



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	觸媒體構造の研究(第3報)重合異性化觸媒としての鹽化亞鉛の構造
Author(s)	山口, 成人
Citation	觸媒, 3, 73-75
Issue Date	1948-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30393
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P73-75.pdf



(*) 觸媒體構造の研究 (第3報)

重合異性化觸媒としての鹽化亞鉛の構造

山 口 成 人

緒 言

本研究は電子廻折的、 X 線的に觸媒體の表面構造を模型化し、觸媒下の化學反應の機作をより明かにせんとするものである。

此處では鹽化亞鉛を其の水溶液から晶出させた。其れ等の内部構造を X 線データを参照し乍ら電子廻折により決定した。同時に其れ等の結晶の形 (Form) を明かにした。從つて劈開面の原子配置を推定し得た。

實 驗

鹽化亞鉛の鹽酸酸性溶液から、眞空 ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ mmHg) 中常溫で $ZnCl_2$ 結晶を晶出させた。其の結晶に對して電子廻折法を試みた。廻折は「白金網法」に依つた。得られた廻折圖形は殆んど常に第1表に與へられる如きものであつた。結晶粒は 10^{-5}Å 或はそれ以上であつた。

第 1 表

kl	d obs	d x	I obs	I x
100	3.22 Å	3.22	s	s
211	2.41	2.41	m	m
322	2.00	2.01	m	m
210	1.81	1.83	m	m
11 $\bar{1}$	1.60	1.63	m	m
220	1.56	1.54	f	m
2 $\bar{1}$ 0	1.24	1.24	w	m
22 $\bar{1}$	1.07	1.08	w	m

d obs : 本研究に依る面間隔

d x : X 線に依る面間隔

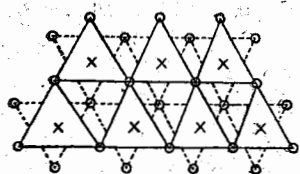
I obs : 本研究に依る廻折強度

I x : X 線に依る廻折強度

(*) 觸媒研究所報告 第25號

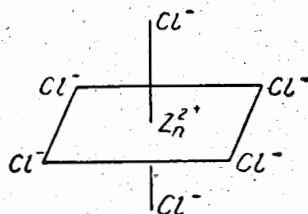
構 造

第1表に認められる様に、得られた ZnCl_2 結晶は (III) 面を劈開とせる板状結晶である。該



第 1 圖

○ : Cl^-
× : Zn^{2+}



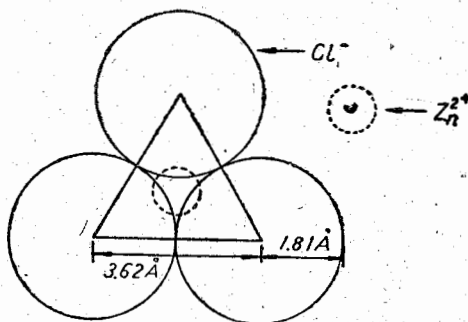
第 2 圖

結晶の (III) 投影は第1圖で與へられる。 Cl^- のみから成る (III) 面が劈開面となる。 Zn^{2+} のみから成る (III) 面は Cl^- のみから成る (III) 面の下に在る。 Zn^{2+} と Cl^- との関係は第2圖の如くなる。即ち、 Cl^- は一つの Zn^{2+} の周りに正八面體的に配位して居る。 ZnCl_2 結晶の Cl^- のみから成る (III) 面が最大の頻度を以て Reactants に露出されてゐる。

吸 濕 機 構

鹽化亜鉛は強吸濕性の物質である。著者は觸媒體の構造第1報に於て、ハロゲン化カドミウムを用ひて吸濕の機構を一部明かにした。 ZnCl_2 結晶は CdJ_2 型である (從來 CdCl_2 型とされてゐるが、本質的に構造を見る時は區別の必要はない)。従つて一應はハロゲン化カドミウムに就いて考察された理論を ZnCl_2 結晶に就いても適用してみた。

ZnCl_2 結晶は、第3圖に見られる様な劈開面の状態を持つ。



第 3 圖

CdCl_2 よりも、より吸濕性であるにも拘らずカチオン (Zn^{2+}) の外界への露出は僅少である (3.62~1.81×2), (前報告参照)。

一般にカチオンのイオン半径が小さいもの程吸濕性である。例へば NaClO_3 は KClO_3 よりも

吸濕性である。CoCl₂, NiCl₂, MgCl₂, FeCl₂ 等吸濕性である。是等の結晶はすべて小さい半径のカチオンを有ち、且つ ZnCl₂ 結晶と isomorphous である。小さい半径のカチオン程、強い場を外界へ出すと思はれる（第3圖参照）。吸濕された水分子は一般にカチオンに直接に配位するものである。

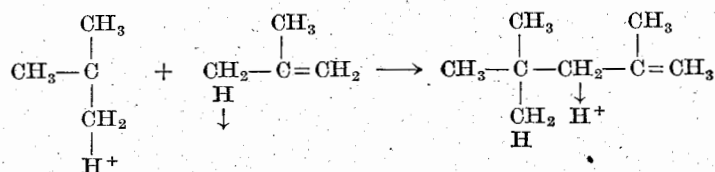
ZnCl₂ 結晶の（Ⅲ）面にカチオンの場に依り強く吸着された水分子又は鹽化水素分子は其のプロトンを外部に露呈する（第4圖参照）。



第 4 圖

接 觸 機 作

重合異性化反應に對するプロトンの接觸機作に就いては堀内教授の理論がある。その理論に依ればプロトンの donor と acceptor とを必要とし、例へば（觸媒第1輯, 67 参照）



なる如くして、重合はプロトン受授機構に依り起るとされてゐる。ZnCl₂ 觸媒體の表面には僅量の H₂O 分子或は HCl 分子が Zn²⁺ に配位することに依り H⁺ が露出し、之がプロトンの donor となる。（Ⅲ）面に並ぶ Cl⁻ はすべてプロトンの acceptor の役割を果すと思はれる。従つて ZnCl₂ 觸媒體の表面は硫酸の場合と質的に同一である。