

Eine Forschung über die Korrosion des Makromoleküls mit Elektronenbeugung (das Zersetzen von CdCl₂-, CdBr₂- und CdJ₂-Makromolekülen durch Wasserdampf).

Von Shigeto YAMAGUCHI.

(Eigegangen am 12. Januar 1942.)

Einleitung. Beobachtet man „N-Beugungsbild“ bei Elektronenbeugung (nach Transmissionsmethode), so könnte man theoretisch vermuten, dass es einen zweidimensionalen Film als Quelle dieses Bildes gäbe⁽¹⁾. Der zweidimensionale Film, dessen Vorhandensein die Elektronenbeugungsmethode geschickt zu entdecken imstande ist, ist ein Einkristall, der sich längs einer gewissen Netzebene zweidimensional spaltet. Ein solches Spalten geschieht sehr häufig längs jenen Netzebenen, die nur durch die van der Waalschen Anziehungskräfte und Wasserstoff-Bindung locker verbunden sind⁽²⁾. Dass aus CdCl₂-, CdBr₂- und CdJ₂-Kristallen mit Schichtengitter die N-Beugungsbilder erfolgen, erwartet man nicht nur theoretisch, sondern wird auch experimentell in dieser Forschung nachgewiesen. An den CdCl₂- und CdBr₂-Kristallen sind die Netzebenen (111), am CdJ₂-Kristall (001), nur durch van der Waalsche Anziehungskräfte verbunden⁽³⁾ (vid. Abb. I). Denjenigen zweidimensionalen Film, der schon längs der Richtung (111) bzw. (001) gespalten wurde, kann man mit Recht als zu einem reinen Zustand isoliertes Makromolekül betrachten. Chemisch und physikalisch bedeutungreich ist es, wenn man die Reaktion zwischen dem Makromolekül und H₂O, als etwa eine von den einfachsten Reaktionen zwischen festem Körper und Gas behandelt.

(1) S. Kikuchi, *Proc. Imp. Acad. Japan*, **4** (1928), 271.

(2) S. Yamaguchi, *Nature*, **147** (1941), 296; *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **38** (1940), 142.

(3) L. Pauling, *Z. Krist.*, **74** (1930), 546; *The Nature of the Chemical Bond*, (1940), 189.

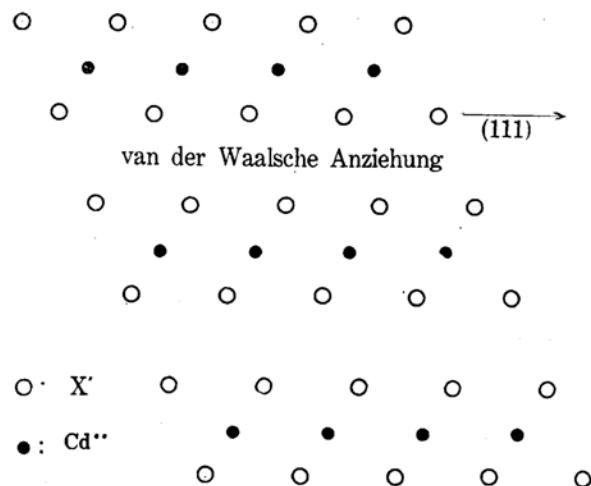


Abb. 1.

Experimente. $CdCl_2$. In der vorliegenden Arbeit wurde zwar die „Netz-Methode“ benutzt,⁽⁴⁾ aber sie unterscheidet sich ein wenig von der bisherigen. In das geschmolzene $CdCl_2$ -Salz wurde ein Platindrahtnetz eingetaucht. Beim Herausziehen bildeten sich dann in allen Maschen des Netzes dünne Filme. Der auf diese Weise hervorgebrachte Film

diente erfolgreich als Versuchsprobe für Elektronenbeugung (vid. Photo. 1). Auch mit dem aus der wässrigen Lösung auf dem Platindrahtnetz kristallisierten Filme wurde ein Beugungsbild (vid. Photo. 2) aufgenommen, wie schon oft durch den Verfasser vorher durchgeführt wurde. Diese beiden Aufnahmen zeigen, dass die Versuchsprobe eine aus den pulverartigen $CdCl_2$ -Kristallen bestehende dünne Haut ist (vid. Tab. 1).

Tab. 1. ($CdCl_2$).

d_{beo}	d_R	hkl	I_{beo}
5.82 (A)	5.82	111	s.
3.28	3.28	100	s.
3.12	3.12	110	m.
2.91	2.91	222	sch.
2.41	2.41	221	sch.
1.94	1.94	333	sch.
1.93	1.93	110	s.

$CdBr_2$. $CdBr_2$ wurde ebenfalls auf dieselbe Weise behandelt, die auf $CdCl_2$ verwandt wurde. Von Photo. 3 wird es an sich klar, dass der zweidimensionale Film aus dem geschmolzenen $CdBr_2$ -Salz mit dem Netz abgezogen werden kann. Die der Luft auszusetzende Ebene des $CdBr_2$ -Makromoleküls soll mit (111) indiziert werden, denn

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{110} = 1.98 \text{ \AA} \\ \sqrt{3} d_{110} = 3.43 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad (\text{nach Röntgenstrahlenmethode}^{(5)}),$$

und

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{\text{beo}} = (110) = 1.98 \text{ \AA} \\ d_{\text{beo}} = 1.73 (110) = 3.43 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad (\text{nach der vorliegenden Arbeit})$$

(4) S. Yamaguchi, *Nature*, **146** (1940), 333.(5) L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **15** (1929), 709.

(vid. Photo. 3 und Abb. 2). Da die Ausbreitungskugel annähernd das reziproke Gitter schneidet, das in Abb. 2 (oder Photo. 3) zu skizzieren ist, fällt rechtwinklig dem Ebene (111) der Elektronenstrahl. Photo. 4 und Tab. 2 zeigen, dass der Film aus dem Pulver von kleinen CdBr_2 -Kristallen besteht, wenn sie sich aus der wässrigen Lösung kristallisieren.

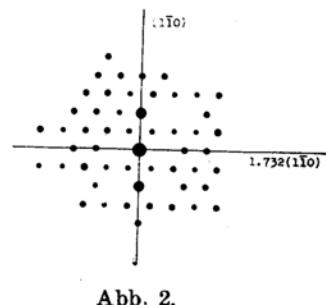


Abb. 2.

Tab. 2. (CdBr_2).

d_{beo}	d_R	hkl	I_{beo}
6.22 (A)	6.22	111	s. sch.
3.37	3.37	100	s.
3.22	3.21 ₅	110	s.
3.11	3.11	222	s. sch.
2.52	2.52	221	sch.
2.07	2.07	333	s. sch.
1.98	1.98	110	s.

CdJ_2 . In diesem Falle ist es schwierig, jenes Salz zu schmelzen, weil es sich bei höheren Temperaturen leicht zum Zersetzen neigt. Also war dieser Versuch nicht passend, so war das Kristallisieren nur aus der wässrigen Lösung durchführbar. Das Beugungsbild, wie sie in Photo. 5 oder in Abb. 3 gezeigt wird, gibt dasjenige Makromolekül, auf dessen Oberfläche (001) der Elektronenstrahl annähernd rechtwinklig trifft, da

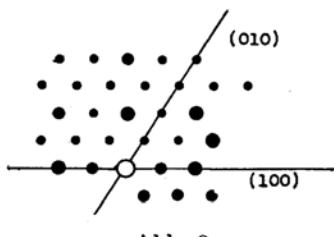


Abb. 3.

$$d_{100} = 3.68 \text{ \AA} \quad (\text{nach Röntgenstrahlmethode})^{(6)}$$

$$d_{\text{beo}} = 3.68 \text{ \AA} \quad (\text{nach der vorliegenden Arbeit})$$

diese zwei Werte völlig gleich sind.

Betrachtung 1. Nicht nur der aus dem geschmolzenen CdBr_2 -Salz isolierte dünne Film und die aus der Lösung gebildete CdJ_2 -Haut, sondern auch der auf dieselbe Weise hergestellte CdCl_2 -Film bieten deutlich einen charakteristischen Glanz, wenn man den letzteren nicht lange Zeit (weniger als 5 Minuten) in der Luft liegen lässt. Diesen bemerkenswerten Glanz liefern zweifellos die Spaltflächen (111) bzw. (001) von CdCl_2 , CdBr_2 , CdJ_2 -Einkristallen. Daher soll es einwandfrei sein, dass auch der CdCl_2 -Film in erster Linie wohl als zweidimensionaler Einkristall gespalten wird, aber CdCl_2 eigentlich so viel hygroskopischer ist als CdBr_2 und CdJ_2 , dass jenes sich sofort durch die Reaktion mit H_2O in der Luft zersetzt. Die van der Waalschen Kräften, wie sie die Ebenen (111) oder (001) schwach zusammenknüpfen, sind nach F. London⁽⁷⁾ mit $\Delta E a^2/R^6$ zu geben. Diese Anziehungskräfte sind von dem kleinsten Werte

(6) R. M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.*, **44** (1922), 2232.

(7) F. London, *Z. phys. Chem.*, B **11** (1931), 222.

Tab. 3.

Makromolekül	$\propto \Delta E a^2 / R^6$
CdCl ₂	1
CdBr ₂	1.5
CdJ ₂	2

bei CdCl₂, von dem grössten bei CdJ₂ (vid. Tab. 3). Daher kann man unter ihnen CdCl₂-Einkristall am leichtesten längs den van der Waalschen Bindungsebenen spalten. Die von aussen gegebene Wärmeenergie (kT) ist genügend, um diese Bindung locker zu machen. Wenn man dieses leicht zerfliessende Makromolekül in der feuchten Luft, besonders unter hiesigem Klima liegen lässt, so verändert es sich sofort zu einer neuen Verbindung, d.h. zu CdCl₂·H₂O, die noch darunter stabil ist. Aber dieses Hydrat wittert in der Elektronenkamera aus, und der umkristallisierte CdCl₂-Kristall, der sich pulverartig zeigt, wird wieder durch Elektronenbeugung beobachtet (vid. Photo. 1). Da sich beim Kristallisieren auf Zimmertemperatur aus der wässrigen Lösung von CdCl₂ einmal unvermeidlich CdCl₂-Hydrat bildet, beobachtet man auch hier das CdCl₂, das aus Auswitterung erfolgt, als Pulver der kleinen Kristallen (vid. Photo. 2). Auch in dem Falle, wo sich CdBr₂-Kristall aus der wässrigen Lösung kristallisiert, läuft es auf dasselbe hinaus (vid. Photo. 4).

Dass CdJ₂ bei jeder Temperatur kein Hydrat darstellt, ist schon chemisch bekannt. Diese Tatsache hängt unmittelbar damit zusammen, dass sich aus der wässrigen Lösung CdJ₂-Makromolekül aufbaut*.

Betrachtung 2.

CdJ ₂ -Makromolekül	durch H ₂ O unangegriffen
CdBr ₂ -Makromolekül	durch H ₂ O langsam angegriffen
CdCl ₂ -Makromolekül	durch H ₂ O leicht angegriffen

Die obigen experimentellen Tatsachen können hier bequem aufgeklärt werden. Jedes Makromoleköl setzt der Luft seine aus Anion allein bestehenden zwei Schichten aus. Diese Schichten oder Oberflächen spielen bei CdJ₂ eine Rolle als dem Angriffe von H₂O widerstehende Barrikade, während sie bei CdCl₂ ganz impotent sind. Die Konfiguration dieser Schichten ist genau wie in Abb. 4 zu zeichnen.

Die Abstände zwischen zwei Anionen sind bei CdCl₂, CdBr₂ und CdJ₂ 3.86 Å, 3.95 Å, bzw. 4.26 Å, und die Ionenradien von Cl' , Br' und J' sind 1.81 Å, 1.98 Å bzw. 2.16 Å.

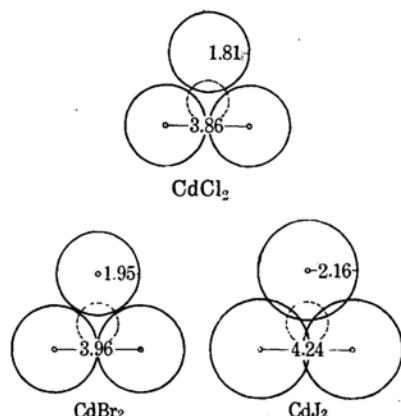


Abb. 4.

$$\begin{aligned} \text{CdCl}_2 & \dots \quad 3.86 > 1.81 \times 2 \\ \text{CdBr}_2 & \dots \quad 3.95 = 1.93 \times 2 \\ \text{CdJ}_2 & \dots \quad 4.26 < 2.16 \times 2 \end{aligned}$$

* Die van der Waalschen Anziehungskräfte unter CdJ₂-Makromolekülen werden durch das stark polare Wasser vollends gehemmt.

Wie oben erkannt worden, ist bei CdCl_2 die gegenseitige Wirkung der Elektronenwolke des Cl' sehr schwach, indem sie bei CdJ_2 sehr bemerkenswert ist (vid. Abb. 4). In dem letzteren findet deutlich die quantenmechanische Resonanz unter den $J-J'$ Banden statt. Zu einem Schluss können wir gelangen, dass Resonanz etwas zum Stabilisieren der Oberflächen des Makromoleküls und damit zum Hemmen des Angriffs von H_2O in der Luft dient. In dem Sinne, dass die quantenmechanische Resonanz die Oberfläche der Substanz stabil macht, dürfen sowohl die Säurefestigkeit der (Fe-W)-Legierung⁽⁸⁾ als auch die Wasserfestigkeit des CdJ_2 -Makromoleküls unter derselben Theorie behandelt werden.

Zusammenfassung.

(1) Stellt man die Kristalle von CdCl_2 - bzw. CdJ_2 -Struktur in Elektronenkamera als dünne Hämte aus den wässrigen Lösungen her, so werden CdCl_2 -und CdBr_2 -Kristalle pulverartig, während sich CdJ_2 -Kristall als zweidimensionale Haut (Makromolekül) zeigt. Diese Erscheinungen sind davon abhängig, ob die obigen Salze stabile Hydrate besitzen oder nicht.

(2) Die Netz-Methode kann aus dem geschmolzenen CdBr_2 -Salz Makromolekül abschneiden.

(3) Die Reaktionen zwischen den CdCl_2 -, CdBr_2 -, CdJ_2 -Makromolekülen und H_2O wurden hier originell behandelt.

Zum Schluss sei es gestattet, Herrn Dr. I. Iitaka und Herrn Prof. S. Mizushima für das Interesse an der vorliegenden Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen. Diese Arbeit wurde von „Nippon Gakuzyutsu Shinkōkai“ finanziert, wofür ich hier meinen Dank aussprechen möchte.

*(Institut für Physikalische und Chemische
Forschung in Tokio)*

Photo. 1.

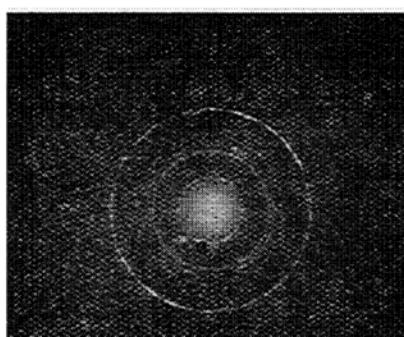
CdCl₂-Haut aus dem geschmolzenen Salz.

Photo. 2.

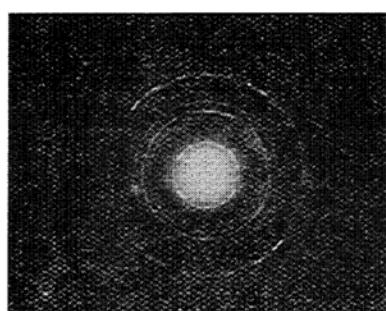
CdCl₂-Haut aus der wässrigen Lösung.

Photo. 3.

Zweidimensionale CdBr₂-Haut aus dem geschmolzenen Salz.

Photo. 4.

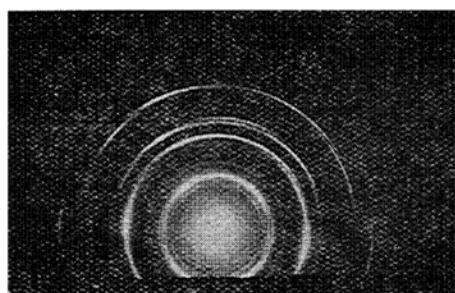
CdBr₂-Haut aus der wässrigen Lösung.

Photo. 5.

Zweidimensionale CdJ₂-Haut aus der wässrigen Lösung.