

水及氷の構造と Hydrogen Bond に就て [I]

萩原 篤太郎

- | | |
|------------------------------|------------------------|
| 1. 液體狀態と會合液體の異常性 | 5. 電媒恒數と水素及水酸イオンの易動度 |
| 2. 水及氷の構造 | 6. OHO-結合のポテンシアル・エネルギー |
| 3. 水のエントロピーと 'Hydrogen Bond' | 曲線 |
| 4. 電解質水溶液の異常性 | 7. 'Hydroxyl Bond' |

液體狀態と會合液體の異常性

液體は氣體に於ける諸性質を共通に具備すると共に、又固體(結晶性)の多くの性質をも同時に共有するものである。従て吾々は其特性に就て此兩者何れの見地よりも之を観察しうるのである。臨界點附近に於ける液體、氣體兩者間の關係(Andrews, 1867)に基いて先づ最初單に氣體との類似のみを観たのは歴史的發達の途上極く初期の事である。Van der Waals (1873)は又壓縮氣體の理想氣體法則よりの背離を説明する處の此と同様の見解に依り、液體の成立を説明したのである。従て最近迄吾々は液體の分子構造を凝縮氣體の構造に等しいものと考へ、之を分子の不規則なる一集團と見做し、分子はそこに極めて著しい力の作用を相互の間に保ちつつ、然かも本質的には又個々無關係の運動を行ふものと考へた。要するに一つの流態と之を看做して、結晶狀態に對立させたのである。當時、衝突數、自由路長、其他氣體運動論的の概念を取扱つて、液體の運動學的理論を茲に完成せんとする幾多の努力が拂はれたにも係らず、尙一般的には現象の満足なる説明を得るに至らなかつた。

然るに其後、固體殊に結晶體と相共通する諸性質が液體に就ても次第に正確に知られて來た。即ち其熱學的性質(例へば比熱、熱容量、エントロピー)に就ては氣體よりも遙かに固體の方に類似してゐる¹⁾。更に所謂液狀結晶の實在は液體に於ても、亦結晶中に表れるものと本質的に類似の規則正しき分子配列が成立しうる事が推定せられ、然かもX線構造研究の結果は初めて液體の問題に對して漸次新しい見界を完成する機會を與へたと云ふべきである。即ちX線干涉に依り液體分子は液狀結晶の領域に於て一定の配列を撰み、更に此格子形成の力は其融解點以上に於ても尙繼續するものと解せられる²⁾。通常の液體が此液狀結晶と異なる處は、單に其僅小なる膨脹と、半配列性分子群、'Schwärme' 或は 'Cybotactic groups' の配列が絶えず迅速に變換交替する點にある。

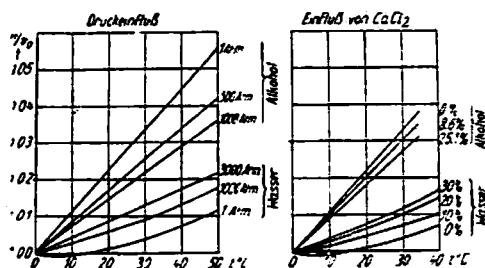
Stewart に依れば此 'Cybotactic group' は100乃至1000の單分子を包含すると云はれる³⁾。液體に於ける各個分子の運動は固體に於けると同様主として其靜止位置の周りの振動より成り、更に振動中心が自から(比較的緩慢なる)移動を行ふ事に依り、液體の可動性半配列狀態が固體の固定的配列より導きえられるものと思はれる。

即ち液體に於ては、恐らく氣體并に結晶體兩者の成立原則が共に茲に重複されるものと考へられ、臨界點附近に在ては氣體類似の點が著しく勝れ、又融解點附近に於ては結晶狀態に類似の點が殊に優ると考へなければならぬ。

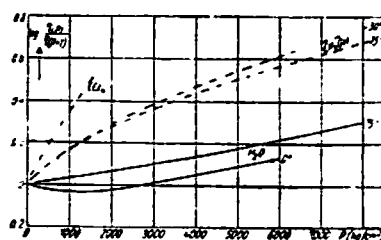
水は所謂會合液體に屬するものである。即ち所謂 '正常' として多數の液體に見らるる處の

確實なる規則性が之に認められぬ種類のものである。例へば會合液體は比較的高き沸騰點、比較的高き内部摩擦を示し、蒸發熱又は-エントロピーに對し Trouton の法則が成立せず、又表面張力の溫度經過に對し Eötvös の法則が不適用であるが如きである。同様の異常性が水以外にも、例へば、アムモニア、弗化水素、硫酸、アルコール、炭素酸に於て著しい事實は衆知の事である。斯様な背離を吾々は液體が重合體である事の證據と考へたのであつて、例へば即ち主として H_2O -分子の代りに、重合 $(\text{H}_2\text{O})_x$ -分子より成るものと看做したのである。此見解は亦其物質が屢々氣態或は溶解狀態に於て重合分子を形成する傾向を之に認める事實と相對應するものである。而して非水溶媒中の水の分子量測定に於て、殆んど約二倍の分子量 $(\text{H}_2\text{O})_2$ に相當)が見出されるのである。斯かる見界は液體が氣體と同様、一定の大きさを有する、相互獨立の可動性單位たる分子より構成するものと見なければならぬことを、假定するに外ならぬのであつて、斯の如き様式に就ては最早結晶に對する分子概念を之に適用することは困難であり、以上の見界は決して満足なものとは云ひ得ない。故に此説明は今日、寧ろ氣體運動論的概念に於て餘りに理想化された一つの模像を見うるに過ぎず、從て只定性的理解に導きうる以外、一般に之に依て將來の定量的發展を期し難い様である。そこで此重合分子の代りに、限界不鮮明な而かも其構成要素の結合強度に斷えず變動を假定される 'Schwärme' の如きを推定し、重合液體に於ては特に判然たる群集構造を之に導入する所以である。

水の異常性の中にて、其密度及内部摩擦に關するものは其最も著名なものである。融解點に於て、同じ水が液態に於て固態に於けるよりも大きい密度を有する事は極めて少數の物質に就てのみ認められる處である。(Bi, Ga 及液狀結晶を作る或種有機液體には之と同様の異常性が知られる) 尙更に稀なる現象として、 4°C に於て水が有する液體の密度極大は餘りに有名な事實である。(液態 He 及液態 SiO_2 には等しく又溫度の上昇と共に密度増加が觀察せられる) 然かも此極大は高壓の適用、或は電解質添加^{*)}に依て消失せられるのである。而して容積-溫度-曲線に對する壓力或は電解質添加の影響は、第一圖にも見られる様に水に於ては他の液體の場合



第一圖
種々の壓力及電解質添加に依る水及エチル・
アルコールの熱膨脹 (Tammann に據る)



第二圖
内部摩擦と壓力との關係

と全く反對である。第一圖は水と、エチル-アルコールとの容積-溫度-曲線に對する壓力の影響(左)及 CaCl_2 添加(右)の影響を圖示したもので、 0°C に於ける容積 (v_0) を夫々 1 に等しく置いたのである。此と類似の異常性は粘性の溫度及壓力との關係に於ても、亦之を見ることが出来る。水は其凝固點附近に於て明かに異常な高い粘性を有し、然かも溫度の上昇と共に正常値(メチル-アルコールに比較して)に接近して来るが爲め、粘性の溫度による降下は他の液體に比して極めて異常に急傾斜な經過をとるに至る。第二圖は壓力 P に對して、摩擦係數 η (P

$=1 \text{ kg/cm}^2$ の η に對する η の數値)の對數を圖示したもので、水の場合のみには其摩擦-壓力-曲線に極小が表はれる事が特に著しい事柄である。即ち他の凡ての液體が壓力の下に其摩擦を増加するに對し、水のみが先づ最初それを減少し、溫度の上昇につれて、(75°C の曲線參照) 此異常性を平均して來る。電解質添加は此場合又壓力増加と同様に作用して、普通他の多くの場合、より大きく、重い粒子の添加及イオン力の作用が其摩擦を常に増加するにも係らず、多くの電解質水溶液は純水よりも低い粘性(負粘性)を有する。此異常性は水以外には今迄只數種のアルコール及グリセリン溶液に就てのみ認められた處である。

そこで此液態水の異常性を、水の比較的小さな密度を有する事實と相關聯せしめて、Röntgen は1892年に初めて液態水は其氷點附近に於て '*Eismoleküle*' の夥しい含量を包含することを假定したのである。此は液態水本來の分子よりも比較的高高いのであるが爲め、液體の密度を減少し、其粘性を増大することとなり、溫度及壓力の上昇并にイオン電場は其溶解を益々助長して、上述の現象が表はれるものとする。此説明は一見甚だ明瞭であつて、其後 Tammann の高壓氷⁵⁾の發見に依て又支持されることとなつた。即ち 2000. at 以上の壓力に於ては、水より種々の更に密度高き氷の變態が結晶するのである。此は液態水の異常に高い比熱と相關聯するものである。何んとなれば '*Eismoleküle*' の溫度上昇に依て起る溶解を、吾々は一つの延長された融解過程と解釋して、云はば融解熱の剩餘とも見られる熱の追加供給がそこに必要となるに至るとするからである。爾後此 '*Eismoleküle*' 及本來の水分子の化學式并に其量的割合を決定せんとする努力が匪に試みられて來た。例へば1910年の Faraday Society⁶⁾ の此問題に關する學會には、氷は 'Trihydrol' [即ち $(\text{H}_2\text{O})_3$]; 蒸氣は Monohydrol [(H_2O)] であつて、液態水は大部分 Dihydrol [$(\text{H}_2\text{O})_2$] より成り、氷點附近に於ては若干量の 'Trihydrol' が共存し、沸騰點附近に於ては少量の Monohydrol を含有すると云ふ事が結論されてゐる。併し乍ら斯様な假説は今日全く事實を滿すものではない。寧ろ今日では、吾々は實際上、分子式及其量的割合の決定に對して確實唯一なる根據をもちえないと云ふべきである。

水及氷の構造

要するに水及其電解質溶液の種々著しい異常性は、茲に其構造上の正確なる特性に立脚して説明せられるの外なく、大體此見地より最近 Bernal 及 Fowler⁷⁾ (1933)は X線の測定値⁸⁾より水の内部構造を誘導し、之に基いて水及イオン溶液の諸性質を定量的に實驗事實に照し、之を考察して、初めて一つの理論に到達するに至つたのである。即ち H_2O の分光的分子模型、氷の結晶構造、水の密度等の考察の結果、水は不規則なる四配位的 (4-coordinated) 構造を有する事を提案した。水の X 線廻折の實驗的極大の位置 (3.27, 2.27, 1.45 Å) は SiO_2 の變態たる石英型 (極大: 3.33, 2.2, 1.40 Å) 及鱗珪石型 (Tridymite-like) 兩模型より起る極大と甚だよく類似する事を確め、溫度に依るそれら位置の變化等より水は水銀の如き簡單なる單原子液體とは全く異り、種々の溫度に於て大體三種の異なる分子間配列が之に推定せられる事を明かにした。即ち

水-I,	氷-鱗珪石型	(四配位)	4°C. より低溫度に於て
水-II,	石英型	(四配位)	約4°—200°C.
水-III,	アムモニア型	(緊密填充)	200°—340°C.

而して此三者の間には劃然とした境界がある譯ではなく、相互連續的に溫度の變化と共に變移

しうるものと考へる。即ち比較的空粗な水の氷型構造 I が破られる効果は直ちに共同質異像なる水-II に迄其容積の減少を伴ひ、更に水-III に迄は、之に最も正常な種類 II の増加が起り、此水 III に於て隣接分子の平均距離の増加は、石英型より緊密填充構造への變移に由る幾何的收縮を遙かに凌駕する熱運動に負ふものとする。

Bridgman⁹⁾ の研究に係る高壓下の水の平衡状態圖に於ける氷 III V VI の相對的容積は總て水よりも遙かに小さく、此順序に従ひ密度は大となる。即ち此事實に依ても亦 X 線の結果と共に、水は緊密填充の構造と異なる事を推知する事が出来る。

水のラマン・スペクトルは表示する如く、 $\nu=3216, 3435$ 及 3582 に於ける三つの帶より成り、此等は明かに水蒸氣の赤外吸収より知られる H_2O 分子の $\nu=3700$ なる原振動に相當するものである。

第 一 表
異なる状態に於ける H_2O のラマン振動 (cm^{-1})

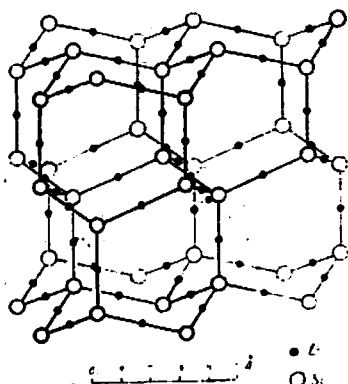
水	3216	3435	3582
氷	3193	3391	3549
結 晶 水 (石 膏)	3240	3399	3494

水の帶は他の液體のそれと異り、殆んど完全に近く重り合ふ程著しく幅廣く、即ち項水準の擾亂に於ける局部双極子の效果を示し、此事實それ自身が正常の液體とは異なる種類の内部構造を立證するのである。水の帶に相當して、氷のラマン・スペクトルの線は $\nu=3193, 3391$ 及 3549 に於て前者よりも鋭く又波長が多少増して之を認める事が出来る。此は任意分子に對する隣接分子の効果が近似的に兩相大體相等しい事を示すもので、水の構造は恐らく氷のその如く四配位、正四面體的に近いであらう。然かも其配位は正確なものではなく、高溫度に向つて破壊の傾向を有する事は其線の相對的強度に俟て之を認める事が出来る。氷に於ては、3200 線が優れて著しいものであり、冷水にては、3400が、高き溫度にて3600が著しい。故にラマン・スペクトルにて3200線が弱まつて來る事は、X 線廻折に於て $2.2 \text{ \AA}$ なる第二極大が低められるのに對應すべき事で、緊密填充構造への遷移の開始を指示するのであらう。かくして3200, 3400, 3600 帶は恰も上述 Bernal 及 Fowler の水の構造 I, II, III に夫々相當するかの如き觀がある。又振動數の高い方向への移動は、水に於ける分子の相互間分極力が氷に比して弱まるに據るものと考へられる。

故に水の特殊な特性は、結局主として其正四面體的配位への傾向と之に附隨する其分子間力場に於ける水素の動作とに在ると考へられ、此傾向がやがて之と類似性の諸物質の中から更に別の特徴を著しくする所以であらう。即ち其等類似の電子的構造の化合物の内、分子の正四面體的配置が可能であるのは、水を以て唯一とする。例へば HF は分子中に只一個宛の正及負の極をもち、又 NH_3 は三つの正及一つの負極を持つて、そこに一つの線型配位を、從て環或は鎖を形成し、其双極子の連結及平行配列を行ひ夫々 'Schwärme' を構成すると考へるのを至當とされ、 H_2O の如く空粗な空間格子を形成しえないものである。 $(SiO_2)^{10)}$ は其空間構造に關して又 H_2O に類似して、熔融状態に於て密度異常を呈する事は興味のある事である。

通常の氷の構造に就ては可成り議論が行はれた處であるが、其結果大體鱗珪石型 (high-Tridymite) の構造に等しきものと考へられるのである。high-Tridymite の格子は第三圖に示される

通りで、Si-原子を酸素に依り、O-原子を水素に依り置換するならば、氷格子の模型を得る事となる。(物指は正確ならず)即ち氷は四配位 (4-Coordination) の格子を構成して、大きな粗い立體網狀構造を成し、氷の有する小さき密度を容易に理解する事が出来る。氷の結晶に於ける酸



第三圖
Tridymite 格子

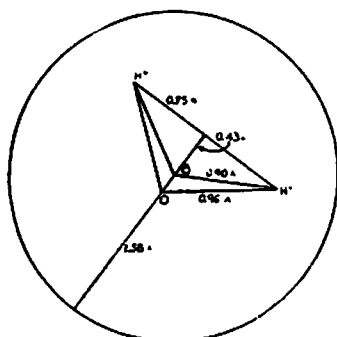
素原子(水素原子に就ては別の問題)の配置は勿論一つにX線の正確なる結果に據る處であるが、水素核の位置はX線廻折に依ては直接之を認む事が出来ないものであるから、帶スペクトルに依る分子構造の知識等と相俟て、先づ酸素原子の位置の正確なるX線的決定に基づかねばならぬであらう。氷に於て先づ其各酸素原子が何れも2.76 Å なる等距離にある他の四個の隣接酸素原子により正四面體的に圍繞せられてゐると云ふ構造は、最初 W. H. Bragg¹¹⁾ (1922) が D. M. Dennison¹²⁾ (1921) のX線廻折測定値より結論した處であつて、其後更に W. H. Barnes¹³⁾ (1929) に依ても確證せられた處である。(氷の2.76 Å なる最短距離は水化物の結晶水¹⁴⁾ の最も確實なる測定値とも一致する) Bragg¹¹⁾ は

更に此相隣接する酸素原子の各一對間には夫々一個宛の水素の中間位置が存在する事を假定したのである。即ち各兩酸素原子は今日の所謂 'hydrogen bond' に依て結合せられるのである。

Hydrogen Bond が他方 W. M. Latimer 及 W. H. Rodebush¹⁵⁾ (1920) に依て會合溶媒の説明より發見せられて以來、一般に水及氷の異常な諸性質(例へば高い融解點、沸騰點、低い密度、會合、高い電媒恒數、其他)は水分子間の此 'hydrogen bonds' の存在に負ふ所極めて多い事が廣く認められるに至つた。例へば水が溶媒としての特殊な性質は hydrogen bonds の生成に基く會合に歸因すると考へ、酸及鹽基の電離に對する溶媒の作用の説明、或は高い電媒恒數等にも之が假定せられる。従て一般に此等特種の溶媒の電解質に對する溶解能力も又此水素結合の生成に俟つものとせられる。

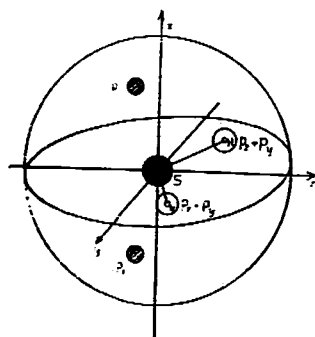
Hydrogen Bond を初め一般的現象として、之を提案したのは Latimer 及 Rodebush. 及 M. L. Huggins¹⁶⁾ (1919) であるが、之より幾既に遠く化學者の間には此隣接二原子又は群に對する水素結合の概念が可成以前より文獻中に發達し、其間幾多の名稱并に内容の下に之が假定せられて來てゐるのである。Moore 及 Winmill¹⁷⁾ (1912) (secondary forces) が第三及第四アムモニウム鹽基の鹽基度に於ける差異の説明に當り、初めて斯様な水素の役割を假定したのが恐らく此方面の最初の事である様に見える。H. L. Huggins, 及 Latimer 及 Rodebush は Lewis 原子價説の見地に基いて、水の會合并に HF_2^- の如きイオン生成の説明を之に依て試みて、茲に其發達を促し、其後 Sidgwick¹⁸⁾ (1915) 其他多くの學者は主として之を有機化合物の問題に適用し、此方面の研究も漸次旺んとなるに至つた。併し乍ら此水素結合實在に關する實驗的實證が擧げられるに至つたのは未だ茲數年を出でないのであつて、一般に酸素、窒素、弗素-原子に對する水素結合の成立は Zachariasen¹⁹⁾ (1933) 及 Pauling の結晶の X 線研究、Pauling²⁰⁾ (1934) の電子廻折實驗、其他最近の分光的研究等に負ふ所が甚だ多い。hydrogen bond の量子力學的描寫の系統化への努力は又最近 Sherman, Huggins, Bernal 等に依て試みられてはゐるが、容易に考へられる種々の困難の爲めに未だ研究は途上にあり、近い將來の結果に期待されるものが多い。

水分子が四配位をとらんとする傾向はそれ自身の構造よりも容易に理解される處である。純粹なる水の分子は相互に只僅か變形を受ける以外、水蒸氣に於ける H_2O 分子と異なると考へなければならぬ理由は何等ないのである。即ち水のラマン及赤外吸収スペクトルの結果よりし



第四圖
水分子模型

$\text{H}+\text{H}+$ は水素核; O, 酸素核;
O は負電荷及分子の中心



第五圖

水分子に於ける電子分布

ても立證される處である。Mecke及Baumann²¹⁾の帶スペクトル測定等により、水蒸氣の H_2O 分子内に於ては H 核は相互相對峙して配置される事なく、正四面體角に近く約 105° の角度を以て $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ を形成する。(第四圖参照)

水分子中の電子分布に就て、Mulliken²²⁾ に依れば水分子の10電子波動函

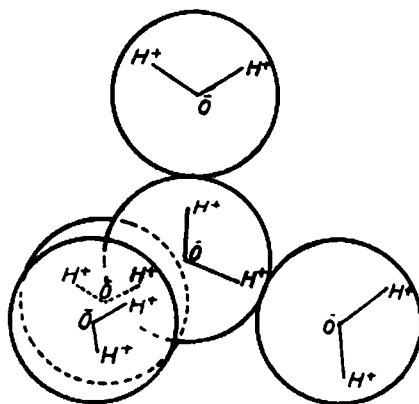
数は

$$(1s)^2[2s_1]^2[2p_x]^2[2p_y]^2[2p_z]^2$$

とされる。茲に x, y, 及 z は第五圖に圖示された如くである。此内 $[2s_1]^2[2p_x]^2[2p_y]^2$ はプロトンの結合に當り、且つ其組合せがプロトンの位置の周圍に電子密度を與へ、一方 $[2p_z]^2$ は結合の波動函數ではなく、 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ の平面に直角の二部分に於て負電氣の凝縮を與へる。即ち H 核が置坐する電子雲は H-O-H 面に直角なる平面中に電子密度分布の二つの濃部を有する事となり。此等は H 核と共に一個の正四面體を形作つて、其四つの頂點の中二個は正に、二個は負に荷電する。斯様な分子は第六圖に示すが如く、それから生じて来る靜電氣力の爲めに正四面體的に集合配列を行はんとして来る。即ちかかる配列は最小のエネルギーを有すべきである。圖中三個の O-核は紙面中に、一個は紙面の上方に、他の一個は紙面の下方に配置され、各 H-核は隣接分子の負極に向つて其位置を占める。

液態水中に於ても、極めて低温度の場合には又其隣接原子が氷と殆んど同様な配置に集合し、恐らく鱗珪石型配置の Schwärme を形成するであらう事は前述 Bernal 及 Fowler の所説と共に、種々水の性質に照し容易に之が容認出来る處である。例へば密度の僅小なる變化、電媒恒數²³⁾、融解の際の種々なる性質、蒸發熱に比し融解熱の低い事實、X線の研究²⁴⁾ 其他の如きである。

但だ最近 Katzoň²⁵⁾ のX線の結果に依れば、 90°C 迄の水の各分子は、上述の如く殆んど只四配位を有する連續的構造である事を確認するけれ共、Bernal 及 Fowler の假定する明確な石英型配置並に緊密填充の極めて顯著な存在の如き、非常に瞭然たる分子の相對的配列に就ては



第六圖

水分子の正四面體的配位
一個の水分子を圍繞する四分子を示す

之を必ずしも必要としないことを結論とする。即ち液態水の分子の各水素は極めて接近せる其位置に於て、隣接分子の負電荷濃部の一つに向ふが如き構造を有し、然かも $\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{H}}-\text{O}$ 角は必しも 180° にてはなく、 180° と或角例へば 150° との間の値をとりうるものと考へる。即ち水が氷點へ接近する場合、 $\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{H}}-\text{O}$ 角は熱運動の減少と共に單に 180° に接近する傾向を増すものと推察される。従て水素連結の多くは其熱運動の結果として其靜電氣力の上に影響を享けて、歪げられ、引き張られ、其或ものは更に或時期より破壊されるに至るであらう。氷が水に融ける際には、此等多くの連結の歪曲は僅かのより緊密な填充を招來することゝなつて、其密度を増し、温度の上昇と共に連結の多くは益々破壊され、引き伸され、酸素間の平均距離はより大となり、密度は減少することゝなる。

要するに、何れにしても液態水中の各酸素は平均して固態に於ける $\text{O}-\text{O}$ 距離よりは只だ僅かに大きい平均距離に於て、夫々約四個の隣接酸素を其周圍に保有する事を推定する。

茲に於て兎も角吾々は一般に、液態をも通じて *hydrogen bonds* を假定せなければならぬ事となるのである。

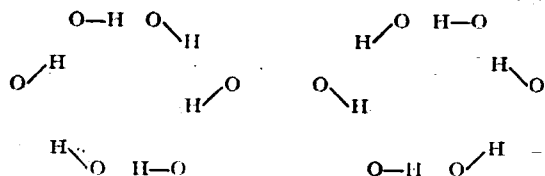
氷のエントロピーと Hydrogen Bond

さて氷に於ける *hydrogen bonds* の各水素原子は之を連結する二個の酸素原子間の中央に在るか、或は一方の隣接酸素原子に、他方の酸素よりも接近して其位置を占めうるかの問題が、直ちに起こるであらう。酸素-酸素間距離 $2.76\text{\AA}$ は酸素-水素結合に特有の分離距離の二倍よりも著しく大きいのである。事實氣體分子に於ては、 $\text{O}-\text{H}$ の距離は $0.95\text{\AA}$ である。然かも蒸氣より氷への性質の變化の程度は此距離が $1.38\text{\AA}$ に増大されると考へなければならぬ程充分大きいものではない。故に氷に於ては各水素原子は大體一つの隣接酸素原子より約 $0.95\text{\AA}$ 、他の酸素より $1.81\text{\AA}$ の距離に在ると推定する。次に各水素核は其酸素-酸素軸に沿ふて、他の水素核の位置に無關係に、二つの位置の自由撰擇をとりうるものとも考へられるけれ共、水中には $(\text{OH})^-$ 及 $(\text{H}_3\text{O})^+$ イオンの濃度は極めて微小にして、吾々は氷に於て其位置は原則として變化なき事を豫期するのである。従て水素核は、各酸素原子が之と附着して、二つの水素原子を保有する様に、其位置を占めるであらう。

茲に於て先づ氷の構造に關して、次の様な假定を設ける事が出來よう。(此假定の正確なことは以下エントロピーの考察に従て立證される處である。)

- (1) 氷に於ては、各酸素原子は約 $0.95\text{\AA}$ の距離に之と附着する二個の水素原子を有して、水分子を作り、其 HOH 角は氣體分子と同様約 105° と考へる。
- (2) 各水分子は配列して、其二個の水素原子は正四面體的に之を圍繞する四個の酸素原子の内二個の方向に近似的に向ふもので、其處に夫々 *hydrogen bonds* を形成する。
- (3) 相隣接する水分子の配列の仕方は、各酸素-酸素軸に沿ふて、只一個の水素原子のみが近似的に横はる。
- (4) 普通の條件の下に於て相隣接せざる分子との相互作用は、上記の條件を他の分子と満足する多くの *configurations* の何れの一つをも、事實上安定にとりえなものである。

斯くして吾々は氷の結晶は、夫々水分子の或る配列に相當する所の甚だ多數の configurations* の内、或任意の一つに於て成立する事が出来ると考へる。即ち結晶は一つの configuration から他の configuration へ、或分子の廻轉に依り、或は水素核の或るものゝ運動に依て之を變ずる事が出来る。後者の場合には其各水素核は約 $0.86 \text{ \AA}$ の距離を、一つの酸素原子から $0.95 \text{ \AA}$ に在るポテンシャル極小である位置より、他の隣接酸素原子の方向に向て、それより $0.95 \text{ \AA}$ の位置に變移する。而して此兩過程は何れも共に起り得られる可能性が考へられる譯である。一つの configuration より他の configuration への變化の一例として茲に氷の場合起り得る六酸素原子の鑒狀環の一つを考へる事が出来るであらう。水素核の



此二つの循環的配置の一つから他方への變化は上記列挙の假定に依て許される處である。約 200°K 以上の溫度に於て氷の電媒恒数が水のそれと其大さの程度が對應してゐる事實は或分子

が其自身著しい自由度を以て配列し、結晶は電場の影響に依り、上記の條件を満足しつゝ分極されざる configurations より分極された configurations に變移しうる事を示すのである。Pauling²⁴⁾ に依れば、結晶を低溫度に冷却する時、此は其可能なる configurations の内或一つに氷結するものではあるが、其分子配列に關し、如何なる randomness をも有たない様な完全結晶へは(適當の時間に於ても)移り行く事が出来ないと考へる。

極めて低い溫度に於て、今 W を結晶に對する configurations の數とすれば、其エントロピーは $k \ln W$ である。Pauling は此 W を次の二つの方法に依り計算して、其エントロピーを求めたのである。

水一モル中に N 分子が在るとする。或特定の一分子が條件(1)を満足して其自身配列し得る爲めには六通りの方法がある。然るに相隣接する兩分子が、一つの與へられたる配列を許される所の機會は $\frac{1}{4}$ である；即ち各隣接分子は夫々水素を以て充たされたもの二個と、及水素を以て充たされざるもの二個との、都合四つの正四面體的方向を有するのであるから、一つの與へられたる方向が原の分子の各水素に對し許される所の機會は $\frac{1}{2}$ であり、兩者が其與へられた方位と一致して置かれうる機會は $\frac{1}{4}$ となるのである。かくして N 分子に對し其 configurations の總數は、 $W = \left(\frac{6}{4}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N$ である。

此と同一な結果は又次の同様な推理に依ても導かれる事が出来る。

今先づ條件(1)を無視すれば、隣接酸素原子間に hydrogen bonds を有する configurations が 2^{2N} あることになる。何んとなれば、各水素核は夫々二つの位置の撰擇を有する。即ち一つの位置は一つの酸素原子の附近に、他は他方の酸素の附近の位置を撰みうると考へる事が出来る。此等の内或ものは條件(1)に照して除外さるべきものである。今一つの與へられた酸素原子と、之を圍繞する四個の水素原子を考へてみる。然るとき四個の水素核の配置には十六通りの方法があるであらう。その内十通りは條件(1)に依り之れから除外されなければならぬ。即ち其内一個が $(\text{H}_2\text{O})^{++}$ 、四個が $(\text{H}_2\text{O})^+$ 、四個が $(\text{OH})^-$ 、及一個が O^{--} である。斯様にして此條件は各酸素原子に對して只 $\frac{6}{16} = \frac{3}{8}$ の configurations を許すのみとなる。故に許さるべき

* Bernal 及 Fowler [*J. Chem. Phys.*, 1, 523 (1933)] は、又融解點以下其附近の溫度(低溫度ならず)に於ては分子配置は一部分或は大部分不規則である事を提言してゐる。

configurations の總數は、 $W = 2^{2N} \left(\frac{3}{8}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N$ である。

斯くして氷結晶の此規則性の不備不完全、即ち原子配置の或る randomness に歸因するエントロピーは

$$R \ln \frac{3}{2} = 0.805 \text{ E. U.} \quad \text{となるべきである。}$$

扱て低温度に於ける物質のエントロピーの研究は結晶の構造に關して極めて貴重なる指針を提供するものである。近時殊に Giauque 及其共同研究者の研究結果は甚だ顯著なるものと云はなければならぬ。氷の構造に於ける其水素原子の位置に就ては從來只單に酸素原子の配置に基いて、其酸素配列の對稱、原子間の可能性の力等の考察より之を推理される以外、實驗的に直接之を決定する事は殆んど不可能なことである。故に、上述の如く Pauling の hydrogen bonds の random orientation に基く考察に従ひ低温度に於ける氷のエントロピーの測定は、其特殊な構造に對し極めて強き證明支持を供し、且過去數年に亙り廣く議論せられた此問題に就て一つの興味深き回答を與へるものでなければならぬ。

既に熱力学第三法則の正確なる適用に興味を有た研究者の間には、低温度の熱容量の測定値より計算せられる熱量計的エントロピーが水の干渉する反應又は帶スペクトルより計算されるエントロピーと一致しないと云ふ事實は熟知の事であつた。可成以前、之に使用せられた測定値が尙多少不充分の時期にも、此兩者の比較は其不一致を證明するに充分である様に見えた。其後更に此に就て正確なる實驗が行はれた結果、此不一致は尙明かに残る事が立證せられたのである。

低温度に於て氷の此測定せられたエントロピーの不一致は即ち 0.87 E. U. である。即ち Giauque 及 Ashley²⁵⁾ の熱測定の数値より計算された處の、極めて低温に於ける氷と標準狀況に於ける水蒸氣のエントロピー差に對する値は 44.23 E. U. であり、帶スペクトルの觀測恒數を以て Gordon²⁶⁾ に依り與へられた水蒸氣のエントロピーの分光的數値は 45.101 E. U. である。此兩數値の差が上記エントロピー、不一致として與へられるものに外ならぬ。即ち此實驗的エントロピー、不一致の値は、上に Pauling が氷を極めて低温に冷却した場合にも、零エントロピーに相當する規則正しい配置には到達し得ないと考へ、其規則性の不備に相當する齟齬として理論的に之を誘導した所の、 $R \ln \frac{3}{2} = 0.805 \text{ cal./deg./mole}$ なる數値と實によく合致し、從て之を遡て其際氷の特殊な構造に就て行た前記假定は茲に初めて充分確認されると云ふ事になる。

一酸化炭素²⁷⁾ 及亞酸化窒素²⁸⁾ のエントロピー値の測定の結果に依れば、此等の結晶中には其分子は唯一的に配列する事なく、其代り二通りの配列の内一つの撰擇をとつて、恐らく固定軸に沿ふて相反する配列 CO 及 OC、或は NNO 及 ONN を有する事が結論される。故に氷の構造は各分子が結晶中に於て本質的に他の分子の配列と無關係に、二通りの配列の何れの一つをもとり得る所の一酸化炭素及亞酸化窒素の如き構造と、各分子の位置及配列が他の分子に依り唯一的に決定される完全分子結晶の構造との間の中間型のものであるかの如く見られる。即ち氷に於ては、夫々各分子の配列は其四個の最近隣接分子の配列に専ら由る處のものであつて、然かもそれよりも遠方の分子の配列には直接關係はない。此に關聯して曩きに Bernal 及 Fowler⁷⁾ が融解點僅か以下の其附近の温度に於ては、只其各點に就て正四面體的配位と平均された双極子とを保有するのみと考へ、其分子配置の有様は尙其一部乃至大部分迄も不規則であり、此場合氷は只其分子の位置に於てのみ結晶性であつて、其等の配列に關しては硝子型であ

ると考へたのは甚だ面白い事である。

Pauling の此氷に於ける hydrogen bonds の random orientation に基く考察以後、引續いて 1936年七月には W. F. Giaque 及 J. W. Stout²⁹⁾ が氷 (15°—273°K) の ; 1936年十月には E. A. Long 及 J. D. Kemp³⁰⁾ が重氷 (15°—298°K) のエントロピーの測定計算を試み、之に有益なる確證を與へるに至つた。

Giaque 及 Stout は上記不一致の數値を精密に確め、更に熱容量測定時に於ける熱平衡状態到達に問題として考へられる緩慢冷却其他の狀況が實驗結果に如何に影響を與へるかに就て更に研究を重ねたのであつて、兩氏のエントロピー計算の數値を其儘茲に再録すれば次表の如きものである。

0—10°K., Debye 函數 $h\nu/k=192$	0.022
10—273.10°K., 圖式計算	9.081
融解 1435.7/273.10	5.257
273.10—298.10°K., 圖式計算	1.580
蒸發 10499/298.10	35.220
理想氣體状態への補正	0.002
壓縮 $R \ln 2.3756/760$	-6.886
Cal./deg./mole 44.28±0.05	

此表に依り得られた、298.1°K 及一氣壓の $H_2O_{(g)}$ のエントロピーの數値を Gordon (1934) の分光的測定値より計算された、 $S^\circ_{298.1}=45.101$ cal./deg./mole と比較すれば、其兩者の差は、 0.82 ± 0.05 cal./deg./mole である。即ち此精密なる實驗に於ても亦實驗的決定の不一致、 0.82 ± 0.05 cal./deg./mole は Pauling の hydrogen bonds の random orientation に基く計算値と極めて満足な合致を示すものと云はねばならぬ。

Giaque 及 Ashley が著きに氷の極めて低溫度に於ける此 *residual entropy* の存在に就て注意を拂た當時に於ては、豫備的説明として水蒸氣中に存在すると考へられるオルト及パラの分子状態が低溫度に於ける結晶状態中にも存留するものと假定し、即ち其電氣的能率の軸の周りにオルトの水分子(全體の 3/4 を含有せられて)の廻轉が存続するに依るものとなしたのである。假令は此狀況は恰も結晶水素の場合に於けるエントロピー不一致の觀測値が、極めて低溫度に於ても亦結晶中にあるオルト水素の分子が氣體中に於けると同様自由に廻轉しつつある事實を示す³¹⁾ のと類似である如く假定せられたのである。事實今日では結晶中に於ける分子廻轉の現象は珍しい事柄ではないのである。低溫度に於ける氷の電媒恒數は無極性物質のそれに相當するのであるから、氷に於てオルトの水は無極性右廻り及左廻りの廻轉を有するものと假定せられ、從て此は、 $3/4 R \ln 2 = 1.03$ cal./deg./mole なる計算的不一致に導かれるのである。而して Pauling の random bond orientation の説明と共に、又最近迄此 Giaque 及 Ashley の水のオルト状態に於ける分子廻轉の説明も可能な一つの過程として議論の餘地のあつた處である。而して一酸化炭素及亞酸化窒素の如く、其 random な分子配列がエントロピー不一致に導く事を既に結論されたものに於ては、之が部分的に或る規則状態に到達する事に依て、其實驗的不一致が計算數値よりも十分の一の數單位だけ低く表はれる事實が指摘される。Giaque 及 Stout は之が氷の場合にも又同様に豫期出來うるものならば、此オルト—パラの説明も又無視される事が出來ないと考へる。

而して MacDougall 及 Giauque³²⁾ が 0.2—4°K の範囲内に於て、氷は殆んど感じる程度の熱容量をも見出し得なかつた事は甚だ興味のある事である。

而して熱容量測定時に於ける熱平衡の更に完全なる到達の可能性に關して、低温の急速なる、又は緩慢なる冷却到達、又は低温に長時間靜置の實驗は其熱容量の測定値に殆んど其影響を認むる事が出来なかつた。唯 85°—100°K の範囲に於て、其熱平衡の到達が他の温度に於けるよりも緩慢なる事を觀察した。此平衡に於ける遅れは恐らく新しい自由度の勵起の初期階程に由るものとして、即ち水素原子の運動に關聯し、双極子の配列の機構に關係するものと考へるのである。

水分子中の水素を重水素に依り置換する時は、其核間距離には殆んど變化を認める事はないであらう。又恐らく結合力の性質に就ても其効果は極めて僅小なるに過ぎないであらう。

然かも random bond orientation の說に従へば、酸化單水素及重水素何れに就ても、同一の不一致、 $R \ln 3/2 = 0.805$ cal./deg./mole に歸着し、之に反し水のオルト状態に於ける分子廻轉の說に依れば、酸化單水素に對し其値は、 $3/4 R \ln 2 = 1.033$; 酸化重水素に就ては、 $1/3 R \ln 2 = 0.459$ cal./deg./mole となり、其計算的不一致は夫々異なる數値に導かれる筈であらう。故に重水の熱量計的及分光的エントロピーの實驗値を求めて茲に其比較を試みる事は、此兩說の當否に關して極めて面白い資料を之に加へるものと云はねばならぬ。

E. A. Long 及 J. D. Kemp (1936) が極めて最近に實驗した熱測定 (15—298°K) の數値より計算された所のエントロピーは、 $S_{D_2O(g); 273.1} = 45.89 \pm 0.1$ E. U. である。而して其分光的エントロピーの數値に就ては重水に對する慣性能率の實驗數値が未だ得られてゐない爲めに、此計算には酸化單水素の慣性能率の相當値を之に用ひ、其算出を行ひ、273.10°K 及一氣壓に於て

$$S = 3/2 R \ln M + 4 R \ln T + R/2 \ln I_A I_B I_C - R \ln \sigma + 265.35 + S_{\text{vibrational}}$$

$$S_{273.1} = \frac{3}{2} R \ln 20.0284 + 4 R \ln 273.10 + \frac{R}{2} \ln (1.790 \times 10^{-40} \times 3.812 \times 10^{-40} \times 5.752 \times 10^{-40})$$

$$- R \ln 2 + 265.35 + 0.02 = 46.96 \text{ E. U.}$$

を求めた。即ち此分光的數値を前の熱量計的エントロピーに比較すれば、其差、0.77 E. U. を得る。而して此酸化重水素の場合、分子廻轉の說に従へば上述の如く此不一致の測定値は大體に於て計算値、 $\frac{1}{3} R \ln 2 = 0.459$ E. U. に近きものでなければならぬ筈である。

酸化單水素の場合には、其不一致は Pauling の考察に依て定量的に満足に説明せられたと同時に、オルト及パラ間の平衡の部分的達成が計算値、1.033 E. U. よりも多少低い不一致を與へるかも知れないと云ふ理由の爲め、オルト—パラの説明が之から全然除外されるには至らないと考へられたけれ共、今此酸化重水素の場合には後者の説明はそこに、約 0.31 E. U. もの大きな開きを其測定値より低く豫想されねばならぬ事となり、其可能性は益々薄弱とならざるをえぬ。

斯くして水及重水何れの實驗的不一致にも共に等しく Pauling に依て計算された理論値、0.805 E. U. に満足なる合致を見る事が出来、其結晶中に於ける hydrogen bonds の random orientation を假定する、前掲〔(1)—(4)〕氷の構造を更に強く立證するに外ならない。

(次號に續く)

文 献

- 1) Eucken, A., *Handbuch d. Experimentalphysik*, Bd. 8, 1. Teil, 344, Leipzig (1929).
- 2) Stewart, G. W., *Kolloid.-Z.*, **67**, 130 (1934).
- 3) Stewart, G. W., *Trans. Farad. Soc.*, **29**, 982 & 1077 (1933).
- 4) Tammann, *Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften u. Eigenschaften der Lösungen*, Hamburg u. Leipzig, 1902.
- 5) Tammann, *Kristallisieren u. Schmelzen*, (Barth, Leipzig, 1903), pp. 313-344.
- 6) *Trans. Farad. Soc.* **6**, 123 (1910).
- 7) Bernal, J. D. & Fowler, R. H., *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
Fowler, R. H. & Bernal, J. D., *Trans. Farad. Soc.*, **29**, 1049 (1933).
- 8) Meyer, A. W., *Ann. Physik*, **5**, 701 (1930).
Stewart, G. W., *Phys. Rev.*, **35**, 1426 (1930); **37**, 9 (1931).
Amaldi, *Phys. Z.*, **32**, 914 (1931).
Katzoff, S., *J. Chem. Phys.*, **2**, 841 (1934).
- 9) Bridgman, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **47**, 441 (1912).
MacFarlan, R. I., *J. Chem. Phys.*, **4**, 60 & 253 (1936).
- 10) Gareis, *Dissertation*, Aachen (1935).
- 11) Bragg, W. H., *Proc. Roy. Soc.*, **34**, 98 (1922).
- 12) Dennison, D. M., *Phys. Rev.*, **17**, 20 (1921).
- 13) Barnes, W. H., *Proc. Roy. Soc. (A)* **125** 670 (1929).
- 14) Beevers, C. & Lipson, H., *Z. f. Kristallog.*, **82**, 297 (1932); **83**, 123 (1932).
- 15) Latimer, W. M. & Rodebush, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **42** 1419 (1920).
- 16) Huggins, M. L., *Und-graduate Thesis*, University of California, (1916).
- 17) Moore & Winmill, *J. Chem. Soc.*, **101**, 1635 (1912).
- 18) Sidgwick, *J. Chem. Soc.*, **127**, 907 (1925), etc.
Hilbert, G. E., Wulf, O. R., Hendricks, S. B. and Hiddel, U., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 548 (1936).
- 19) Zachariasen, W. H., *J. Chem. Phys.*, **1**, 634 (1933).
- 20) Pauling, T. & Brockway, L. O., *Proc. Acad. Sci.*, **20**, 336 (1934).
- 21) Mecke & Baumann, *Phys. Z.*, **33**, 833 (1932).
- 22) Mulliken, *Phys. Rev.*, **41**, 756 (1932).
- 23) Smyth, C. P. & Hitchcock, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4631 (1932).
- 24) Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2680 (1935).
- 25) Giauque, W. F. & Ashley, M. F., *Phys. Rev.*, **43**, 81 (1933).
- 26) Gordon, A. R., *J. Chem. Phys.*, **2**, 65 (1934).
- 27) Clayton, J. O. & Giauque, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2610 (1932).
- 28) Blue, R. W. & Giauque, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 991 (1935); Clusius, K., *Z. Elektrochem.*, **40**, 99 (1934).
- 29) Giauque, W. F. & Stout, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1144 (1936).
- 30) Long, E. A. & Kemp, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1829 (1936).
- 31) Giauque, W. F. & Johnston, H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 3221 (1928); Pauling, L., *Phys. Rev.*, **36**, 430 (1930); Giauque, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4816 (1930).
- 32) MacDougall & Giauque, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1032 (1936).