

水及氷の構造と Hydrogen Bond に就て [II]

萩原 篤太郎

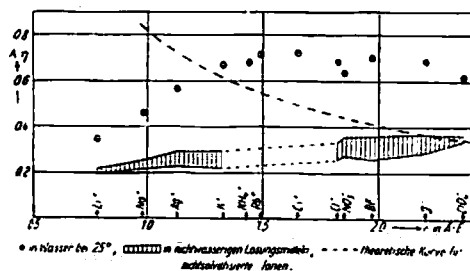
電解質水溶液の異常性

電解質の水溶液が極めて著しい異常性を呈する事實は、近來の研究に依て概ね又水の半結晶性構造に基くものであることが認められる。先づ其一例として電氣傳導及擴散の過程に直接關聯するイオン易動に就て少しく述べてみよう。

イオンが今肉眼的又は顯微鏡的の懸吊體と等しく同様の状態に在るものと考へうるならば、或る與へられた力の作用の下に於ける其平均速度は媒質の内部摩擦 η 及イオン半径 r に逆比例するであらう。即ち Stokes の摩擦法則が之に成立つであらう。故に或一つのイオンの分子傳導度 Λ は式

$$\Lambda = \frac{\text{const.}}{\eta \cdot r} \dots\dots\dots (1)$$

に依て與へられる。此は事實多くのイオンに就て、水并に其他幾多の溶媒に於ても満足される處であつて、即ち η 及 r の既知の数値(例へば半径は結晶構造の測定値より)より Λ が精確に計算されうる事實は、此を最もよく立證するものである。與へられた一定のイオン($r = \text{const.}$)に就て η を變化するとき、(溶媒を取換或は温度の變化)、 Λ が η に逆比例して變化する事、或は $\Lambda \cdot \eta$ が恒數となる(Walden の規則)と云ふ事は、屢々證明された通則で、亦よく證據立てられてゐる處である。然かも多數の無機イオンは非水溶液に於て多くの場合之に豫期される Λ 、或は比較的低い Λ の値をとり、又一定温度に於て殆んど恒數に近い $\Lambda \cdot \eta$ を有するものであるに係らず、水中に於ては(1)式に反して遙かに大きい電氣傳導を、且つ又一定ならざる $\Lambda \cdot \eta$ を示して来る。 Λ 値の比較的小くなる事は、水和作用の結果溶媒分子の固着に依てイオンの擴大を來し、其固着溶媒分子は易動に際し引き摺られるに依るものと解釋されうるけれども、過大なる Λ に就ては、最早此 Stokes 法則の見地を以てしては説明され難くなるのである。



第七圖 イオン半径、粘性及イオン易動度間の關係

イオンは凡て(恐らく水和作用の爲めに)極めて緩慢に易動する。即ち此背離より合理的の水和數(Solvatationszahlen)が計算される。³⁰⁾ 水に於ては之に反し(十字圓)總てのイオンが高い $\Lambda \cdot \eta$ を有し、然かも其一部は理論曲線以上の位置に迄も延びてゐる。 Li^+ 及 Na^+ に対して、水に觀察せ

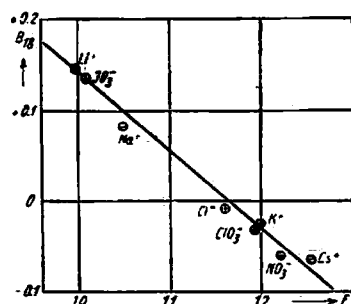
第七圖は數種のイオンに對する此異常性を圖示したものであつて、横軸上に素裸のイオンの半径(結晶半径)を、縦軸に $\Lambda \cdot \eta$ をとる。點線曲線は式(1)より期待さるべき $\Lambda \cdot \eta$ の數値を連結したものである。陰影部分内には數種の充分よく研究された有機溶媒中に於ける夫々記載されたイオンの $\Lambda \cdot \eta$ が占める範圍である。即ち圖中に見らるゝ通り、半径 $2.2 \cdot 10^{-8}$ cm を越過するイオンは大體に於て $\Lambda \cdot \eta$ の理論値を與へるのであるが、それより小さきイオンは

* 水に於けると同様な異常性は、唯極く少數の非水溶媒に觀察せられる(例へば NH_3 , SO_2 , グリセリン等)。

られる $A\eta$ はアルコールに於けると略々同様の水和数が相當する。即ち H_2O 分子はアルコール分子よりも小さい爲めに、其 $A\eta$ は單にそれより大きいものと考へられる。此に反し點線曲線以上に其位置を占める如きイオンに就ては、最早如何なる水和作用をも之に假定することは出来ない。然かも素裸のイオン半径に對し更に其半径の縮小を考へるが如きは又勿論可能な事ではなからう。此異常性は又温度の上昇に依て後退する。即ち水に對する $A\eta$ は温度の上昇と共に減小し、且つ正常液體に相當する數値に近似して來る。此は丁度前號記載の水の密度及粘性の異常性が上昇温度と共に回復するのと全く同様である。久しく此イオン易動の異常性が水自身の特異性に關聯して想到さるゝに至らなかつた事實は甚だ注目し得る處であるが、此は主として從來非水溶液に關して多くの知識が不充分の爲め、Stokes 法則よりの背離事實も全く之を異常として感ずるに至らなかつた點にあるのであらう。

扱てイオンは夫々それより放出する靜電的力の作用の強度に應じて、溶媒の *Schwarm*-構造の上に一つの破壊作用を及ぼすものと考へられる。即ちイオンは其電場に於て夫々各雙極分子を整列させ、從て又結晶類似の配置を解消させることとなる。故に一つのイオンは、其力がそれより遙か外方に向て作用すると共に、それ自身は“自由”な溶媒分子より成る一つの球狀部分内に游泳することとなり、然かも此部分内に於ては、斯かる攪亂を受けることなく *Schwärme* を形成する溶媒に於けるよりも更に低い内部摩擦を保有するものと考へられる。〔室温に於て解重合 (depolymerisation) の水は、 NH_3 、 H_2S 及 CH_3OH の粘性に比較して、測定値の僅か $1/3-1/4$ 程度の粘性を豫期される〕。從て斯かるイオンの易動速度は又之に相當して増大されねばならぬ。若し吾々が攪亂されざる溶媒、即ちイオンに由て全然作用を受けない η 値を之に代入するとすれば、 $A\eta$ は過大に成る結果を生ずるのは當然の理である。他方此溶液は之を全體として見た場合、其内部摩擦は不均一であり、且つ又粘度計に依て測定された其摩擦は、低い粘性を有するイオン周圍部の效果に依て正常値よりも低下されるであらう。普通には或イオン溶液の粘性の正常値なるものは、其イオンが其大さ及電氣的相互作用の結果、粘性を増大する様作用するものであるが爲め、其純溶媒に對して與へられる値よりも遙かに大きいものである筈である。然かも之と相反する解重合の影響は之を更に凌駕し得るもので、其結果全體としてそこに負粘性の變化を招來することになる。此處に於て、 $A\eta$ 値の増大を測る所の過大の易動速度と、正常値に對する内部摩擦の低下との兩效果は平行相關聯する事が豫期されねばならぬ。此期待²³⁾は Wolfenden²⁴⁾ に依て實驗的に確認を得た處である。

第八圖は其關係を明瞭にしたもので、縦軸に水中 $18^\circ C$ に於けるイオンの粘性影響を測る所の數値 B_{18} をとる。茲に正の値は其影響の増加を、即ち負の粘性低下影響を意味する。即ち如何なる解重合效果も成立せざるときには、其等舉げられたイオンは水和状態に於て其大さに餘り甚だしい相異は無いであらうから、其等イオンは全部 0.1 及 0.2 附近の B 値を有たねばならぬ。横軸上には F なる數値をとるもので、此はイオンの $A\eta$ なる積が 18° 及 $100^\circ C$ の間に如何に變化するかを與へるものとする。 $F=1$ なる事は η に純溶媒の摩擦恒数を代入するとき、 $A\eta$ が恒數なる事を意味し、 F が 1 より大なる事は、 $A\eta$ が温度の上昇と共に降下することを示



第八圖 水中に於ける粘性—及電導度—異常性間の關係

すものである。

圖は前述の兩効果が相互相關聯する状態を明確に示すものである。即ち一定の $\Delta\eta$ を與へる所のイオン Li^+ 及 JO_3^- は又正常の B 値を有し、F 値の1より著しく大きいイオンは又極めて低い B 値を與へる。 H^+ 及 $(\text{OH})^-$ は此圖中には收容されてゐない。即ち一つの極めて著しい例外の場合をなすものであり、異常に高い其易動速度は電荷輸送のある特異な機構に基かねばならぬものである。此は此等のイオンと之を圍繞する H_2O 分子の間に於けるプロトンの交換操作に依て、その説明が大體可能となるものと考へられる。(後章参照)

吾々は其故に此處に擧げたイオンの内 Li^+ 及 JO_3^- は解重合の作用が最小であり、從て其周圍の水に及ぼす力の作用はそれに應じて僅小である。然かも Cl^- , ClO_3^- , NO_3^- , K^+ , Cs^+ の如き群は水の構造を強く變化することを結論されるに至る。即ち此事實は二つの規則に導かれる事が出来よう。

(1) イオンが水和される事強い程、イオンが其周圍の水に及ぼす作用はそれだけ僅小となる。何んとなれば極めて小さく然かも強く水和される Li^+ イオンは、多少之より水和されること少き Na^+ イオンよりも解重合的に働くこと少く、此 Na^+ イオンは又更に之より弱く水和されるイオン K^+ 及 Cs^+ よりも解重合すること鮮し。(Li^+ より K^+ 及 Cs^+ への水和程度の减小は例へば結晶水化物生成の傾向并に溶解熱等より認められる處である)。故に水化物被膜はイオンの力を遮蔽するに似てゐる。

(2) イオンが或大さを超過するときは解重合的作用は共に低下する。即ち ClO_3^- 及 JO_3^- の比較に依て明瞭である。 JO_3^- より大いなるイオンは凡て(略々對稱的に構成される場合) 正常の B 及 F 値を與へる。

斯様にして上述のイオン異常性に關する考察経路は、イオン易動に對する Stokes 法則の一般的即ち近似的適用の假定と相合致するものであつて、即ち水の *Schwarm*-構造をその考察の内に入れる點に基くものである。此見解は又他の觀察諸事實に參照しても殆んど疑の餘地なきものゝ如くである。

Suhrmann²⁹⁾ の測定に依れば、氷及之に構造類似の水に特有なる 1.79μ に於ける吸収帶は、強く水和される所のイオン Li^+ 及 Ca^{++} に由ては殆んど其影響を受けることはないが、 K^+ 及 J^- の如く弱く水和されるものに由ては著しく之が弱められる。

更に強く水和されるイオンは、單に比較的僅小なる容積收縮及僅小なる鹽析効果を生ずるに過ぎぬものである。此容積收縮及鹽析効果なるものに就ては從來單純な水和作用の結果に歸因するものと考へられたのみであつて、特に水分子の一つの固狀復イオンへの固定(此を吾々は茲に單に水和作用なる名稱で表はす)である所の近接作用と、解重合(即ち *Schwarm* 解散)作用である所の遠隔作用との兩者間には敢て之に區別を設けるに^{29), 30)} 至らなかつた。その爲めに、此等の事實は以前殊に極めて不可解の如くに感ぜられた處である。併し乍ら此容積收縮及鹽析作用は主として遠隔作用の結果と見做されるものである。何んとなれば此容積收縮に對して、嵩高き氷構造の破壊を考へる方が、水化物被覆中複雑に化學結合をする僅小分子の壓縮を考へるよりも其説明は遙かに有效適切であるからである。又同様に鹽析効果に對しても、溶媒構造の更に廣範圍に互る變化の方が、イオン附近若干の分子結合に依る溶媒微量の變化よりも遙かに大いなる効果を容易に之に費らすべき事が直ちに考ええられるであらう。即ち液態水はそれが氷類似の構造を有する限り、其貴い網狀構造并に廣範圍に互る各雙極子の平均相殺に據

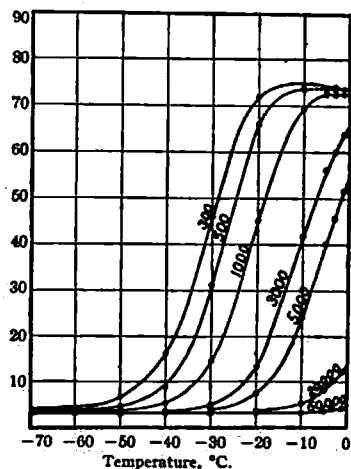
て、單なる解重合の水とは著しく其趣を異にせる特殊の溶液特性を呈する事を期待されねばならぬ。

故に以上二三の例に就てみても、又水溶液固有の特質が只に水構造の特異性に其原因を負ふもの大なることは極めて明白な處である。

電媒恒数と水素及水酸イオンの易動度

從來此兩者に就ては、水及氷の構造に關聯して尙其説明が充分満足なものとは云ひ難いのである。

イオン易動の説明に關する從來の説は、最初水を温度と共に變化する一定の粘性及電媒恒数を行する均一流體と見做し、又イオンを其速度に比例して抵抗力を受ける球状荷電粒子とする一つの模型に基いて行はれたものである。K⁺, Cl⁻等の大きなイオンの易動度に就て先づ満足な説明が行はれ、又小さきイオンの遅い易動は水和作用の一定ならざる量を假定して其説明を得た。更に濃厚溶液に就ては、Debye-Hückel-Onsager 説の如くイオンの靜電相互作用を考慮に入れることに依て極めて正確な合致が得られるに至つた。併し乍ら斯様な所説も凡て水に於ける H⁺ 及 (OH)⁻イオンの異常に高い易動度を説明することは出来ぬのである。即ち H⁺ 及 (CH)⁻の易動度*より計算される所の Stokes 法則に依る半径の當量値は、 $2.6 \times 10^{-9} \text{cm}$ 及 $4.9 \times 10^{-9} \text{cm}$ の如きものとなつて、物理化學の見解よりは全く不可能な小さな數値である。然かも H⁺ 及 (OH)⁻の此等異常易動度は水及之に密接な關係ある溶媒、例へばメチル・アルコールに限られてゐる。故に近時水素陽イオンは水溶液中に於て素裸のプロトンとして存在する事は不可能なごとく考へられ、從來の簡単な水和效果以外に或特異な機構を之に求めねばならぬ。即ち水素イオンは恐らく其溶液を通じて、極めて急速に移動しようと同時に、之に相當大きな結合性の附與を許す様な一つの機構を必要とするに至るであらう。



第九圖 水の電媒恒数の温度及振動數に依る變化

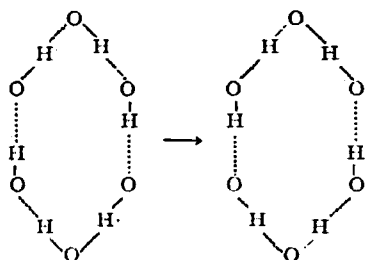
水の極めて高い電媒恒数は又其最も特異な性質の一つであつて、例へば水は 10^9 cycles/sec. 迄の振動數に對し、0°C に於て 88 の如き高い數値を示す。氷の電媒恒数は屢々それより低く考へられるのであるが、此兩者の差異は主として其電媒恒数の測定される交番電場の振動數の問題である。一例として第九圖は Smyth³⁷⁾ の研究に係る氷の温度及振動數の關係を圖示したものである。即ち振動數の函數としての電媒恒数の性質は各温度に就て皆同様である。低振動の場合には、水の電媒恒数は温度の上昇と共に減小し、又氷のそれは温度の降下と共に減小する。故に其最大値は温度低き水、或は比較的温度高き氷に於て得られる。斯くして水の液態及

固態兩者を通じ、低振動に對して零下著しく低温迄高い電媒恒数を有する特異性は、一つの靜電場に於て全く自由にそれ自身配列する様な分子の單位の一部が存在するかの如く思惟される。

* $6\pi\eta\nu = F$ (r : 半径, η : 粘性), 1 volt/cm の場 F に對し $v = 32.5, 17.8, \times 10^{-4}$ cm/sec. より直接の計算に據る。

M. L. Huggins³⁹⁾ (1936) に依れば、水及氷の構造に於ける各 *hydrogen bond*, $\text{OH}\cdots\text{O}$, の中央に在るポテンシャル・エネルギーの丘の充分低いことを假定して、此電導度及電媒恒数の説明を試みるのである。

氷及水に於ける *hydrogen bond* の水素が一つの酸素の附近から他の酸素の附近へ移動する事は、其エネルギー丘の大きさの爲めに極めて困難なものと考へられるけれ共、今若し他の水素核が第一の酸素に接近して其有効電荷を、より少く負となすと同時に、水素は第二の酸素の方向に向つてそれから移動し接近して、之をより多く負とするならば、其結果斯様な移動は甚だしく容易となつて来るであらう。即ち *hydrogen bond* の一つの環中の凡ての水素結合の斯様な飛躍は、其飛躍の前後を通じて相等しく、各酸素が唯二個の密接水素を保有することゝなり(左圖参照)、それは恰も普通の熱エネルギーの結果の如く、極めて頻繁の回数に起つて来るであらう。

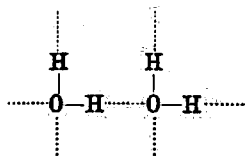


之に外部より静電場が加へられ、然かも此電場の方向に於ける合成電氣能率が增加される凡ての場合には、即ち其方向の電氣能率が減少して此等の飛躍を阻害されざる限り、凡て斯かる飛躍の過程は頗る容易となるであらう。例へば一個の六結合の環に就ては其合成能率の變化は僅小であるけれ共、多くの大いなる對稱性乏しき環に於ては其變化は決して輕微なものではない。定性的に此効果

は恰も其物質が少量の廻轉性變極分子を含有し、其變極子配列に部分的自由度を許すかの如くに見られ、固態并に液態兩者に於ける著しい其電媒恒数を説明する事が出来る。

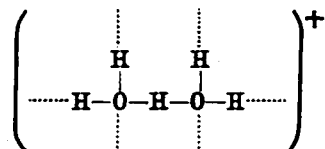
溫度が極めて低い場合には、此等の同期的移動を實現するだけの溫度エネルギーに不足を來し、其電媒恒数は又極めて微小なる數値に減少するものと思はれる。又一つの環に於ける移動は之に電場が適用せられると共に瞬時的に實現して来るものではない。即ち原子の振動は適當にある時間を必要とし、且又充分のエネルギーを得なければならぬ。此時間の遅れの爲めに、所定の溫度に於ては、其電媒恒数の數値は低い振動數よりも高い振動數に於て僅小である。之に適用される溫度エネルギーが又充分大きい場合には、一つの環に於ける水素の同期的飛躍はそれらの平均位置の周りに於ける同期的振動となつて来る。故に構造の此部分に對して電場の効果は殆んど事實上無視されることゝなる。是即ち零度以下その附近の溫度に於て低い振動數に對し、其溫度の上昇と共に、其電媒恒数が減少して行く理由である。

純水中に於ける各水素核は、Huggins³⁹⁾ に依れば概略的には、一つの OH^- イオンと H_2O 分子との間の連結と考へられる。此連結は明かに非對稱的であつて、此問題の水素は OH^- に密接して、 H_2O 分子を生じてゐる。(下圖参照)

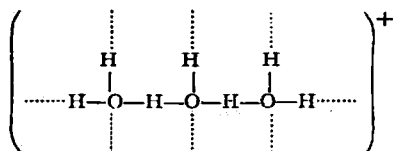


此水素核が連結の他の端の方へ飛躍する事は、 OH^- 及 H_3O^+ を生ずることであり、此は實際上起り得ないのであつて、純水が極めて低い電導度を呈する所以である。

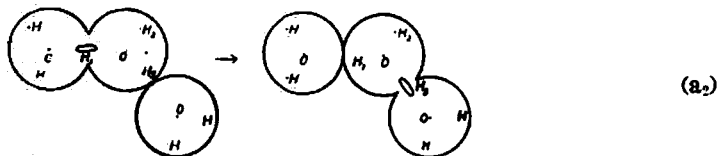
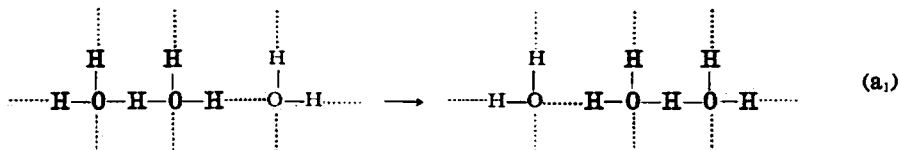
今若し此水中に酸が溶解されるならば、解離に依て生ずる水素核は勿論又酸素間の連結として働くものであつて、斯様な各核は二個の H_2O 分子を連結するものと考へられる*。此際酸素間の斥力は前の場合よりも小さい爲めに、その $\text{O}-\text{O}$ 距離はより短くなる事が期待され、即ち水素は hydrogen bond の中點の周圍に對稱的に振動する事が豫期出来るであらう。即ち之を次の如く表示する。



此場合事實上二個或はそれ以上の對稱結合を保有する所の H_7O_3^+ 及それより大きなイオン成立の可能性を否定すべき何等明瞭なる理由はないのであるが、斯様なイオンが大きくなればなる程、其對稱性結合の安定度は益々減小するものと見なければならぬ。先づ H_5O_2^+ を以て恐らく普通の限界と見做されるであらう。



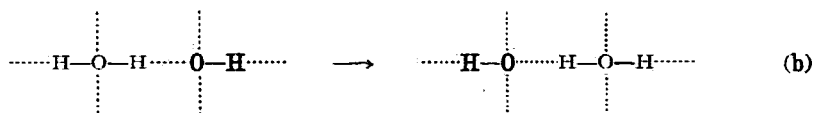
H_5O_2^+ の各酸素上に於ける有効電荷は、 H_2O 中の酸素上の電荷よりも、より少く負である。此事實に基いて次の如き移動が容易に起り得ることを豫期するのである。



即ち此過程に於て電荷は原子の極く僅かの實際的運動に依て移動するものと考へられ、一つの連鎖的機構を之に假定するのである。即ちそこに兩電極間の電位差が存在すれば、陽電荷が陰電極の方向に移行する種類の移動が、反對方向のそれよりも容易に表はれて来るであらう。此等の移動は極めて迅速であらうから、此考へ方は水中に於ける水素イオンの高い易動度を説明しうることとなるのである。

* 形式上には眞の hydrogen bond は最も簡單なる陽イオン、即ちプロトンの配位 (coordination) の一つの場合と看做されうであらう。陽イオンの配位数は陽イオン及陰イオンの半径の比と共に減小するものであるが故に、半径零なる極限値の配位数は2である。故に溶液中強酸から来る水素イオンは、溶媒二分子を之に配位するであらう。弱酸に於ては其酸自身の陰イオンが又之に配位される様になり、若し其酸が極めて弱い場合には、電離が起らず hydrogen bond も成立しない。例外を除いて、或範圍への酸の強度の限界は、酸素、窒素、及弗素原子に對する hydrogen bond の成立を限定する。

OH⁻ イオンに就ては、其酸素原子上に於ける有効電荷は水分子中の酸素原子上の電荷よりも、より多く負である。従て此イオン中に於ける O-H- 距離は水に於けるよりも小さいであらう。斯様なイオンは其水溶液中に於て、H⁺ とは異なり恐らく、(H-O-H-O-H)⁻ の様な集合體を形成する事はないであらう。何んとなれば、酸素間の大いなる Coulomb 斥力と、其中央水素と各酸素間に作用する大いなる Coulomb 引力の爲めに、其中央水素は一つの非對稱的な連結を作らうとするからである。又 OH⁻ イオン中の酸素原子は水分子或は H₃O⁺ イオンと同様、四個の非對稱的の hydrogen bonds をそれ自身の周圍に作らうとする傾向を豫期されるであらう。それ故に



の如き移動が起て來ることが豫期される。勿論此場合 O-O- 斥力が著しい爲めに、(a)式の様な移動に於ける程に容易なものではないであらう。斯様にして水酸イオンは、溶媒と原子の交換を爲し得ない他のイオンに比較して、より大なる易動度を呈し、然かも水素イオンのそれよりも尙小さいと云ふ結果は事實とよく合致する處である。

如上、要之、水中に於ける水素イオンには二つの H_2O 群を連結する比較的強き對稱的水素結合を形成する所の $(\text{H}_2\text{OHOH}_2)^+$ なる集合體を假定するもので、斯かるイオンは其二つの水素核の極めて微細なる同時的移動に依て、其イオンの一方の端に新たに OH_2 を加へると共に、他端にはそれ自身の H_2O を失ふ結果となり、其爲め連鎖的に過剩陽電荷の溶液中の位置を極めて迅速に移行してゆくものと考へられる。水酸イオンに就ては、それより強き酸素原子間斥力の爲めに、之を對稱的連結の $(\text{HOHOH})^-$ の如く考へること難く、寧ろ OH^- とするのを至當と推理される。即ち $\text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \cdots \text{OH}$, より $\text{H}-\text{O} \cdots \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$ の如き移動を假定されるのである。

OH₂・結合のポテンシャル・エネルギー曲線

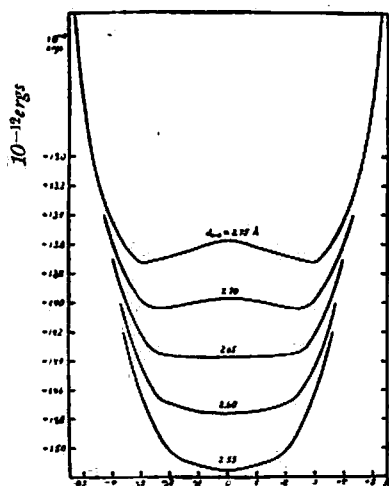
氷及水の OHO- 結合に就て更に之を定量的に取扱て其間の關係を正確にすることは、目下極めて望ましいことであり、又頗る興味の深いものではあるが、未だ之を満足に處理する爲めには之に要する種々の知識が餘り充分に達せられてゐない現状にあると云はねばならぬ。Huggins³⁸⁾ は此目的の爲めに、先づ一つの假定的な *hydrogen bond* をとるもので、即ち相隣接する水素及酸素兩原子間の相互作用エネルギーを先づ近似的に正規状態に在る、OH-分子に於けると同一であると假定して、之に考察を試みて見たのである。

Huggins は此相互作用に對して、同氏³⁰⁾ (1935) が曩に、二原子分子の分子恆數の計算に用ひた次の如き形の Morse- 函數の變形式を之に假定した.

$$U \text{ (in } 10^{-12} \text{ ergs)} = e^{-a(r-r_{12})} - C' e^{-a'(r-r_e)}$$

茲に a , a' 及 C' は帯スペクトルの測定値より決定せられる恒数である。此場合 $a=6.0$, $a'=1.29$, $r_{12}=1.125$, ($^2\Sigma^+$ 状態に對して計算されると同一と假定する) $C'=11.83$. 平衡距離 r_e は 0.969 とする。

今 O-O 距離として氷の数値, $2.75 \text{ \AA}$ をとれば, O-O 中心線に沿ふて移動する水素のポテ



第十圖

種々所定、酸素-酸素距離に於ける hydrogen bonds のポテンシャル・エネルギー曲線。(但 O-H 相互作用と距離との關係は OH 分子と同一と假定す。)

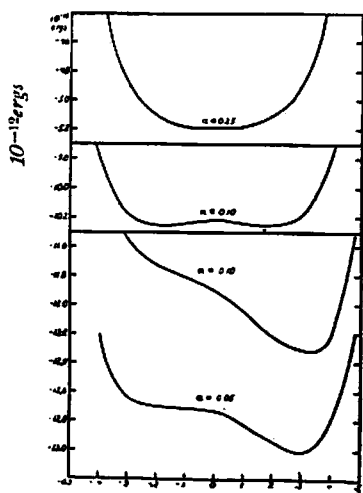
素は之に隣接する二つの酸素原子の内、其一つの酸素の方に他の酸素よりも著しく、より密接して存在しなければならぬ。

水或は液態水に於て、各其酸素が之に密接する二個の水素を保有する場合に、其エネルギーは最低であり、從て其安定度は最大であるべきことは明瞭なことである。併かも H_3O^+ イオンの酸素上の有効電荷は H_2O 分子の酸素上に於ける電荷よりも、より少く負であり、又 OH^- イオンの酸素上の電荷は H_2O 分子の酸素上のそれよりも、より多く負であるべき筈である。從て H_3O^+ イオンの酸素と其水素の各々との間の引力は、 H_2O の酸素と其各水素間の引力に比して小である。同様に又 OH^- イオンの兩原子間の引力は大である。計算に依れば、一つの hydrogen bond に依り連結せられる二個の酸素上に於ける有効電荷の間に極めて僅小の偏差を生じて、其ポテンシャル・エネルギー曲線には其二重丘が容易に消去せられることとなり、より多く負の有効電荷を有する酸素側に唯單一の極小を残すのみとなる。即ち第十圖の最上部の曲線が表はす O-H 相互作用エネルギーに、一つの項、 $ae^2/d_{\text{H-O}}$ を加へて、水素原子と酸素原子の一個、O₁ との間の Coulomb 引力の減小を考慮加算すれば、第十一圖の最下部の二曲線が示すが如く、そこに非對稱的の單一極小の曲線が a の 1/20 以上の凡ての數値に就て得られることになる。($d_{\text{O-O}} = 2.75 \text{ \AA}$ なる所定値に對して)。若し此場合更に此水素と他端の O₂ 間の引力の増加を表はすべき同じ形の他の一項を符號を反對とし、之に同時に算入すれば、 a のより僅小なる値を以て既に其中央丘は消滅されて了ふ事となる。それ故に、一つの H_2O 分子の一個の水素が、それより之に隣接する水分子に向つて移動して H_3O^+ 及 OH^- イオンを生ずるが如きことは此處に起り得ないと云ふ事が極めて明瞭な事柄となつて来る。

又若し一つの hydrogen bond の兩方の酸素上から等しくその負の有効電荷を減小するものとすれば、其結果として O-O 距離の短縮することと、(第十圖参照)、水素と各酸素間に於け

ンシアル・エネルギーは、第十圖の最上曲線に示されるが如く變化する。即ち兩酸素より各々約 $1.10 \text{ \AA}$ 邊に二個の極小が表はれ、それらの中間には約 $0.15 \times 10^{-12} \text{ erg}$ のエネルギー丘を見ることが出来る。而して一自由度に對する平均分子エネルギー、 $\frac{3}{2}kT$ は室温に於て約 $0.02 \times 10^{-12} \text{ erg}$ に過ぎない事をここに附記する。又若し O-O 距離として、 H_3BO_3 , AlH_2O_2 , 其他ある化合物に於ける hydrogen bonds の實驗値である $2.70 \text{ \AA}$ をとれば、其中央丘の大きさは著しく減少され、短い方の O-H 距離は $1.13 \text{ \AA}$ に増加して来る。更に兩酸素間距離に NaHCO_3 及 KH_2PO_4 に於て觀測される數値、 $2.55 \text{ \AA}$ をとれば、其中央に唯一つの極小が生じて来るのを見る。

此等の結果から、若し距離に依る O-H 相互作用エネルギーの變化に關する此假定が、よし近似的にもせよ正しいものとすれば、氷及水に於ける hydrogen bonds は其水素が酸素間中央の附近に振動してゐる様な對稱的のものではあり得ないこととなる。即ち各水



第十一圖

$d_{O-H}=2.75 \text{ \AA.}$ に於ける hydrogen bonds のポテンシャル・エネルギー曲線。

最下部二曲線の各々は、OH 分子に於けると同一の O-H 相互作用エネルギーに Coulomb 項 α^2 / O_1-H を加算したもの。最上部二曲線は、同様の形の他の項を O_1-H 及 O_2-H 相互作用兩者に加算したもの。

$d_{O-O}=2.75 \text{ \AA.}$ 及 $d_{O-H}=1.10 \text{ \AA.}$ に對し, $r_{12}=2.80 \text{ \AA.}$

$d_{O-O}=2.70 \text{ \AA.}$ 及 $d_{O-H}=1.13 \text{ \AA.}$ に對し, $r_{00}=2.78 \text{ \AA.}$

中央に水素をもつ所の, $d_{O-O}=2.55 \text{ \AA.}$

に對し, $r_{00}=2.70 \text{ \AA.}$

を得る。即ち之に由て, 'basic radius' ($r_0=r_{00}/2$) の僅小な減小が, 容易に非對稱的結合 (ポテンシャル曲線の二つの極小) より對稱的結合 (中央に唯一つの極小) に變移するに充分であることを見る。此半徑は原子中, 外側電子の, 他の酸素の方向への空間の擴がりの尺度であり, 其値は電子が核に保たれる緊密さと, 原子の分極能, 之を分極せんとする力の大きさ及方向に關係する。

結局, 兩酸素原子間の斥力, 酸素及水素原子上に於ける有效電荷及 van der Waals 恒數の大きさ等に關する知識の充分正確ならざる現状を以てしては, 此 OHO- 結合の適當なる計算は未だ満足に之を實行することが出来ないのではあるが, 要するに以上に依て, Huggins が O-H の相互作用を OH 分子に於けると同一と假定して, 種々の O-O 距離に就て, OHO 結合のポテンシャル・エネルギー曲線を算出した結果に依れば, O-O 距離の小さい場合にはポテンシャルの單一極小が表はれ, 又水及氷に就て觀察される様な, 其距離の大きい場合には, 其極小は二重となる。併かも水素と, 酸素の一個或は兩原子との間の Coulomb 引力が OH 分子に於けるよりも僅かに大きくなる場合には, 其中央の丘は消滅するに至ることを示してゐる。

Hydroxyl Bond

前述の如く hydrogen bond の性質は水及氷に於て之を最も容易に認むることが出来るのであるが, 其實際上の重要性に至つては極めて廣汎に亙るものがある。近來此 hydrogen bond に其説明を俟たねばならぬ化合物, 或は此概念の適用に負ふ處の化學上或は物理化學上の諸問題の數は次第に多きを加へ, 隨て又此名稱の内容も可成擴張せられて, 極めて多様な性質の效果

る Coulomb 引力の減小する事 (第十一圖の上部二曲線參照) との二つの理由に依て, 其中央丘は消滅せんとして來る。是れ即ち水中の水素イオンは二個の H_2O 群を連結せる, 比較的強固なる對稱性結合より構成せられる所の $(H_2OH_2O)_+$ の如きものであると云ふ假定を承認するものと見られる。又之を丁度逆にして考へた場合, 即ち二個の OH^- イオンを連結する, 一つの水素結合は, 結果に於て OH^- イオンと H_2O 分子との連結に依て成り立つと見做されう所の純水に於ける結合に比較して, 更に弱き, より長き, 非對稱的のものになるであらうと考へられ, 水酸イオンとして斯かる模型を假定し得られない所以である。

O-O 距離は兩酸素原子間の interpenetration の斥力に甚だしく據るものとして, Huggins は之を一つの指數型項 $e^{-a(r-r_{12})}$ に依て表はされるものと假定し, 種々の O-O 距離に對し平衡を與へるに必要な r_{12} の數値を, van der Waals 項 (此は僅小) 及 Coulomb 項 (此は距離と共に急激に變化することはない) を無視して計算すると, ネオン及弗素に對する $a=4.78$ を用ひ,

をも包含されるに至つて來た。‘hydroxyl bond’なる名稱は、之に關聯して最近 J. D. Bernal⁴⁰⁾ (1935)が氷の研究並に金屬水酸化物個々の結晶構造、殊に水酸化アルミニウム、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (*Hydrargillite*)* の詳細なる解析結果⁴¹⁾より原子間の實測距離の考察に基いて、其内容を略々定量的に吟味し、之を新たに提案した處に係るもので、主として其間‘hydrogen bond’と‘hydroxyl bond’との間の區別特質を明確となし、之を分類した事は頗る興味の深いものがある。今迄前章各處に便宜上何れも hydrogen bond として取扱て來たものは Bernal 及 Megaw に依れば殆んど其大部分が hydroxyl bond と稱すべきものである。

Hydrogen bond とは水素原子が二個の酸素群の間に共鳴し、そこに如何なる定まつた OH-群も存在するとは云ひえられない様な一つの連結を指すのである。hydroxyl bond は OH 群の波動函数がその圍繞原子の場に於て、電荷の一つの正四面體的分布を與へる時に起るものと考へる。即ち代表的の hydroxyl bond は異なる水酸群、或は水分子の陰陽兩部分間の靜電氣的引力に依て成立するものであるが、又斯様な群の陽部分から隣接酸素への連結をも此名稱の下に包括されるものとする。故に hydrogen bond に於ては、其隣接する二つの酸素間その各々に附着する水素原子を見出しうべき確率は $1/2$ であり、hydroxyl bond に於ては、それは、一つの隣接酸素に對して 1 であり、他に對しては 0 である。而して此兩者は共に兩極端の場合であつて、此等の間には其中間に介在して結合の連續的系列が成立しうる事は此觀點より容易に推定される處であらう。水酸群が縮退 (degenerate) 圓嚢對稱を有するに至つて、此結合は最早成立しえない、併し乍ら此より hydroxyl bond への變遷も又恐らく連續的と考へなければならぬであらう。そこで次に少しく此問題の一般に就て其概要を述べて見よう。

吾々は既に現在分子或は結晶中の原子間に存在しうる、金屬性結合、等極結合、イオン性結合、及び殘留性結合 (van der Waals's) の如き四つの主なる範型の力の本質的性質に就て、或程度迄其定量的な量子力學的説明をも與へられてゐる状態である。併し乍ら此等は單に極めて理想化された型式に過ぎないもので、極めて多くの物質に於ける其原子間の力の性質には此等の二つ或はそれ以上が同時に之に干與して來るべきである。斯かる中間型力の作用を受けてゐる實際上の諸物質にして、之に水素が干與してゐるものは其數最も多く、然かも其分子間の力場に於て此水素の働作が極めて重要な役割をなしてゐる事は茲に言を俟たない處である。酸、アルカリ、中性水酸化物及水化物、或は窒素化合物等に於ける結晶性力、殊に結晶及液體の分子間力の特性の決定には殆んど其全部が水素原子の存在に據るものである。是れ一つに水素原子が何等内部電子を有することなく、從て斥力に對し何等寄與する事なき唯一の特質を有するに基くものである。水素原子は其結合に當りて如何なる空間をも占有することなく、即ち一般には其等が等極性 (exchange) の力に依て結合せられる所の原子の有効半徑内に入込むのである。即ち水酸化合物に於ては水素原子は酸素核より、 $0.95\text{\AA}$ の處に在り、然かも酸素の有効半徑は $1.3\text{--}1.8\text{\AA}$ である。水素が等極的に結合する、水素分子それ自身を除いては、其結合は概ね有極性

* 此結晶は單斜晶系で、其構造は *pseudohexagonal* の成層格子 (layer lattice) を形成し、c-面に平行な組成層より成る。即ち其各層は c-平面に平行して、水酸イオンの二平面の中間に Al -陽イオンの一平面を保有延長して成立し、此各層が積累ねられて結晶を構成するものと考へられる。併かも此場合特に顯著な點は其各層の重疊の仕方にあるもので、即ち一つの層中の hydroxyls は次の層中の hydroxyls 上垂直の位置を占める。更らに斯様な二つの hydroxyls 間の距離は $2.79\text{\AA}$ で、此數値は同一陽イオン周囲の八面體的配位に於ける、酸素二原子間の極小距離、 $2.70\text{\AA}$ に比し餘り大きいものではない。此二つの事實に依て、二つの hydroxyls 間に引力が豫期され、酸素原子の正四面體的性質が期待される。更に個々の原子間距離の數値より水素原子の配置を推定して、そこに ‘hydroxyl bond’ が假定せられる。

であつて、水素原子は主として其電気極性効果の爲めに此球の外側に接して存在することになるであらう。而して水素の有効陽電荷は水酸化合物に對して電子の約半分である。斯様な電荷が原子の表面近くに其位置をとる結果は、そこに強大なる分子間引力が表はれ、其結果水素の存在は全體として之が結合する原子の有効半徑を増大するよりも寧ろ減少する傾向を示すに至るであらう。此効果は結合水素原子の数が少き程、即ち群の電氣的非對稱が大きい程強くなるであらう。例へば等電子列 (isoelectronic series) FH , OH_2 , NH_3 , CH_4 に於て其分子間の力は、順次正しく減少するのを見る。

先づ水素の此効果の第一例として、水素が最も軽く結合される場合、即ち酸及酸鹽に存在すると考へられる hydrogen bond を挙げなければならぬのであつて、最も極端な種類のものである。此結合は電氣有極性及イオン性型の中間のものと考へられ、各水素イオンは常に二配位 (即ち二つの酸素或は弗素イオン間に横はる) であり、然かも hydrogen bond の水素は兩方の原子の何れにも附着されるものと考へえられる。此等状態のエネルギーの間には何等區別の認むべき點がなく、又水素核は極度に低き質量を有するが爲め、恐らく實際の状態は水素が二つの位置の間を振動する様なものであらう。

Hydrogen bond の實在に對する證據には、又大體結晶構造の測定値に其基礎を置かれる事が出来る。實測に依れば酸の水素を含有する化合物に於て、異なる複陰イオンに屬する或酸素 (或は弗素) 原子は相互に極度に短縮された距離、 $2.55\text{\AA}$ なる、間隔に於て見出される事が示される。即ち此距離はイオン O^{--} の半徑の二倍に相當する距離 $2.70\text{\AA}$ よりも、又更に中性酸素に對するそれに比較して尙更に著しく縮小されてゐる。斯様な接近の密接距離の實在は、即ち酸素原子の著しい相互エネルギーの證明であり、更に此事實は正しく其等の間に水素が存在することに歸せしめられる事が出来る。これ以上直接の證明は、 γ 線が水素を直接認める事が出来ないが爲めに、確定困難ではあるが、と云つて水素をそれ以外の場所に配置する事を想定するのは尙更に難い所である。近來分光學的 (殊に赤外スペクトル、ラマン、スペクトル等) の方法、其他が此方面の吟味に種々貴重なる資料を供し、個々の物質或は實驗的現象に就て夫々其立證、或は反證を挙げつつある事は誠に有益なことゝ云はねばならぬ。

斯かる短縮された酸素-酸素間距離が見出される事實は、唯單に酸のみに止まるのではない。即ち鹽基性及兩性 (amphoteric) の水酸化物の主要なものの結晶構造に就ても、(アルカリのそれを除き) 亦之が決定せられるものである。然かも此場合には、種々の陽イオンに附着する酸素間の距離は、恆數ではなく、陽イオン電荷の増加、即ちアルカリ性質の減小に伴ひ、漸次的に減少する。此場合得られる短縮距離、 $2.9\text{--}2.7\text{\AA}$ は又水酸群の間に於てイオン間引力の著しいことを示すものと考へる。此假定は J. D. Bernal 及 H. D. Megaw に依り、第二表にも明瞭に見られる如く、水酸化物の詳細な構造に關する多くの知識より、支持される處である。此結果、鹽基性及兩性の水酸化物に於ける水酸群の間には更に結合の他の型を假定することとなるであらう。此結合と hydrogen bond との主なる差異は、之を連ぐ原子、兩者の何れもが水素を所有する事である。是れ即ち Bernal⁽⁴⁰⁾ の所謂、'hydroxyl bond' 或は 'double hydrogen bond'⁽⁴²⁾ なるものである。第二表は第八欄に於て、各 hydroxyl の他の隣接 hydroxyl の方向への有効半徑、(即ち二つの hydroxyl-イオン間の距離の半分) を多くの水酸化物に就て表示したものであつて、表中原子間距離は (アルカリ金屬を除き) 總て構造決定より直接得られたものである。即ち此兩酸素間距離は、靜電原子價の小さきもの、及陽イオン半徑の大きいものに對

して大きく、換言すれば、hydroxyl の分極の増大と共に减小する事が明かに認められる。

第 二 表

1	2	3	4	5	6	7	8
物 質	陽イオン 配 位	静 電 原 子 價	陽イオン 半 徑	陽イオン- 酸素-距離	酸化物に於 る陽イオン- 酸素-距離	陽イオンの 方向への有 効hydroxyl 半徑	hydroxyl の方向への 有効 hydroxyl 半徑
CsOH	8	1/8	1.72	3.56	—	1.84	—
RbOH	8	1/8	1.53	3.25	—	1.72	—
KOH	8	1/8	1.37	3.05	—	1.68	—
NaOH	6	1/6	0.98	2.54	—	1.56	—
LiOH	4	1/4	0.61	1.97	2.00	1.36	1.80
Ca(OH) ₂	6	1/3	0.98	2.36	2.40	1.38	1.68
Mg(OH) ₂	6	1/3	0.71	2.15	2.10	1.39	1.61
Mn(OH) ₂	6	1/3	0.86	(2.21)	2.21	1.35	1.59
Zn(OH) ₂	6	1/3	0.78	(2.19)	2.19	1.32	1.60
Co(OH) ₂	6	1/3	0.77	(2.13)	2.13	1.36	1.57
Ni(OH) ₂	6	1/3	0.74	(2.09)	2.09	1.35	1.55
Fe(OH) ₂	6	1/3	0.79	(2.14)	2.14	1.35	1.53
Cd(OH) ₂	6	1/3	1.00	(2.35)	2.35	1.35	1.49
Zn(OH) ₂	4	1/2	0.70	1.95	{ 1.94 2.04 }	1.25	1.41
Al(OH) ₃	6	1/2	0.55	1.89	{ 1.93 1.89 }	1.34	1.39
γ-FeO. OH	6	1/2	0.79	1.97	{ 1.97 1.93 }	1.18	1.35
Cubic Te(OH) ₆	6	1	0.56	1.96	—	1.40	1.38
B(OH) ₃	3	1	0.24	(1.36)	1.36	1.12	1.35
H ₂ O(ice)	—	—	—	—	—	—	1.38
NaHCO ₃	3**	4/3	—	—	—	—	1.27
KH ₂ PO ₄	4**	5/4	—	—	—	—	1.27

* 引用したる半徑は大部分 Zachariasen [Z. Kristallogr. Vol. 80 p. 137(1932)] に據る。

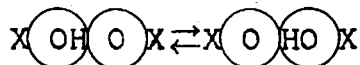
**炭素或は磷、周囲の酸素の配位。

OH-OH 間距離の變化は結合のエネルギーの變化に相當しなければならぬが、吾々は距離に關する知識より其エネルギーを計算する事は未だ充分に行ひえない。假りに今斥力の項が距離の一般指數函數の形をとるものと假定すれば、hydroxyl bond のエネルギーの對數と hydroxyls 間の距離との間の關係は近似的に一次となるであらう。従て水酸-水酸結合のエネルギーと陽イオン-水酸結合のそれとの間の關係は、前者の距離を後者のエネルギーの對數に對して圖解する事に依て示されうる筈であつて、Bernal 及 Megaw の計算に依れば、其關係は極めて概略乍ら一次である。斯様に OH-OH 結合の強さと OH- 群に附着される陽イオンの分極能との間の關係は、大體之を認められるのであつて、此等變化は即ち hydroxy-群其自身の内に、其説明を求められねばならぬであらう。適當に之を取扱ふ爲めには、其可能な狀態に就て、嚴密な量子力學的の描寫を作る事が先づ必要となるであらうが、此に就ては尙近い將來の試みに期待する可きものである。

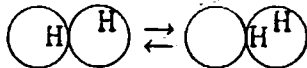
自由 $(OH)^-$ イオンは其電子分布に於て、水素原子の結合に寄與する三つの *p-eigenfunctions* の全部或は其只一つをもつて、ネオン原子に類似しなければならぬ。電子分布は何れの場合も、圓筒極性對稱をとつて、簡単な一つの合成雙極子を與へるであらう。水素原子は結合電子に依て部分的に遮蔽された *p*-殻内に横はるであらう。

若し斯かるイオンに、漸次増加し、且つ *divergent* の場が適用されるとするならば、そこに三階程の経過が豫期されるであらう。第一には分極が僅小なる場合で、圓筒對稱が保持され、單に其雙極子能率が増加するのみである。分極が増加するに従て、水素原子は更に外方に推し離される。同時に酸素電子の波動函數は陽イオンの、より強い場に伴て *perturbation* を増して來ることになり、圓筒對稱の縮退波動函數は其等の影響の下に、(水の場合⁷) に起るものと同様正四面體的波動函數となる。茲に於て酸素原子への結合は一定の方向をもつて來る。(但し此正四面體は嚴密な意味の整齊的ではなく、結合の方向は周圍の原子の爲めに歪められるであらう)。例へば、*Hydrargillite*, $[Al(OH)_3]$ に於ては酸素原子の正四面體的結合の内、二つは Al イオンに向ひ、第三の處に水素が在り、第四には負電氣の濃縮部がある。此處に於て一つの酸素上の此負電荷は、他の酸素に屬する水素を引張て、Bernal の所謂 '*hydroxyl bond*' を構成するに至る事は明瞭である。而して各水酸イオン毎に、此種の結合一個が成立する。

分極が更に尙増大するに従て、水素イオンを酸素より取離すに要するエネルギーは極めて微小となる。此等の狀況にありて、若し次の様な場合を考へる時には、



水素イオンは隣接酸素に向て移動することが出来る。 $XO_n(OH)_m$ なる型の *hydroxy oxide*, 即ち *oxy-acids* 或は其鹽(例へば H_2SO_4 , KH_2PO_4 等)を取扱ふときには斯かる事が起りうる。此移動の狀態には、其最初及最後に於て區別なく、從て結合の一方の側の H 原子の位置と他方の側のそれとは不確定であつて、多くの場合、酸素の二原子から等距離に一つの自由 H^+ イオンが二配位に在るが如く看做されるであらう。*hydrogen bond* は *hydroxyl bond* に對して、此水素交換の可能性如何の點に於ても相對照させうるものであり、此交換は後者に於ては一般に水分子の生成、即ち



を招來する事となるが爲め成立しえないのである。

結局 *hydroxyl bond* は靜電原子價の見地より見て大體次の如く考へられるであらう。即ち陽イオンに依る分極の爲めに酸素原子は四つの負電荷の濃縮部に分裂して、一つの正四面體の生成を起し、其各個の値は $1/2$ である。此等の内一つは水素イオンにより占められ、そこに $+1/2$ の電荷を與へる。此等電荷の各々は、ポテンシアル的に見て夫々一つの結合である。陽イオンよりの靜電原子價が $1/2$ である場合には、周圍の各陽イオンは此等負電荷の一つに對し一つの結合を形成する。又其靜電原子價が 1 なる場合には、其負電荷の二つが、之を陽イオンに結合するに必要とせられる。而してその残りの何れにも附屬せられない負電荷は正電荷と共に *hydroxyl bonds* を形成することになる。若し此場合に陽イオンよりの靜電原子價が $1/2$ よりも小さい時には、酸素の波動函數は正四面體的には分割しないのであつて、*hydroxyl bonds* は此處には成立しない。

第二表は水酸化物を $OH-OH$ 距離の減小する順序に表示したもので、其等の内 Cs, Rb, K, Na の水酸群は恐らく球對稱で、それ以下 Cd 迄の水酸群は凡て圓筒對稱を有する。次の残り

四つの水酸化物に於て其水酸群は正四面體的であつて、hydroxyl bonds が成立する。氷に於ても勿論 hydroxyl bond が存在する。NaHCO₃ 及 KH₂PO₄ は今日迄に之に hydrogen bonds の成立することを完全に決定された所の唯二つの化合物である。

表中に明瞭である如く、圓碯 OH 群の特徴は OH-OH 半径が約 1.50Å よりも小さくないことである。hydroxyl bond の干渉する、正四面體的 OH 群に於ては、OH-OH 半径が 1.4-1.35Å の間を變化し、(即ち hydroxyl bond の長さは 2.8-2.7Å)、hydrogen bond に關係する酸素は O-O 半径として、1.27Å を有する。(即ち hydrogen bond は 2.55Å 以上のものには観測されてゐない)。

之を要するに、水酸群の間の力は、それらに連結する所の陽イオンの電荷及大さの函数である。其イオンが小さく、且つ強く荷電される場合には、此力は、酸の場合の hydrogen bond よりは、只だ僅か力弱き secondary valency の性質を得て来る。然かも此場合には約 2.7-2.8Å の結合の長さを伴て、ここに hydroxyl bond と稱へられるのである。而して陽イオンの與へる分極の能力が増加するに應じて、OH-OH 間結合が短縮する事は、OH 群の中央より、それに相當する大さの距離だけ押し離された水素原子の効果の増加することと、電子遮蔽の小さくなることとに依て説明されうであらう。氷に於ても、分極された水酸群は負荷の部分を持つた正四面體的構造をとつて、此負荷部は隣接 hydroxyl の正の H 原子を結合するに供されること勿論である。

* * * * *

Hydroxyl bond の性質は金屬水酸化物に於ける其状態より最も之を容易に認める事が出来たが、更にその一般的重要性に至ては頗る廣汎なものがある。例へば此種水素結合の最も主要なものの一つとして、溶媒分子の會合を數へることが出来よう。上述する處よりしても、hydroxyl bond は中性或は兩性の hydroxyl が在る處には、恐らく何處にでも表はれて来るであらう。水及凡てのアルコールがそれである。然かも hydroxyl bond の強さは、酸素原子が炭素或は他の原子に取附く極性の程度に應じて、甚だしくその影響を受けて、極性強く之が連結する程、從て其化合物の性質が酸に近い程、より強くなるであらう。

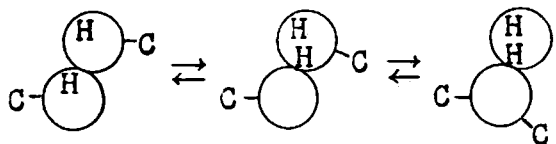
結晶水酸化物* 或は水化物* に於て其水成分が主として之に H₂O として關與するか、OH-イオンの形で結合するかは、一般に特に興味深い點である。例へば、明礬⁴³⁾、CuSO₄·5H₂O⁴⁴⁾、Natrolite 及其他の Zeolites⁴⁵⁾ 等に於ては何れも之に hydroxyl bonds の成立を推定されるものであつて、H₂O 分子は相互に、又は SO₄⁻ 或は SiO₄-正四面體の O と連結し、其結合の長さは凡て約 2.8Å 程度のものである。LiSO₄·H₂O⁴⁶⁾ には又弱い hydroxyl bonds 或は簡単な極性引力の何れかが之に假定せられ、二水化蓚酸⁴⁷⁾ には hydroxyl bonds 及 hydrogen bonds と hydroxyl bonds との中間の結合を、又蟻酸⁴⁸⁾ (O-O 距離: 2.67±0.04Å)、硫酸⁴⁹⁾、醋酸⁵⁰⁾ 等には主として hydrogen bond に近い結合が假定せられる。

糖類及纖維素の如き多價アルコールにも其等の分子は又殆んど全く hydroxyl bonds に依て集合され、クロロフィル、ヘモグロビン其他複雑なる物質の性質をも説明され様としてゐる。

Hydroxyl bonds の存在は、更に膠質ゾル及ゲルの電離溶媒中に於ける、生成及性質の説明に就ても考へられる。今或状況の下に中性 hydroxyl が生成し、同時に斯かる群が各分子に就

* 此方面の化合物には、特に吾々の見解より極めて興味多く且つ重要なものが尠くないのであるが、茲には餘り詳細の點に互るのを恐れて、それらの記述は之を他の機會に譲り度い。

て立體的適當の個數(約三個乃至五個)を生ずるならば、そこに絲狀、板狀、或は複雑なる三次的立體聚合體を形成する傾向を生ずるであらう。何んとなれば、此場合水溶液中に於て hydroxyl bonds は容易に生成され、又同時に之と等しく容易に破壊され、從て實質的には、hydrogen bonds に依て起りうると同様の水素移動、即ち migration がそこに起る事となる。hydroxyl bonds は斯かる機構に依て酸素結合に迄脱水化されうるものと考られる。



此行程が環の生成又は其他の爲めに、或點に於て停止されるならば、ゾルがそこに出来、又他の場合にはゲルが生ずるであらう。從來膠質的現象として看られて來た結合水の問題の如きも、恐らく斯様な種類の化學的機構に依てよく理解されるものとなるのではないか。

又生物組織中に在る親液物質、例へば炭水化物或は蛋白質⁵¹⁾の水和作用の如きも亦大部分此水素結合に依らねばならぬであらう。ゼラチンは恐らく之に多量の水を含有するにも係らず、 1.5μ に於ける赤外吸收帶を缺落してゐる事は、既に以前 Coblenz(1911) が觀察した處で、Buswell⁵²⁾ (1929) は此事實を認めると共に、ゼラチンに依る水の結合に水素結合の干渉を考察してゐる。

硝子に於けるが如く四つの或は四つに近い配位數は、規則正しい配置と殆んど同一エネルギーを有する不規則配置を與へる。故に熟成經過の後には専ら結晶性配置がとられるけれ共、其最初に在ては、そこに無定形に近い聚合が許される事も推察されるであらう。故にアルコールが過冷却に於て硝子を作る傾向は最も興味あるものの一つであつて、メチル・アルコールの場合に Zachariasen⁵³⁾ は水素結合に依て之を説明し、恐らく此硝子は各分子が其隣接分子の四或はそれ以下の如き小數の配位の可能なときに生成されるものと考へる。

以上は唯 hydroxyl bond の概念を化學上の諸問題に適用されうる數例を引いたに過ぎないのであるが、此假定の定量的取扱は更に從來判然しない諸問題のあるものにも次第に解決の方法を提指する有益なる基礎を與へるものではあるまいか。

(昭和十二年一月記)

文 獻

- | | |
|---|---|
| 33) Ulich, H., <i>Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik</i> , Bd. II, Leipzig, 1933, §17-19. | 47) Zachariasen, <i>ibid.</i> 89, 442 (1934). |
| 34) Cox and Wolfenden, <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 145, 475 (1934). | 48) Pauling & Brockway, <i>Proc. Nat. Acad. Sci. Wash.</i> , 20, 336 (1934). |
| 35) Suhrmann u. Breyer, <i>Z. phys. Chem. [B]</i> , 20, 17 (1933). | 49) Coblenz, <i>Publ. Carnegie Inst. Wash.</i> , No. 65, (1907). etc. |
| 36) Ulich, H., <i>Z. phys. Chem. [A]</i> , 168, 141 (1934). | 50) Wilson, <i>J. Chem. Soc.</i> , 492 (1935). |
| 37) Smyth, C. P. & Hitchcock, C. S., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 54, 4631 (1932). | 51) Lloyd, J., <i>Biol. Rev.</i> 7, 254 (1932). |
| 38) Huggins, M. L., <i>J. Phys. Chem.</i> , 40, 723 (1936). | Lloyd, J. & Marriott, <i>Trans. Farad. Soc.</i> , 29, 1228 (1933). |
| 39) Huggins, M. L., <i>J. Chem. Phys.</i> , 3, 473 (1935). | Minsky & Pauling, <i>Proc. Nat. Acad. Sci.</i> , 22, 439 (1936). |
| 40) Bernal, J. D., & Megaw, H. D., <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 151, 384 (1935). | Wrinch, <i>Nature</i> , 137, 411 (1936); 138, 241 (1936). |
| 41) Megaw, H. D., <i>Z. Kristallogr.</i> , 87, 185 (1934). | Wrinch, D. M. & Lloyd, D. J., <i>Nature</i> , 138, 758 (1936). |
| 42) Bernal, J. D., <i>Ann. Rep. Chem. Soc.</i> , 401 (1933). | Lloyd, J., <i>Biol. Rev.</i> , 8, 463 (1933). |
| 43) Lipson & Beevers, <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 148, 664 (1935). | 52) Buswell, A. M., <i>Amer. Chem. Soc. Monogr.</i> , No. 38, p. 53, New York (1928). |
| 44) Beevers & Lipson, <i>ibid.</i> , 146, 570 (1934). | 53) Zachariasen, W. H., <i>J. Chem. Phys.</i> , 3, 162 (1935). |
| 45) Taylor, <i>ibid.</i> , 145, 94 (1934). | |
| 46) Ziegler, <i>Z. Kristallogr.</i> , 89, 456 (1934). | |