



Title	觸媒體構造の研究(第1報) : 重合觸媒としての硫酸及び燐酸の構造に就いて
Author(s)	山口, 成人
Citation	觸媒, 1, 83-85
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22384
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P83-85.pdf



觸媒體構造の研究 (第1報)^(*)

重合觸媒としての硫酸及び磷酸の構造に就いて

山口 成人

緒 言

本報告に於ける硫酸及び磷酸の構造の追求は、専ら電子廻折によりなされた。

1. 實 験

市販の純硫酸及び粘稠な正磷酸を試料とした。電子廻折用試料膜の調製は白金網法 (Net Method)⁽¹⁾による。これ等二物質は常に廻折量を與へた。量に關して實測された s -値 ($s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$; λ : 波長, θ : 廻折角) は第1表に示される。

第 1 表 ($s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$)

s	H_2SO_4		H_3PO_4	
	山	谷	山	谷
1.44			1.73	
		2.61		3.45
3.40				
		4.05		
5.32			5.30	

2. 構造の決定

(1) 定性的考察 第1表に見られるやうに、硫酸は3本の量を與へるが、磷酸は2本の量を與へる。 H_2SO_4 に於ける S の原子番號は16, O のそれは8であり, H は殆ど電子線の散亂に與らない。 H_3PO_4 に於ける P の原子番號は15である。従つて、電子線の散亂に關する限り兩者は殆ど同一である。又 SO_4^{2-}, PO_4^{3-} は何れも tetrahedral ion であつて、それ等ダイメンジヨンは近似である ($S-O: 1.55 \text{ \AA}, P-O: 1.57 \text{ \AA}$)⁽²⁾ 従つて、若し兩者の液體構造が同一ならば、殆ど同一の廻折が觀測さるべきである。しかるに第1表に見られるやうに、兩者は明瞭に區別され

(*) 觸媒研究所報告第 10 號

(1) S. Yamaguchi; Sc. Pap. I. P. C. R. (1940)38,142

(2) L. Pauling: Nature of Chemical Bond, 1940

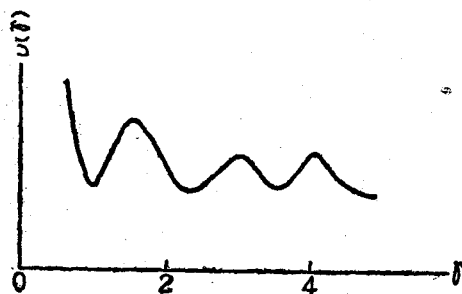
る。故に硫酸と磷酸とでは tetrahedral ion の相対的位置が異つてゐることを知る。これ等 tetrahedral ion は H を通して水素結合により結合してゐる。tetrahedral ion の “binder” のである H が、硫酸では 2 箇、磷酸では 3 箇であるから、如上の現象は當然である。

(2) Radial Distribution Method

$$D(r) = \frac{\sum I_k \sin s r}{k k s r} \quad (\text{但し } D(r): \text{物質中の廻折能の分布函数. } s_k: k \text{ 番目の量に対する } s \text{ 値. } I_k \text{ 量の visual Intensity.})$$

値。 I_k 量の visual Intensity.)

如上の式を第 1 表に得られた観測に適用した。その結果は第 23 圖の如くなつた。第 23 圖に従へば、廻折能の分布の極大値は 1.5 A, 2.8 A, 4.0 A



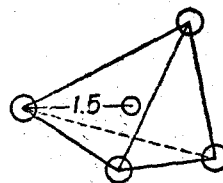
第 23 圖

である。 H_2SO_4 , H_3PO_4 に就いて $D(r)$ 曲線は殆ど同一であり、殊に極大値は有効數字 2 桁の範圍でならば完全に一致してゐる。

液態硫酸及び磷酸の中の SO_4^{2-} 及び PO_4^{3-} が tetrahedral ion であることは種々の實驗結果から既知である。それによれば S-O 距離及び P-O 距離はそれぞれ 1.55 A 及び 1.57 A である。

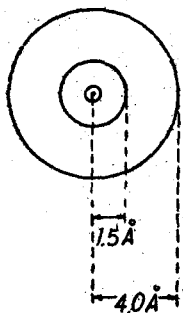
(第 24 圖参照)

従つて本報告の實驗、即ち第 23 圖に於いて得られた $D(r)$ を極大にする $r=1.5$ 及び 2.8 は、それぞれ tetrahedron の重心と一隅との距離及び tetrahedron の一稜に相當する。 $r=4.0$ A に於ける $D(r)$ の極大値が問題である。 $r=4.0$ で $D(r)$ が極大になることは「tetrahedron の重心から 4.0 A の球殻上で原子の密度は極大である」事實を意味する。



第 24 圖

(第 25 圖参照)。従つて一つの tetrahedron から 2.5 A の所に、他の tetrahedral の O^{2-} が位置してゐることを知る。一般に O^{2-} が水素結合をなす際の O-H-O 距離は約 2.7 A である。従つて本報告で見出された 2.5 A は、「tetrahedral ion は水素結合によつて結合してゐる」ことを證明する。



第 25 圖

(3) I-s 曲線法

$$I(s) = \sum_{i,j} Z_i Z_j \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}} + \int_R^\infty Z(r) \rho(r) \frac{\sin s r}{s r} dr$$

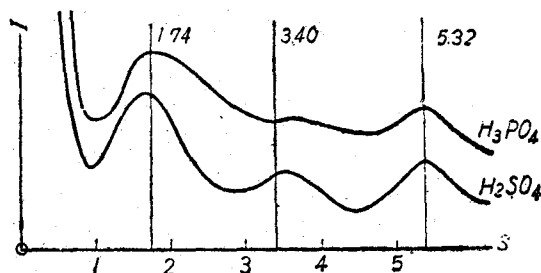
$I(s)$ 廻折強度。 Z_i : i 番目の原子番號。 r_{ij} : i 番目と j 番目との原子間隔。 $\rho(r)$: 或原子を中心とした他の原子の分布函数。

一般に非結晶物質の構造決定に用ひられる上の式をここでも用ひた。

上式の中の不連続項に對しては tetrahedron を假定し、連続項に於ける $R=4.0$ とした。 tetrahedron の重心原子を中とした $\rho(r)$ の値として、硫酸の場合と磷酸の場合との比 $\rho_{H_2SO_4} : \rho_{H_3PO_4}$

= 3:1と置いた。

以上の設定により、 I は s の函数として理論的に表現され、その結果は第26圖の如くなつた。第1表に観測された s 値と殆ど一致する。従つて、一つのtetrahedronの周りに配位するtetrahedronの数が、硫酸と磷酸とで異なることが結論される。tetrahedronの“binder”に相當する H の



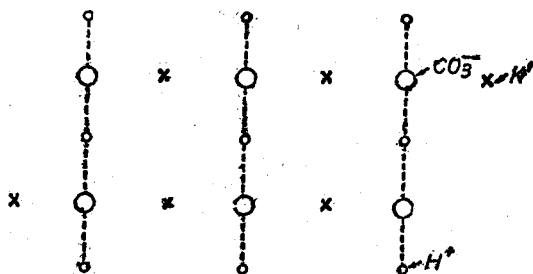
第 26 圖

數の相異から tetrahedron の配位の相異は必然である。

以上(2)、(3)の方法を行ふには、第1表に観測された s 値では少數過ぎる嫌があるが、如上の $\frac{1}{n}$ 定量的結論には支障はない。

(4) 水素結合に就いて

(1)、(2)、(3)に述べた方法によつて、液態の硫酸及び磷酸中では tetrahedral ion が水素結合によつて連結してゐることを知つた。化學結合の中で水素結合は弱い結合である。それを最も端的に示す實驗に、 $KHCO_3$ 結晶の二次元的劈開がある。この結晶中の CO_3 は水素結合により連結されてゐる。劈開は水素結合面に沿つて起るのである。溶態の硫酸、磷酸中の tetrahedral ion (第27圖参照)



第 27 圖

は、サイボタキンスにより水素結合の生滅とともに離散集合してゐる。この現象は $KHCO_3$ 結晶の水素結合面に沿つての劈開に相當する。従つて、觸媒體硫酸及び磷酸の表面には H^+ が存在してゐる。即ち硫酸及び磷酸の觸媒作用は、“tetrahedral ion の上に在る H^+ の作用である”と換言出来る。この種の接觸作用の詳細なる解明は、堀内博士の仕事に於いてなされてゐる。

脚註 * “binder”の数は、磷酸の場合が、硫酸の場合よりも多に拘らず、 $\rho(r)$ は前者に於けるより後者に於ける場合が大い點は一見奇異である。