}$	エネルギー差 $[E \cdot K\beta_1 - E \cdot K\beta_5]$ (eV)
酸化物				
Fe_2O_3	0	0	0.0237	49.5
Fe_3O_4	—	-0.75	0.0220	49.2
FeO	-2.2	-1.50	0.0202	48.8
硫酸塩				
$Fe_2(SO_4)_3$	0	0	0.0238	49.5
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	-6.6	-1.50	0.0196	48.0
$NH_4Fe(SO_4)_2$	-8.8	—	—	—
クロム塩				
$Fe_2(CrO_4)_3$	-1.5	0	0.0239	49.5
$FeCrO_4$	-3.0	-0.75	0.0236	48.8
塩化物				
$FeCl_3$	—	0	0.0227	49.5
$FeCl_2$	—	-2.25	0.0214	47.3
シアニド				
$K_3Fe(CN)_6$	-2.2	0	0.0445	51.8
$K_4Fe(CN)_6$	-4.4	-0.75	0.0435	51.0
酒石酸				
$Fe_2(C_4H_4O_6)_3$	-2.3	0	0.0210	48.8
$Fe(C_4H_4O_6)$	-6.0	-2.25	0.0193	46.5
オキシキノリン				
$Fe(C_9H_7ON)_3$	—	0	0.0234	49.5
$Fe(C_9H_7ON)_2$	—	0	0.0207	49.5
その他				
FeC_2O_4	-6.6	-2.25	0.0188	47.3
$FePO_4$	—	0	0.0235	48.8
$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	-3.0	0	0.0426	51.0
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	-3.0	-1.50	0.0327	48.8
$KFeS_2$	0	—	0.0261	—
FeI_2	—	0	0.0240	50.3
脂肪酸				
$Fe(C_{18}H_{35}O_2)_2$	-0.75	-2.25	0.0221	47.3

図3 鉄化合物の $K\beta_5$ スペクトル強度

($K\beta_5$ 強度は $K\beta_1$ との強度比で示す)

ャープなメインピークを測定することができるようである。また、その他の化合物では、式(8)による最適条件で測定しても、シャープなメインピークが得られない場合があった。これは、もともとの吸収端の微細構造のパターンの起伏の状態によって大きく影響されるものと考えられる。しかし、いずれにしても、 K 吸収端の微細構造は、それ自体、大変微少な変化を問題にするものであるから、その測定条件を誤ると、測定が不可能である。この意味で、式(8)で定めた最適条件は大変有用であった。測定した K 吸収端のメインピークは、一般に 1 s-4 p の遷移であるといわれている¹⁰⁾。このため、ピークのシフトが負側にあれば、原子価電

10) B. Kievit, G. A. Lindsay, *Phys. Rev.*, 36, 648 (1930).

子帯である $4p$ が中心に向かって縮小していることになるであろう。このシフトの値と方向は、Yoshida⁶⁾ の測定による、酸化第二鉄、シュウ酸第一鉄、硫酸第一鉄と良い一致をみた。また K_{β} スペクトルは、 $1s-3d$ の遷移であるとされるが、この場合、シフトの方向は、上述のメインピークと同じである。ここで $4p$ の縮みに比して、 $3d$ の縮みは小さいように測定された。この両者のシフトの相関については、図4のようであるが、相関係数は $r=0.74$ となり、その相関は有意と思われる。また 各化合物ごと

図4 K_{β} スペクトルピークと $K_{\alpha\beta}$ メインピークのシフトの相関

図5 K_{β} スペクトルと $K_{\alpha\beta}$ メインピークのシフトに対する鉄原子価の影響

図6 K_{β} 強度比と $|E_{K\beta_1} - E_{K\beta_5}|$ のひらきに対する鉄原子価の影響

に、その鉄の原子価によるメインピークおよび K_{β} スペクトルのシフトをみると、同一傾向がみられる¹¹⁾。つまり、2価の鉄化合物の場合のほうが、3価の鉄化合物より必ず負側にある(図5)。また K_{β} スペクトルの強度比をみると、化合物の場合は、鉄の原子価が高い、つまり化学結合に関与する電子数の多いほど、その強度が強いことがわかる¹¹⁾。すなわち、3価のほうが2価のものより、その強度は大きい(図6b)。このことはまた、化合物が混成軌道を持って結合しているもの (dsp^2 または d^2sp^3) で、とくに強度が増加することと矛盾しない。ここでは、ヘキサシアノ塩が他の化合物にくらべて、約2倍の強度を持っているが、これは Fe が $(CN)_6$ と d^2sp^3 の混成軌道を作り、九個の $3d$ 電子が存在することになることから説明されよう。プルシャンブルー ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) の場合には4個の Fe が $[Fe(CN)_6]_3$ とイオンの結合しているが、3個の Fe は $(CN)_6$ と共有的に結合しているといわれているので、上記の中間の値を示すこととなる。ついで、 $E_{K\beta_1} - E_{K\beta_5}$ のひらき値を鉄原子価の差により図6aに示した。これは、 K_{β} スペクトルの強度比と、原子価の差(図6b)と同一傾向を示した。このひらき値と強度比の関係については、図7のようであるが、その相関係数は $r=0.69$ となり、この相関は有意であると考えられる。これは強度が増すにつれて、 $E_{K\beta_1} - E_{K\beta_5}$ のひらき値、すなわち K_{β} スペクトルのシフトが増加することを意味している。ここでは、これらのパラメーターの変化傾向を指摘するにとどめる。

図7 K_{β} スペクトル強度と $K_{\beta_1} - K_{\beta_5}$ ピークのひらきの相関

5 結 語

K 吸収端のメインピークおよび K_{β} スペクトルは、化合物により相違があるが、つぎのような傾向を持つことがみとめられた。すなわち

(1) 吸収端のメインピーク および K_{β} スペクトルのシフトは同一傾向を示し、原子価が高いものは低いものに比して、常に高エネルギー側にある。

(2) また原子価が高いものは低いものに比して、 K_{β} スペクトル強度が常に高い。したがって $E_{K\beta_1} - E_{K\beta_5}$ のひらき値が大となると、 K_{β} スペクトル強度が増加するという現象がみられた。

- 11) これらの傾向は、マンガンの酸化物についても認められた。滝口, 浅田, 工化, 70, 214 (1967). なお、マンガンのピークシフトについては、É.E. Vainshtein, R.M. Ovrutskaya, B. I. Kotlyar, *Soviet Phys.-Solid State*, 5, 2150 (1964).

以上三つのパラメーター、(1) K 吸収端のメインピーク、(2) K_{β_2} スペクトルのピーク、(3) K_{β_2} スペクトルの強度に関して、原子価の影響について考察を行ない、その一般的傾向について結論を得た。なお、これらのパラメーターの中、 K_{β_2} スペクトル強

度は容易にかつ再現性良く測定できる値である。

(昭和 39 年 9 月、日本分析化学会第 13 年会において一部講演)

フッ素核高分解能 NMR によるフッ化アルミニウム錯塩の分析

(昭和 41 年 6 月 21 日受理)

山崎 満・武内 次夫*

フッ化水素酸と硝酸アルミニウムの混合水溶液の ^{19}F の NMR スペクトルを検討した。種々な混合モル比 $\text{HF}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の溶液のスペクトルを 20°C から -50°C の間で測定した。混合モル比が 2.0, およびそれ以下の溶液は、 20°C において、錯イオン AlF_2^+ と AlF_2^+ に基づく 2 本の共鳴線を与えた。けれども、混合モル比が 3.0, およびそれ以上の溶液は、 20°C において、唯一本の共鳴線を与えた。混合モル比が 1.5, および 2.0 の溶液は、 $10\sim-5^\circ\text{C}$ において、 AlF_2^{2+} , AlF_2^+ , およびより高次の錯イオンに基づく三本の共鳴線を与えた。混合モル比 3.0 の溶液は、低温では AlF_2^{2+} と AlF_2^+ の間の交換速度が減少するので、 $2\sim-12^\circ\text{C}$ において二本の共鳴線を与えた。

ピーク面積比 (AlF_2^{2+} の共鳴線)/(AlF_2^+ の共鳴線) の測定によって錯イオンの相対モル比 $\text{AlF}_2^{2+}/\text{AlF}_2^+$ を計算した。また、フッ化ナトリウムと硝酸アルミニウムの種々な混合モル比の水溶液の ^{19}F の NMR スペクトルを 20°C から -20°C の間で検討した。

1 緒 言

^{19}F の NMR は相対的に強度が強く、また、たやすく検出することができる。それゆえにフッ素イオンと金属イオンとの水溶性錯塩を研究する有用な武器である。Connick ら¹⁾ は各種の水溶性金属フッ化物錯塩の常温の ^{19}F の NMR から、その化学シフトは金属イオンの電気陰性度や錯塩の安定度には無関係であって、高い原子番号の金属イオンほど、その磁気しゃ蔽が減少することを見い出した。これらのうちで、亜鉛、スズ、チタン、ケイ素などの金属イオンの混合水溶液のスペクトルが分離した 2 本の共鳴線を示したことから生成した錯塩とフッ素イオンとの間の交換が常温でおそいことを仮定して、交換の下限界の寿命を計算している¹⁾。また、Connick ら²⁾ は硝酸アルミニウムとフッ化ナトリウムの混合水溶液中に生成するフッ化アルミニウム錯塩について、40 Mc, 25°C の ^{19}F の NMR スペクトルを検討した結果、混合モル比 $\text{NaF}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ が 0.5~1.44 の水溶液では、 AlF_2^{2+} と AlF_2^+ に基づく 2 本の共鳴線を示し、混合モル比 1.55~5.0 の水溶液では、単一線を示すことを見い出した。彼等はこの単一線は水溶液中に生成した種々な錯塩間の化学交換によるものか、あるいは分解することのできないような位置と強度をもつ種々な錯塩のピークの重複したものかを決定することができなかった。

著者らは硝酸アルミニウムとフッ化水素酸の混合水溶液中に生成するフッ化アルミニウム錯塩の挙動について検討した。すなわち、種々な混合モル比の水溶液に硝酸を添加した場合と、添加しない場合について、第一に、試料温度 20°C の ^{19}F の NMR ス

ペクトルを検討した。その結果、2 種類の錯イオン AlF_2^{2+} と AlF_2^+ の共鳴線の存在を認め、その化学シフト、線幅、生成モル比について比較検討した。第二に、試料温度 $10\sim-50^\circ\text{C}$ の低温の ^{19}F の NMR スペクトルを検討して、 20°C で単一線を示す混合水溶液試料が、これ以下の低い温度では 2 本の共鳴線が現われることから、錯イオン間に交換があることを確証した。 20°C で 2 本の共鳴線を示す混合水溶液でも、これ以下の低温で 3 本の共鳴線を示す場合の混合モル比があることを見出し、この混合水溶液中には、錯イオン AlF_2^{2+} , AlF_2^+ 以外にもう 1 種類、高次の錯イオンが生成することがわかった。混合水溶液の 20°C のスペクトルの共鳴線の間隔から、 AlF_2^{2+} と AlF_2^+ の間の化学交換の寿命を計算した。

また、Connick ら²⁾ の行なった研究に対して、試料温度 20°C , および $20\sim-20^\circ\text{C}$ のスペクトルを検討して、追試を行なったところ、 20°C で単一線を示す水溶液もこれ以下の温度では 2 本の共鳴線を示す場合、および 20°C で 2 本の共鳴線を示す水溶液も、これ以下の温度では 3 本の共鳴線を示す場合の混合モル比があることから、この混合水溶液中にも、より高次の錯イオンが生成していることを見い出した。

2 実 験

2.1 装置および測定条件

日本電子製 JNM-C-60 型高分解能 NMR 分光計、および付属の JNM-NT-C-60 型温度可変 NMR 検出器、JES-VT-2 型温度可変装置を使用した。 ^{19}F の NMR スペクトルは共鳴周波数 56.4 Mc, 掃引速度 19.3, および 1.93 c/s/sec, RF 磁場 H_1 の強さは S/N の良好、かつシグナルの飽和を起こさない条件下で、試料温度 $-50\sim90^\circ\text{C}$ の範囲を測定した。試料は外径 5.0 ± 0.05 mm のテレックス管中に入れて測定した。3.1 で使用した試料のうちのあるものはテレックス管を腐食したが、3.2~3.6 で使用

*1 Mitsuru YAMAZAKI, Tsugio TAKEUCHI 名古屋大学工学部合成化学科：名古屋市中種区不老町。

1) R. E. Connick, R. E. Poulson, *J. Phys. Chem.*, 63, 568 (1959).

2) R. E. Connick, R. E. Poulson, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5153 (1957).