AFOSR 69-2041TR

 \bigcirc

CHEMICAL REACTIONS IN IONIC MATRICES - A TRANSLATION

(Received 9 August 1968)

I. C. Hisatsune *1, *2

*2 Visiting Professor, 1968. Department of Chemistry, ruculty of Science, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo.

Abstract: some as abstract on the cover page.

1-622

1. Introduction

Thermogravimetric analysis (TCA) is the most common experimental technique used today to study quantitatively the chemical kinetics of reactions occurring in the solid state. However, this method of following the kinetics has several disadvantages, the three most serious ones being as follows. First, only chemical reactions accompanied by weight changes can be examined by TGA. Since such reactions must necessarily involve at least two phases and are, therefore, heterogeneous, TGA data are not only difficult to interpret but are sometimes conflicting. The requirement of weight changes, in addition, rules out the study of interesting reactions such as geometrical isomerizations and polymerization of monomers. Second, reactions of low melting salts and salts with relatively high vapor pressures are not suitable for study by the standard TGA method. Among such compounds are many organic and inorganic salts whose decomposition mochanisms may be relatively simple. Kinetic data from reactions of such compounds may be more readily subjected to theoretical calculations and may serve as models for the reactions of more complex salts. Finally, since no single chemical species in the reaction stoichiometry is followed directly during the reaction, TGA results generally do not provide sufficient information concerning the reaction mechanism nor do they allow the identification of transient species produced during the rea ction. Differentiation of reactions occurring at the surface of the solid from those actually occurring in the solid is also not readily possible with data from the TCA studies.

In order to overcome some of the difficulties and limitations of TGA described above, we need another experimental technique to study chemical reactions in the solid state. One approach, which appears promising, is to carry out a reaction directly inside a pressed alkali halide disk and to follow the kinetic changes by spectroscopy. Although these presed disks are being used regularly to obtain the infrared spectra of solid compounds, the possibility of using them in solid state kinetic studies has attracted very little attention of spectroscopists. Prior to the appearance of our first report² on such an investigation, there had been only two other kinetic studies with these disks. Bent and Crawford³ described in 1957 a thermal decomposition study of nitrate esters in a pressed KBr disk. Soon thereafter in 1960, a successful trapping of large organic free radicals in a KCl matrix at liquid nitrogen temperature was reported by Chilton and Porter.⁴ More recently, Pitts et al. studied the photo-reduction of a ketone in a KBr disk.⁵ In these studies, the solutes which were dispersed into the disks were large non-ionic organic compounds. Although such compounds cay have been of invediate interest to these investigators, they nevertheless involve experimental difficulties which tend to obscure the important features

> "This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited."

> > CLEARINGHOUSE • or effort conducts from monoclassic quarter (2000)

of the pressed disk method of studying solid state chemical reactions. For example, large molecules can become distorted when they are pressed with the matrix salt, and these distortions can lead to intensity and frequency anomalies in their spectra.⁶ Their spectra and their kinetic data, therefore, may be difficult to interpret and are most likely affected by the sampling technique. These major difficulties may have kept spectroscopists from generally adopting the disk method and also have discouraged chemists from using the disks in quantitative kinetic studies. It is apparent that a real test of the pressed disk method has not yet been made and that simple ionic compounds, both organic and inorganic, should be used for this purpose.

Since 1960 we have been using in our laboratory pressed alkali halide disks as matrices for solid state chemical kinetic studies and for the isolation of unstable chemical species including free radicals. In these tests we used relatively simple ionic compounds with known infrared spectra. If the spectra of the solute ions were known, then their changes can be identified with distortions of the solute ion, and from frequency shifts information concerning the environment of the solute ion can be deduced. Another advantage of using simple ionic compounds is that their reaction mechanisms may be simple. The products of such reactions may readily be identified, and the reaction stoichiometry and mechanism may be established more easily. Furthermore, if free radicals are produced in such reactions, some of them are likely to be ionic. It should be possible, therefore, to trap such ion radicals in an ionic matrix even at room temperature.

Among compounds selected for invostigation, there were some whose decomposition kinetics had been or can be studied by WA. These compounds allow comparison between the TGA method and the spectroscopic method with pressed disks. In this paper, we summarize the principal experimental studies we have carried cut, and results from them, some already publiched and others still unpublished, will be used to point out the advantages as well as limitation of this technique of studying solid state kinetics. The nature of the environment of the solute ions in the disks will also be discussed.

2. experimental Procedure

2.1 Disk Fabrication

The experimental method of fabricating a greased alkali halide disk for solid state kinetic study is the side as that used to make a standard disk for infrared spectroscopy. Issentially, about 1 mg of the solute salt is mixed thoroughly with approximately 0.5 g of the matrix salt. This mixture is placed in a disk dio which is evacuated and then preserviced. Formally, a pressure of about 10^4 kg/cm² is sufficient for a powdered rample in a 13 mm die. The disk produced in this manner is about 1 mm thick any has a volume of about 0.1 to 0.3 ml. The mojo ratio between the solute and the matrix salt is varied from 1: 100 to about 1 10^4 , a range most often used in 3c response rare gas matrix isolation studies.

Highest purity chemicals should be used for matrix salts since impurities and their decomposition products usually cannt be identified and may cause complications in kinetic and irradiation stud.(s. Optical grade salts whose disks show no infrared bands in the 2-50 μ region are preferred, although reagent grade matrix salts after careful recry. callization may be satisfactory.

ч.

Potassium chloride, brunide, and iodide are the easiest salts to press into disks while sodium and cesium halides are more difficult to make into good quality disks. Rubidium halides also make .ood disks, but these salts of sufficient purity are difficult to obtain commercially. The quality of the solute salts should also be high, although the small amounts of solute normally used in a disk preparation make their impurity problem less serious.

The most critical step in the proparation of a pressed disk is the mixing of the solute with the matrix salt. Since a very small amount of the solute is used for each disk, non-uniform distribution of the solute can occur creating a concontration gradient which is a serious problem in kinetic studies. In order to avoid such difficulties, we have modified the standard mixing procedure and have been using a dilution technique. Essentially, a larger quantity of the solute is mixed with a smaller amount of the matrix. This mixture is ground carefully, either by hand in an agate mortar or mechanically in an agate vial, and a portion of this mixture is taken and diluted further with the matrix salt. This process is repeated until the desired concentration is achieved. In disks prepared in the above mannor, errors in the concentration of the solute can be reduced to by or less. Grinding times are varied from 1 min to about 5 min.

The freeze-dry technique of distributing the solute is also used occasionally in our work. Here, the solute and the matrix are dissolved in water, the solution frozen, and while frozen the water is pumped off. Normally, for a sample size corresponding to that of one disk, pumping is continued for about 12 hours. In this method, however, the quality of the distilled water is critical since this water often becomes the source of impurities in the disms. We found it most convenient to store the water in a vacuum line, where it was degassed, and to distill it awain directly into the freeze-dry vessel attached to the same vacuum line. In this way, the distilled water is not exposed to marbon dioxide or to other laboratory gases.

2.2 Pyrolysis

Alkali halide pressed disks can be heated in air to about 600°C but above this the surface etching due to sublimation of the matrix becomes noticeable. Because of the small mass of the disk, it can be quenched from 600° to room temperature within about 40 sec by placing the disk on a coolcopper block immediately after removal from the high temperature oven. Generally, the first few minutes of heating produce the greatest change in the appearance of the disk, It becomes opaque, expands in size, and often shows blisters. Such changes are not observed with a disk containing no solute. The transparency of the heated aisk, however, can be restored by repressing. Since a heated lisk expands and will not fit into the die, it can be broken into two or more pleces and represed in qualitative studies. This proceduze is not appropriate for quantitative studies since after many such repressings, changes in band optical densities of as much as 30% have been observed when the infrared spectra were recorded with different orientations of the disk. For quantitative work, we send off the circumference of the disk until it fits the die again. In this momer the formation of concentration gradients can be eliminated, but a loss of shout 1% in the mass of the disk occurs. Corrections for such sample losses must le made in kinetic studies.

In thermal decomposition studies, the disk containing the reactant or reactants is heated for an appropriate length of time in an air oven. Concentration changes occurring in the disk are observed by first ownching the reaction, then repressing the heated disk, and finally recording its infrared spectrum at room temperature. This process is repeated many times until the reaction is completed. After each repressing of the disk, which is accompanied by some sample loss, the absorption bands used to follow the kinetics are scaled to the initial condition by multiplying their optical densities by the initial disk weight divided by the weight after repressing. Making such corrections by weighing is found to be more accurate than by correcting for changes in the disk thickness with a micrometer.

2.3 Irradiation

こうちょう ちょうちょう ちょうく ちょう

Although various kinds of rediation sources including ultraviolet lamps are now readily available, we found it most convenient to use gamma rays from a Co-60 source to initiate chanical changes in a pressed alkali halide disk. Irradiations are carried out usually in air at room temperature with each sample scaled in a polyethylene bag. For irradiation under a vacuum or in special atmospheres such as in pure nitrogen gas the sample is placed in a Pyrez vessel which can be evacuated or filled with a different gas. A similar sample tube inserted in a Dewar vessel is used for irradiation of a sample at the liquid nitrogen temperature.

When x pressed alkali halide disk is exposed to gamma radiation, it becomes colored. A KCl matrix turns violet while KBr becomes blue. The initial color of a KI matrix is green, but the color scon changes to yellow. Disks do not retain these colors very long, and usually in a few hours the colors are bleached out. Bleaching is accelerated by warming the disk or by exposing the disk to laboratory flucrescent light. In a KBr disk without any solute, the coloration is associated with a weak absorption band at about 600 mL and another intense band near 270 mL. The disk also shows a very broad electron spin resonance signal with $g \cong 2.00$ and a line width of about 480 gauss. Both the iSR signal and the visible-UV absorption bands disappear when the color of the disk is bleached.

2.4 Chemical Treatment

An alkali halide pressed disk can be subjected readily to chemical treatment after it had been pyrolyzed or exposed to radiation. It can be ground while submerged in a given solvent including an isotopically substituted solvent, the solvent can be removed for analysis or discarded, and then the resulting powder can be repressed into a new disk for spectroscopic examination. An aqueous solution, either acidic, neutral, or basic, is equelly satisfactory as a solvent, and the powder in this case iS prepared by the freeze-dry method. The disk can also be ground in an atmosphere of a special gas, although a more elaborate procedure may be required in this case. For a reaction with a gas like oxygen or carbon dioxide, the disk may be hand-ground from the outside of a polyethylene beg containing such a gas.

2.5 Instrumentation

The principal method in our laboratory of following chemical changes taking place in the disk is infrared spectroscopy. The disk is thin enough that its spectrum can be scanned generally down to about 300 cm⁻¹ Both prism instruments, like Perkin-Elmer Models 21 and 112 with appropriate prisms, and .rating instruments (Perkin-Elmer Models 521 and 225) were used in our measurements. Since many absorption bands in the spectra of solutes isolated in pressed disks are sharp, instrument resolution and scan conditions must be chosen so that experimental errors from the infrared measurement are minimized. .rrors in transmittance measurements in kinetics runs should be kept to less than a few percent. Although most infrared scans are made with the disk at the ambient temperature of the infrared instrument sample compartment, some scans are made at liquid nitrogen temperature with a conventional glass low temperature cell containing a disk holder soldered on to the cold finger. For runs requiring temperatures up to about 250°C, the disk is mounted in a commercial high temperature liquid cell holder.

Since the transmission of a typical pressed disk is satisfactory in the visible and near ultraviolet region, the spectrum of a disk from about 24 to about 250 mL can be recorded on an instrument like a Cary Model 14 spectrometer. The disk is held in the optical path with a simple clamp device, and no compensating disk is used in the standard beam.

For iSR measurements a Varian Model V4502-06 electron spin resonance spectrometer with a multipurpose cavity was used. Normally, only a fragment of a disk weighing about 50 mg is found to be sufficient to record the ESR spectrum of many of our ion free radicals. Absolute concentrations of such radicals are determined by comparing their signal intensities to those of Varian's standard pitch samples. The ESR g-values are obtained in the usual manner by using DPPH, for example. A variable temperature probe is used when the decay characteristics of the radical is to be studied or when temperature dependence of the ESR signal line width is to be determined.

The heating ovens used in our studies are all very simple equipment. For temperatures near 100° C, a standard laboratory drying oven for glassware is found to be adequate. A fairly large aluminum block placed on the top of a small thermostated hot-plate makes a good oven for use in the temperature range of 100° to about 300° C. In this case a hole drilled into the side of the aluminum block serves as the heating compartment. Commercial laboratory furnaces with additional insulations and temperature control units are used for higher temperatures up to about 600° C. In kinetic runs, the oven temperatures are estimated to be constant to a bout $\pm 1^{\circ}$ C.

3. Results

3.1 Solute Distribution

The infrared spectrum of an ionic solute dispersed in analkali halide matrix by wrinding is generally similar to the spectrum of the same solute obtained from a Nujol mull. Thus, the environment of the solute ion in the disk is essentially the same as that in the original solute salt, and the frequencies of the bands in the spectrum are relatively independent of the kind of alkali halide used for the matrix. The pressure used to fabricate the disk does not appear to have much effect on the frequencies either. However, with a simple solute like KBH₄, prolonged grinding causes the appearance of new bands. The frequencies of such bands have characteristic values for each matrix, and when the disk is heated at about 500°C for a few minutes, these new bands become more prominent. The final frequencies obtained by this heating process are the same for a given matrix whether KBH₄ or NaBH₄ is used as the solute. These characteristic frequencies, therefore, originate from the solute ion in solid solution with the matrix, and our results² are in good agreement with those from earlier studies by Zetelaar and Schutte.⁷

It is not unreasonable to expect a small ion like the BH_4^- to fit into ion vacancies in the lattices of the matrix crystallites and to form a solid solution, but a larger ion can also be forced to go into solid solution with the matrix. An example of such a case is illustrated in Figure 1. When $KClO_4$ is ground with KCl and the resulting power pressed into a disk, its spectrum in thellOO cm⁻¹ region appears as shown in Spectrum A of this figure.⁸ If this disk is now heated as indicated in the figure, sharp bands begin to appear until only a pair of such bands remains in this region of the spectrum. Spectrum C of this figure has not quite reached the final state as evident from the broadness of the base of the absorption bands. Further heating, however, eliminates such broadness

Figure 1 - Changes in the infrared spectrum of Clo_4^{-} in a KCl matrix.

and the final spectrum is similar to the known solid solution spectra of the same solute in KBr and KI matrices. Krynauw and Schutte⁹ have prepared a solid solution of ClO_4^{-} in KBr and KI by the freeze-dry method and have measured the spectrum. Their results are in good agreement with those from our heatin, method. Although in our experiment the perchlorate ion was forced to go into wolid solution with the KCl matrix, the infrared spectrum of this disk does not indicate that the solute ion has been distorted. There is no evidence of a breakdown in the vibrational selection rule, for example like splitting of the degenerate fundamental bands.

A relatively simple ion, which unexpectedly becomes distorted when it goes into polid solution, is the formate ion.¹⁰ The change in its infrared spectrum accompanying solid solution formation is flustrated in Wigure 2. The spectrum A in this figure is obtained from a disk prepared by prinding sodium formate with NBr, and a similar spectrum results from the freeze-dry method or from a Nujol mull. When this disk is heated for a few minutes at about 500°C, it gives the spectrum B. This remakable change is not due to the thermal decomposition of the solute ion since spectrum A can be regenerated by freeze-drying again a disk showing spectrum B. Also, grinding the disk or allowing the disk to stand at room temperature for several weeks partially regenerates the original spectrum.

Figure 2 - Changes in the infrared spectrum of the formate ion in a KBr matrix. As before heating. B: after heating for 2 min at 500%C

Reheating such a disk, however, produces once again the new infrared spectrum. The frequencies of the absorption bands in the new infrared spectrum are characteristic of the matrix salt and are listed in Table 1 for various matrices. Results from carbon and hydrogen isotopic species are also listed here. Identical frequencies are obtained after heating a given matrix whether the initial solute is wodium formate, pot asium formate, or for that matter a fragment of a different halide disk containing the formate ion in solid solution.

المراجع المحمد المراجع المحمد الم

Table 1. Infrared spectrum of the formate ion in potassium halide matrices. First column, vibrational modes CH stretch, CO2 antisymmetric stretch, CH in-plane bend, CO2 symmetric stretch, CO2 deformation.

(a) requencies are in ca^{-1} unit. The spectra were recorded at liquid nitrogen temperature. See reference 10.

The infrared absorption bands of a solute ion in solid solution with the matrix are generally duite sharp as illustrated for example in Figure 1, and their peak intensities vary linearly with concentration. The dependence of peak absorption coefficients of two infr-red bands of the perchlorate ion on the concentration of this ion in a KI matrix (freeze-dried) is shown in Figure 3.⁸ Here, the concentration of the solute is expressed in $(mgKCLO_4)/(g KX)$ and the peak optical density is corrected to represent the absorption by a disk of 13 mm diameter with a mass of exactly 0.4 g. For the most intense ClO stretch fundamental at 1113 cm⁻¹, the molar extinction coefficient is about 5,900 M⁻¹ cm⁻¹. A similar value is found for the same fundamental in other potassium helide matrices.

Figure 3. Intensities of the infrared bands of the perchlorate ion in a KI matrix. Ordinate - optical density

Perhaps the sharpest fundamental absorption bands we have observed to date are those of the cyanate ion in solid solution with alkali halide matrices. If The molar extinction coefficient of the most intense band at 2181.8 cm⁻¹ is about $1.6x10^4$ M⁻¹ cm⁻¹ in a KCl matrix, and this value permits detection of about 0.5 μ g of KOCN in a 300 mg KCl disk. Near room temperature this fundamental has a band width of 1.4 cm⁻¹ while at liquid nitrogen temperature the width decreases to 0.68 cm⁻¹. At low temperatures this band may not be fully resolved by the spectrometer, but the bands have borentz profiles at both the room and low temperatures. The frequencies of numerous overtones and combination bands of the cyanate ion we observed by the disk method are in excellent agreement with the results reported by other investigators¹² who used single crystal potassium halides containing the cyanate impurity.

Reference 12 and see references cited therein,

As the solute ion becomes more complex its infrared spectrum begins to depend more critically on the kind of matrix used to prepare the disk. An example of such a case is illustrated in Figure 5 which shows the infrared spectrum of $(BO_2^-)_3$ taken in three sodium halide matrices.² As we will describe later, the solute in this case was prepared directly in the disk by the oxidation of BH_4^- . Although the changes in these spectra are most certainly due to distortions of the solute ions, it is not possible to specify what these distortions actually are. It is this kind of difficulty that is o ften encountered in pressed disks of complicated solutes and which makes the interpretation of experimental data from such disks doubtful in many instances.

Most solutes used in our investigations are sodium ar potassium salts, and, generally, it does not matter which of these cations is present initially. The infrared spectra of the sodium and the potassium salt in a given matrix differ slightly at the beginning, but the final spectra after heating are usually indistinguishable. Thus, there is a rapid exchange of the cation when the disk is heated. The situation is different, however, for the two calcium salts we examined. With these solutes, there is only a negligible amount of cation exchange, and the spectra of the solutes are essentially independent of the kind of matrix salt used to prepare the pressed disks. This difference is illustrated

i

in Figure 13 for calcium oxalate.¹³ Spectrum A in this figure is that of calcium oxalate crystallites dispersed in a KBr matrix, and itshows that the water of crystallization is still present. When this disk is heated, Spectrum B results. This is the infrared spectrum of calcium oxalate dispersed in a KBr matrix, and it is different from the infrared spectrum of the oxalate ion dispersed in a KBr matrix.¹⁴ A similar difference is observed with calcium formate dispersed in potassium halide matrices. In this case, the formate ion does not become distorted when the disk is heated.¹⁵ As it will be described later, when calcium formate or calcium oxalate is thermally decomposed in a KBr matrix, calcium carbonate recults as the reaction product.

3.2 Chemical Kinetics

When a disk containing a solute which is susceptible to oxidation is heated for a few minutes at a high temperature, its infrared spectrum shows the absorption bands of both the solute and its oxidation products. Such an oxidation of the BH₄⁻ ion in a KBr disk by heating at about 500°C is shown in Figure 4, spectrum $B_{\circ}^{2}{}_{\circ}16$ Here, the triplet band near 2300 cm⁻¹ and another intense band at 1130 cm⁻¹ are the infrared fundamentals of the borohydride ion, and the remaining bands are due to boron oxides. Spectrum A shows a complete oxidation of the borohydride ion, and this is achieved by incorporating initially an oxidizing reagent like perchlorate as a second solute in the disk. In this case there are no absorption bands due to the BH₄ ion. On the other hand, the oxidation of the solute by trapped oxygen of the air can be minimized by heating the disk gradually from room temperature to the roaction temperature. Degansing the matrix powder by heating, and then grinding the solute and the matrix salt in a nitrogen atmosphere also reduce the oxidation reactions of the solute.

Figure 4. Oxidation of the borohydride ion in a KBr watrix. As complete reaction B: partial reaction

In the infrared spectra of boron oxides snown in Figure 4, the pair of sharp bands near 2000 cm⁻¹ arises from the antisymmetric stretch fundamental of the isotopic BO₂⁻¹ ions (B-10 and B-11). This is a linear symmetric ion, and its only other infrared active fundamental is the bending mode band near 590 cm⁻¹. The frequencies of these fundamentals observed in different pressed alkali halide matrices are summarized in Table 2. Our frequencies are in good agreement with those of Price¹⁷ who used alkali halide single crystals containing the borohydride ion impurity. The remaining prominent bands in the spectra are assigned to the (BO₂⁻¹) ion.² However, the assignment of the fundamentals of this trimer is still

Table 2. Infrared frequencies of 11.80_2^{-1} in alkali halide matrices (cm⁻¹). Column one: matrix Column 4 & 5: single crystals (a) reference 2 (b) reference 17

uncertain because it is not always possible to determine whether the observed fine structures of an absorption band are due to a distortion of the solute ion in a given matrix or to a different combination of the boron isotopes in the trimer ion. In Figure 5 are shown the spectra of the $(BO_2^-)_3$ ion trapped in different sodium halide matrices, and compariso n of these spectra with those in Figure 4 indicates that the distortion of the trimer ion is considerably different according to the matrix salt,¹⁶ In spite of this difficulty, we can conclude that the primary oxidation product of the borohydride ion is the BO_2^- ion and this ion in turn diffuses through the matrix and forms the trimer ion.

Figure 5. The infrared spectrum of the (BO2")3 ion in sodium halide matrices.

When a disk containing the BO_2^- and $(BO_2^-)_3$ ions is hydrolyzed in an aqueous acidic solution and then freeze-dried, its infrared spectrum shows boric acid as the reaction product. However, dehydration of boric acid in a pressed alkali halide disk does not produce these ions. As shown in Figure 6, ¹⁰ if the dehydration is performed by heating at about 550°C a KBr disk containing boric acid, the final spectrum which results from the heating process is spectrum A. On the other hand, if thedehydration is carried out at the same temperature on a powdered mixture of boric acid and KBr and then this powder is pressed into a disk, spectrum B is obtained. The appreciable difference between these spectra indicates that surface effects must be important in the dehydration reaction of solid boric acid.

Figure 6. Dehydration reaction of boric acid. A: Reaction in a KBr matrix, B: Reaction in a powdered matrix material.

Another experiment which shows how reacily solute ions can diffuse through the matrix of a pressed disk and react is the following. When a KBr disk containing the two solutes annoalum bromide and potassium borohydride is heated at about 500-600°C, a complex infrated spectrum is observed.¹⁶ However, if the heating is continued the spectrum finally becomes as shown in Figure 7. This is a spectrum of boron nitride¹⁸ synthesized in a KBr disk. Thus, the amonium ion and the borohydride ion, which were far apart initially, diffuse easily through the matrix and react with each other.

Figure 7. Infrared spectrum of BN prepared by the reaction of BH_4^+ and BH_4^+ ions in a KBr matrix.

As we described before, when a KBr disk containing the formate ion is heated for a few minutes at about 500° C, the formate ion forms a solid solution with the matrix and becomes distorted. Figure 2 illustrates this change in the infrared spectrum, and the new band frequencies are given in Table 1.¹⁰ If the heating is continued at a higher temperature, all formate bands become progressively weaker and a new set of bands due to the carbonate ion appears in the infrared spectrum of the disk. The changes in optical densities of two formate infrared bands and one carbonate band as a KBr disk with 3.24 mg NaHCO₂/g KBr is heated at 577°C are displayed in Figure 8.¹⁹ Here, each point in this figure is obtained from an infrar.d spectrum recorded at room temperature (see 2.2). From such

Figure 8. Changes in infrared band optical densities during the thermal decomposition of the formate ion in a KBr matrix.

data together with concentration calibration curves, we find that the principal reaction in the disk is

$${}^{2} HCO_{2}^{-} = CO_{3}^{-2} + H_{2} + CO.$$
 (1)

)

A log-log plot of the rate of disappearance of the formate versus the formate concentration shows that this reaction is second order in formate. Indeed, when the reciprocal of the formate optical density from Figure 8 is plotted against time, a straight line results as shown in Figure 9. A similar second order plot for the carbonate band is also shown in this figure. In this case the reaction stoichiometry is used to convert the carbonate to the formate concentration. Both the second order rate constants from the formate and the carbonate plots are the same, and results from these two infrared bands are given in Table 3 in the Arrhenius form. Experimental results from DCO₂ are also included in this table.

Figure 9. Second order reaction of the formate ion in a KBr matrix. Ordinates inverse of the optical density. Abscisses time

Table 3. Thermal decomposition rate constant of the formate ion in KBr matrix. Column 1. infrared band, Column 2. activation energy, Column 3: frequency factor. (a) from references 10 and 15.

Since pure sodium or potassium formate melts before it decomposes, its kinetics cannot be studied by TGA. However, if these formates are pressed into disks with KBr or other alkali halides, then such disks may be suitable for TGA. Figure 10 illustrates a TGA result at 570°C from a disk containing 27.5 mg sodium formate/g KBr. The decomposition is clearly second order and gives a rate constant of 1.7x10~3 M-1sec-1 which agrees well with 1.8x10~3 M-1sec-1 calculated from the Arrhenius parameters of Table 3.

There is some dependence of the second order decomposition rate constant of the formate ion on the matrix salt,¹⁰ but the reaction activation energies in different matrices appear to be the same within the extimated error limits. However, the rate constants in KI and LaBr matrices are higher than those in KCL and KBr matrices by a factor of about ten. Also with calcium formate the

Figure 10. Decomposition reaction of the formate ion in a KBr matrix. (by TGA).

Figure 11. Arrhenius plot for calcium formate and calcium formate-d.

decomposition is first order in formate, and calcium carbonate is the reaction product.¹⁵ An Arrhenius plot of the rate constants for the decomposition of calcium formate and calcium formate d is shown in Figure 11. The activation energy from this Figure is about the same as that for the formate ion listed in Table 3. A similar activation energy is obtained from TGA on the undiluted calcium formate samples, although the rate constants are higher by a factor of about 30 than those from the infrared studies. These higher TGA constants are presumably due to self heating of the samples by the exothermic oxidation of CO. The latter exothermic reaction and an increase in the sample temperature are observed in a differential thermal analysis of colcium formate in an oxygen atmosphere. If a KBr disk containing calcium formate is used in TGA, then *not* only are smoother TG curves obtained but better agreement with the infrared data results. With a

disk containing (lo mg celcium formate)/(g KBr), a WA rate constant of 4.2x10 sec⁻¹ is obtained at 472°C while the calculated rate constant from the infrared data is 3.0x10-4 sec-1.

The Arrhenius parameters of the rate constants for the thermal decomposition of pothssium oxalate and calcium oxalate in KBr disks are summarized in Table 4. Unlike the case of the formate ion described before, the decomposition kinetics of both the potassium and calcium salts of the oxalate ion is first order. The activation energies of these two solutes appear to be the same within the experimental error limits, but the rate constants from the potassium salt are larger by a factor of about 2 than those from the calcium salt. Although this factor is only olightly greater than the experimental uncertainty, TGA runs on undiluted calcium oxalate samples indicate that there is a definite dependence of the decomposition rate on the environment.13 The TGA rate constants from the undiluted reagent samples are about 100 times greater than the rate constants determined from the infrared spectra of the pressed disks. However, a TGA rate constant at 510°C from a pressed disk with 10 mg/g of the calcium salt in KBr was 1.7x10-4 sec-1 which agrees well with a value of 1.5x10-4 sec-1 calculated from the infrared data.

Table 4. Thermal decomposition rate constant of the oxalate ion in a KBr matrix. Column 1: Infra red band , Column 2: activation energy, Column 3: frequency factor. (a) from references 13 and 14.

(b) prepared from calcium browide and oxalic acid, see reference 13.

Another factor which affects the decomposition of calcium oxalate is the method of proparation of this salt. When a solute prepared from calcium bromide and oxalic acid is pressed into a KBr disk, its infrared spectrum shows two transient bands during the thermal decomposition reaction as illustrated in Figure 13 (two arrows).¹³ Neither the reagent grade calcium oxelate nor the potassium salt, whose spectrum is shown in Figure 12, produces these transient bands in the infrared spectrum. In audition, TGA shows that the prepared calt decomposes only about one half as fast as the reagent salt, and the differential thormal analysis curve of the prepared material has an extra peak compared to the curve for the reagent salt. These anoralous results observed with the prepared calcium oxalate have been interpreted previously as arising from the formation and decomposition of the calcium selt with non-planer oxulate ions.13

When potassium exalate is decomposed in a KBr disk, invariably two sets of infrared banas due to minor decomposition products are observed in addition to those of the expected carbonate ion.14 The frequencies of one set of bands are the same as those listed in Table 1, so the formate ion is one of these minor products. The second product has been identified as the monomeric bicarbonate ion, and its fundamental frequencies²⁰ are given in Table 5. These products are formed by the reaction of the exalate ion with traces of water trapped in the matrix. Ihus, if the oxalite in KBr is prepared by the freeze-dry method from heavy water, then formate-1 and bicarbonate-d are observed instead. Since the amount of trapped water is relatively constant from one disk to another, the maximum amount of formate and bicarbonate observed during the decomposition is about the same in different disks and is independent of the initial oxalate concentration. The yield of the carbonate ion, on the other hand, is dependent

on the initial oxalate concentration. For example, in a disk with 0.313 mg potassium oxalate/g KBr the carbonate yield was only about 25% and the formation

Figure 12. Infrared spectrum of the oxalate ion in a KBr matrix. A: before heating, B: 5 min heating at 508°C, C: 100 min heating at 508°C.

Figure 13. Infra red spectrum of calcium oxalate in a KBr matrix. A: before heating, B: 2 min heating at 490°C, C: 543 min heating at 490°C.

Table 5. Infrared spectrum of bica rbonate ion in alkali halide disks. left column: fundamental vibration, OH stretch, CO₂ antisymmetric stretch, CO₂ symmetric stretch, HOC bend, C-(OH) stretch, CO₂ deformation, OH in-plane bend, CO₂ out-of-plane bend, OH torsion.

(a) spectrum recorded at liquid nitrogen temperature, see reference 20.

of the formate and bicarbonate ions accounts for the remaining 75% of the oxalate reaction. In the decomposition of calcium oxalate, the yield of calcium carbonate was always better than 90%.

The identification of the infrared bands of the monomeric bicarbonate ion was accomplished in a very simple way.²⁰ In an unheated pressed disk containing the ordinary potassium bicarbonate reagent, the bicarbonate ion exists as cyclic dimers. A typical infrared spectrum of a KBr disk with 2mg/g of potassium bicarbonate is shown by the curve A of Pigure 14. However, when this disk is heated for about 30 sec at 480° C, the pressed disk gives spectrum B. In addition to the well known bands of the carbonate ion, the lower spectrum shows numerous other sharp absorptions which have been identified as those of the monomeric bicarbonate ion by isotopic substitution studies and a complete normal coordinate analysis. The intense and bread infrared band near 1400 cm⁻¹ in spectrum B indicates that a considerable amount of carbonate is still produced during the decomposition. However, the amount of carbonate ion . u be made negligible by reducing the initial weight of the solute. For ermaple in Figure 15, the spectrum of the same 1400 cm⁻¹ region shows only a small trace of carbonate.

Figure 14. Infrared spectrum of the bicarbonate ion in a KBr matrix. A: before heating, B: 30 sec heating at 480°C.

Figure 15. Infrared spectrum of the bicarbonate ion in a KBr matrix (during thermal decomposition).

The monomeric bicarbonate ion, once it is trapped in a pressed potassium halide disk, is stable at ordinary temperatures However, if such a disk is heated at about 500°C for several hours, an unexpected product, the formate ion, is obtained.²¹ The sharp infrared band near 163°) cm⁻¹ in the spectrum of Figure 15 is due to this reaction product. In this un sual reaction, the decay of the bicarbonate and the growth of the formate follow a first order kinetics, and the rate constant at 488°C is $5.4\times10^{-4} \sec^{-1}.^{22}$ From bicarbonate-d formate-d is obtained. Also, this reaction may be related to the decomposition reaction described earlier in which a small amount of bicarbonate is obtained from the formate ion.¹⁰

North Maria and and the second strands and the second strandstrandstrandstrandstrandstrandstrandstrandstrandstrand

In the kinetic studies described thus far, the infrared spectra of the reactants and products were all fairly well known. However, a complete assignment of the spectrum of a compound is not necessary in order to study the kinetics by the infrared disk method. An example of such a kinetic study is illustrated by the infrared spectrum shown in Figure 16.23 This spectrum consists of absorption bands of the maleate (cis) and fumarate(trans) ions dispersed in a KBr disk, and it represents the intermediate state during the isomerization reaction (2). equation (2)

Figure 16. Aslente-fumarate isomerization reaction in a KBr matrix.

This isomerization is well known,²⁴ but it is a reaction which cannot be studied by TGA. The KBr disk which gave the spectrum of Figure 16 showed initiallyonly the absorption bands of the maleate ion. On heating this disk at 200- 300° C, the absorption bands of the maleate ion decrease and those of the fumarate ion begin to appear. When the isomerization is completed, only the bands of the latter ion remain in the spectrum. Although the infrared spectra of both ions have not been assigned, the two relatively well isolated bands identified by arrows can be used to follow this interesting kinetics. In the KCI matrix this isomerization rate constant is $5.3 \times 10^{15} \exp(-47.8 \text{ kcal/RT}) \sec^{-1}$. Similar rate cons' is are obtained in KBr and KI matrices. The infrared study shows, in addit n, that this isomerization reaction is essentially quantitative and that the fumarate ion decomposes at a higher temperature.

3.3 Irradiation Studies

The remarkable shift of the CH bond stretch infrared absorption band to a lower frequency, when the formate ion goes into solid solution with the alkali halide matrix, suggests that this bond has become significantly weaker. Thus, one expects that the hydrogen atom may be removed easily if the disk is exposed to gemma radiation. This turns out to be the case, and a strong ISR signal due to the CO_2^{--} radical ion²⁵ is observed evan at room temperature.

Figure 17. rSR spectrum of the carbon dioxide anion radical in a KBr matrix. (54% C-13).

Figure 17 shows the room temperature ESR spectrum obtained from an irradiated KBr disk containing 1.3 mg/g of sodium formate (54% C-13) in solid solution.²⁶ If the normal isotopic formate is used, only the central line is observed. The FSR g-values, line widths, and C-13 hyperfine splittings for the carbon dioxide anion radical trapped in different potassium halios matrices are summarized in Table 6. Results from an unheated KBr disk are also listed here. In this case the solute is still present essentially as sodium formate crystallites, and the rSR spectrum of the radical ion shows additional hyperfine splittings due to Na-23 ion. However, such splitting was not observed when this radical was trapped in a haBr matrix. Our experimental results from the unheated KBr disk are comparable to those obtained by Ovenall and whiffen²⁵ from a single crystal of sodium formate.

The infrared absorption spectrum of an irradiated ABr disk containing isotopic formate ions in solid solution is shown in Figure 18. This spectrum, which was recorded at liquid mitrogen temperature to sharpen the absorption peaks, shows two new intense 1 ands at 1671.0 and 1626.5 cm⁻¹. Only the first band is observed if a normal isotopic formate is used as the solute, and exactly the same frequency is obtained from the irradiation of formate-d. As shown in Figure 19 the optical density of the 1671.0 cm⁻¹ band correlates with the FSR intensity of the anion free radical, so this infrared band can be assigned to the same free radical. In this figure, the opened circles represent data obtained from a growth experiment in which the changes in relative intensities are measured as the irradiation time is increased. In the decay experiment (closed circles), the disk is heated and then the intensity changes are measured.

Since the transmission of a typical pressed XBr disk in the visible and ultraviolet region is satisfactory, the spectrum of an irradiated disk in this

Figure 18. Infrared spectrum of the CO_2^- radical in a KBr disk (54% c-13, spectrum recorded at -190°C).

Figure 19. Intensity relationship for the infrared absorption spectrum and the ESR spectrum of the CO₂ radical in a KBr matrix. Ordinate: FSR intensity, abscissa: optical density.

wavelength region can be obtained as illustra ted in Figure 20.²⁶ Here, the apectrum shown by the solid curve is from an irradiated disk with the formate ion in solid solution, and the weak band in this spectrum at 365m μ is due to the CO₂⁻ radical.dot only is this band absent in the spectrum of an irradiated pressed KBr blank (Figure 20, dotted curve), but its optical density correlates

Figure 20. Electronic spectrum of a KBr matrix after gamma irradiation. ... disk without a solute, _____ solid solution disk. Ordinate = optical density.

rigure 21. Intensity relationship for the infrared absorption spectrum and the electronic spectrum of the CO2⁻ radical in a KBr matrix. Both axes optical densities.

with that of the 1671 cm⁻¹ infrared band as shown in Figure 21. Like in the correlation diagram of Figure 19, the opened and closed circles in Figure 21 correspond to the growth and decay experiments, respectively.

The CO_2^{-r} redical is stable at room temperature when it is isolated in a KBr disk. However, if this disk is irradiated further or is heated at about $100^{\circ}C$, the radical is destroyed.²⁶ The reaction of the free radical with traces of water in the matrix appears to be the principal mode of decay in a typical pressed disk, and the reaction products are the formate and bicarbonate ions. If a KBr disk with this free radical and HCO_2^{-r} is freeze-dried from heavy water, the infrared spectrum of the resulting disk shows the absorption bands of formate-d and bicarbonate-d. On the other hand, normal isotopic formate and bicarbonate ions are obtained with a disk with the radical and formate-d is dissolved in normal water. When the 1671 cm⁻¹ band of this radical is used to follow the decay kinetics in the temperature range of 85-180°C, the kinetics appears to be first order with an activation energy of about 6 kcal/mole.²⁰However, if this decay reaction is used repeatedly to destroy the last traces of water trapped in the disk, the decomposition of the radical finally becomes second order in this radical.²⁷

If a KBr disk with the formate ion in solid solution is irradiated for several days, a new ESR signal, other than that due to the CO_2^- radical, appears weakly in the spectrum of the sample. The same signal is also obtained from the irradiation of a disk containing the monomeric bicarbonate ion. This signal is assigned to the carbonate anion radical on the following experimental basis. The rate of increase of the ESR signal with increasing irradiation time depends linearly on the rate of depresse of the optical density of the strongest bicarbonate infrared band. Figure 22 illustrates this correlation, and from this one may conclude that the free radical is produced from the bicarbonate ion. Furthermore, the ESR spectrum is not affected by changing the initial solute to bicarbonate-d or for that matter to the carbonate ion, but hyperfine splitting is produced by the substitution of the C-13 isotope in the original solute. Such C-13hyperfine splittings, as well as ESR g-values and line widths, for the $CO_3^$ radical are summarized in Table 6.²²

The yield of the CO_3^- radical from gamma irradiation of a pressed KBr disk containing bicarbonate is considerably less than the yield of the CO_2^- radical from the formate ion.²² Typically, with a O_95 g KCl disk containing O_8O5 mg of potassium bica rbonate, an optimum concentration of the bicarbonate monomer is obtained after heating for about 5 min at about $450^{\circ}C_{\circ}$ Gamma irradiation of this disk gives about 10^{-8} mole of trapped CO_2^- radical, which is about 1CO times less than the yield of the GO_2^- radical from a typical formate disk. The CO_3^- radical

Table 6. FSR results from CO_2^{-} and CO_3^{-} radicals isolated in alkali halide matrices. Column heading: matrix , g, line width, C-13 aplitting (a) measurements made at room temperature, see references 22 and 25.

Figure 22. Intensity relationship for the CO_2^{-} radical ESR spectrum and the bicarbonate infrared band in a KCl matrix. Ordina tes A(ESR intensity)/At, a baciesas A(optical density)/At.

Figure 23. Second order decay reaction of the CO_2^- radical in a KCI matrix (96°C). Ordinate: inverse of ESE intensity, abscissa: time.

is also less stable than the CO_2^{-r} radical, and it decays by a second order rate law as illustrated in Figure 23. Here, the temperature is $96^{\circ}C$ and the decay half-life is 17 min. The decay product is dismagnetic so the reaction is probably the dimerization of the free radical. In a KCl matrix for the temperature range 70-120°C, the decay rate constant is $1.8 \times 10^{10} \exp(-14.8 \, \text{kcal/RT})$ M-lsec-1.²² This corresponds to a half-life of 44 hours at $25^{\circ}C$, while the estimated 'mlflife²⁶ for the CO_2^{-r} radical at the same temperature is more than one year. The decay of the CO_2^{-r} radical in KBr or KI matrix is even faster.

When the temperature of a KCl disk containing the CO_2^- radical is reduced below room temperature, the line width of the FSR signal of this radical first decreases. As the temperature becomes lower than about -150° C, the line broadens again until it finally splits into three lines at the liquid nitrogen temperature. The g-values obtained from these lines are 2.0067, 2.0086, and 2.0152, and these are essentially the same as those obtained by Chantry et al. from a single crystal of potassium bicarbonate.²⁸ Such splittings are not observed in the KBr matrix. Between about -150 and -190° C, the line width shows an Arrhenius type temperature dependence. Figure 24 illustrates this dependence for the KCl matrix, and the slope of the line in this figure corresponds to a barrier of 1024 ± 60 cal/mole.²² A similar behavior is observed in KBr and KI matrices, but the activation energies are considerably smaller than that in the KCl matrix.

Figure 24. Temperature dependence of the CO_3^- radical LSR line width in a KCl matrix. Ordinate: line width.

4. General Discussion

4.1 Environment of the Solute

When a sodium or a potassium salt of a simple anion is mixed with powdered KBr, for example, and then this mixture is pressed into a disk, the initial infrared spectrum of this disk may vary somewhat according to the method of preparation of the powdered mixture. The spectrum may depend on how long the mixture was ground or whether or not the mixture was subjected to the freeze-dry procedure. Nowever, when this disk is heated, diffusion of the solute and probably the solvent ions takes place. The final infrared spectrum of this disk is easily reproducible and its absorption frequencies have characteristic values for each matrix selt. In the case of the cyanate ion, for which extensive studies have been made, 11, 12 the frequencies from the spectrum of a heated disk are exactly the same as those obtained from doped single crystals.³ Thus, the

*3 Single crystal produced from a solution of KBr with a small amount of the cyanate ion. See reference 12.

immediate surrounding of each cyanate ion in the pressed disk is the same as that in larger doped single crystals, even though the pressed disk still consists essentially of packed matrix crystallites many of which probably do not contain any cyanate ions. The essential difference, therefore, between a doped single crystal and a pressed disk is that the latter consists of a large collection of smaller randomly oriented doped single crystals. However, the experimental procedure is much easier with the pressed disk technique and there is an additional advantige that solid solutions of solutes with relatively low decomposition temperatures can still be prepared. In spite of these advantages, most spectroscopists do not use the disk method in solid solution studies.

The formate ion is an example of a solute which cannot be used to dope alkali halide crystals because the decomposition temperature of this ion is too low. However, with the pressed disk method (See 3.1) it is easy to prepare

these solid solutions, and as in the cyanate case the frequencies of the formate infrared bands have characteristic values for each matrix (Table 1). Although the formate ions in the disk must be currounded only by the matrix ions, its environment must not be completely crystalline in nature. The remarkable change in the spectrum of this ion as solid solution is formed suggests that considerable strain is produced in this process. It is possible to estimate from the isotopic frequencies listed in Table 1 the change in the molecular structure produced by this strain. Since the isotopic frequencies of the CO₂ antisymmetric stretch and the CH in-plane band fundamentals still fit the frequency product rule for the B₁ class of a C_{2v} symmetry, the distorted formate

ion can be assumed to have the same symmetry as that of the normal ion. If one assumes bond distances of 1.07 A and 1.25 A, respectively, for the CH and CO bonds, then an OCO angle of 136° is obtained.¹⁰ There is a significant increase in the carboxyl group valence angle, and this fact is consistent with the observed directions of shifts of various infrared bands and with the changes in their relative intensities. Approximate force constant calculations show that as the ion becomes distorted the CH stretch constant changes from 4.3 to 3.8 md/A while the CH in-plane bending constant increases from 1.3 to 1.4 md-A/rad². There is, in addition, an increase in the CO stretch constant from 8.7 to 9.8 md/A.

The distorted formate ion trappe. in a pressed disk is not stable thermodynamically, and as we have described in 3.1, if the disk is allowed to stand for several weeks, some of the distorted ion transform into the normal formate. This change is slow but occurs even at room temperature. Thus, it appears that the formate ions which are in solid solution with the matrix are relatively close to the surfaces of the matrix crystallites. The second order kinetics observed for the decomposition of the formate ion (Table 3) and for the decay of the CO_{2}^{-1} free radical (Figure 23) are consistent with this interpretation that solute ions must be located mostly near the surfaces of the matrix crystallites.

As the solute ion becomes larger like the oxalate or the calcium oxalate, which does not exchange its cation with the aubstrate, its environment must be less ordered. Even though the spectre of such solutes are not the same as those from unheated disks (Figures 12 and 13), their frequencies are less sensitive to changes in the matrix salts and their bands are generally broader than those of solutes which do form good solid solutions. There may be some short range ordering of ions near the solute molecule but certainly not to the same extent as in the case of the distorted formate ion. Perhaps, the environment of these larger solute ions are similar to the instantaneous surroundings of a molecule in the liquid state. However, unlike in liquids, there can be greater degree of molecular distortions, as it is apparent for example from the spectra shown in Figure 5 for the $(BO_2^{-})_3$ ion.

The infrared spectrum¹¹ of the cyanate ion in solid solution of various matrices and the terresture dependence²² of the FSR spectrum of the CO₃⁻⁻ ion radical trapped in a KCl matrix provide additional information concerning the molecular environment of the solute ion in a pressed disk. In Table 7 are listed the observed and harmonic frequencies of the fundamental bands of the cyanate ion in three potassium halide matrices. It is intercating to note that the frequency shifts of the fundamentals as the matrix is changed are essentially the same for the observed and the harmonic frequencies, the latter being calculated from the experimental combination and overtone bands.

Table 7. Fundamental vibrations of the cyanate ion in alkali halide matrices. (a) $\mathcal{V} =$ observed value, $\omega =$ harmonic frequency, unit cm⁻¹, See reference 11,

In fact, as the matrix is varied the anhermonicity parameters remain almost constant and only changes in the quadratic terms in the potential energy equation of the cyanate ion appear to account for the frequency shifts. Also, the blue shifts of the fundamental bands as the disk is cooled suggest that repulsive forces may dominate over attractive forces in the intermolecular interactions. The band widths of the fundamentals, on the other hand, decrease as the temperature is lowered. A contrary behavior is observed with the width of the FSE spectrum of the CO_5^{-} radical as illustrated in Figure 24. In this case, the splitting of the spectrum at liquid nitrogen temperature suggests that the vadical trapped in a KCL matrix may be rotating quite freely at ordinary temperatures. This rotation becomes hindered when the temperature is decreased below about

150°C and is apparently stopped at the liquid nitrogen temperature. The Arrhenius type energy of Figure 24 may, therefore, be considered as a barrier to overall rotation of the free radical. According to this interpretation one expects a smaller barrier in a KBr matrix since the size of the anion cavity is larger in KBr. This expectation is confirmed experimentally, and us we stated earlier the FSR spectrum of CO_3^- does not split in a KBr matrix at liquid nitrogen temperature.

4.2 Comparison of TGA and Disk Methods

おおおん おおおおおおおおおおおおおおおかが、おおおおからてんか したいまたか シンドレート・バート しょうかい ディー・ディー かいうせい しょう アイ・シート アイ・シート

The kinetic studies summarized in 3.2 provide ample support of our contention that the pressed alkali halide disks of infrared spectroscopy can be used as matrices to study solid state chemical kinetics and that this technique overcomes many of the experimental difficulties and limitations of the more traditional TGA mothod of studying these reactions. In particular, the infra red spectroscopic method of following a reaction taking place in a disk allows the direct observation of concentration changes of reactants, products, and any intermediates that may be formed. Rate constants from several absorption bands of each chemical species can be determined and consistency of the experimental data and their interpretations can be tested. Not only does the disk technique give the same results as those from TGA, like in the thermal decompositions of calcium formate and calcium oxalate, but reactions unsuitable for TGA, such as isomerization or polymerization reactions, can now be examined. Furthermore, the direct use of these disks in TGA experiments, as in Figure 10, extends the TGA technique to compounds with relatively low melting points and also reduces the temperature gradient problem during strongly exothermic or endothermic reactions. For example, the rate constants from TGA on undiluted calcium formate and calcium oxalate are consistently higher than the infrared results, but when KBr disks of these solutes are used in TGA agreement between the two sets of data occurs. Surface effects, such as those which may have caused the difference in the spectra shown in Figure6, can be minimized by using the disks. In fact, rate constants from our disk studies are quite comparable to those obtained from the gas phase or the liquid phase and it appears almost as though the pressed disks serve merely as convenient reaction vessels.

There are limitations in the pressed disk technique, however, Since the upper limit of the temperature for these disks is only about 650°C, the study of high tempera ture chemistry such as those of refractory materials may be difficult. However, elementary oxidation processes involved in the formation of such refractory materials appear suitable for study by the disk method. The possibility of the latter kind of study is suggested by the oxidation of the borohydride ion in a KBr disk and the subsequent polymerization of the BO2⁻ ions (Figure 4). Another limitation is that halide ion is always present, and this may prevent the study of some kinetic systems. However, there is no reason why other matrix derial besides alkali halides cannot be used, as long as such material is optically transparent in the spectral region of interest. More investigations with different matrices are required in the future.

4 3 Chemistry of the 002 Radical

The thermal decomposition studies of the formate, oxilate, and bicarbonate ions nave uncovered several interesting chemical reactions which appear to involve the CO₂⁻ radical. "Experimental evidence obtained to date suggests the following rall reactions to occur in pressed disks.

reactions 3 6

deaction (3) is based on the observation that during the thermal decomposition of the formate, the bicarbonate ion is observed invariably as a minor product.¹⁰ This side product is produced mostly during the first heating cycle and a greater yield is obtained if a disk ground in an oxygen atmosphere is used Also, bicarbonate-d is obtained when formate-d is decomposed. Figure 15 illus trates the result of reaction(4).^{21,22} This reaction is first order in the bicarbonate ion and it may be the reverse reaction of equation (3). Reactions (5) and (6) are essentially the same, and they were observed, respectively, in the gamma irradiation study²⁰ of the formate ion and in the thermal decomposition study¹⁴ of theoxalate ion. The latter reaction becomes dominant when the concentration of the oxalate ion in the pressed disk is low, and it takes place mostly during the first heating cycle.

The CO₂ radical is observed as a minor product in the gamma irradiation of the monomeric bicarbonate ion.²² However, the major product (Figure 22) is the CO₂ radical which decays by a second order process as we have stated earlier. Gamma irradiation of the acetate ion in a KBr disk also leads to the production of the CO₂ radical.²⁹ Interestingly, the formate ion is the major product when the acetate ion is thermally decomposed in a KBr disk. This reaction is first order in the acetate ion, and the Arrhenius activation energy is about 26 kcal/mole

In addition to the above chemical reactions of the CO2⁻ radical, some physical properties of this radical have also been determined from our disk data. Since the geometry of this ion can be assumed to have a C2v symmetry, the isotopic frequencies of the CO2 entrsymmetric stretch fundamental can be used to estimate the valence angle of this radical. The calculated angle is 127° and it agrees well with an carlier celculation made by Morton³⁰ from the ESR data. Besides the intense infrared band at 1671 cm⁻¹, two other weaker bands at 1424 and 849 cm⁻¹ have been observed in irradiated KBr disks. These bands are too weak to correlate their intensities with the FSR spectrum (ace Figure 19), but their magni tudes a re reasonable as the CO_2 symmetric stretch and the angle deformation fundamentals, respectively. If one assumes that the CO bond distance is 1.25 A, the same as in the formate ion, then the salculated valence force constants for the stretch and bend are, respectively, 8.42 md/A and 3 23 md-A/rad². These values are comparable to similar force constants in the formate ion, Finally, the molar extinction coefficient at the peak of the weak ultraviolet band at 365 mi is 88 A-11-0-1

4 4 Impurity Problem

In Tables 1, 2, 5, no 7 are listed the infrared frequencies of simple ions which are often observed as impurities in heated alkali halide pressed disks. Among these impurities, the most common is the cysnate ion - hearly every inorganic and organic salis we have examined showed the prominent cysnate band near 2170 cm⁻¹ when these solutes were heated in pressed disks - The procursors of the cyanate ion are the armonium ion or amine compounds and carbonates or compounds

٦Q,

containing the carboxyl group. For example, when the ammonium ion is heated together with bica rbonate, ca rbonate, formate, acetate, or a similar salt, in a pressed disk, the cyanate ion is produced. In fact, isotopic cyanate ions used in our vibrational analysic¹¹ were prepared by heating together ina pressed disk isotopic ammonium ions and isotopic carbonate ions. Distilled water can also be the source of the cyanate ion. We showed earlier that a KBr disk freeze-dried immediately from a freshly distilled water does not show the cyanate band on heating, but if this water is exposed for several days to the labora tory atmosphere it becomes the source of the cyanate ion.²⁰

The bick rbonate and formate ions are nearly always observed when salts of monobasic or polybasic organic acids are thermally decomposed in the pressed links. In these systems, carbon doixide gas is also produced, and it can become trapped in the matrix A study of the infrared spectrum of trapped CO_2 gas has been reported by Bent and Crawford.⁵ If carbon monoxide is produced in the reaction, for example as in the decompositions of the formates and oxulates, it appears to disproportionate in the matrix into carbon and CO_2 . Heated disks of formates and oxalates are nearly always dark in color. The CO gas is generally not trapped in the matrix, but when metal ions like the manganese ion are present this gas becomes trapped.

The BO₂⁺ ion is observed occasionally in heated reagent grade matrix salts, but it is not a serous problem for example like water. In the normal preparation of the preased disk, it is not possible to remove traces of waterfrom becoming trapped in the disk, however, if these disks are heated at a temperature above about 150°C, nearly all of this water is apparently eliminated since its characteristic infrared band near 3 µ is no longer visible(see Figure 2). Freshly pressed disks also showatendency to absorb water on its surfaces immediately upon removal of the disk from the die This water also can be removed easily by heating the disk.

I am very grateful to Professor Takeniko Shimanouchi, Professor Ichiro bakagawa, and their colleagues for the warm hospitality I received during my residence at the Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo. Frofessor Wakagawa and Dr. Takanaru Onishi read and corrected this paper during its preparation, and I wigh to express my sincere appreciation for their help. This study was made possible by granta from the National Center for Radiological Health (P. S. Public Health Service) and from the Directorate of Chemical Sciences (P. S. AFOSR). AF-AFOSR-67-0907A

10 Airaber

A.FOSR 69-2041TR

đ

イオンマトリックス内の化学反応

久 恒 勇

Nıppon Kagaku Zasshi, 89, 1143~1156(1968)

Chemical Reactions in Ionic Matrices

by I. C. HISATSUNE

Pressed alkali halide disks, which are used commonly te obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradiation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving we sht changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, heir chemistry as well as their absorption spectra can be investigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.

Department of Chemistry, Whitmore Laboratory, The Pennsylvania State University: University Park, Pennsylvania 16802, U. S. A.

"This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited."

(日本化学約誌 89 巻 12 号 1143~1156 頁 则 题)

イオンマトリックス内の化学反応 (昭和43年8月9日受理) 久恒 明^{*1,*2}

ハロゲン化アルカリの特末を圧抗してつくった錠剤(以後通常の呼び方にしたがって disk という)は、固体の赤外吸収スペクトル を測定する場合によく使われているが、この disk は有換または無核イオン化合作の間体内における化学反応の研究にも適してい る。 disk 内の反応は熟あるいは放射線によって 開始することができ、その反応の進行度は各種の分光学的方法によって認定すれ ばよい。熱分解のさい、資量の変化があるような反応では、 disk を用いて赤外線分光法からえられた実験結果は、 熱質量分析法に よって求めた結果とよく一致している。 r 線放射の実験では、 常温でも disk の中に容易にイオンラジカルが安定化される。このよ うにして生じたラジカルは電子スピン共鳴スペクトル法で固定できる。 またラジカルの濃度が十分であれば、 ラジカルに関する化 学や吸収スペクトルなどの研究も可能である。 現在までに行なわれてきた disk による実験の結果は、 この実験方法が固体の化学 反応や matrix isolation などの研究にとくに適していることを示している。

1 緒

穒

今日、固体の化学反応を定量的に研究する実験方法としては熱 質量分析(thermogravumetric analysis または単に TGA)がもっと も一評的に用いられている。しかしこの方法はいくつかの欠点が あり、そのうちとくに問題になるのはつぎのような三つの点てあ る。まず、TGA ては質量の変化がある化学反応しか研究できた い。そのような反応にはかならず二つうろいはそれ以上の相がな けれはたらないので、この種の反応は不均一系に属する。したが って TGA により求めた実験結果は複雑で解釈することが困難で あるばかりでなく、ときにはその結果がたがいに矛盾している。 その上、化学的に重要な異性化反応やモノマーがいくつか重合し 「ニナリマーになる反応などは TGA ては、別べることができない。 つぎに、融点の低い固体やあまり芸気圧の高い固体なども普通の TGA 実験には適していない。 このような固体のなかには、その 反応機構が比較的に簡単な無機あるいは有機化合物がかなり合き れていると思われる。このような化合約の研究がてきれば、その 結果は理論的に説明することもあまり困難ではなく、さらに複雑 な周体化合物の反応の モデルにもなることが 予想される。 最後 に、 TGA では分解方程式にあらわれていろ分子のうち、どれー っとして直接にその変化を測定していない。したがって TGA は 一般に反応機構に関してはあまりデータを供給しないし、中間体 や中間生成物の確認にも役にたたない。その上、固体の表面で生 じている反応と内部て起こっている反応の区別も TGA ては困難 てあろ。

以上述べたように TGA にはかなりの実験的な問題や制限があ

- *1 I. C. HISATSUNE Department of Chemistry, Whitmore Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, 16802, U. S. A.
- *2 Visiting Professor, 1968 東京大学で今高化学教室, 東 見て文京区学校

るのて, 固体の化学反応を研究するには 新しい方法が 必要であ る。その方法の一つとしてとくに可能性の強いものは元来赤外汲 収スベクトルの測定によく使われているハロゲン化アルカリの圧 組した disk¹の中て直接に反応を起こし、それも分光学的に研究 する方法である。しかしこのような実験方法は分光学者の間では あまり注目をていておらず, 著者らの研究室、ら出た第1報9の 以前には二つの約女が発表されたにすぎない。Bentと Crawford» は 1957 年に KBr disk を用いて角酸塩エステルの熱分解を研究 した。その後 1960 年に、Chilton と Porter[®]は KCl disk 内に 有极化合作のラジカルを液体窒素湿度て安定化することに成功し た。最近では Pitts らによってケトンの光による違元反応が disk によって研究されている⁵。 しかしこれらの研究では, disk 内に 分散された固体はいずれも複雑なイオン化していない有優化合物 ばかりてある。それらの分子は各研究者にとってはとくに興味が あったものであろうが, disk により固体の化学反応を調べるのに はあまり這当な反応ではない。たとえば、大きな分子を disk 内に 圧縮するとその分子構造が変わることがありうる。その変化はと きによっては分子の吸収スペクトルのパンドの強度や位置に異常 な影響をおよぼすことがある?。 したがってこのように構造がひ ずんだ分子の「、収スベクトルや反応速度は解釈することがむずか

- M. M. Stimson, M. J. O'Donnell, J. Am. Chem. Soc., 74, 1805(1952); U. Schiedt, H. Reinwein, Z. Naturforsch., 7 B, 270(1952).
- 2) I. C. Hisatsune, N. Haddock Suarez, Inorg. Chem., 3, 168(1964).
- H. A. Bent, B. Crawford, Jr., J. Am. Chem. Soc., 79, 1793(1957).
- 4) H. T. H. Chilton, G. Porter, Spectrochim. Acta, 16, 390(1960).
- J. N. Pitts, Jt. J. K. S. Wen, E. A. Schuck, J. Am. Chm. Soc., 86, 2606(1954).
- 6) A. W. Baker, J. Phys. Chem., 61, 450(1957).

ŵ

しいばかいてはなく、その話型目体が関係にはつ取い扱い法によ の強く影響されることがり、、こうようよの問題のために、disk の実験方法が多くの分光学者によってあまりよく利用されず、ま たこの方法が化学反応の定量的測定に使われなかったのかも知れ ない。ともかく今日まで、disk の実験方法の完全な検討はいまだ 行なわれておらず、そのような検討にはてきるだけ簡単な有役ま たは無援のイオン化合物を用いることが必要なことは明らかてあ る。

著者らの研究室ては 1960 年からハロゲン化アルカリをマトリ ックスに使った disk を用いて周体内の化学反応や 遊離基を含む 不安定な分子の matrix isolation などの研究をつづけてきた。こ の研究には赤外吸収スペクトルがよく知られている簡単なイオン 化合物を用いた。溶質になるイオン分子の吸収スペクトルがあら かじめわかっておれば、スペクトルの変化によって分子構造が変 わったかどうかを知ることもでき、また吸収波数のシフトなどに より溶質分子の環境についても推論できる。さらに分子があまり 複雑てなければその反応酸構も簡単であるかもしれない。そのよ うな反応では生成物の確認はもちろん、反応方程式や機構を確証 することも困難ではないかもしれない。反応体がイオン化してい ればその中間体として生じうるラジカルもイオン化している可能 性がある。実際にそうてあれば、常温でもこのようなイオンラジ カルを disk 内に安定化することができるかもしれない。

溶質として 遠ばれた 固体の中には, すてに TGA によりその 熱分解が研究されたものや,あるいは TGA により測定が可能で ある化合わか高まれている。これらの化合物により disk の実験 方法と TGA 法とを比較することができる。この論文では今日ま てにえられた,すこに発安されたものや未発表のおもな実験結果 を紹介する。そってこれらの結果に基づいて disk 内における溶 質イオン分子の環境や disk 法による 固体化学反応の研究に関し て考察する。

2 吴 験 方 法

2.1 disk のつくり方

固体化学反応に使うハロゲン化アルカリ disk のつくり方は普 通固体化合わら赤分吸収スペクトルを測定する場合に用いる方法 とほぼ同じてある。約 0.5g のマトリックス増と 1 mg 程度の溶 質塩を粉末にしてよくまぜ、そこ粉末を disk の錠剤成型器(die) に入れ、die を真空にしたのも、それに圧力を加える。通常、13 mm の die 、よ 10⁴ kg/cm- ぐらいご圧力で十分である。この ようにしててきた disk は厚さが 1 mm ぐらいてその体積は 0.1 から 0.3 ml ぐらい 、ちゃ。高貴(オンビマトリックス塩のモル 比は 1:10⁴ から 1:10⁴ の範疇し、代書による希ガス matrix isolation い研究に使われている生ま。同日夏こちる。

马に disk がつくれる、ルビジウムのハロゲン化合わからもよい disk かてきるが,純度の高いルビジウム塩は入手しにくい。…質 にも,いうまでもなく純度のよい試算を使用すべきであるが,こ の場合には使う量が少ないので純度はあまり問題ではない。

disk をつくるさいにもっとも重要な点は溶質と溶媒をよく混合 することである。溶質の量がとくに少ないため、その分布が不均 ーになりやすく、それによって生ずる源度の勾配は反応速度の測 定にさいしもっとも困難な問題である。このような問題をさける ために、著者らは普通の混合法を改良した新しい希釈方法を用い ている。この方法では溶質の量を多くし、逆にマトリックスを少 なくする。その粉末を手または撥板によりメノウ乳バチの中てね り合わしたのち、粉の小部分をとりさらにマトリックス塩をそれ にまぜて混合する。このようにすると適当な濃度をもつ disk が 容易にえられ、またその濃度の誤差を 1%以下にすることができ る。粉末の混合時間は大体 1 分ないし5 分程度てある。

溶質をdisk内に分散する方法としてfreeze-dry法(凍結乾燥法) もときどき用いられる。この場合には溶質,溶媒ともに水に溶か し,水溶液を凝固したのちに真空にひいて脱水する方法である。 1 個の disk をつくる水溶液は大体 12 時間ぐらいで脱水できる。 この実験方法では蒸留水の純度が問題になるが,ときによっては この水から disk に不純物が入ることもある。したがって水は真 空系に入れガス抜きをしたのち,そのまま line に入れておくと 便利 こある。そして必要なときには同じ line にとりつけられて いる freeze-dry 容器に直接蒸留する。この方法て空気中の二酸化 炭素や実験室内にある他のガスが蒸留水に溶け込むことを防ぐ。

2.2 熱分解

ハロゲン化アルカリの disk は空気中で約 600°C まで熟するこ とができるが、それ以上加熱するとマトリックスが昇華してその 表面が腐食される。また disk の質量が少ないため 600℃から常 温まで 40 秒以内に冷やすことができる。それは高温炉から disk をとりだしてすぐそれをつめたい銅板の上にのせると、簡単にま た迅速に disk が冷える。一般に disk の外見にもっとも大きな変化 が現われるのは熱した最初の数分間でゐる。 熱せられた disk は 不透明になり、膨張してその表面によく"フクレ"が生ずる。こ のような熱による変化は 溶質の入っていない disk では見られな い。 熱せられた disk はふたたび加圧すればまた透明になる。し かし disk は熱によって膨張しているのて die には入らない。 し たがって定性的な研究の場合にはその disk を 2,3 個に割り,そ れを die に入れて再圧縮すればよい。しかしこの方法は定量的な 研究には適当ではない。何回も再圧縮しているうちに、その disk の赤外吸収スペクトルのハンドの強度は分光計における disk の 配向によって 30% も変化した場合もあった。定量的測定のとき には disk がふたたび die に入るまでその周囲をけずれば disk に 歳度の勾配をつくらず再几ティレムことができる。しかしこの方法 では 1% ぐらい disk の質量 / 減少するので,反応の研究のさい はその実験結果を補正する。といちる。

熱分解の研究では、一つことはそれ以上の反応体を含みている disk き 適当な時間電気が「法」へ、その後 disk を 含冷して反応 をとめ、再圧縮してからと うちゅう マスペクトルを常書「雪雪し て disk 内に起こっている。 あこ代を 視明する、こうべう * 門 定を長 「二丁子するま」(うこう) * 「一」へ、 disk と音見信 すると こうく 程度質量 「こう」という、長応連合、同院にどう

(2)

1144

おている度収得はつきのようにして納止する。反応開始前のdisk の最初、資量を再圧痛したったの質量で除し、その値を再圧縮後 によめた度収スペクトルの強度に集すると吸収帯は反応前のdisk のものに相当することになる。このようにして質量の変化により 吸収強度を補正した方がdisk の厚さを直接マイクロメーターで 測定して強度を補正するより正確である。

2.3 照射

○日ては紫外線ランフやその他の延々の光源があるが、ハロゲン化アルカリ disk 内て反応を始めるのに ∞Coからの γ線を使うことがもっとも便利である。 γ線照射は通常空気中で、また常温て行ない、そうさい disk は一つすつホリエチレンの袋の中に密閉する。真空中、あるいは窒素のような不活性な気体中で disk を照射する場合には真空に てきるガラス器の中に disk を入れる。 それと 同様な 容器を Dewar びんに入れれば 液体窒素温度でも disk を照射することがてきる。

ハロゲン化アルカリを圧縮してつくった disk を r 線にあてる と、disk に色がつく。たとえば KCl のマトックスでは紫色にな り、KBr は照射後青色になる。KI マトリックスは照射直後緑色 であるが、しはらくすると黄色に変わる。 照射された disk はこ のような色を長くたもたず、たいてい数時間後にそれぞれの色は 消失する。disk を熱したり実験室のケイ光燈にあてると脱色がは やまる。溶質が入っていない KBr の disk では照射により生じた 色とともに 600 mµ にある弱い吸収帯ともう 1本 270 mµ にある 強いバンドが測定される。その上、disk は $g \cong 2.00$ で 480 gauss の幅をもつ ESR 吸収線をもっている。この ESR シグナルと可 視および紫外吸収帯は disk の色が消えると同時になくなる。

2.4 化学的処理

KBr などの disk は熱分解あるいは照射実験が終ったあと化学 的な処理ができる。disk は種々の溶剤の中でねりつぶし, あとに その溶媒を化学的に分析したり, また再製した disk は赤外吸収 スペクトルで調べることがてきる。酸性, 塩悲性の水溶液も溶剤 として使用できるが, そのさいは freeze-dry 法によって disk を 再生すればよい。特殊の気体の中で disk をねる場合にはもう少 し手のこんだ装置が必要かもしれないが, 酸素や二酸化炭素のよ うなものであれば単にポリエチレンの袋に気体を入れ, 外から手 で disk を粉にすればよい。

2.5 実験装置

disk 内の化学的変化を観測するため、おもに使用された実験方 法は赤外分光法である。disk は厚さが比較的薄いのでその赤外吸 収スペクトルは通常 300 cm -1 ぐらいまて測定てきる。分光計と しては Perkin-Elmer の 21 型や 112 型のプリズム式のものをは じめ 521 型および 225 型の回折格子式分光計をも使用した。 disk 内に隔離された固体溶質の吸収帯の多くは普通より幅が狭く鋭い 形をも「ているので,それを測定するさい,てきるだけ実験調差」 を少なくするために分光計の分解能や走査条件を有効に選ぶ必要 かある。たこ速度測定のときは、赤外吸収帯の透過度の実験誤差 づ数 🌼 ヤート以下に なろように スペクトルを 測定すべきて あ る。 沪富 < クトルの測定には disk は分光計の試料室内の温度 * 育、 ナニ・、ときにはガラス製の低温セルを用いて液体密張温 1 - ツハニールを測定したこともある。また 250-C 程度まで - 「「」」」」、こは市販の高温液体セルホールダーを使用し 1. .

ハロゲン化アルカリの dik は可視 および近紫外部てもかなり 透明なのて, Cary 14 型分光計などにより 2µから 250 mµ 付近 まてのスペクトルをも測定できる。この場合には簡単な試料保持 装置で disk を試料光束側に入れ, 標準光束側には何も入れずに 測定した。

ESR スペクトル測定には Varian の V 4502-06 型電子スピン 共鳴装置に multipurpose cavity を用いた。 一般の測定には 50 mg ぐらいの disk の破片て十分にイオンラジカルのスペクトルが 測定された。ラジカルの最度は ESR スペクトルの強度を Varian の標準 pitch と比較して水めた。また ESR のg 値は DPPH な どを使って定めた。ラジカルの削壊および ESR スペクトル幅の 温度依存性を調べるには可変温度フローブを使用した。

disk の熱処理に使われた電気炉はみな簡単な装置である。100 °C 程度まての温度には普通のガラス器乾燥炉て十分である。ま た 100 から 300°C ぐらいの間の温度には、温度の調節できる家 遅用電気ストーブの上に適当な大きさのアルミニウムの板をのせ ればよい炉ができる。この場合にはアルミニウム板の横に穴をあ けて、そこにサンフルを入れればよい。それ以上 600°C ぐらい の高温の場合には市販の電気炉に余分の熱絶縁材と温度調節装置 を入れたものを使った。化学反応の研究のさい、炉の温度の精度 は ±1°C程度にたもった。

3 結 果

3.1 溶質の分布

イオン化合物をハロゲン化アルカリのマトリックス内にねりこ んでつくった disk の赤外吸収スペクトルは、一般にその溶質の nujol mull からえたスペクトルによく似ている。したがって disk 内の溶質イオンの分子環境は大体もとの結晶内での環境に近いも のと想像てきる。そのために溶質の赤外吸収スペクトル吸収帯の 波数は比較的マトリックスの延期に影響されない。 また disk を 圧縮するさいの圧力の大きさにも波数はほとんど関係ない。しか し水素化ホウ素カリウムのような簡単な溶質をマトリックス塩と 長い間ねっていると、次第に新しい吸収帯が現われる。この吸収 帯は各マトリックスにつき特有の 波数を もっているが, disk を 数分 500°C ぐらいて熱するとこの吸収帯はさらに強くなってく る。その波数は水楽化ホウ楽カリウムを使っても、あるいは水楽 化ホウ茶ナトリウムを溶質として用いても同一である。したがっ てこの固有波数は溶質イオンがマトリックスと固溶体をつくった ことを示す。このようにしてえられた実験結果?> は前に Ketelaar と Schutte^つ により求められたものによく一致している。

BH₄- のような小さいイオンはマトリックスの微結晶の格子内 にあるイオン空位に入り固溶体をつくることは当然てあるが,大 きなイオンも圧理に格子の中に入れることもてきる。この例を図 1に示す。ここてスペクトルAは過塩紫酸カリウムを塩化カリウ ムとねり合わせてつくった disk の 1100 cm⁻¹ 付近の吸収であ る",この disk を採中て示した条件で加熱すると貌い吸収帯が現 われ、ついにこれらの鋭いバンドのみが残る。[4のCはいまだ完 全に以上のような変化をしていないが,熱しつづけると次第にパ

- J. A. A. Ketelaar, C. J. H. Schutte, Spectrochim. Acta, 17, 1240(1961).
- 8) D. Linnehan, Ph. D. Thesis tescarch in progress, The Pennsylvania State University.



区 1 KCl マトリックス内における ClO₄- イオンの 赤外吸収スペクトルの変化

ンドのすその幅が波じ,最後にえられるスペクトルは ClO₄- イ オンを KBr や K1 マトリックスとともに固溶体とした disk のス ペクトルと同様である。Krynauw と Schutte⁹ はすでに freezedry 法により ClO₄- と良化カリウムやヨウ化カリウムの固溶体 をつくってそのスペクトルを測定した。彼らの結果は disk を熱し てえた結果と同じである。KCl のマトリックスの場合には ClO₄-を無理に格子の中に入れたが,赤外吸収スペクトルによると、こ の溶質の分子構造には変化がない。たとえば縮重振動が分裂する ような振動選択律に変化がないことがわかる。

比較的簡単なイオンであるにもかかわらず、そのイオンが周滞 体を生ずるさい、意外にもその分子構造にひずみができた例とし てギ酸塩イオンがあげられる¹⁰⁰。このイオンが周滞体になるとき に観測できるスペクトルの交化は個2に示してある。この区のA のスペクトルはギ酸ナトリウムを臭化カリウムにねりこんでつく った disk からえたもので、freeze-dry 法や nujol 法を使っても 同様なスペクトルがえられる。この disk を 500°C で数分熱する と B のようなスペクトルがえられる。このようないちじろしい変 化は溶質の熱分解によるものではない。なぜならば B のような赤 外吸収スペクトルをもっている disk を freeze-dry すれば区のA のようなスペクトルが再現する。あるいは、disk をれったり常記 で数週間放置しておくと、ある程度以前と同様なスペクトルが現 われる。しかしこのように処理した disk をふたたで熱するとえ



- 9) G. N. Krynauw, C. J. H. Schutte, Spectrochim. Act., 21, 1947(1965).
- 10) K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, J. Phys. Chem., 70, 1281 (1960).

わった赤外吸収スベクトルがすたえられる。熱によって生じた新 しい赤外吸収スベクトルの波数は各マトリックスによって異なる が、表1にその結果をまとめて示す。また炭素や水菜の同位元素 を含む分子についての結果も示してある。このような波数は、最 初の溶質がギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、あるいは HCO₂- を 固溶体として含む他のマトリックスの断片であっても同一の結果 がえられる。

ガ I ハロゲン化カリウムマトリックス内のギ酸イオン の赤外吸収スペクトルの

投助型	KCl H¤CO₂-	KBr H¤CO2-	KBr H ¹³ CO ₂ -	KBr D ¹² CO ₂ -	KI H ¹² CO ₂ -
CH作的	2683	2666.2	2644.3	1995.6	2643
CO2 逆対称伸制	3 1643	1632.9	1590.7	1621.9	1617
CH 面内変角	1456	1444.6	1444.6	1065.4	1429
CO。対称伸缩	1357	1350.4	1329.5	1327.7	1344
CO₂変 角	755	752.3	745.0	744.8	753
注 a) 波数の単	位は cm	-1. スペク	トルは放	体密果温度	(で乱定
されたも	の. 引用	文献 10) 2	ER.		

国藩体になった潜費イオンの赤外政は輩は民主のように従い。 そしてこれらのバンドの強度は濃度に関して直線的に変化する。 因3には KIマトリックス内(freeze-dry)の CIO₄-の2 木の赤 外政取帯がどのように濃度と関係しているかを示してある。 の場合の濃度は(mg KCIO₄)/(g KI)として表わし、吸収等の強 度(optical density)は直径 13 mm らちょうど 0.4g の質量をも つ disk のもいに指当す不ように積正してある。1113 cm 中 にあ るもっとも強い CIO 伸縮振動の成素信数は 5900(mol/l) い cm-1 程度にも進する。この吸収帯は他のハロゲン化カリウムマ トリックスてもほぼ同じような色をもっている。



現在まてに観測されたもっとも気い赤外吸収帯はハロゲン化ア ルカリマトリ、クス中に隔離されたシアン酸塩のイオンのものて ある¹¹)。この場合にはもっとも強い2181.8 cm⁻¹ の吸収の強度は KCI マトリックス内ては 1.6×10⁴(mol/l)^{-1,} cm⁻¹ である。し たがって 300 mg の KCI の disk ては容易に 0.5 µg ぐらいの シアン酸カリウムが観測てきる。 止、はこのバンドの幅は 1.4 cm⁻¹ てあるが、disk を液体窒素温度まて冷却すると幅は 0.68 cm⁻¹ に減少する。このような低温でよおそらくバンドは完全に 分元計により分解されていないであろうが、吸収帯は低温でも常 温でも Lorentz 形をしている。 disk により測定した OCN⁻¹ イ オンの基準振動数や多くの倍音、結合音の波数は他の研究者生が 同じマトリックスの単結晶によりえた結果とよく一致している。

溶質として用いられるイオンが複雑になるにしたがってその赤 外吸収スペクトルは disk のマトリックスの種類により 強く影響 される。長5 はその例できるが、ここには(BO₂-)₃ イオンを3種 のハロゲン化ナトリウムのマトリックスに入れて測定したスペク トルが示されている⁴⁹。この溶質イオンは、あとに述べるように マトリックス内て直接 BH₄- を酸化してつくったものである。区 中のスペクトルの種々の変化は溶質イオンの分子構造の変化によ り生じたものと思われるが、実際にはその変化がどのようなもの てあるかは明らかてない。このような問題は複雑な溶質を用いた 均合によく現われ、そのため disk によって求めた実験結果が疑 わしくなることが多い。

著者りが採用した溶質は主としてナトリウムとカリウム塩てあ ッたが、「ちらを用いても異なった結果はえられなかった。これ この塩」らえられた最初の赤外吸収スペクトルは少々違っていた え,一度 disk を熱したあとは同じスヘクトルがえられた。した がって disk を熱するとすみやかに 陽イオン交換が起こることが わかる。しかし著者らが割べた2種のカルシウム塩の場合にはこ いようなイオン交換は起こらなかった。そして熱したのちの赤外 **吸収スペクトルはほぼマトリックスと関係がなかった。ショウ酸** カルシウムの 場合に 測定された スペクトルは区 13 に示して お ろ¹³。A は KBr にませたシュウ酸カルシウムの復結晶のスペク トルてあり、それには結晶水の存在を示している。 この disk を 執するとBがえられど、このスペクトルは KBr 中のシュウ酸カ ルンウム分子のものと解釈てきるが,それは12に示した KBr マトリックス内の C2OF- イオンロスヘクトル(P) と同一てはな **ン」以上述べたことと同样な結果がギ酸カルシウムにおいてもえ** これた。この場合にはギ酸塩イオンは熱したあとても分子構造に ま化がたかった¹⁵⁾。 あとに述べるが KBr マトリックス内でシュ ウ造カルシウムやギ酸カルシウムを熱分解すれは炭酸カルシウム 小生気物としてえられる。

3.2 化学反応

私化しやすい溶質を含む disk を数分商温で熱すると,その 5 外吸収スペクトルに溶質およびその酸化物の吸収が現われる。 に

- 11) V. Schettino, I. C. Hisatsune, to be published.
- J. C. Decius, D. J. Gordon, J. Chem. Phys., 47, 1286 (1967); ならびにそこに引用されている他の文献をもち 照.
- 13) F. F. Freeberg, K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, J. M. Schempf, J. Phys. Chem., 71, 397(1967).
- 14) K O. Hartman, I. C. Hisatsune, ibid., 71, 392(1967).
- 15) K. O. Hartman, I. C. Hisatsure, ulid., 69, 583(1965).

4 の Bはこのようにして 500°C で KBi 内の BH₄- を酸化してえ たものてある⁽¹⁾⁰。 このスペクトルで 2300 cm⁻¹ にある 3 本と 1130 cm⁻¹ にある 1 本のバンドは BH₄- の赤外吸収帯てあり, そ の他のバンドは各種の酸化ホウ素によるものである。A は BH₄-を完全に酸化した場合のスペクトルで, それは 最初から ClO₄-のような酸化剤を 第二の溶質として disk に入れて熱して測定し てえたものである。B と違って BH₄- の強い吸収はすべて消失し ている。 逆に disk 内にトラップされている空気で熱による酸化 を过少するには, 常見から反応温度まてゆっくり disk の温度を 上げれはよい。マトリ、クス将来を熱によりガス技きにし, それ と溶質とを窒素ガス。中てねることにより酸化をなくすこともで きる。



[] 4 KBrマトリックス内におけるBH, イオンの酸化反応

ド4の酸化ホウ素のスペクトル中,2000cm⁻¹ 付近にある鋭い 2本のパンドは BO₂⁻ イオン(¹⁰B と ¹¹B)の逆対称伸縮振動による ものてある。このイオンは転線対称構造をもっているので,2000 cm⁻¹ のパンド以外の赤外パンドは 590cm⁻¹ 付近の変角振動だ けてある。去2には各マトリックス内て観測された BO₂⁻ の赤外 パンドの波数が示してある。この結果は BO₂⁻ を不純物として含 むハロゲン化アルカリ単結晶について Priceth によりえられた結 累上よく一致している。回4 てその他の赤外パンドは(BO₂⁻)。に よるものとすてに帰属されている⁴。 しかし,このイオンの基準

ま2 ハロゲン化アルカリマトリックス内の ⁴¹BO₆- イオン で赤林吸収スペクトル(cm⁻¹)

	Pressec	l disk ^a)	単 結	間か	
~ r > ୬ / ۸	23	ע2	27	¥2	
NaCl	1995		1995.8	583.70	
NaBi	1971	_	1971.9	581.35	
NaI	1948		1948.0	579.33	
KCl	1972	589	1972.8	589.74	
KBr	1959	588	1958.4	588.64	
KI	1943	586	1942.9	586.68	
CsBr	1948		1947.5	_	

注a) 引用文献 2). b) 引用文献 17).

- N. Haddock Suarez, M. S. Thesis, The Pennsylvania State University, June 1963.
- W. C. Price, Final Report, U. S. Army Contract No. DA-91-591-EUC-2127, University of London, U. K., January 1964.

振動へ帰菌は、まざ弦定していない、その理由は改成帯に現われ る代価構造ジャウボン目程 元ポっまざりと、ことって生じたもの か、さろいは分子構造のひずみによろものてあるかが判明しない からてある。図5の(BO₂-)。の赤外吸収スペクトルを図4と比較 するとこの分子のひずみ方がマトリックスにより相当異なってい ることがわから¹⁰。しかしこのような未解決の問題があるにもか かわらず、とにかく BH₄- が酸化された場合にできる最初の生成 物は BO₂- であり、この酸化物がマトリックス内で拡散して三量 体のイオン(BO₂-)。を生成することは確かである。



35 ハロゲジ化ナトリウム内における(BO2-)34 # の赤外吸収スペクトル

BO₂- と(BO₂-)₃を含む disk を酸性の水溶液に溶かし, それ を freeze-dry して disk を再製すると, その赤外吸収スペクトル はホウ酸だてきたことを証明する。しかし逆にホウ酸を disk 内 で脱水してもこのようなイオンは生じない。図6のAはホウ酸を KBr disk 内て 550°C ぐらいで脱水した結果であるが, もしこの 脱水を臭化カリウムとホウ酸の粉末のまま同じ温度で行ない, そ の後粉末を圧縮して disk にするとBがえられる¹⁰。この二つの スペクトルは明らかに異なっており, ホウ酸の脱水反応では結晶 の表面の作用が重要であることを示している。



貸を入れてそれを 500~600・C ぐらいで熱すると, 複雑な赤外吸 以スペクトルがえられるゆ, しかしこの disk をつづけて熱する と最後に図 7 のような簡単なスペクトルが現われる。このスペク トルは KBr disk 目に合成されたチッ化ホウ素の赤外吸収スペク トルゆである。したがって, 初めはたがいにはなれていた NH₄+ と BH₄- のイオンが容易に反応したことがこれからもわかる。

(6)



前述のように、ギ酸塩を含む KBr disk を数分間 500°C ぐらい で熱すると、このイオンはマトリックスと固溶体をつくりそして その構造がひずむ。図2 ではこの変化を示し、吸収帯の波数は表 1 に示したとおりである¹⁰)。もし disk をつづけて高温で熱する と、ギ酸塩イオンの赤外バンドが次第に弱くなり、そのかわりに 炭酸塩イオンによる新しいいくつかのバンドが現われてくる。こ の場合の二つのギ酸塩バンドと炭酸塩の一つのバンドの強度の変 化 2 図 8 に示してある¹⁰)。この結果は、(3.24 mg NaHCO₂)/ (g kBr)を含む disk を 577°C で熱してえたもので、各点はすべ て常温のスペクトルから測定されたものである(2.2 参照)。この ような結果と 溶質歳度との関係曲線から disk 内で起こっている





- 188 C. G. Matter, J. H. M. CLIVE, V. W. McJoche, J. In in Nucl. Chem., 5, 38 (1997)
- (19) K. O. Partman, Ph. D. Uhras, Phys. Rev. Avania, State University, June 1965.

熱分解反応はつごのようになることがわかる。

2 HCO₂- → CO₃²⁻ + H₂ + CO (1) ギ酸塩の減少速度に対してギ酸塩の濃度を対数目盛のグラフで プロットすると、反応は二次式のものとわかる。これにはギ酸の どの赤外バンドを観測してもよい。また実際に図8のようなギ酸 塩の赤外吸収帯強度の逆数を時間に対してプロットすれば図9の

うな面線がえられる。 同様に炭酸塩の バンドを 使用した結果 も_L,9 に示してある。 この場合には(1)式を使って CO_3^2 を HCO_2^- の濃度に補正してある。 ギ酸塩および炭酸塩からえられ た二次の反応速度定数は等しく, 表3 に Arrhenius 式として扱わ されるような結果がえられた。この表には DCO_2^- の実験結果を も示してあっ。



752cm⁻¹は HCO₂⁻, 880cm⁻¹は CO₃²⁻による.





赤	がパンド (cm-1)	活性化ニネルギー (kcal/ mol)	ヒン度	因子	
752	KHCO2	30.7 ± 3.5	2.0×1010	mol/l))-1 - sec -1
880	K ₂ CO ₃	49.5 ± 3.5	8.0×10°	11	"
745	KDCO2	54.5 ± 3.5	1.0×10^{12}	11	"
784	Ca(HCO ₂) ₂	52.0 ± 3.0	4.4×10 ¹¹ s	ec -1	
875	CaCO3	50.0 ± 3.0	1.3×10^{11}	//	
779	Ca(DCO ₂) ₂	59.0 ± 3.0	1.5×1013	//	

注a) 引用文献 10)および 15)から.

ギ酸ナトリウムやギ酸カリウムの結晶は分解する前に融解して しまうので, 普通の TGA 法ではその熱分解反応は 研究できな い。しかしこれらのギ酸塩も KBr などのマトリックスに入れた disk とすればそれを TGA に適用することができる。図 10 では (27 4 mg NaHCO₂)/(g KBr)の disk を 570°C で熱したときの TGA 紀4 ⁺ 人わしている。 この反応は明らかに二次式でその速 度定数は 1.7×10^{-3} (mol/l)⁻¹·sec⁻¹ である。表3の赤外吸収ス ベクト 4^{+1} 里から計算した定数は 1.8×10^{-3} (mol/l)⁻¹·sec⁻¹ となる。

ギ液境。二次の分別反応速度定数の値はある程度マトリックス 均の種でに1 て異なるが¹⁰⁰,各マトックスからの活性化エネル ギーラ相定は「検護者の範囲内で一致する。しかし KI と NaBr マリリー・ えた速度定数は確かに KCI や KBr のものより 占10 信に、「、」、」かしギ酸カルンウムの場合には反応は一



図 10 KBr マトリックス内における HCO2- イオンの分解反応



次式になり,炭ニカルシウムが生成物としてえられるい。図11に 示した Arrhenius 式を表わす面線は Ca(HCO2)2 と Ca(DCO2)2 の分解から水めた速度定数によるものである。この図から求めた 活性化エネルギーは姿 3 に示したように ギ酸塩イオン そのもの から求めたものと ほぼ同じ値である。 固体のギ酸 カルシウムの TGA からも同様な活性化ニネルギーがえられるが、TGA の速 度定数は赤外吸収スペクトルからえた定数よりも 30 倍ほど大き い。この違いは TGA の試料が一酸化炭素の発熱酸化反応により その温度が炉の温度よりもかなり高いためであると思われる。酸 素ガス中こキ酸カルシウムの分解を温度差分析法で調べると試料 の温度が上昇することが確認される。もし TGA にもギ酸カルシ ウムを含む disk を用いたならば,TGA の直線の勾配が小さくな り、しかもその結果は赤外吸収スペクトルからえたものと同様な ものが氷められる。たとえば 10 mg Ca(HCO₂)2/g KBr の disk により 472-C ての TGA 法からは 4.2×10 +sec-1 の反応速度 定数がえられるが、 これは 赤外吸収スペクトル から 計算された 3.0×10 +sec-1 とよく一致している。

表生にはシュウ酸カリウムとシュウ酸カルシウムとの KBr マ トリックスにおける熱分解連度定数から求めた Arrhenius いパラ メーターが示してさる。前に述べたギ 酸塩の分解の場合と違っ て、この気応はカリウムとカルシウム両塩ともに一次型式の分解 てある。両塩の反応活性化エネルギーも測定調差内て同一てある が、カリワムからえた速度定数はカルシウムからのものとり約2 倍ほど大きい。この相違は実験調査とりもわずかに大きいが、直 接シュウ酸カルシウムの TGA 研究によりこの分解反応は確かに 分子の環境により影響されることがわかった¹³。

表 4	KBr 🤜	• •	IJ	7	2:	ス内のシ	л	ウ酸塩の	熱分	67.4	1994)
-----	-------	-----	----	---	----	------	---	------	----	------	-------

赤 <i>*</i> ({パンド cm⁻¹)	活性化ニネルギー (kcal/ mol)	ヒン度田子 (sec ⁻¹)
785	K ₂ C ₂ O ₄	60 ± 6	0.68×10 ¹³
880	K2CO3	63 ± 6	4.3×10^{13}
1638) 1313}	$CaC_2O_4^{(l)}$	68 ± 5	9.3 ×1014
1435) 8721	CaCO3	66 ± 5	3.0 ×1014

注a)引用文献 13)および 14)から.

b) 臭化カルシウムとシュウ酸から 合成したもの(文献 13)

 な照).

その場合の TGA 法からの速度定数は 100 倍程度も赤外吸収ス ペクトルの結果より大きい。しかし TGA 法に CaC₂O₄/KBr の disk を使えば赤外と同様な結果がえられる。たとえば 510°C で 10 mg/gのカルシウム塩の KBr disk から $1.7 \times 10^{-4} \sec^{-1}$ が求 められたのにくらべて赤外法からの結果は $1.3 \times 10^{-4} \sec^{-1}$ てあ る。

シュウ酸カルシウムの弦分解に影響をおよぼすもう一つの要素 はこの化合物の合成法である。この分子を臭化カルシウムとシュ ウ酸からつくると、その KBr disk の赤外吸収スペクトルに熱処 理中に2本の新しいバンドが一時的に現われる(図13 参照,矢印 で示すバンド)。 このような現象は普通の試異のシュウ酸カルシ ウムや、図 12 に示してあるようにカリウム塩からは観測できな い。また臭化カルシウムから合成した試料は TGA 法による普通 のシュウ酸カルシウムの分解速度の 1/2 ぐらいのはやさて分解す る。そしてその温度差分析曲線には余分のピークが見られる。こ のような異常な現象は前に述べたようにねじれた C₂O₄--の分子 がてき、それが分解することによるものと思われる⁶⁰.

KBr disk 内でシュウ酸カリウムを熱分解すると炭酸塩のスペ クトル以外にかならず2種の高分解生成物の赤外吸収スペクトル が弱く観測されるゆ。この調生成物の一つは表1のようなパンド を持っているのてギ酸塩てあることがすぐわかっ。残りの生成物 は赤外吸収スペクトルの研究の結果、炭酸水素塩イオンのモノマ ーてあることがわかったゆ。そのイオンの赤外吸収スペクトルの 波数は去5に示してある。この2種の副生成物はシュウ酸塩イオ ンが水と反応して生ずる。したがってシュウ酸カリウム。」KBr disk を重水から freeze-dry し、それを分解すれば DCO」」と DCO₃- がえられる。 普通の disk にトラップされている水の量 はほぼ一定しているので、これらの割生成物のできる量は最初の シュウ酸塩の需要には関係ない。しかし反応から生ずる炭酸塩の 収量はシュウ酸カリウムの量により異なる。たときば、0.313 mg K₂CO₄ (g KBr 」 disk には炭炭塩の 収量は 25% にすまた。



 B
 B

 3000
 2000
 1560
 1000
 800

 波数(cm⁻¹)
 次数(cm⁻¹)
 1.5 508°C, 5分熱処理後,
 C: 508°C, 100
 分熱処理後

 1.5 mg Na₂C₂O₄/g KBr φ disk による.
 1.5 mg Na₂C₂O₄/g KBr φ disk による.
 1.5 mg Na₂C₂O₄/g KBr φ disk による.

A

□ 12 KBr マトリックス内における C₂O₄→ イオンの 赤外吸収スペクトル



A: 熱処理前, B: 490°C,2分熱心理後, C: 490°C,543 分熱処理後

表 5 ハロゲン化カリウム内の炭酸水素塩イオンの 赤外吸収スペクトル(cm⁻¹)の

基华振动	KCl H≌CO₃-	KBr H ¹² CO ₅ -	KBr H ¹³ CO ₃ -	KBr D12CO3-	KI H¤CO3-
OH 伸招	3339	3390	3390	2517	3417
CO2 逆対称伸結	3 1701	1697	1651	1687	1687
CO。対称伸紹	1346	1338	1313	1338	1328
HOC 変角	1218	1211	1211	975	1205
C-(OH)伸縮	971	960	950	960	949
CO: 変角	713	712	712	712	714
OH 面内亥角	589	579	579	579	566
CO。面外炙角	840	835	500	835	835
OH ねじれ	672	660	660	486	655
注a) スペクト 20) 参昭。	ルの測定	比液体空外	把度で行	なった。 と	用工献

た。反にららちの 75% は LCO₂⁻ と HCO₃⁻ を与えた。それ にくらへてシュウ酸カルシウムの分解の場合には状酸カルシウム の収量は 90% 以上である。

皮酸水素塩のモノマーイオンC赤母代はスパクトルの確認につ さてような簡単なと法て行なった。言述に基礎水素塩を合わdisk を然しないておけば、その溶質イオンは基本工量体として存在し ている。そのようなイオンを2mg(g_合と KBr disk_の人体吸

1150

IX 13 KBr マトリックス内における CaC₂O₄ の 赤外吸収スペクトル

(9)

収スペクトルは図 14 のAのスペクトルてある。しかしこのdisk を 480°C で 30 秒ぐらい熱すると,再圧縮した disk のスペクト ルはBに変わる。このスペクトルては炭酸塩イオンのバンド以外 に多くの鋭い吸収帯がある。後者のバンドは同位元素置換の研究 や完全な基準振動の計算結果から HCOs⁻ イオンによることが明 らかになった。[4] 14 の Bのスペクトルて強くしかも幅の広いバ ンドが 1400 cm⁻¹ にさるか,これは分解によりかなりの COs⁻⁻ か てきたことを示す。しかし最初の溶質の量を少なくすれは COs⁻⁻ の生成する量がかなり減少する。[3] 15 はそのようにしてつくっ た disk のスペクトルてあるが,ここでは 1400 cm⁻¹ のバンドは きわめて弱い。



 波 数 (cm⁻¹)
 A: 熱処理前, B: 480°C, 30 秒熱処理後
 2 mg KHCO₂/g KBr の disk による.
 14 KBr マトリックス内における炭酸ホ共イオンの 赤外吸収スペクトル



ハロゲン化アルカリロマトリックス内に隔離された炭酸水素塩 ロイオンは常温ては比較的安定である。しかしこの disk を 500-C くらいて数時間熱するとギ酸塩か生ずることが見いたされた⁴⁰。 [4-15 ロスヘクトル中 1630 cm⁻¹ にある強いバンドはこのイオン によろものである。この異常な反応では炭酸水素塩の減少とギ酸 塩の増加は一次式で去わされ、488-C ては反応速度定数が 5.4× 10-4 sec⁻¹ てある⁴⁰。重水素を含む炭酸水素塩からは DCO₂- が

- 21) I. C. Hisatsune, K. O. Hartman, Science, 145, 1455 (1964).
- 22) 1 Adl, Ph. D. Thesis research in progress, The Pennsylvama State University.

えられる。 また この反応は前述の ギ殻塩熱分解のさい,少量の HCO₃- が現われる反応と関係があるかもしれない¹⁰。

以上考察した化学反応の研究ではその赤外吸収スペクトルがよ く知られている反応的や生成物をもつ反応ばかりてあった。しか し KBr disk の方法で反応速度を調べるのにはその化合物のスペ クトルが完全に振動型の場隔がされている必要はない。図 16 で はいまた赤外吸収スペクトルの振動型が十分帰属されていない化 合物の反応速度測定の例を示している³³¹,この赤外吸収スペクト ルはマレイン酸塩(シス形)とフマル酸塩(トランス形)の両イオン を含んて KBr disk からえたもので,つきのような異性化反応 (2)式の中間の状態を示す。





こ 版「化反応はよく知られているがの」これは TGA 法では 行宅工ごな。 ロ 16 、スペクトルを示した KBr disk は最初は マレイン数ドイナン、バンドのみ示した。しかし disk を 200~ 300-C に熱すインマレイン数塩の吸収器が弱くなるにつれて生成 体にフマル放振。ペンドルのみが残る。この両イオンの赤外吸収ス ペクトルに抵約等、帰国は行なわれていないが, 接中矢印てテレ てかく重たっ合。いくない2本のパンドを使用すればこの興味あ る反応を研究することができる。KCI のマトリックスではその連 度定数は 5.3×10ⁿ exp[-47.8 kcal/RT]・sec⁻¹ てある。 他の KBrや KI のマトリークスでもほぼ同様な結果がたられる。この よら人志味吸収スペクトルによる研究は、またこの反応が定量的 てあることとフマル酸灯イオンで熱分層はさらに高い温度でしか 起こらないという事実と示している。

3.3 照射実験

- ギ酸塩ポマトリークスと間溶体をつくったざい,その赤外吸収

- 23) R. Pichai, V. Schettino, I. C. Hisatsune, to be published.
- 24, R. B. Cundall, "Progress in Reaction Kinetics", Pergamon Press 1964) Vol. 2, p. 165.

スペクトゥて CH 伸端振動のパレドかいもしろしく活波数別にシ フトした事実は、この化学活合が弱くなったことを証明する。し たがってこの結合は 7 線によって容易に切断できることと想像さ れる。実際に予想したとおりに、7 線を照射した disk からは常温 でも CO₂- イオンラジカルによる強い ESR 線が観測できる3%。



 図 17 KBrマトリックス内における CO₂= ラジカルの ESR スペクトル(54% ¹⁰C を含む)

図 17 では 1.3 mg のギ酸ナトリウム(54% 13 C)を固溶体とし た KBr disk からえた常温の ESR スペクトルを示している²⁰。 もし 13 C のみのギ酸塩イオンに照射すれば、中央の ESR 線だけ が残る。すべてのハロゲン化カリウムマトリックス内に安定化し た CO₂- ラジカルの ESR のg値,線幅, 13 C による超微細構造 分裂線なとは表 6 にまとめてある。ここには熱処理されていない KBr disk からの結果をも示してある。 この場合の溶質はまだギ 防ナトリウムの微結晶であるが、それからの CO₂- の ESR スペ クトルは 23 Na⁺ イオンによる 超微細構造分裂線がさらに現われ る。しかしこのような分裂は NaBr マトリックス内で CO₂- を隔 躍したときには観測されなかった。著者らがえた加熱されていな い KBr disk からの結果は Ovenall と Whifen²⁰ がギ酸ナトリ ウム単結晶から水めた結果と大体同じである。

図 18 のスペクトルは炭素同位元楽を含ちキ酸塩の KBr 固落 体を r 線て照射したのちに測定したも ひであるやっ この測定はパ ンドを鋭くするために disk を液体窒素温度まで 冷却して行なっ た。スペクトルには 1671.0 と 1626.5 cm⁻¹ との 2本の新しい赤 外吸収帯が現われている。もし *C の試料のみを使えば前者のパ ンドだけが観測できる。また DCO₂ を使用してす前と同一の波 数をもったパンドが現われる。 [4] 19 に示してあるように 1671 cm⁻¹ の赤外バードンド産は CO₂ = ランカルの ESR 線の準度 と よく対応していて 1., 1671 cm 「ご際収替は CO」 によろもの と考えてより、計 10 の自丸は照射時間を増加、なってえた実験 結果でもる。また 男とようジカルを熱により崩壊しついまにした ものである。

- 通常の KBr の disk け可視や紫外部でもかなり透明しかろう

- 25) D. W. Ovenall, D. H. Whiffen, Mol. Phys. 4, 135 (1961).
- [26] K. O. Hartman, I. G. Hisatsune, J. Chem. Phys. 44, 1913(1966).



図 18 KBr マトリックス内における CO₂⁻ ラジカルの赤外 吸収スペクトル(54% ¹³C を含む、測定温度 −190°C)





で,照射された disk も図 20 のようにこのスペクトル部分でも測 定できる²⁶)。 この図の実線は ギ酸塩と臭化カリウムの 固溶体の disk について照射後に測定したスペクトルであり, CO₂- ラジカ ルによる弱い 365 mμ の新しいバンドが見られる。このバンドは 溶質が入っていない disk に照射しても(図 20 の点線スペクトル)







および赤外吸収スペクトルの強度関係

現われないばかりでなく,その強度は 1671 cm⁻¹ の赤外パンドと 図 21 に示してあるように対応している。図 21 の点は図 19 と 同様にラジカル増加(白丸)および減少(黒丸)の実験結果を表わし ている。

KBr マトリックス内に隔離された CO₂- のラジカルは常温で も安定である。しかし disk をつづけて照射したりまたは 100°C ぐらいで熱するとラジカルの決度は減少する²⁰。ラジカルの減少 におよぼすおもな反応はラジカルとマトリックス内にある少量の 水との間に起こるもので,生成物としては HCO₂- と HCO₃- が できる。したがって, CO₂- と HCO₂- が入っている disk を重 水から freeze- dry を行なえば,再製された disk からは DCO₂-と DCO₃- の赤外吸収スペクトルが測定される。 逆に CO₂- と DCO₂- の disk を水に溶かせば,今度は HCO₂- と HCO₃- と がえられる。ラジカルの 1671 cm⁻¹ の吸収帯によりその減少速度 を 85~180°C 間で測定すると,反応は一次反応であり約 6.kcal/ mol の活性化エネルギーを持っていることがわかる²⁰。 しかし この反応を利用して disk 内の水をなくしてしまえば,反応はつ いに二次式にしたがって変化する²⁰。

ギ殻塩を KBr disk で数日間 r線にあてると、 CO_2^- の ESR 線以外の新しい ESR 吸収が弱く現われてくる。炭酸水素塩のモ ノマーを照射したときにも同一の ESR 線が観測できる。この新 しい ESR 吸収はつぎのような実験結果により CO_3^- ラジカルの ものと確認できる。まず、図 22 のように照射時間を長くした場 合の ESR 線強度の増加する速度は HCO₃- の赤外バンド(最強 のもの)の弱くなる速度に対応している。 したがって、ラジカル は HCO₃- から生成されていることがわかる。つぎに、溶質を DCO₃- にかえてもまた単に CO₃²⁻ にしても同様の ESR 線が 現われるが、¹⁰C の溶質を照射すると ¹⁰C の超微細分裂線が ESR スペクトルに生ずる。このような ¹⁰C 分裂や ESR g 位ならびに ESR 線の幅は表6に示してある²⁰。

*線照射により KBr disk 内で HCO₃- から生ずる CO₃- は HCO₂ からの CO₂- の場合に比較してその収量が悪い²³)。たと えば、0.05 mg のギ酸カリウムを 0.5 g の堪化カリウムに入れ て、これを 450°C で 5 分熱すると最適量の HCO₃- の単量体が えられて そつ disk を照射すると約 10 * mol の CO₃ が生ず るが、こい量は CO₂ 、 明合1 更白 10 倍少ない。 1. (O₃27) T. Adl, E. Bealan, 5. C. Hisatune, to be perferred.

表 6	ハロゲン化カリウムマトリックス内に隔離された
	CO <u>r</u> - と CO _I - ラジカルの ESR 結果の

マトリ	ックス	g	線幅(gauss)	^{」,} C 分裂(gauss)
CO₂⁻	KCI	2.0005	14	133
	KBr	2.0004	19	130
	KBr(unheated)	2.0014	36	155
	KI	2.0006	28	135
	說差	± 0.0003	±I	±1
CO3-	KCI	2.0113	3.7	12.0
	KBr	2.0121	4.8	12.0
	KI	2.0138	5.6	
	課差	± 0.0003	±0.3	±0.5

注 a) 常温の実験結果,引用文献 22)と 26) 参照,



図 23 KCl マトリックス内における CO3- ラジカルの 二次減少反応(KCl, 96°C)

のラジカルはマトリックス内で CO₂- ほど安定でない。その崩壊 は図 23 で示してあるように二次反応で起こる。この図の実験で は温度が 96°C でありラジカルの 半波期は わずか 17 分であっ た。崩壊反応の生成物は反磁性体であるから,この反応はラジカ ルの二量体化であると 推定できる。 KCl マトリックスで 70~ 120°C 間ては速度定数は 1.8×10¹⁰ exp[-14.8 kcal/RT](mol/ 1)⁻¹·sec⁻¹ てある²⁰)。したがって 25°C て増化カリウム中では半 減期が 44 時間となるが, CO₂⁺ の場合は同温度で1年以上の半 減期をもっている。また CO₃⁺ は KBr や K1 マトリックス中て はよりはやく減少する。

 CO_3 -のラジカルを含む塩化カリウムの disk の温度を常温か ら徐々に低温にすると、その ESR 線の幅が最初は細くなる。し かし温度が -150° C 以下になると線幅はふたたび広くなり、そし て液(公園紫温度で線はついに3本に分裂する。これらの ESR 線 から求めた g 値は 2.0067、2.0088 と 2.0152 てあるが、Chantry らいによりギ酸カリウムの単結晶から観測された結果と大体一致 している。このような分裂は KBr マトリックスては見られなか った。塩化カリウムの場合 -150 から -190° C ぐらいの 温度 間では、 CO_3 -の ESR 線の幅は Arrhenius 式の温度関係を示 す。図 24 は KCl マトリックスのもので、この直線から活性化エ ネルギーは 1024 ± 60 cal/ mol の barrier と求められた。KBr や KI マトリックスでも同様な直線がえられるが、活性化エネルギ ーは KCl マトリックスの場合よりかなり低い。



L4 24 KCl マトリックス内における CO₃- ラジカルの ESR 線幅の温度による変化(CO₃-/KCl)

4 総合的考察

4.1 溶質の分子環境

簡単な除イオンのナトリウムまたはカリウム塩を臭化カリウム などの粉末とまぜ、それを加圧して disk にすると、その disk の 最初の 赤外吸収スペクトルは ある程度粉末の まぜ方に 影響され る。たとえは粉末をませる時間によって少し異なったスペクトル がえられたり、また粉末を freeze-dry 法てつくればその disk の 赤外吸収が違ってくることもある。 しかしこれらの disk をいっ たん加熱すると、 溶質そしておそらく溶媒もそれそれ disk 中に 拙散して最後には同一のスペクトルがえられる。このようなスペ クトルは何度も容易に再生することができるはかりてなくその吸 収蓄の波数に合マトリックスにより一定心値をもっている。もっ ともよしく社室されたシアン数イマンの場合中のにはこっような

28) G. W. Chantiv, A. Horsfield, J. R. Morton, D. H. Whitten, Mol. Phys., 5, 589(1962). disk からえられたスペクトルと OCN⁻ O doped single crystal** によって測定されたスペクトルとは完全に一致している。したが って disk 内での OCN⁻ イオンの分子環境は dope された単結 品の中の場合とまったく同じであるといえる。しかしながら disk はもちろんマトリックスの微結品からなり,その多くの結晶は熱 したあとても OCN⁻ を含んでいないと想像される。結局 doped single crystal と disk との違いは後者は単に多くの dope された 微結晶がばらばらな方向に圧縮されているにすぎない。実験の点 から見れば,いうまてもなく disk 法でマトリックスの固溶体を つくる方が単結晶を晶出することよりはるかに簡単である。その 上 disk 法ては分解温度の低い 化合物の固溶体をもつくりうる可 能性がある。このような特長があるにもかかわらず,多くの分光 学者は固溶体の研究には disk を使用していない。

ギ酸イオンはその熱分解温度が余り低いのてハロゲン化アルカ リの単結晶方法では研究できない。 しかし 3.1 て述べたように disk 法ではこの化合物でも容易に固溶体がてきる。そして OCN-の場合のように、その赤外吸収の波数は表しのようにマトリック スにより特性振動数をもっている。 しかし このような 固溶体の disk 中でギ酸塩の分子のまわりのイオンは全部マトリックスのイ オンであると推定されるが、この分子環境はそれほど結晶性をも っていないと思われる。なぜならば、この溶質イオンがマトリッ クス内に溶けこんだのちのスペクトルの異常な変化はギ酸イオン の構造にも変化があることを証明しているからである。この分子 構造の変化がどのようなものであるかは表1にある摂動数の同位 体効果により定量てきる。CO2 の逆対称伸縮と CH 面内変角と の振動数の同位体効果による変化は Car 対称の Bi 対称種に対す る摂動数の積の法則によく合うのて、ひすんだギ酸イオンの対称 佳は普通のイオンと同様だとしてよい。そして CO と CH の原 子間隔をそれぞれ 1.09Å と 1.25Å と仮定すれば, OCO の角 度は 136・と計算てきるい。したがってカルホキシル基の原子価 角にはかなりの変化がまご。この結果は各赤外吸収帯のシフトの 方向やその強度変化とも一致している。またひずんだイオンの力 の定数を近似的に計算してみると、CH 伸縮の力の定数は4.3 か ら3.8 mdyne/A に変化し、この結合の面内変角の力の定数は1.3 から 1.4 mdyne-Å/rad² と異なってくる。 その上, CO 伸縮定 数は 8.7 から 9.8 mdyne/A に増加する

圧縮されたマトリックス内にトラ、フされた構造のですんだ HCO₂- は熱力学的に不安定てある、3.1 に前述したとおりに disk を数週間放置するとですんた分子がある程度もとの構造にも どる。常湿てのこの変化はおそいが、この玩象により潜賃イオン が固密体をつくったときはマトリ クスの伝結晶の表面の近くに 溶けこんていると推定される。キ酸イオンの熱分解反応(大3)な らびに CO₄- ラシカルの減少速度(1を23)かともに二次反応とな ることなどの実験結果は溶質イオンがマトリ クス結晶に中にあ まり深く溶けこんていないことを示す。

溶質分子が C₂Oe⁻⁻ や問イオンを交換しないシュウ酸カルレウ ムのような大きいものになれば、その分子の周囲にあるイオンの 整列状態はもっとみたれているてあろう。この場合にはに 12, 13 のように熱処理された disk のスペクトルはもとの disk のスペク トルと明られに違っているが、そいパンドの言数はマトリークス

*3 臭化カリウムに少量で OCN で高作して単結晶とした すの、引用人献 32)参照。 を変えてもあまり変化セず、てたそいパンドの幅も固着体のもの より一般的にかなり広い。溶質分子のすく這くのマトリックス分 子の配列はある程度結晶状かも知れないが、ギ酸イオンの場合よ りはその結晶性が発達していないことは確かてある。固体内にお ける大きな溶質分子の環境はあくいは液体内の分子の瞬間的環境 の構造に似ているかもしれない。したし液体の場合よりももっと 溶質分子の構造が disk の中に ひす むことは 予想てきる(又5 参 照)。

各マトリックスと同常体となった OCN⁺ の赤外収取スペクト ル⁴⁰と塩化カリウムに腐法された CO₃⁺ イオンラジカルの ESR 収収帯の濃度変化⁴⁰はさらに高資イオンの分子環境について知見 を与える。 表 7 には 3 種のハロゲン化 カリウムに 控散された OCN⁺ の基準振動の実置値と その調和振動数がならべてある。 この結果によるとマトリックスを変えた場合に生ずる振動数のシ フトは実調値を用いても、あるいは結合振動、倍振動の呼吸汚か ら計算された調和振動数を使用しても同じような値がえられる。

表 7 ハロゲン化カリウムマトリックス内における OCN-の基準振動数の

• • • •	マト	リックス(47	°C)
NV 1	KCI	KBr	KI
v1, 2v	(1297.5	1292.6	1288.3
Fermi Doublet	(1210.6	1205.4	1200.6
20	631.1	629.3	628.0
2,5	2181.8	2169.6	2155.8
ωı	1259.5	1254.0	1248.7
ω_	639.1	636.9	635.5
ω	2230.2	2218.1	2201.1

注 a) ν - 実約値, ω = 認和振動設、単位 cm⁻¹, 引用文献 11) から。

約月マトリックスを変えても OCN⁺ ニホテンシャルエネルギ ーニル門和定数はほとんど変化セナ振動数のシフトは主としてホ テンシャルの二次項によるもいと結為てきる。 また disk の温度 を低下したときにブルーシフトを示すことから、イオン間には引 力よりも反発力の方が作用していると考えられる。さらに基準振 動っパンドの幅は 温度が 下がるにしたがって狭くなる。 しかし CO3⁻ ラジカルの ESR スペクトルは逆に, 図 24 に示されたよ うに温度低下とともにその幅が広くなる。そしてそのスペクトル 2. 設体窒素温度で3本の線に分裂する現象は、KCIマトリックス に隔離されたこのラジカルは常温では割合に自由に回転している ことを示唆する。この回転は温度が -150°C 以下になると束縛 され、また液体窒素温度ではまったく静止する。したがってに24 いようた Arrhenius 式のエネルギーはこの回転に対する降壁と見 イニとがてきる。このような解釈によると、KBrマトリックスで |1版イオンCの空孔は KCI のマトリックスにくらべて大きいので 1回 barrie はかなり減少するものと推定される。実際の実験結 果は そいとおりてあり, 前に 述べたように 鼻化カリウム内ては CO₃- の ESR スペクトルは液体窒素温度でも分裂しない。

4.2 TGA 法と disk 法の比較

赤林分光法に用いるハロゲン化アルカナdisk を固体の化学反応 c 研究 (さ)のマトリックスとして仕用すれば、 TGA 法に起こ ア (く)代称の制限や問題を守くことい、きることは 3.2 に述べ たつき 「里により十分に証明されていると思う。とくに、disk 白

て起こっている化学反応を赤外吸収スペクトルて観測すれば、直 接に反応れ、生成的および中間体などの皮度変化を固定できる。 そして各分子のいくつかの限収帯から数個の反応速度定数を求め ることがてき、それにより実験結果やその解釈に矛盾があるか否 かた確からることもてきる。disk による実験法はキ散カルシウム やシュウ酸カルシウムの場合のように TGA 法と同一の結果を与 えるばかりてたく TGA に不適当な反応,たとえは異性に反応や 重合反応のような研究もてきる。 もし TGA 実験に直接 disk を トレール: (UK 10 参照), 間点の伝い元素不適当であった化合物も 認べることが可能になり、また強く発熱したり吸熱する反応によ り TGA 法特の志慶が允赦に変化することを防止することもてき そ。たとえばマトリックスにうすめていないギ酸カルシウムやシ ュウ欧カルシウムの TGA から木めた反応速度定数はいつも赤外 仮収スペクトルからえた値より大きいが、これらの化合物をKBr disk に入れて TGA の実験をすると赤外と同一の結果がえられ る。また1く6のように異なった二つのスペクトルを生じた結晶の 表面による作用もおそらく disk により波少てきるてあろう。 一 殻に disk によりえた化学反応の結果は、 気相や液相から示めた 結果とそれほど相違しないことは disk が単に 便利な反応容器に すぎないことを示す。

しかし disk の実験方法にも制限はもちろんある。たとえばハ ロゲン化アルカリの disk は普通 650°C ぐらいよりす高く熱する ことがてきないので、 耐火物の化学的研究は disk では困難であ ろう。しかし属4 て示してあるように BH₄ の酸化が KBr disk 内て起こり、その生成れの BO₂⁻ イオンがさらに重合したことか ら見れば、あるいは耐火物が合成される段階の素反応は disk 内で も研究できそうてさる。 disk 法にあるもう一つの欠点はいつもハ ロケンイオンジマトリックスとして存在していることで、 このた めに普通の disk ては得高できない反応もちることと思う。 しか しこういう場合にはハロゴン化アルカリ以外のマトリックスを使 用てきないこともない。 ただその好しいマトリックスが適当なス ヘクトル は長郎やに「くて」を持っていなければそれて 十分であ る。このような好しい を呼のマトリックスの研究は今後行なう必 要がある。

4.3 CO2⁻ イオンラジカルの化学

キ酸塩、ショウ酸塩や炭酸水素塩の各イオンの熱分解反応の研究により種々に興味ある変わった化学反応が disk 内て起こって いることがわかった。これらの反応は CO₂- ラジカルに関する ものであると思われるが、現在までの実験結果によるこつぎのよ うな生成物を与える。

2 HCO <u>s</u> ≁ → C	•	2 HOCO ₂ -	(3)
----------------------	---	-----------------------	-----

- $2 \text{ HOCO}_{2}^{-} \longrightarrow 2 \text{ HCO}_{2}^{-} + \text{O}_{2}$ (4)
- $2 \operatorname{CO}_2^- + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \longrightarrow \operatorname{HCO}_2^- + \operatorname{HOCO}_2^-$ (5)
- $C_2O_4^{--} H_2O \longrightarrow HCO_2^{--} HOCO_2^{--}$ (6)

反応(3)はキ故イオンの熱分解のさいにごず規酸水素イオンが 観測されたことに基づくものである¹⁰⁰。この副生成物は主として 最初の熱処理のときに 現われ,その収益は酸素ガス中て ねった disk を使用した均合の方が多い。また DCO₂= を分解すれば DOCO₂= が現われる。以15は反応(4)の何てある^{21,64})。この反 応は一次にじてたり、また方程式(3)の逆にじてかくしましれな してし(5)と(6)は大体同じものてあり、前者は半般くオンの 方程時代にここにに思いざいが、後者は200~1 (4)の熱分解のと 1156

CO₂- ランカルは HCO₃- いモノマーと ア 専門射すると少々 disk 内に現われる中、 しっしこいさ、い主要な生成では CO₃-ラジカルてなり(4-22 参(4)、こいラレカルは広に述べたように 二次反応に成少する 予読(イオンを KBr disk としてア-以て照射 しても CO₂- ランカムジトラップできる中、 そして奇破イオン の熱かっ反らしは HCO₂- さっしもなり代わてきる。こ、反応は一 次反応であり約26 kcal/ and い活性化エスルギーさらっている。

KBr disk 法により COデ イオンラジカルの化学的性質の他に, この今子の礼理的母母にもようろことがてきた物。 こいラジカル の対称性は C2: こちると伝定てきるから、CO2 逆対称伸縮振動 の同位体均果により分子の原子信角を計算することができる。そ の結果は 127- となど, こ。信は19前 Morton3の が ESR 結果か ち計算した値とよく一致している。CO2 い赤外取収スペクトル には 1671 cm 1 にある 強いバンド のほかに 1424 cm 1 と 849 cm-1 にごく引い吸収帯がちこ。役者の両バンドはちまり強度が 強くないのてラジャルン ESR スペクトルとの[4-19 いような[4] 係は確かめられないが、その振動数は CO2 対称伸縮振動と変角 |振動としては適当てある。もしラジカル内の CO 以子に属をギ酸 イオンの場合と同様に 1.25A とすれば、伸縮一力。定費と変角 の力の定数とはそれそれ 8.42 mdyne/A と 3.23 mdyne-A/rad² と計算できる。これらい値はギ酸イオンの力の定数とほぼ同じて ある。最後に、紫外伝収スヘクトルに弱く現われた 365 mµ のパ ンドのビーク分子段光係数は 88(mol/l) -1.cm 1 てある。

4.4 不純物の問題

ハロケン化アルカナの disk を熱した場合によく不む的として 現却れる簡単なイオンの赤外吸収スペクトルを表す。3,5と7に ならべ、カる。 この中にもっともよく観測されるものは OCN-イオン、ある。著者らが disk とした有限もよび伝授化合物のほ とんと全品が熱处理波 OCN- の特徴である 2170cm 中のパンド を示した。これ本統約はアンモニウムイオン たたはアミン化合物 と異な点また、エカルナキンル基を含む化合約という熱気応によっ

- 29) E. Beahm, Ph. D. Thesis research in progress, The Pennsylvania State University.
- 30) J. R. Morton, Chem. Rev., 64, 453(1964).

て生する。たとえば、NHにイオンとHCO。T、COにT、HCO2T, CH₅CO2T などのいずしいととともに KBr disk 内て独するとす く OCN がてきる。実は OCNT イオンの基準振動発析に必要 な同位体を含んだ分子は disk 内て NH4+ の同位元素イオンと CO4T の同位元素イオンを執することによって 合成し たゆ。 freeze-dry 法などに用いる内留水も OCNT が生ずる原因となる こともちる。たとえば、KBr disk を新しくつくった蒸留水とす ぐ freeze day を行なえにその disk を新しくつくった蒸留水とす く freeze day を行なえにその disk を新しても OCNT は現われ ない、しいし freeze-dry の水溶液を数目実験室の空気にさらす とそれいらつくった disk は熱処理後 OCNT のスペクトルを示 す²⁰。

一定基礎または多塩基酸の塩と disk 内て熱かっすると、必ず 炭酸水素塩とギ酸塩とのイオンが不応約として 発生する。 この 場合には二酸化炭素もよく disk: 内にトラップ された二酸化炭素 の赤外吸収スペクトルを発表している。キ酸塩やシュウ酸塩の熱 分解の場合のように一酸化炭素が発生すると、このガスは disk 内 て炭素と二酸化炭素とに不均一化するようてある。したがって育 核酸塩が内部で分解された disk はいつも 黒すんた色を呈する。 普通一酸化炭素は disk 内にトラップできないか。マンガンイオ ンのような金属イオンが disk の中にあれは一酸化炭素も 隔離さ れることもある。

 BO_{z}^{-1} イオンは試薬扱うマトリックス塩を熱するとときどき観 割されるが、このイオンは水の場合のように 困難な 問題てはな い。一般の disk のつくり方ては、完全に水をのそくことはてき ないが、もしこの disk を 50° C ぐらいて熱すると disk 内にト ラップされた水のほとんどいのぞかれる。そして国2のように3 μ にある吸着水の赤外バンドが 熱したのちの disk ては見られな い場合が多い。また圧縮 die から取り出した直後の disk はその 表面に水がつきやすいが、この水も熟によりすぐ取り除かれる。

終りに東京大学理学部に学教室に滞在中に延々とお世話になっ た島内武彦教授,中川一朗助教授,ならびに研究室の方々に厚く お礼申しあげる。また本論文を書くにあたり原稿を 詳細に訂正 してくださった中川一朝,大西孝治 両博士に 感謝する。この研 党は National Center for Radiological Health (U. S. Publi Health Service) と Directorate of Chemical Science (U. S. AFOSR)により支持されたものである。

AF-AFOSR-67-0907A

A provent recovery classified Premay Learning Premay	DOCUMENT CON	HTROL DATA - R &	D	n starall rap of the Innertical
Pennsylvania Mater Intersity Inclassified Penparisen of Chemistry Reform the field Reform the field Reforme field Reform the	University At 1.13	2	A. REPORT	SECURITY CLASSIFICATION
Interestity tark, Pennsylvania 16002 Neroner strik Interestity tark, Pennsylvania 16002 Neroner strik CEGNPTUT, IF (EGTOPE al report and lackative darse) Scientific=latterim Scientific=latterim Automast Former, middle middle, but a mennes Automast Former, middle middle, but a mennes Automast Former, middle middle, but a mennes Automast 1020 Action of the maximum Automast 1020 Action of the maximum Action of the maxim Action o	Pennsylvania State University		Hncla:	wified
Introduction Contract (a) Intervention Scientific Classific Contract (a) Autingstific Scientific Scientific Scientific	Department of Chemistry University Dept. Depression 16002	(». GHOUP	
APPOART THLE CHENTICAL REACTIONS IN TONIC MATRICES OEXAMPLE OEXAMPLE Scientific	Oniversity Park, remisylvania 16002			
CHEMICAL REALTIONS IN TONIC MATRICES Scientific	REPORT TITLE			
OCSCAPTIVE of report and inclusive dates) Scientific	CHEMICAE, REACTIONS IN TOXIC MATRICES			
She full field mark middle middle field mark I. C. Hisatsunc Angust 1969 Contract on grawt no. An-AFOSK 67-0907A PROJECT NO. 9536 Contract on grawt no. An-AFOSK 67-0907A PROJECT NO. SoftMaurion statement 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. 1. UpperLementary NOTES JOURNAL Nippon Kagaku Zasshi V69 N12 pp1143-1156 December 1960 1. Astract of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradiation, and their kinetics can be followed spectroscopy agree with those from the thermogravine trice analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigated by electron spin resource and the decay of these radicals can be followed by electron spin resource spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigated by electron spin r	DESCRIPTIVE HC (ES (Type of report and inclusive dates)			
1. C. Hisatsunc REFORD TATE 14 30 Angust 1969 14 30 * CONTRACT OR GANNE NO. AF-AFOSK-67-0907A 30 * PROJECT NO. 9536 30 * 61102F 2* ORIGINATOR'S REPORT NUMERIES A GINAL TAREMENT 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. * SuperLementArw Nots JOURNAL Nippon Kagaku Zasshi V89 N12 pp1143-1156 12. SPONSORING MILITARY ACTIVITY AF OFFICE of Scientific Research (SIK?) 1400 Wilson Blvd. Arlington, Virginia 22209 3.485TRACT Pressed alkali halide disks , which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions carbo e axamined; These ics carbo followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigned with these disks by infrared spectroscopy agree with those from the thermogravimetric analysis. In gomma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals carb be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigned with isolation studies. D FORM.1473 UNCLASSIFIED <td>SCICNIIIICINICTIM ANTHOR(S) (First name, middle initial, last name)</td> <td></td> <td></td> <td></td>	SCICNIIIICINICTIM ANTHOR(S) (First name, middle initial, last name)			
PRODUCT DATE 12 30 Arrend Street 14 30 ** CONTRACT ON GRANT NO. Arrend Street 30 AF-AFOSR-67-0907A 9536 3* ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING ** OBJ303 ** ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING ** 001303 ** ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING ** 0131010 ** 001301 ** 0131010 ** ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING ** 013102 ** ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING ** 013102 ** ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING ** 013103 ** ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING ** 013102 ** ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING ** 013102 ** ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING ** 000000 ** ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING ** 0000000000 ** ORIGINATOR'S REPORT NUMBERING	I C Hisatsuno			
Anguist 1969 14 30 • CONTRACT ON GRAFT NO. 95.06 14 30 • CONTRACT ON GRAFT NO. 95.36 30 30 • CONSTRUCT NO. 9536 95.07 96.07007 MUMICATOR'S REPORT NUMBERS that may be available to the may b				
August 1969 Contract on GRAFT NO. AF-AFOSR-67-0907A 9536 Gillo2F Golgog Desember 1968 Castract Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradi- ation, and their kinetics can be followed spectroscopy agree with these from' the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectros can be induced that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetic as and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	REPORT DATE	74. TOTAL NO. OF P	AGES	76. NO. OF REFS
 CONTACT ON GRANT NO. AF-AFOSR-67-0907A PROJECT NO. 9536 960102F 601303 2. 601303 2. 061303 2. 061303 2. 061303 2. 061303 2. 061304 2. 061303 2. 061304 2. 061303 2. 061304 2. 061304 2. 061304 2. 061304 2. 001304 2. 001304	August 1969	14		30
AF-AFOSR-67-0907A PROJECT NO. 9536 95. OTHER REPORT NOISI (Any other numbers that may, he availance its report AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041T. 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. L SUPPLEMENTARY NOTES JOURNAL Nippon Kagaku Zasshi V09 N12 pp1143-1156 December 1968 A ASTRACT Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradi- ation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving.weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin freesonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	CONTRACT OR GRANT NO.	94. ORIGINATOR'S F	REPORT NU	MDER(S)
PROJECT NO. 9536 61102F 601303 DISTRIBUTION STATEMENT 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. 1 SUPPLEMENTARY NOTS JOURNAL Nippon Kagaku Zasshi V89 N12 pp1143-1156 December 1960 3. ABSTRACT Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradi- ation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from' the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	AF-AFOSR-67-0907A			
9536 61102F 601303 Distributions statement 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041T. 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041 AFOSR 69-2041 AFOSR 69-2041T. AFOSR 69-2041 AFOSR 69-2041 AFOSE AFOSE AFOSE 69-2041 AFOSE AFO	PROJECT NO.			
61102F 601303 OSTABUTION STATEMENT 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. LAFOSE 69 - 2041T. AFOSE 69 - 2041T. AFOSE 69 - 2041T. 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. LAFOSE 1960 2. ABSTRACT Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradi- ation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopically. In thermal decomposition reactions of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies. D MILASIFIED Security Classification	9536	Sh. OTUER PERCET	NOIS /A-	other numbers that any to see the state
AFOSK 09-20411. AFOSK 09-20411. A Distribution statement 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. A SUPPLEMENTARY NOTES JOURNAL Nippon Kagaku Zasshi V89 N12 pp1143-1156 December 1960 3. ABSTRACT Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradi- ation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving, weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopically. In thermal decay of these radicals can be followed by electrons pin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies. D room studies.	61102F	this report)		
 DISTRIBUTION STATEMENT This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. LINPPLEMENTARY NOTES JOURNAL Nippon Kagaku Zasshi V89 N12 pp1143-1156 December 1960 AF Office of Scientific Research (SRC) 1400 Wilson Blvd.	681303		OQK	09 - ZU41 T.
 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited. LSUPPLEMENTARY NOTES JOURNAL Nippon Kagaku Zasshi V89 N12 pp1143-1156 december 1968 Lasstance AF Office of Scientific Research (SRC) 1400 Wilson Blud. Arlington, Virginia 22209 ABSTRACT A MESTRACT Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradiation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies. 	DISTRIBUTION STATEMENT			
 L SUPPLEMENTARY NOTES JOURNAL. Nippon Kagaku Zasshi V89 N12 pp1143-1156 ¹² SPONSORING MILITARY ACTIVITY AF Office of Scientific Research (SRC) 1400 Wilson Blvd. Arlington, Virginia 22209 ABSTRACT Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradi- ation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving, weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from' the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies. 	 This document has been approved for is unlimited. 	r public release	and sal	le; its distribution
AF Office of Scientific Research (SRC) 1400 Wilson Blvd. Arlington, Virginia 22209 Arstract Arstract AF Office of Scientific Research (SRC) 1400 Wilson Blvd. Arlington, Virginia 22209 Arstract Arst	I. SUPPLEMENTARY NOTES TOUDNAT	12. SPONSORING MI	LITARY ACT	
1400 Wilson Blvd. Arlington, Virginia 22209 3. ABSTRACT I down and a set of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradi- ation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from' the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies. UNCLASSIFIED Security Classification	JUURNAL Ninnon Kogoky Zacchi V80 N12 pp1143-11	AF Office	of Scier	tific Research (SRC)
Arlington, Virginia 22209 Arlington, Virginia 22209 Asstract Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradi- ation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving, weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from' the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies. D roow 1473 <u>UNCLASSIFIED</u> Security Classification	December 1968	1400 Wilso	n Blvd.	
The ABSTRACT Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradiation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.		Arlington,	Virgin	ia 22209
Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradiation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving, weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	3. AUSTRACT .	_		
Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradiation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.		+		
D FORM 1473 UNCLASSIFIED Security Classification	Pressed alkali halide disks w	hich are used co	mmonlv	to obtain the
in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradi- ation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from' the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	infrared spectra of solid compounds	, are found to b	e convei	nient matrices
can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradi- ation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from' the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	in which solid state chemical react	ions of organic	and inor	rganic ions
ation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from' the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	can be examined. These reactions C	an be induced th	ermallv	or by irradi-
decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from' the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	ation, and their kinetics can be fo	llowed spectrosc	opicall	v. In thermal
DD FORM 1473	decomposition reactions involving.w	eight changes. t	he kine	tic results
the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies. DD FORM 1473 UNCLASSIFIED Security Classification	obtained with these disks by infrar	ed spectroscopy	agree w	ith those from'
radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	the thermogravimetric analysis. In	gamma irradiati	on studi	ies, ion free
the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	radicals are trapped readily in the	se disks even at	room te	emperature, and
spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	the decay of these radicals can be	followed by elec	tron spi	in resonance
great, their chemistry as well as their absorption spectra can be inves- tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.	spectroscopy. When the concentrati	ons of these rad	icals an	re sufficiently
tigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies. DD FORM.1473 UNCLASSIFIED Security Classification	great, their chemistry as well as t	heir absorption	spectra	can be inves-
pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies. DD FORM 1473 UNCLASSIFIED Security Classification	tigated. Experiments carried out t	o date indicate	that the	e use of
matrix isolation studies. DD FORM 1473 UNCLASSIFIED Security Classification	pressed disks can extend the field	of solid state c	hemical	kinetics and
DD FORM 1473 UNCLASSIFIED Security Classification	matrix isolation studies.			
DD FORM 1473 UNCLASSIFIED Security Classification	``			
DD FORM 1473 UNCLASSIFIED Security Classification		-		
DD FORM 1473 UNCLASSIFIED Security Classification				
DD FORM 1473 UNCLASSIFIED Security Classification				
Security Classification	والأكفاء والبابان ويتباد البالانتها ويعدى وفيهما والعبون والأن أودي فوجعتك البداء المتقاب المحفي فالمتقاد والمحمد والمحاد			ASSIFIED
	DD FORM 1473	UNCLASSIFIED Security Classification		
	DD 100 1473		Securit	y Classification

;