



Title	漆原ニツケルについて
Author(s)	漆原, 義之; 小林, 道夫; 西村, 重夫 他
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 107-115
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22486
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P107-115.pdf



漆原ニッケルについて

漆原義之・小林道夫・西村重夫・上原英男

(東京大薬理學部化學教室)

1. 緒論	107
2. 觸媒の製法について	107
3. 還元觸媒としての性質及びピラネーニッケルとの比較	108
4. 漆原ニッケルによる有機化合物の還元	108
A. 常温, 常压下に於ける還元	108
B. 加圧還元	109
5. 漆原ニッケルの物理的性状	111
A. 粉末X線廻折による研究	111
B. 電子線廻折による研究	115
6. 漆原ニッケル觸媒の活性の本質について	115

§1. 緒論 (略)

§2. 觸媒の製法

ニッケル塩の水溶液と亜鉛末又は Al 末を反応せしめて金属ニッケルを析出せしめ, 出来た接觸的に殆んど不活性の沈澱物をアルカリに温浸すれば非常に活性な觸媒が得られる。

此れが漆原ニッケルの製法の大略であるが其の操作を二つに分ければ

(A) ニッケル塩水溶液と亜鉛末又はアルミニウム末との反応

(B) アルカリによる温浸

となる

(A) ニッケル塩としては 塩化ニッケル, 硫酸ニッケル, 醋酸ニッケル等が考えられ, 夫々について実験を行つたが結局塩化ニッケルより製するのが最も活性の強いものを得るのに適している。

又金属末としては亜鉛末及びアルミニウム末等が考えられ何れも同じ程度の活性のものを作ることが出来るが, 操作の簡便さの点に於て, 亜鉛末を使用する方が数等優れている。

以下は皆塩化ニッケルの水溶液と亜鉛末の反応について述べる。

此の2種の物質を反応させて金属ニッケルを析出せしめる此の段階が觸媒の活性に最も重要な影響を持つのであるがその方法としては次の2通りが考えられる。

(i) 塩化ニッケル水溶液に亜鉛末を加える。

(ii) 亜鉛末中に塩化ニッケル水溶液を加える。

最初の製法は前者をとつていたが塩化ニッケル対亜鉛末の比を適当にした場合後者の方法がはるかに優れている事が分つた。此の場合亜鉛末中に加える塩化ニッケルの濃度は大きい程良く又反応温度も高い程良い。塩化ニッケルの品質は觸媒の活性に殆んど影響がなく唯亜鉛末はなるべく粒子の細かい物を使用する必要がある。

現在最も良いと思われる方法について実例を挙げれば

『亜鉛末 10 g を攪拌棒をそなえた内容 100 c.c. の丸底フラスコに入れ、此れに 3 c.c. の水を加えて 100°C に加熱して置く。別に 10 c.c. 中にニッケル 1g. を含む塩化ニッケル水溶液を沸騰する迄加熱し、此れを上記亜鉛末中に、烈しく攪拌し乍ら数秒間に加える。(此の際ピペットを使用すると便利である。) 出来た沈澱をガラスフィルターで濾過し、少量の熱蒸溜水で洗滌して次のアルカリによる温浸に移る』

(B) アルカリによる温浸

使用するアルカリとしては苛性ソーダ、苛性カリ或いはアンモニア水等何れでも良いが、苛性ソーダを使用するのが反応も速やかで使用量も少なくてすむ。アンモニア水を使用すると活性は少し低下する。

実例としては『上記の沈澱を 10% 苛性ソーダ水溶液 160 c.c. 中に加えて穏かに攪拌し乍ら 55°C に於て 15~20 分温浸する。上澄を除き 55°C の水 40c.c. ずつを用いて 2 回傾斜法により洗滌し、還元の溶媒例えばアルコールに置換する。

アルカリが存在すると都合が悪い場合には 55°C の蒸溜水で更に洗液がフェノールフタレインに中性になる迄洗滌する。』

此の様にして出来た触媒は亜鉛末 4~5g にニッケル約 0.95g が附着したものとなるが此の亜鉛末を更に除くには温浸の温度をあげるか又は苛性ソーダの使用量及び濃度を大とすれば良いが何れも活性に悪影響を及ぼし、逆に苛性ソーダの使用量を減せば活性が更に増大するが残存する亜鉛も多くなり触媒混合物の全量が急激に増大する。

§ 3. 還元触媒としての性質及びラネーニッケルとの比較

其の製法より大たいラネーニッケルと性質が同じである事が推察されるが実際其の通りで今までの所ラネーニッケルと全く同じ目的に使用する事が出来る。唯ラネーニッケルの様な発火性は全然無いが空気に対して鋭敏で此れにより著しく活性が低下する事はラネールニッケルと同様である。水素気流中にて保存すれば活性の低下は全く見られない。

還元を使用するにあたっては、アルカリの存在により還元速度の大きくなるものとそうでない物があり、又アルカリが存在すると著しく害になる場合もあるので適当にアルカリの水洗方法を加減する必要がある。

芳香族ニトロ化合物、炭素炭素二重結合等はアルカリにより還元速度は大とはならず前者の場合は特にアルカリが存在すると非常に有害になる。

カルボニル化合物、ニトリル、オキシム等はアルカリの存在の下で還元速度が大となるから上記の製法で作った触媒をそのまま使用するのが良い。

§ 4. 漆原ニッケルによる有機化合物の還元

§ 4. A. 常温、常圧下に於ける還元

大たい主なる物質を還元した結果は第 1 表の通りである。

シクロヘキサノンの還元につきその活性をラネーニッケルと比較した結果は次の通りである。

Sample シクロヘキサノン 2×10^{-2}

Solvent エタノール 20 c.c.

温度 25°C に於て

此の還元に要する時間は漆原ニッケル (0.45~0.5 gr.) では 40~50分

ラネーニッケル 0.5 g (W-7 type で合金は 40% のものを 1.25 g 使用) では 42~50 分でその活性は全く同等である。

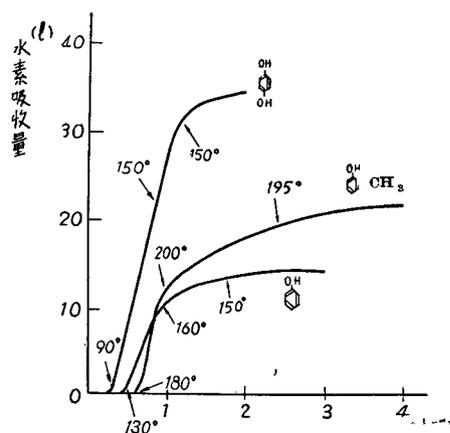
第 1 表 漆原ニッケル 0.45~0.5 g 温度 25°C

化 合 物	量		一モルの物質 が吸収する 水素のモル数	還元溶媒	還元に要 する時間	生 成 物
	モル数	g				
<chem>c1ccc(cc1)C=CC(=O)O[Na]</chem>	2×10^{-2}	3.01	1	水・50c.c. エタノール 20 c.c.	16分	<chem>c1ccc(cc1)CCC(=O)O[Na]</chem>
<chem>c1ccc(cc1)C=CC(=O)OCC</chem>	"	3.52	1		4	<chem>c1ccc(cc1)CCC(=O)OCC</chem>
<chem>C=O</chem>	"	1.96	1	"	44	<chem>CO</chem>
<chem>CC(=O)C</chem>	"	1.16	1	"	1時間 45	<chem>CC(O)C</chem>
<chem>c1ccc(cc1)C=O</chem>	"	2.02	1	"	38	<chem>c1ccc(cc1)CO</chem>
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)C</chem>	"	2.40	1	"	1 25	<chem>c1ccc(cc1)C(O)C</chem>
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)c2ccccc2</chem>	"	3.64	1	"	1 35	<chem>c1ccc(cc1)C(O)c2ccccc2</chem>
<chem>CC#CCO</chem>	10^{-2}	0.561	2	"	50	<chem>CCC(O)CO</chem>
<chem>c1ccc(cc1)C#N</chem>	"	1.03	2	"	2 35	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ph CH}_2 \text{ NH}_2 \\ (\text{Ph CH}_2)_2 \text{ NH} \end{array} \right.$
<chem>c1ccc(cc1)CC#N</chem>	"	1.17	2	"	2 55	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ph CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ NH}_2 \\ (\text{Ph CH}_2 \text{ CH}_2)_2 \text{ NH} \end{array} \right.$
<chem>c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	$\frac{2}{3} \times 10^{-2}$	0.821	3	"	20	<chem>c1ccc(cc1)N</chem>
<chem>Cc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	"	0.914	3	"	22	<chem>Cc1ccc(cc1)N</chem>
<chem>Cc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	"	0.914	3	"	24	<chem>Cc1ccc(cc1)N</chem>
<chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	"	1.30	3	"	32	<chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)N</chem>
<chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	"	1.10	3	"	37	<chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)N</chem>

§ 4. B. 加 圧 還 元 (第 2 表参照)

第 2 表

試 料	試料の重量 及びモル (gmole)	觸媒の Ni-量 (g)	溶 媒	アルカリ 性 度	初 壓 (kg/cm ²)	反應溫度 (°C)	生 成 物, 收 量 (%)
肉 桂 酸	2.5 (0.02)	2	エタノール	弱アルカリ性	48	20	ヒドロ肉桂酸
肉桂酸エチル	10.0 (0.05)	1	〃	〃	64	26	ヒドロ肉桂酸エチル (78)
スチレン	200 (1.96)	1	なし	〃	94	18 (32)	エチルベンゼン (85)
オレイン酸	45.6 (0.16)	2	エタノール	〃	57	40~ 100	ステアリン酸 (80)
石 炭 酸	20 (0.21)	1	〃	〃	65	130~ 160	シクロヘキサノール (80)
レゾルシン	55 (0.50)	2	苛性ソーダ水溶液	強アルカリ性	63	49~ 50	シクロエキサン-1.3-ジオン (84)
ハイドロキノン	50.5 (0.46)	2	エタノール	弱アルカリ性	54	90~ 150	シクロエキサン-1.4-ジオール (84)
0-クレゾール	55 (0.51)	2	〃	〃	66	180~ 205	2-メチルシクロヘキサノール (46)
β-ナフトール	15 (0.10)	1	〃	中 性	57	90~ 110	1.2.3.4-テトラヒドロ-2-ナフトール (44) 5.6.7.8-〃 (46)
アセトン	116 (2.0)	2	なし	弱アルカリ性	95	60~ 80	インプロピルアルコール (90)
シクロヘキサノン	19.6 (0.2)	2	エタノール	〃	50	13~ 87	シクロヘキサノール (85)
アセトフェノン	24.0 (0.2)	2	〃	〃	50	50~ 65	メチルフェニルカルビノール (83)
ベンゼニトリル	15 (0.143)	3.5	〃	〃	48	40~ 60	ベンジルアミン (45) ベンズアルデヒド (26) ジベンジルアミン (5.3)
ニトロベンゼン	20.5 (0.16)	2	メタノール	中 性	50	84	ア ニ リ ン (81)
フルフラール	32 (0.33)	2	エタノール	弱アルカリ性	69	70~ 160	テトラヒドロフルフリルアルコール (76)
ナフタレン	6.5 (0.05)	2	〃	〃	50	120~ 150	テトラリン (79)



第 1 圖

左図でハイドロキノンフェノールは水素化を終つて居るが、0-クレゾールは理論吸収量の $\frac{1}{3}$ を吸収した所から、水素化速度は急に低下して居る。

§5. 漆原ニッケルの物理的性状

目的 漆原ニッケルの触媒活性の原因となつている本質は何か、触媒活性は何によつて支配されるか、触媒の賦活機作、触媒の活性を減退させる原因等を明らかにすることを目的として行つた。

方法 粉末 X 線廻折法及び電子線廻折法によつて、触媒の結晶構造及び表面の状態を調べた。

§5. A. 粉末 X 線廻折による研究

実験方法 塩化ニッケル溶液を水、アルコール、エチレングリコール等の溶媒を用いて、種々の濃度につくり、これを同溶媒少量の中に懸濁させた垂鉛末と、種々の温度で反応させて金属ニッケル粉末をつくつた。これを沈澱ニッケルと呼ぶことにする。

沈澱ニッケルを苛性アルカリ水溶液其の他で処理して、水添触媒としての活性を持たせたものをつくつた。これを漆原ニッケルと呼ぶこととする。

蟻酸ニッケルをパラフィン中で加熱し熱分解してつくつた金属ニッケル粉末を苛性アルカリ溶液で処理し、或いは其の他の試薬で処理した試料をつくつた。

以上の試料の他、ニッケルカルボニル $Ni(CO)_4$ を熱分解してつくつた粉末ニッケルをも調べた。(このニッケルカルボニルからのニッケルは東北大学金属材料研究所の小島六郎氏から戴いたものである。) 又ラネー・ニッケルについても測定した。

測定には、North American Philips 製自記記録式 X 線廻折装置 (商品名 Norelco) を使用し、試料粉末を試料台上に平に充填し、これを一定速度で廻転しながら X 線ビームを照射し、反射して来る X 線の強度をガイガーカウンターで受け、増幅し、記録紙上にその強度を自記させる。沈澱ニッケル及び漆原ニッケル、蟻酸ニッケルよりのニッケル触媒は作製後アルコール中に保存し、測定直前に濾過し、アルコールで濡れたまま充填した。

X 線対陰極は、銅で、その $K\alpha$ 線を用い、測定範囲は Bragg の 2θ として $2^\circ \sim 90^\circ$ の範囲、即ち面間隔 $22\text{Å} \sim 1.09\text{Å}$ の範囲である。

実験結果

1) ニッケルカルボニルからのニッケル 平均粒度は 0.1μ の試料である。廻折像は附図 2。明白に 3 本のはつきりした廻折線を示す。この図の横軸は Bragg の 2θ 、縦軸は廻折線強度 (相対値) である。

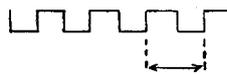
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

n ... 廻折線の次数

λ ... X 線の波長

d ... 結晶格子の面間隔

θ ... 入射角度



上式の θ の 2 倍を横軸に目盛つてある

1°

である。

3 本の廻折線の位置及び強度は (強度は最強の 44.50° のものを 100 とした。)

2θ	強度
76.25°	33.7
51.75°	54.1
44.50°	100

文献値 (Eng. Chem. Anal. Ed., 10. 457 [1938]) は面心立方格子のニッケルについて

	d (面間隔)	2θ	強度
(111)	2.03 Å	44.58°	1.00
(200)	1.76	51.90	0.50
(220)	1.244	76.50	0.32
(311)	1.061	88.05	0.32
	1.017	98.5	0.04

で、これと一致する。従つてこのニッケルは面心立方格子であることがわかる。

2) 沈澱ニッケル 塩化ニッケル水溶液と亜鉛の反応で生じた試料そのままを測定した。過剰の亜鉛及び亜鉛中の不純物として酸化亜鉛が存在することが、Zn, ZnO の単独での廻折像と比較することによつてすぐわかるが、この他に多数のそれら以外の廻折線がある。これは、水酸化亜鉛、水酸化ニッケル、亜鉛のオキシ塩化物 Zn(OH)Cl と比較することによつて、亜鉛のオキシ塩化物であることがわかつた。

附図 3 の a は 沈澱ニッケル

b は 亜鉛

c は 酸化亜鉛

d は 水酸化亜鉛 (これはコロイド状)

e は 水酸化ニッケル (これはコロイド状)

f は オキシ塩化亜鉛

そして、Zn, ZnO, Zn(OH)Cl の夫々の廻折線に対応する線を沈澱ニッケルの廻折像から消して行くと、後には、何も残らなくなる。即ち、ニッケル金属の廻折像をあたえるべき 76.50°, 51.90°, 44.58° の位置には廻折線が殆んど認められない。沈澱ニッケルが 10% 以上含まれているのであるから、可成りはつきり現われなければならない筈である。

3) 漆原ニッケル 漆原ニッケルの中、沈澱ニッケルを 10% 苛性ソーダ水溶液で 55°C で温浸して活性化して作製したものの廻折線が附図 4. a で、Zn, ZnO の線に対応するもののみであつて、Zn(OH)Cl は全く消失している。従つて 10% 苛性ソーダ処理で Zn(OH)Cl が除かれることがわかる。

Ni の廻折線はやはり殆んど認められない。Ni の含有量は 20% 以上あるにも拘わらず、その廻折線が現われないのは、Zn でかくされるためかと考えて、NiCl₂ との反応前、Zn に、ニッケルカルボニルからのニッケル少量を混入して上同様にしてつくつた試料は明らかに Ni の 3 本の廻折線を示した。従つて、漆原ニッケル及び沈澱ニッケルに Ni の廻折線が見られないのは、多量の Zn によつて Ni の廻折線がおおわれるためではなく、沈澱ニッケル中のニッケルの結晶格子の成長が不十分なためと考えられた。

苛性ソーダ水溶液の代りに 10% アンモニア水を用いた時にも触媒活性の可成り強いニッケル触媒が出来るが、この試料についても、Ni の廻折線はやはり現われない。Zn, ZnO, Zn(OH)Cl の他 40.8°, 27.2°, 20.95°, 20.3° にアンモニア処理前にはなかつた廻折線を生ずる。Zn(OH)Cl はアンモニア水では完全には除けないことと、アンモニア処理で何か新しい化合物が生ずるらしいことがわかる。(附図 4.b.)

4) 漆原ニッケル 沈澱ニッケルにニッケルの廻折線が全く現われないのは、ニッケルの結晶格子の成長が不十分なためと考えられたが、もしこのニッケルが完全に無定形ならば、附図 3. d の水酸化亜鉛の様に、非常に大きななだらかな廻折カーブを示す筈である。この様な

カーブは他の物質の廻折線が重つていると認めにくいから、沈澱ニッケル、漆原ニッケルから Zn, ZnO を除けば出現するであろうと考えて、種々の処理を行つた。

20% 苛性ソーダ水溶液で 80°C で 2 回～3 回温浸したもの。(附図 5 a。)

これは ZnO の廻折線の中、特に強い 3 本が弱く見えているが Zn はあらわれない。Zn が大体除かれたことがわかる。その代り、43.9° 位を中心とした diffuse な山があらわれる。これは Ni の 44.58° の廻折線に対応するものと考えられる。51.9°, 76.5° の廻折線に対応するものは全く認められない。

10% 酢酸で温浸した試料(附図 5. b。) これには ZnO の線も全くなく、Zn, ZnO が大体除かれていることがわかる。やはり 44° 位に diffuse な山がある。

5) 蟻酸ニッケルの熱分解で作つたニッケル パラフィン中で蟻酸ニッケルを加熱して分解させ、石油エーテルでパラフィンを除き、水、アルコールで処理したもの。(附図 6. a。)

44.0°, 51.1°, 74.7° を中心に、diffuse な山が見られる。これは面心立方格子のニッケルの廻折線と夫々対応しているが、ニッケルカルボニルからのニッケル(附図 2)と比較すると非常に diffuse である。やはり結晶格子の成長が可成り不充分であることを示している。

上の蟻酸ニッケルの熱分解でつくつたニッケルを更に苛性ソーダの 10% 水溶液と 55°C で温浸した試料(附図 6. b。)

アルカリ処理しないものと大体同一であるが、58.7° に弱い diffuse な山を生ずる。アルカリとニッケルが何等かの反応をしたことを示す。

6) ラネー・ニッケル ラネー・ニッケル W7 は空気中に出すとすぐ発火するので測定出来なかつた。W2 型のラネー・ニッケル(附図 7)は、44° 位と 50.3° 位に diffuse な山を示す。これは夫々面心立方格子のニッケルの廻折線に対応する様であるが、76.5° の線に対応するものは見られない。

漆原ニッケルと比較すると、44° の廻折線(111面)はどちらにもあるが、51.9° の廻折線(200面)は漆原ニッケルになくラネー・ニッケルには僅かに存在し、蟻酸ニッケルでは更に 76.5° の(220)も存在することがわかつたわけである。

7) 次に種々の条件でつくつた沈澱ニッケル、漆原ニッケル、蟻酸ニッケルより、ニッケル等について、クリスタリットの大きさを求めて見た。X 線廻折像の broadness からクリスタリットの大きさを求める方法は、最近

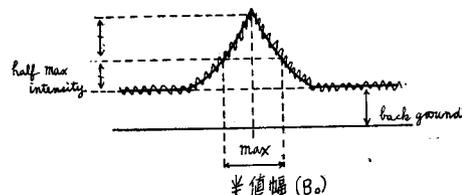
L. Alexander, H. P. Kling : J. Applied Physics, 21 (1950) 126, 137

H. P. Kling, L. Alexander : X-ray Diffraction Procedure 1951, N. Y. Willy & Sons
によつて詳しく吟味されている。ニッケル触媒類については、ラネー・ニッケルについてこの方法を適用して、(111)面の大きさが 43Å という値が得られている。

クリスタリットの大ききの求め方は、左図の様に曲線の各中点を結んでスムーズなカーブとし

強度極大値の半分の値を持つ 2 点間の幅即ち、半値幅 B_0 から、Scherrer 式で、クリスタリットの大きき D は

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$



K shape factor. 上の文献にならつて $K=0.9$ とした。

λ X-線の波長 Cu の $K\alpha_1$, では 1.542 \AA

β pure diffraction breadth で $\beta^2 = B^2 - b^2$ で求める。

ここに B は B_0 (上の実測された半値幅), b は廻折線が broad にならない様なマクロ結晶の廻折線の実測された半値幅 b_0 を夫々, $K\alpha$ 線の $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ の doublet による重なるの補正をして得た値 (Jones: Proc. Roy. Soc. A. 166, 16 [1938]) である。この補正は B が大きい時には必要がない。本報の実験では b_0 は quartz の 10μ 位の粒子を用いて 0.18° となつた。

尚 B_0 が 2° 近くの大きな値を持つ時には $\beta \doteq B_0$ としても大差がない。B. E. Warren (J. App. Physics, 12. 375 [1941]) は $b_0 < 5/B_0$ なら b_0 の補正は必要がないとして居るが、漆原ニッケル等では $b_0 < 10/B_0$ なので、 $\beta \doteq B_0$ としても、 D の値は 1 \AA しか変らない。

蟻酸ニッケルからのニッケル等では、この補正が必要であつた。
結果をまとめると次の様になる。

第 3 表

試料	Znとの反応温度 $^\circ\text{C}$	20% NaOHとの反応温度 $^\circ\text{C}$	NiCl ₂ の濃度	溶媒	dil. 酢酸との反応温度 $^\circ\text{C}$	(111)面の大きさ (\AA)	(111)面のpeak位置 (2θ)
U-Ni-B	100°	80°	2g/10cc	H ₂ O	—	41 \AA	43.9°
"	室温	80°	"	"	—	48 \AA	44.1°
"	100°	80°	2g/100cc	"	—	52 \AA	44.0°
"	室温	80°	"	"	—	59 \AA	44.1°
"	100°	室温	2g/100cc	"	—	41 \AA	44°
U-Ni-A	100°	—	2g/10cc	"	10% AcOH と室温	37 \AA	43.8°
"	100°	—	"	"	10% AcOH 処理後 30% AcOH 冷浸	44 \AA	43.9°
"	100°	—	"	"	20% AcOH と 55°C	49.5 \AA	44°
U-Ni-B	80°	80°	2g/10cc	EtoH	—	38 \AA	43.85°
"	80°	80°	2g/100cc	"	—	46 \AA	44°
"	室温	80°	2g/100cc	"	—	61 \AA	44.3°
"	160°	—	2g/10cc	エチレンゲ リコール	12.5% AcOH と 温室	41 \AA	44°
"	120°	80°	"	"	—	43 \AA	43.9°
"	室温	80°	"	"	—	42 \AA	43.9°

試料	処理法	(111)面の大きさ (\AA)	(111)のpeak位置 (2θ)
蟻酸ニッケルよりのNi	パラフィン中で熱分解	52	44°
"	上の試料を 10% NaOH と加温	50	43.9°
"	熱分解の温度が上より低いもの	92	44.4°
ニッケルカルボニルよりのNi		600 \AA 位	44.58°
ラネー・ニッケル		(43 \AA)	44° 位

上表のデータから次の様な結論が得られる。

1) NiCl_2 と Zn の反応が激しい程クリスタリットは小さくなる。例えば水中では $\text{conc. NiCl}_2 + \text{Zn}$, $100^\circ < \text{conc. NiCl}_2 + \text{Zn}$, 室温 $< \text{dil. NiCl}_2 + \text{Zn}$, $100^\circ < \text{dil. NiCl}_2 + \text{Zn}$, 室温の順にクリスタリットは大きくなる。

触媒活性は逆に、クリスタリットが大きくなる程急激に減少する。

2) 苛性ソーダ溶液で処理しても, dil. 酢酸で処理しても, クリスタリットの大きさは変化しない。又これらと処理する温度を変化させても影響が見られない。

3) ラノー・ニッケルの文献値と略同じで, 活性も略々等しい。

4) 蟻酸ニッケルから熱分解でつくつたニッケルは熱分解温度によつて, クリスタリットの大きさが変化するが, 漆原ニッケル(上表には $U\text{-Ni}$ と記した)に比べると大きく活性も小さい。

5) 水溶液中でも, 他のアルコール類中でも, NiCl_2 と Zn の反応は進行し, やはり, 迅速に反応する場合ほどクリスタリットは小さくなる。 40\AA 位のクリスタリットが出来る場合には, やはり強度の活性を持つ。

従つて, 触媒活性はクリスタリットの大きさで決定され, これが小さい程活性である。

8) 老化其の他の活性減退とクリスタリットの大きさの関係 $U\text{-Ni}$ は水中アルコール中等の中で保存すると可成り急速に触媒作用を減少するし, 乾燥すると忽ち不活性になる。この際クリスタリットの大きさはどう変化するかを調べて見た。

水:アルコール中に3カ月位常温で保存してもクリスタリットの大きさは変化しなかつた。

デシケーター中に乾燥保存3カ月でも同様。

アルカリ水溶液と 100° に加温しても同様。

触媒としてニトロベンゼンの還元に使つた後のクリスタリットの大きさは, 使用前と変らなかつた。

従つて, 結晶構造は, 触媒の活性が低下する際にも変化が認められない。失活の原因は触媒表面の変質によるのではないかと考えられる。

§5. B. 電子線廻折による研究

科学研究所の山口成人氏に廻折写真を取つて戴いた。 X -線の場合と同じく, 沈澱ニッケル類では亜鉛, 酸化亜鉛の廻折線のみしか現われない。 20% 苛性ソーダ, dil. 酢酸で処理して Zn , ZnO を除いた試料についても金属ニッケルの廻折線と断定出来る判然とした廻折像は認められなかつた。ニッケルの結晶性が悪いことがその原因と考えられるが, 蟻酸ニッケルからのニッケルの場合も, 沈澱ニッケルの場合も, 水酸化ニッケルではないかと考えられる廻折線が見られた。この線は特に苛性ソーダ処理を強く行つると明白になり, ニッケルが水, アルコール中で, 空気存在下に保存されると, 水酸化ニッケルを生ずるらしいことがわかる。保存によりニッケル触媒の活性の低下する一因が水酸化ニッケルの生成にあるのではないかと考えられるが, 電子線廻折による研究はまだ開始してから日が浅いので結論を出すに至らない。

§6. 漆原ニッケル触媒の活性の本質について。(略)