



Title	觸媒體構造の研究(第2報) : 重合觸媒としての鹽化アルミニウムの構造
Author(s)	山口, 成人
Citation	觸媒, 1, 86-88
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22385
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P86-88.pdf



觸媒體構造の研究 (第2報)^(*)

重合觸媒としての鹽化アルミニウムの構造

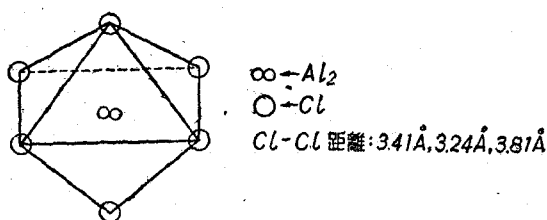
山口 成人

1. 緒 言

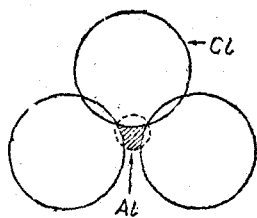
鹽化アルミニウムの固態及び氣態構造はそれぞれX線及び電子線によつて明らかにされてゐる。従つて、ここで特別に著者が電子廻折により、構造追求をなす必要はない。然し、ハロゲン化カドミウム及び六水化鹽化アルミニウムの構造を、本研究で改めて電子廻折により討究する時に、重合觸媒としての鹽化アルミニウムの構造が初めて闡明されるやうである。

2. 鹽化アルミニウムの構造

X線的研究結果によれば、⁽¹⁾ 固態の鹽化アルミニウムは第28圖の如き構造をもつてゐる。



第 28 圖



第 29 圖

第28圖に示されるやうな Octahedron をなす Al_2Cl_6 なる Doppelmolekül が van der Waals 力により縮合して固態をなしてゐる。この分子構造を各原子間隔及びイオン半径を入れて描き出して見れば、第29圖の如くなる。圖示のやうに Cl^- は相互にその電子雲を重ね合ふ箇所もあるが、互に離れて内部を覗かせる箇所もある。後者の箇所では Al^{3+} はが外部へ露出してゐる。この露出現象が問題である。この現象を他物質を以つて見出し、この物が如何なる化學的舉措をなすかを考察した。

3. ハロゲン化カドミウムの構造と化學性

ハロゲン化カドミウムが、何れも層格子 (Schichtengitter) をとることは X 線的に既知である。⁽²⁾ 本報告に於いて著者は白金網法を用ひて單結晶膜からの N 模様を観測することにより、益々層

(*) 觸媒研究所報告第 11 號

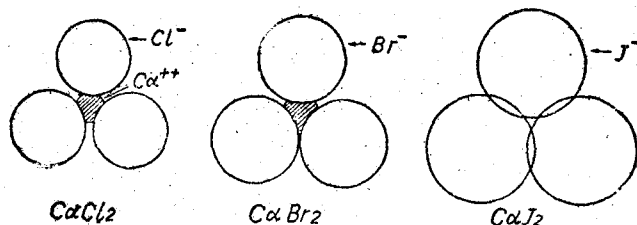
(1) J. A. A. Ketelaar; Z. Krist. 90 (1935), 237.

(2) L. Pauling; Z. Krist., 74 (1930) 546.

(3) S. Yamaguchi; Sci. Pap. I. P. C. R., (1940) 38, 142.

腐蝕體構造の研究

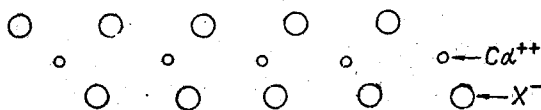
格子性を確めた。かかる単結晶のマクロ分子の表面は、他の如何なる表面も存在せず、第 30 圖に與へられる表面のみである。従つて議論は單純で又便利である。第 31 圖では單結晶膜の構造



第 30 圖

(III)一投影 (rhombohedral structure として)

が圖示される。



第 31 圖

— (III)一面 —

先づ外界へ向かう表面は、第 30, 31 圖に見られるやうに、 X^- (ハロゲンイオン) のみからなる層である。このことに関する限りは、 $CdCl_2$, Cd_2Br_2 , CdJ_2 に差別はない。然し、第 3 圖では結晶に於ける $X^- - X^-$ 距離と、 X^- のイオン半径 (Pauling による) とを正確に目盛つて描いた圖である。一見してわかる如く、 $CdCl_2$ の單結晶薄膜の表面には下から Cd^{++} が覗き出してゐる。 CdJ_2 では Cd^{++} は殆ど姿を見せない。第 1 表で $X^- - X^-$ 距離と X^- のイオン半径との關係を數值的に與へた。

第 1 表

	$X^- - X^-$ 距離	X^- のイオン半径 (r)	2r
$CaCl_2$	3.86 Å	1.81	3.62 (<3.86)
$CaBr_2$	3.95	1.95	3.90 (≈3.95)
CaJ_2	4.24	2.16	4.32 (>4.24)

これ等の單結晶膜を水蒸氣 (常溫 20°C 前後 10 mm ぐらゐに露出して後、廻折を行はしめたところ、 $CdCl_2$ は最も短時間に吸濕崩壊することを知つた。 $CdBr_2$ は約 1 日の壽命をもつが、 CdJ_2 であると 1 週間も依然明瞭な單結晶薄膜たることを示す N 模様に終始した。水分子は Cd^{++} に直接に配位せんとする性向をもつことは、一般に既知である。吸濕は Cd^{++} の場と H_2O の強双極子との相互作用に依ると思はれる。

6. 結 論

第 29 圖を通して述べたやうに Al_2Cl_6 結晶表面には Al_2^{6+} の露出がある。そのためにこのものは異常な吸濕性を示すと思はれる。事實、 Al_2Cl_6 に吸濕させる時には、 H_2O が Al^{3+} の周りに octahedrally に配位せる $Al_6H_{12}O_6 \cdot 3Cl$ の存在が證明される。

重合觸媒としての鹽化アルミニウムが、微量の H_2O 或ひは HCl を含むことを必須とするならば、強極性の H_2O , HCl は Al_2^{6+} により、觸媒の表面に裸の H^+ (Proton) を置くことを強ひられる。若しさうであれば、重合觸媒 Al_2Cl_6 の表面と H_3PO_4 , H_2SO_4 のそれとは、定性的に同一である筈である。