これはブラシ材質にも多少関係するが基本的には雰囲気、周速、接触圧力などのいわゆる摺動条件に関係し、接触境界面の性質を表わす量である。

(b) ϕ_m に該当するもの

$$a, q_{fm}, \lambda_m, w_{qm}, \mu_m, E_m$$

(なお $q_{fm} \equiv \lambda_m$)

これらはブラシの機械的性質を表わす諸量であるが、もちろん接触条件にも支配される。

黒鉛酸の紫外・可視・赤外吸収スペクトル

松 山 英 太 郎*

Absorption Spectra of Graphitic Acid

By Eitaro Matuyama

(Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube, Japan)

The absorption spectra have been studied with the graphitic acid prepared by the Staudenmaier's method in the regions, infrared, visible and ultraviolet. It has been shown clearly the presence of the bisulfate group which was in the situation as in an ammonium bisulfate. Also nitrate and water bands were found and discussed. The transmittance of visible rays continued to decrease towards ultraviolet decreasing more rapidly in the wet sample than in the dry sample and the limits were found respectively at 3900 Å and 3750 Å.

1. 緒 言

黒鉛には多数の層状化合物が知られており、今なお新しいものが追加されつつある。これらの多くはX線回折によってその構造がしらべられ、黒鉛層面の開きが明らかになっている。これらの化合物は少数の幅の広い回折線を出しその他の点についてははっきりした資料を提供しない。層間にはさまれた分子の状態については赤外スペクトルに期待がもてる。しかしこの種の化合物はたいいてい黒鉛粒が原形を保ちつつぼう張したものに過ぎず、光学的には反射光が青色等をおびる程度の変化であり、また空気中において不安定でもあって透過光線による検査には都合が悪い。例外的には Brodie または Staudenmaier の試薬で黒鉛を処理したものがあり、帯褐色の薄いゼラチン状のフィルムに乾燥することができ空気中において安定である¹⁾²⁾。その赤外スペクトルは Hadzi と Novak³⁾ によって初めて明らかにされ Hofmann とその共同者⁴⁾, Franklin⁵⁾, De Boer と Van Dorn⁶⁾ が化学的挙動から結論していた hydroxyl と carboxyl 基の存在を示した。その後 Hofmann⁷⁾ らは黒鉛酸の構造に関する論文で彼等の結論を肯定している。筆者⁸⁾ はこの黒鉛酸の熱分解にともなうX線回折的变化をしらべたことがある。これは一定組成をもつ化合物的ではないからその当時の試料と最近同様の方法で作った試料について赤

外スペクトルをしらべ Hadzi と Novak の結果と比較することにした。なお可視と紫外部の吸収スペクトルについてはまだ報告がないのでこれをあわせて報告する。

2. 実験方法

試料 1 前研究のとき Staudenmaier 法によって作った試料で褐色の半透明の厚さ 0.02~0.03 mm のフィルムである。シャーレ中に保存され約 7 年を経過しており、この間に少し色が濃くなったこと以外には変化は見られなかった。変化については水分の吸収とはさまれた分子の脱出とが考えられる。これを乾燥器中に 1 週間おいても色の変化はほとんど現われなかった。

試料 2 セイロン黒鉛粉 200 mg を塩酸とふつ酸で処理後、濃硫酸と 60% 硝酸と塩素酸カリの 20mL:18mL:15 g の混合液中で酸化処理をした。このうち塩素酸カリは爆発をさけ 24 時間にわたって少量づつ加えた。さらに同量の混合液を追加して 24 時間反応させた。緑色となった液を 4000 rev/min の遠心機で分離して沈でん物に水を加えて攪拌し再び遠心分離をおこない、この水洗を 30 分間に 6 回くりかえした。えられた褐色グリース状の沈でんをバット上にへらで一樣の厚さに展開し、45°C で乾燥して厚さ 0.01 mm の半透明の緑色膜がえられた。これをしばらく室空気中におくと褐色に変わり、塩化カルシウム乾燥器内におくと数時間で緑色に回復するが完全な脱水にはほぼ 1 か月を要した。室空気中に長

* 山口大学工学部

くおくほど回復はおそくなり試料1では不可能な状態である。

試料 3 光の吸収は赤より紫に向って増加し散乱も強くなるので可視と紫外スペクトルに供する試料として別になるべく薄くて一様な膜を作った。200 mg のセイロン黒鉛粒に少量の塩素酸カリ結晶を加えメノオ乳鉢中で連続1時間粉碎した。加えた結晶は黒鉛片間のすべりを止めるに有効であってこれで粉碎速度が非常に早くなった。化学処理は試料2と同様におこなってからペースト状沈でんに充分の流動性ができるまで水を加え水平に保ったバットに流し入れ 45°C で翌朝までに乾燥した。この状態では膜はもろいのでしばらく室空気にさらして軟くなったときかみそりの刃ではがした。マイクロメータによる厚さは 0.01 mm 以下であった。乾燥器中におくと緑色をおびるが褐色味も少し残っていて吸湿脱水にともなう色の変化は試料2ほど可逆的ではなくまた明瞭でもなかった。

赤外分光器：日立 EPI-2 型に塩化ナトリウムプリズムを付して使用した。1 μ より 15 μ までのスペクトルを約 10 分で記録した。

可視分光器：エルマ Model IV 型分光光度計を使用した。

紫外分光器：島津 QR 50 型光電分光光度計を用い水素ガス光源を使用した。

3. 実験結果と考察

A. 赤外スペクトル

試料1のスペクトルは Fig. 1 の最下段に示してある。その上に比較のため2つのスペクトルを加えておいた。これは 160 種の無機塩の赤外吸収スペクトルを記録する Miller と Wilkins⁹⁾ の報告より複写したものである。この記録に現われた無機塩の帯スペクトルは比較的少数の相当幅のある吸収よりなり、同じ基による吸収であっても隣接する他の基の影響をうけ波長や形が変化することを示している。1つの吸収極大の波長だけにたよって分析することは安全ではない。なるべく広い範囲にわたる曲線の類似によって、初めて確かな結論がえられるであろう。この記録の中から似た曲線をひろってみると、 NH_4HSO_4 の曲線は 8 μ と 15 μ の間ではほぼ完全に一致しこれ以外には比較できるものがないことがわかる。この部分を複写して Fig. 1 の2段目に示してある。これはすでに Rüdorf と Hofmann¹⁰⁾ が化学的根拠により結論していたものであり、彼等は Staudenmaier 試薬でえた green modification を graphite bisulfate とよび次の構造を考えている： $\text{C}_{24}^+\cdot\text{HSO}_4^-\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。この緑色の化合物は過量の塩素酸カリによりえられ易く、水洗を続

Fig. 1 Infrared spectra. Lower side: Sample 1, graphitic acid aged seven years. Upper side: Reproduced from Miller and Wilkins' collection of spectra of inorganic ions.

けるにしたがって褐色となりついに黒鉛層間の分子はほとんど追い出されて黒い黒鉛にもどる。しかし最後の分子は強く黒鉛層面に付着していて容易に離れない。Hannig¹¹⁾ はこれを residue compound とよびやはり HSO_4^- の存在を考えていて、Hall 効果を測定して電子状態を研究している。Miller と Wilkins の記録によると重硫酸カリとナトリウムはアンモニウム塩と似たスペクトルであるがアンモニウム塩の曲線だけが Fig. 1 に見るようによく適合する。黒鉛の層面は陽でありこれにアルカリ金属や酸素のような陰イオンが結びつく。いまの場合 HSO_4^- がついており、層面のイオンの性質はスペクトル的には NH_4^+ に最も近いことが示されている。

Hadzi と Norak のスペクトルはこの範囲では Fig. 1 の曲線にほとんど似ていない。2つの山があり 9.3 μ のは C-O の伸縮振動と解され、他の 10.2 μ については全く説明がない。Hofmann ら⁷⁾ は O 原子の黒鉛層の六員環への結びつきかたについて考察をめぐらせているがスペクトル的には決定的材料は提供されていない。

つぎに Fig. 1 のスペクトルの左の部分において 3 μ と 6.15 μ の吸収はそれぞれ水分子の伸縮振動と変角振動であることは明かであり Hazi と Novak のスペクトルにもあり含水量との関係と液体空気温度までの冷却効果がしらべられている。

5.7 μ の吸収は Hadzi と Novak のスペクトルにも現われていて non-conjugated carboxylic carboxyl 基によるものとされている。その後 Hofmann らは keton 基ともみられると述べている。

最後に 7.2 μ の吸収については、Hadzi と Novak のスペクトルでは 7.1 μ と 7.3 μ に分れる強い吸収となっていて O-H 基による変角振動とみているが Fig. 1 の吸収とは異なるものであろう。黒鉛に加えたものに硫酸、水、硝酸があり最後の硝酸について Miller と Wilkins の記録でしらべると NO_3 基をもつものは 7.2 μ に特別に強い吸収があり隣接基による影響は少ない。このうちから硝酸カリの曲線を複写して Fig. 1 の上段に示して

Fig. 2 Infrared spectra. A: Sample 2, wet film of graphitic acid. B: Sample 2, dry film cut from the same sheet as A, but slightly thinner. C: Sample 3, dry and very thin.

おいた。

Fig. 2 は新らしく作った試料 2 のスペクトルであり Fig. 1 の曲線とあまりちがわない。くわしく見ると重硫酸基と思われる 8μ と 15μ の間の吸収ではこちらのほうが重硫酸に一層近い。また硝酸基とみられる 7.2μ の吸収はシャープになっている。

Fig. 2 で曲線 B は乾燥器より試料をとり出して直ちに記録したもの、曲線 A は試料を室温の飽和水蒸気にしばらく触れさせてから記録したもので 3μ と 6.15μ の水の吸収が強くなり 7.5μ から左に向って背景的吸収も強くなっている。曲線 C は可視と紫外スペクトルの目的に作った試料 3 である。水の廻転スペクトルは分光器中の水蒸気によるものであり、吸着状態の分子には自由な廻転運動は起らない¹²⁾。 3μ の水の伸縮振動の波長は Hadzi と Novak の結果と一致しており液体の振動数に等しく水分子はこれに似た状態で黒鉛層間にあると考えられる。Frohnshorff と Kingston¹³⁾ は合成 Zeolite に吸着された水について、Benesi と Jones¹⁴⁾ はシリカゲルに吸着された水についていづれも赤外スペクトルをしらべて同様の結論に達しており、これ以上のことは分光学的には知りえないといっている。変角振動からも同様の結果がえられる。Zeolite 吸着の場合では含水率の増加とともに 6.6μ の極限値に達する。これに対し液体では 6.07μ である。黒鉛の場合では 6.15μ であり少し大きい。

B. 可視と紫外スペクトル

Fig. 3 に吸収スペクトルを示す。A は室温で飽和した水蒸気中にしばらくおいてから測定したものであり、B は塩化カルシウム乾燥器中に 1 昼夜おいてから測定したものである。赤の部分では含水による影響がなく波長の短いほうに向って吸収は増加するその結果肉眼的には褐色に見える。これは electronic band に属し、この化合物の電子状態の理論の助けによって説明されるもの

Fig. 3 Absorption Spectra in the visible and near ultraviolet regions. A: Sample 3, wet film. B: Dry film of the same sample.

である。さしあたり吸収端が約 3900Å にありそれ以下の紫外部では完全に不透明である点に注意しておく。

終りに本研究に御支援を戴いた日新黒鉛耐火工業株式会社原幾久社長と赤外分光器の使用を許された宇部興産中央研究所山田課長に謝意を表する。

文 献

- 1) U. Hofmann, A. Frenzel, Ber., **63**, 1248 (1930).
- 2) U. Hofmann und E. König, Z. anorg. allgem. Chem., **234**, 311 (1937).
- 3) D. Hadzi and A. Novak, Trans. Faraday Soc., **51**, 1614 (1955).
- 4) U. Hofmann, A. Frenzel, und E. Csalán, Annalen, **510**, 1 (1934).
- 5) R. Franklin, J. Chim. Phys., **26c**, 50 (1953).
- 6) De Boer and Van Dorn, Proc. K. Ned. Akad. Wet. B., **57**, 181 (1954).
- 7) A. Clauss, R. Plass, H.P. Boehm und U. Hofmann, Z. anorg. allgem. Chem., **291**, 205 (1957).
- 8) E. Matuyama, J. Phys. Chem., **58**, 215 (1954).
- 9) F.A. Miller and C.H. Wilkins, Anal. Chem., **24**, 253 (1952).
- 10) W. Rüdorff, und U. Hofmann, Z. anorg. allgem. Chem., **238**, 1 (1938).
- 11) G. Hannig, J. Chem. Phys., **19**, 922 (1951), **20**, 1438 (1951).
- 12) R.P. Eichens, Z. Elektrochem., **60**, 782 (1956).
- 13) G.J.C. Frohnshorff and G.L. Kingston, Proc. Roy. Soc., **247**, 469 (1958).
- 14) H.A. Benesi and A.C. Jones, J. Phys. Chem., **63**, 179 (1959).