

酸及び鹽基の電子理論*

W. F. LUDER

外山 修 譯

I. 序 論

A. 緒 言

- B. 酸-鹽基理論の歴史的発展
- C. 酸及び鹽基の電子理論の概要

II. 酸-鹽基の性質に於ける溶媒の役割

- A. 溶媒と酸及び鹽基との反應
- B. 中和現象と溶媒
- C. 酸及び鹽基の典型的反應

III. 酸及び鹽基の電子理論に更に含まれたる内容に就て

- A. 酸-鹽基現象の廣さ
- B. 酸及び鹽基の強さ
- C. 觸媒作用
- D. 酸-鹽基現象と酸化-還元との關係

IV. 結 論

I. 序 論

A. 緒 言

化學の歴史が始まつて以來酸及び鹽基の性質に関する問題は非常に興味あるものの一つであつた。此の問題に對する解答は從來幾度も訂正せられ、今日尙尠からぬ矛盾に遭遇してゐる。

現在迄に酸及び鹽基に對して與へられてゐる三つの理論の孰れを取つてみても、それだけでは酸及び鹽基に關して知られてゐる總べての實驗的事實を説明する事が出来ない。現在迄の約40年間に蓄積された實驗データは酸-鹽基の現象が通常考へられてゐる程度以上に極めて廣汎なものである事を認識させる。此の事實を夙に認めた者は既に「水素イオン-水酸基イオン」説を放棄した。併し残る二つの説も亦その孰れをとつても總べてのデータを收容し得る程包括的なものとは言へない。

所謂「溶媒系の理論」(The theory of solvent systems) は、典型的な酸の性質を示すものとしては水素を持つた化合物の外に尙多くの物質が存在する事實とよく合致する。併し乍ら一方に於て此の理論は恰も「水素イオン-水酸基イオン説」と同様酸及び鹽基を溶媒と固く結び付けて定義する處に過誤を生ずる。

次に又「プロトン説」は酸-鹽基現象が如何なる溶媒に於ても、更に又溶媒の存在しない場合に於てすら見出されると云ふ重要な事實を強調する。そして又此の説に於ては、典型的な鹽基の性質を示すものとしては水酸基イオンの外に尙多くの他の物質が存在する事が考慮されてゐる。併し乍らその一面酸に關する實驗データに對しては同様な認識が拂はれてゐない。Brönsted 流派の人々はプロトンを與へ得る物質のみが酸と呼ばれると主張する。

斯くして吾々は酸及び鹽基に關して二つの互に獨立した、しかも主要な點で相反する説を持つ譯である。斯かる状態は現代の化學に於いて極めて重要な位置を占める二つの因子を無視する處から生じたものと思はれる。即ちその第一は重要な實驗データの一部を勝手に無視する處から生じ、第二には相跨原子價結合の電子理論の無視に基く。恐らく酸及び鹽基に關する各々の説の發展の初期にあつては、斯かる無視が行はれた事は極めて自然であり、或は又寧ろ

* Chem. Rev., 27, 547-83 (1940).

必要でさへあつた事と思はれる。最初から斯かる因子の制肘を受けて居つたとすれば、孰れの説と雖も到底今日の如き發展を遂げてゐなかつた事であらう。然し乍ら翻つて考へるに、斯かる無視が行はれてゐる爲に是等の説の孰れを取つてみても、それによつて吾々は酸及び鹽基の本質を深く窺ふ事が出来ないのである。

扱て今や化學者の手に役立つ最も強力な武器は疑もなく原子價の電子理論である。此の理論は G. N. Lewis の素晴らしい直観に依り産み出され、爾來各方面の人々により用ひられて驚くべき成果を収めた^{70), 77)}。然し乍ら從來酸-鹽基の性質の問題に對して系統的に此の理論を應用した唯一の人は實に Lewis その人であつた⁷⁷⁾⁻⁸¹⁾。此の電子理論の利用が極めて廣汎な事が明らかとなつた今日、之を酸及び鹽基へ應用せんとする此の理論の創始者自身の試みは如何にも好評を博しさに思へるが、實はその反對で、此の試みはひどく反對され、さもなくば全く無視されてしまつた。Walden は斯かる Lewis の考へに對して殆ど毒舌に近い嘲笑を送つたが¹⁰²⁾、結局彼は Lewis の考への結果を誤解して居り、Lewis の理論が本當に判つてゐない事を自ら暴露してゐる。Walden の反對論は Lewis の提案を輕んぜしめる上に大いに與つて力あるものであつたに違ひない。然し乍ら Lewis の説に従ふ時は酸及び鹽基の性質は分子の電子的構造に於ける極めて簡單明瞭な本質的な相違として説明される。更に又此の説に於ては舊の二つの説が無視してしまつた實驗データが孰れも充分に考慮されてゐるのである。

實驗的な立場から言へば、酸としての性質が或る特定の元素の存在に結び附いてゐるとする様な先入觀念を離れて、兎に角酸の性質を示す物質は素直に酸と呼ぶべきである。是等の性質に就ては最初から既に議論が一致して居るのである。夫れにも拘らず斯かる性質を備へた物質の多くは今日大概の化學者から酸として認められてゐない。而も是等の物質の中の或る者は嘗ては(即ち酸としての區別の規準が主にその實驗的舉動に置かれた頃は)立派に酸として扱はれたのである。

本論文にあつては總べて實驗的性質を尊重する。従つて酸の性質を持つものは之を正しく酸と呼び、同様に鹽基の性質を持つものは之を正しく鹽基と呼ぶ事とする。

B. 酸-鹽基理論の歴史的發展

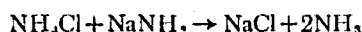
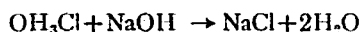
酸と云ふ語が始めて用ひられるに至つた時酸を酸として認識するに用ひられた特性の二三を Boyle が次の様に記載してゐる¹⁰³⁾。酸は多くの物質を溶解する。酸はアルカリ中に於ける硫黃の溶液から硫黃を沈澱する。酸は青色の植物性染料を赤色に變ぜしめる。酸はアルカリと接觸する時上記特性の全部を失ふに至る。以上が酸の水溶液の特性として認められたものである。従つて或る物質の水溶液が是等の性質並びに其の他の酸の特性を具備する時、その物質は酸として認定された。斯くして CO_2 , SO_2 等の氣體はその儘酸と呼ばれた。何となれば是等の氣體の溶液は總べての酸水溶液に共通の特性を具へてゐるからである。

處が Lavoisier が總べての酸に不可缺の構成因子として酸素の存在を主張し始め、爾來論争が繰返される中に、上述の如き純實驗的な立場に立つた考へ方は殆ど放棄されるに至つた。Davy が或る種の酸には酸素が存在しない事及び酸化物の多くは酸でない事を指摘してから、水素が酸素に取つて代り acidifying principle となつた。Davy 自身は1814年に次の如く述べてゐる。「酸性は何ら特定の元素物質の存在により定まるものではなく種々の物質の特殊な排列に依り支配されるものである」と³⁹⁾。後に述べる様に吾々は今日此の Davy の考へを略々正しいものとせざるを得ない。然るに Liebig は Berzelius に反對して水素説を確立する事に成功し、容易に置換し得る水素原子を持つた物質を酸と定義した。

其の後 Arrhenius の電離説の出現と共に酸は水溶液中に於て電離して水素イオンを生ずる水素化合物であると定義された。同様に鹽基は水溶液中に於て OH^- を出す水酸基を持つた化合物であると云ふ事になつた。是等の定義は其の後廣く用ひられるに至り、一部の研究者がその不合理を指摘しても更に効果がなかつた。化學反應に於けるイオンの重要性が正に最大限度に誇張された時代であつた。Folin 及び Flanders に依れば當時の物理化學の教科書には次の如く述べられてゐる²⁹⁾。『我々が既に到達した見解によれば殆ど總べての化學反應はイオンに基くものであつて、分子夫自體の形では反應し得ないものである。』斯かる時代の雰囲気は純眞な科學の進歩を妨げ、Collie 及 Tickle¹⁰⁾、Hantzsch^{43), 44)}、Folin 及 Flanders²⁹⁾、Lapworth⁷²⁾ 等の研究業績は殆ど注意されず葬り去られた。

Collie 及 Tickle¹⁰⁾ は1899年に發表した論文の中でオキシソニウム鹽がアムモニウム鹽と類似してゐる事を述べてゐる。彼等は「ピリヂン系の化合物の如き鹽基」と云ふ事を述べて居るのみならず、「假説的な鹽基水酸化オキシソニウム OH_2OH^+ 」に就き言及してゐる。Hantzsch^{43), 44)} は水、メチルアルコール、ジメチルエーテル等が無水の硫酸中に於て鹽基性を示す事を記載してゐる。Folin 及 Flanders²⁹⁾ は1912年に發表した論文の中でベンゼン、トルエン、クロロホルム、四鹽化炭素等の如き溶媒中に於ける多數の酸の滴定に就き報告してゐる。彼等は其の際鹽基としてナトリウム・エチレート、指示薬としてフェノール・フタレインを使用した。水中では滴定し得ない様な弱酸が有機溶媒中ではうまく滴定出来る事が見出された。硫化水素ですら滴定する事が出来た。而も是等の酸の溶液は殆ど傳導性を持たず、従つてイオンとして存在する量は極めて僅かである事が結論された。此の事は更に Fuoss 及 Kraus の研究に依り支持された^{27), 29), 85)}。但し炭酸瓦斯はクロロホルム中に於ても亦ベンゼン中に於ても滴定不能であつた。此の事は後に述べる様に Lewis⁷⁶⁾ が炭酸瓦斯は「第二級」の酸であると述べてゐる事と符合する様に思はれる。此の研究報告に於いて最も注目すべきは脚註として記載されてゐる次の事實である。即ち彼等は他の酸と全く同様にして鹽化第二水銀をナトリウム・エチレートとフェノール・フタレインとを以て滴定し得る事を見出してゐる。處が彼等は斯かる結果から當然引き出される結論即ち鹽化第二水銀が従つて酸であるだらうとの推定を下し得なかつた。次に Lapworth⁷²⁾ は又酸の觸媒的活性に關する Arrhenius-Ostwald 説に挑戦した最初の一人であつた。併し以上述べた是等の研究は結局時世を風靡した Arrhenius 流派の人々から餘り注意せられなかつた。相跨原子價の觀念が現れるに至つて始めてイオン反應の重要性は過當な評價からその本來の位置へ押し戻され始めた。

其の間一方に於て溶媒系の理論の發展は1905年 Franklin に依り開始された²²⁾⁻²⁵⁾。彼は水素イオン-水酸基イオン説との形式的類似から推理して、液態アムモニウム中に於ける酸及び鹽基を定義した。彼の説に従へば、水の分子がヒドロニウム (オキシソニウム) イオンと水酸基イオンとに電離するものとすれば、液態アムモニウムはアムモニウム・イオンとアミド・イオンに電離せねばならぬ。液態アムモニウム中に於ては鹽化アムモニウムの如き物質は酸であり、ナトリウム・アミドの如き物質は鹽基である。酸及び鹽基のアムモニウム溶液は恰も水溶液の場合と同様に相互に中和反應を行ふ。例へば



酸 鹽基 鹽 溶媒

酸及び鹽基の他の性質、例へば金属と酸との反應、鹽基と非金属との反應⁹⁾の如きも同様に認められた。アムモニア及び水の兩溶液の性質の相似は非常に廣範圍に亘つて示された。B(OH)₃、B(NH₂)₃の如き酸迄も比較され、後者はアムモノ酸 (ammono acid) と呼ばれた。ヒドロニウム・イオン及びアムモニウム・イオンの酸性はプロトンに原因してゐる様に見受けられた。其處で斯かる溶媒系の考へ方がプロトンが存在しない様な系には果して適用出来るかどうかと云ふ問題が生じて來た。

Germann^{29), 30), 31)}, Cady 及 Elsey⁹⁾, Jander^{57)–65)}, Wickert¹⁰⁵⁾, Smith¹⁰⁰⁾等は溶媒系の理論を擴張してプロトンが存在しない様な系に迄押し擴めた。Germann はフオスゲン中の鹽化アルミニウムが典型的な酸としての性質を備へてゐる事を示した。即ち此の溶液は金属を溶かして一酸化炭素を發生し、鹽化カルシウムの如き金属鹽化物により中和される。Germann は鹽化アルミニウムが溶媒と錯化合物を造るものと假定し、之をソルボ酸 (solvo acid) と呼んだ。彼の酸及び鹽基の定義は形式的で且つ複雑であるが、Cady 及 Elsey⁹⁾は之を更に單純化した。即ち彼等は酸とは溶媒のカチオン特性を高揚する性質を持つた溶質であり、鹽基とは溶媒のアニオン特性を高揚する性質を持つた溶質であるとした。

Jander 及びその共同研究者達は斯かる定義を用ひて、彼等が二酸化硫黄中に於て得た實驗結果を解釋した^{57)–(65), 104)}。Smith は酸鹽化セレンを溶媒とした場合の結果に對して、此の定義を稍々變更して用ひた^{100), 107), 79)–75), 90), 92)}。彼は酸を溶媒に對する電子對受納者、鹽基を溶媒に對する電子對賦與者として定義した。1938年に提出された此の定義は Lewis⁷⁷⁾が既に1923年に提出した電子理論の影響を受けたものとしては最初のものである。

酸及び鹽基に對する形式的な考へ方は、Wickert が溶媒系の理論の言葉を用ひて酸及び鹽基を定義するに至り最高潮に達した^{105), 90)}。彼はその定義を全部イオンなる語で表現する爲、酸、鹽基に關する兩性現象の如き實驗的性質を勇敢に無視してゐる。Wickert の表現に於ける矛盾の一つは又 Shatenstein⁹⁷⁾に依り指摘された。即ち Wickert は酸を不完全な電子的構造のカチオンを持つたイオン化合物として定義してゐるに拘らず、アムモニウム鹽がアムモニア中に於ては酸である事を認めてゐる。更に又他の矛盾を擧げるならば、三鹽化アンチモンが正しく酸として擧げられて居り乍ら鹽化アルミニウムは落ちてゐるのである。

第一表

No.	溶 媒	酸	+	鹽 基	→	鹽	+	溶 媒
1	H ₂ O	II ₃ O ⁺ , Br ⁻		K ⁺ , OH ⁻		K ⁺ , Br ⁻		2H ₂ O
2	NH ₃	NH ₄ ⁺ , Br ⁻		K ⁺ , NH ₂ ⁻		K ⁺ , Br ⁻		2NH ₃
3	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺ , Br ⁻		K ⁺ , OC ₂ H ₅ ⁻		K ⁺ , Br ⁻		2C ₂ H ₅ OH
4	SO ₂	SO ⁺⁺ , Br ₂ ⁻		K ₂ ⁺ , SO ₃ ⁼⁼		2K ⁺ , Br ⁻		2SO ₂
5	COCl ₂	COCl ⁺ , AlCl ₄ ⁻		K ⁺ , Cl ⁻		K ⁺ , AlCl ₄ ⁻		COCl ₂
6	SeOCl ₂	(SeOCl) ₂ ⁺ , SnCl ₆ ⁼⁼		2K ⁺ , Cl ⁻		K ₂ ⁺ , SnCl ₆ ⁼⁼		2SeOCl ₂
7	SbCl ₃	Sb ⁺⁺⁺ , Br ₃ ⁻		3K ⁺ , Cl ⁻		3K ⁺ , Br ⁻		SbCl ₃

第一表は溶媒系理論の基本的な考へ方を纏めたものである。最初の三つの例に於ては、溶媒と反應した酸が臭化水素である事は一見して明瞭である。然し乍ら第5及第6の例に於て鹽化アルミニウム及び鹽化第二錫が眞の酸である事を認めた溶媒系理論の違奉者は僅かに Smith 一人である様に思はれる¹⁰⁰⁾。此處に此の理論の没落の兆が現れてゐる譯である。

溶媒系理論の強味は酸としての性質が必ずしもプロトン 賦與者を持つ溶液に限らない事を強調する點にある。此の説の鼓吹者達は、彼等の云ふ酸溶液がプロトンの存在と云ふ一事を除いては、水素を持つた酸の水溶液とその典型的な實驗的性質に於て何等異なる處がない事を示した。併し乍らその一方に於て此の理論の弱點は次の二つに要約される。その第一は酸-鹽基の現象を溶媒系に限定することであり、第二は酸-鹽基現象の最重要因子として電離を不當に強調し過ぎることである。恐らく第一の缺點は第二のものに由來してゐると思はれる。孰れにしても電離現象の重要性が溶媒系理論の信奉者達が考へるよりは遙かに小なるものである事は既に多くの人々により示された處である^{10), 21), 30), 42)-44), 50), 71), 72), 100)}。溶媒系の理論は酸及び鹽基の一面的な性質のみを記述せるものであらう。即ち酸及び鹽基の兩性的な溶媒との反應並にその反應の結果生ずる溶液の性質のみを取扱つてゐるものと思はれる。是等の性質は最も容易に觀測出来る處から、吾々に取り最も馴染み深いものとなつてゐるに過ぎない。酸-鹽基の性質を是以上更に深く追及する事が億劫な事はよく判る。併し多くの化學者にとつて Brönsted の理論は尠くとも鹽基に關する限り此の嫌な仕事を克服して呉れたと言へる。

Brönsted の理論に就いては既に多くの立派な論議が發表されてゐる^{5), 7), 8), 35)-37), 69), 84)}。此處では從つてその重要な一弱點を指摘するに止めたい。Brönsted の理論はプロトン 賦與者以外には酸と云ふものを考へない。溶媒系の理論を考へ出した人々が既に示した如く是は明らかに實驗的事實に反する考へ方である。常に實驗的立場に立つてものを考へるならば、Meerwin⁹¹⁾ や Shatenstein⁹²⁾ 或はその他の連中の様に「或る種の物質は酸に類似してはゐるが水素を持たぬから酸ではない」等と言つて済まして居れない筈である。併し乍ら Brönsted が酸-鹽基の性質を夫等の物質の溶液にではなく物質分子そのものに歸した事は確に正しい。從つて此の限りに於ては Brönsted の理論は溶媒系の理論よりも實驗的事實によく合致するものである。同様に酸及び鹽基が必ずしもイオンのものでもなくともよいと云ふ結論も亦極めて重要である。

以上の如き二つの相反する酸-鹽基理論の關係を統合するには更にその根本的な性質を深く見極める事が必要である。斯かる試みは Usanovich^{101), 102)} 及び Lewis⁷⁷⁾⁻⁸¹⁾ によりなされた。Usanovich は酸とはカチオンを與へるかア=オンと結合し得る物質であり、鹽基とはア=オンを與へるかカチオンと結合し得る物質であると定義した。彼は又酸化還元反應は酸-鹽基現象

第二表

No.	酸	+	鹽基	→	鹽
1	SO ₃		Na ₂ O		Na ₂ SO ₄
2	Sb ₂ S ₅		3(NH ₄) ₂ S		2(NH ₄) ₃ SbS ₄
3	Fe(CN) ₃		3KCN		K ₃ Fe(CN) ₆
4	CH ₃ I		(CH ₃) ₃ N		(CH ₃) ₄ NI
5	Cl ₂		2Na		2NaCl

の特殊な例に過ぎないと云ふ見方を提出してゐる。即ち酸はア=オンと結び附くと同様に電子とも結び付き、鹽基は又酸に電子を與へる譯である。酸化力と云ふものは酸としての性質の一局面であり、是等は孰れも負の粒子に對する親和力に基く。第二表は Usanovich の擧げた中和反應の數例を掲げたもの

である。三酸化硫黄は O⁻ なるア=オンと結合するから酸である。五硫化アンチモンは S⁻ と結合するから酸である。シアン化第二鉄は CN⁻ と結合するから之も亦酸である。沃化メチルは CH₃⁺ なるカチオンを放出する。鹽素分子は二個のナトリウム原子の電子一個宛と結合する。此の説は極めて一般的であり、從來の説以上に多數の實驗的事實を包括する¹⁰⁾。然し又此の説に對しても異議を挟む餘地が存在するのである。

Shatenstein⁷⁷⁾ は此の Usanovich の説に於ける矛盾を指摘してゐるが、その中に鹽を造る事に對する過當な強調、並にその際イオンの役割を非常に大きなものとする爲に行つた形式的な類推等を擧げてゐる。之に加ふるに Usanovich は酸性及び鹽基性を決定する上に「配位不飽和度」(the degree of "coördination-unsaturation") が重要な關係を持つ事を認めて居り乍ら、此の配位不飽和度と彼の與へた酸及び鹽基の定義との間の關係を明らかにして居ない。更に又酸化還元反應を酸-鹽基現象の特殊の場合として含める事は適當でない様に思はれる。確に此の兩者相互の關係は深い。併し後に述べる様に此の關係は決して Usanovich が述べた通りのものではない。

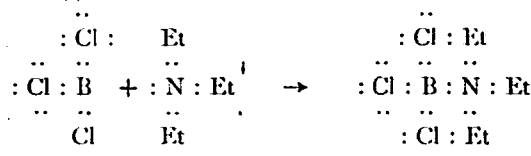
プロトン説と溶媒系の理論との喰違を調整せんとするもう一つの試みは既に古く 1923 年に Lewis に依り與へられてゐる⁷⁸⁾。本當の事を言へば之は二説の矛盾を調整せんとして提出されたものではない。と云ふのは本來今問題にしてゐる二つの説は Lewis 自身により彼のより一般的且つ根本的な理論の特殊の場合として提出されたものであるからである。同じ年に Brönsted 及び Lowry は之とは獨立に彼等の所説を發表したが、溶媒系の理論の方は數年おかれて漸くその一般的な形態に達したのである。爾來兩説の間に論争が展開されたが、問題の解決に對する鍵は上述の如く既に 1923 年に用意されてゐたのである。

C. 酸及び鹽基の電子理論の概要

酸及び鹽基の電子理論の基礎は上に述べた様に Lewis に依り與へられた⁷⁹⁾。彼は先づ酸及び鹽基の著しい特性である中和現象に注目して酸及び鹽基を定義せんとした。即ち酸は水素イオンの様に水酸基イオン若しくはその他の鹽基を中和する物質であり、鹽基は水酸基イオンの様に水素イオン又はその他の酸を中和する物質である。斯かる定義によつて得る處が妙いとしても、此の定義は全く實驗的な性質の上にのみ組み立てられてゐると云ふ強味がある。酸は鹽酸の様に苛性曹達或はその他の鹽基を中和する物質であり、鹽基は苛性曹達の様に鹽酸或はその他の酸を中和する物質である。斯く定義するならば、此の定義は最初酸及び鹽基の性質が區別されて以來何時如何なる時にでも當筈つた筈である。次に述べる實驗は——之は又講義實驗として好個のものであるが——此の定義の一般性を立證する興味ある一例である。

クリスタル・ヴァイオレットは種々の異なる溶媒に於て常に同一の色の變化を示す指示薬であるが、之を用ひて鹽酸水溶液に對し苛性曹達を滴定すると、酸性の時は溶液は黃色で鹽基性となると藍色になる。ピリヂン及びトリエチラミンも亦鹽酸に對して同様に滴定し得る。従つて是等は孰れも鹽基である。又ピリヂンをクロロベンゼンの様な比較的不活性な溶媒に溶かしても、之にクリスタル・ヴァイオレットを加へる時は同じ藍色を生じる。處で三鹽化硼素、鹽化第二錫或はその他のクロロベンゼン可溶の類似物質を此の鹽基性ピリヂン溶液に加へると、溶液の色は忽ち黃色に變る。従つて三鹽化硼素、鹽化第二錫等は酸である事がわかる。更に此處へトリエチラミン、アセトン等の如きかなり強い鹽基を加へると、溶液は再び藍色に戻る。斯かる滴定は他の溶媒を用ひても、又水素イオンや水酸基イオンを含み様々な他の多くの溶媒、酸、鹽基の組合はせに於ても全く同様に行ひ得るのであつて⁸⁰⁾、酸分子と鹽基分子との間には本質的な相違がある事を立證するものである。此の本質的な相違は決して溶媒によつて左右されるものではなくして、水素イオンや水酸基イオンに限らず總べての酸並に鹽基に夫々共通の原子構造的な相違に基くものでなければならぬ。

今總べての酸に共通な一つの性質から酸分子を見ると、酸は Sidgwick⁸⁹⁾ の所謂 acceptor molecule であり、反對に鹽基は donor molecule である。Lewis が指摘してゐる如く、酸と鹽基の區別は Sidgwick の電子對受納者 (acceptor) と賦與者 (donor) の區別と全く一致するものである。鹽基分子は一般に配位結合に使用し得る孤獨電子對 (lone electron-pair) の一組或は夫以上を有し、酸分子は鹽基分子から此の孤獨電子對の一組或は夫以上を受取つて酸と鹽基との間に配位結合を生じる。之を電子理論の言葉で表現すると次の如くなる。鹽基が鹽基たる所以は夫が電子對を與へる事により配位結合を造る點にあり、酸が酸たる所以は夫が電子對を受取る事により配位結合を造る點にある。中和現象は酸と鹽基との間に相跨原子價結合が生じる事である。一例を取るならば、トリエチラミンはクロロベンゼン中に於て(或は溶媒が存在しなくても)三鹽化硼素を次の如く中和する。



茲に三鹽化硼素は酸である。何となれば此の分子は電子對を受取つて硼素原子に對するオクテットを完成するからである。反對にトリエチラミンはその窒素原子の電子對を與へて酸、鹽基の間に配位結合を造るから鹽基である。此の相跨原子價の生成即ち中和により、酸と鹽基は最早夫々の特徴を失ふに至る。

上に述べた様な中和反應は不活性溶媒の存在に於ても、又溶媒が存在しない場合に於ても行はれ、是等は活性な溶媒中に於ける同様な反應程複雑でない。然し今活性な溶媒中に於ける是等の(或はその他の)酸及び鹽基の中和反應並に他の種々な反應を取上げて考へてみると、是等は結局過剰な水素イオン若しくは水酸基イオンが存在する場合の水中に於ける夫々對應した反應に類似したものである事が判る。

II. 酸-鹽基の性質に於ける溶媒の役割

A. 溶媒と酸及び鹽基との反應

吾々にとつて最も馴染み深い酸及び鹽基の性質はその水溶液の性質の研究により得られたものであつて、從つてその大部分が溶媒の存在に影響されてゐる。例へばマグネシウムは熱水と徐々に反應して水素を放出する。併し酸溶液に於ては此の反應は非常に速く行はれる。斯かる相違は溶媒のカチオン即ち水素イオン*の濃度が増加する事に基因してゐるに違ない。一寸見た處では、吾々が熟知してゐる是等多數の實驗的事實と Lewis の理論との間には殆ど關係がないかの如く思はれる。

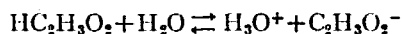
Walden¹⁰²⁾ は此の點を捉へて Lewis の理論を攻撃したのである。Walden は Lewis が解離恒數や傳導度測定の意義を破壊するのではないかと恐れた。溶媒の受持つ役割をわざと抹殺してゐるのではないか、指示薬に對する酸と鹽基の相反した舉動は單に偶然のなせる業ではなからうかと云ふ譯である。併し虚心坦懐に考へるならば、是等の心配は全く杞憂に過ぎない事が判る。酸と鹽基の指示薬に對する性質の相違に就ては、吾々は既にそれが偶然的のものでな

* 溶媒和プロトン、ヒドロニウム・イオン、オキシニウム・イオン、ヒドロオキシニウム・イオン等の名稱の代りに水素イオンなる語を續けて用ひる事にする。

い事を確めた。Walden が主張する其の他の難點も全く同様に根據のないものである事は後に述べる通りである。併し乍ら Walden が斯く Lewis の理論を誤解した事に就ては一面無理もないと思はれる節がある。それは Lewis が自分の理論の持つ意義を餘りによく知り過ぎて居つた爲に、普通によく知られてゐる實驗結果に自説を適用する事を左程必要とは思はなかつた事である。其處で筆者は以前に一度之を試みたのであるが⁽⁶⁷⁾、今回は更に完全な説明をしたいと思ふ。

水と云ふものは水素イオンを水酸イオンで中和して生じたものと見る事が出来る。プロトンは鹽基から電子對を貰つて K 電子殻を完成せんとする性質を持つから酸である。水素基イオンはその酸素原子が酸に電子對を與へる性質を持つてゐるから鹽基である。プロトンと水酸基イオンとの間に配位結合が造られる事が中和である。中和の結果得られる生成物が完全に中性であるかどうか、即ち酸素と水素の夫々電子對賦與者と受納者としての性質が丁度バランスするかどうかと云ふ事は左程重要な問題ではないだらう。Sidgwick⁽⁶⁸⁾ は水素が持つ電子對受納者としての性質よりも酸素の電子對賦與者としての性質の方が強いと考へてゐる。併し斯かる事柄よりも更に重要な事は水の相對的な酸性度が他の溶媒のそれと比較出来る事である。例へば氷醋酸は水よりも酸性強く、液態アムモニアは水よりも鹽基性が強い。電子理論の言葉で之を解釋すると、醋酸分子は水分子よりも電子對を受取る性質が強く、アムモニア分子は水分子よりも電子對を與へる性質が強いと云ふ事になる。

酸を溶媒に溶かした場合の酸と溶媒との反應は二つの因子により決定される。即ち酸の強さ(電子對を受取る性質の強さ)と溶媒の鹽基性の強さ(電子對を與へる性質の強さ)である。此の第二の因子に就ては第 III 章に於て考察する事にする。或る特定の溶媒が與へられてゐる場合、酸の強さはその酸と溶媒との反應の平衡恒數を測定する事に依り、Hantzsch の所謂 leveling effect の限度内に於て之を定める事が出来る。一例を挙げると、醋酸は電氣を殆ど導かない性質を持つた代表的な相跨原子價結合の液體であるが、之が水と反應すると

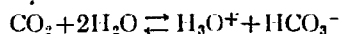


となり、此の平衡恒數

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] \times [\text{H}_2\text{O}]}$$

を他の酸の同様な平衡恒數と比較する事により酸の強さを半定量的に定める事が出来る。併し之は酸が餘り強くない時の話である。鹽酸の様な強酸になると、之も亦典型的な相跨原子結合の化合物であるが(Pauling⁽⁶⁹⁾)によればそのイオ的な性質は僅かに 17% に過ぎない、水の様な鹽基度の溶媒中では反應が完全に右へ進行して仕舞ふ。

他の酸に就ても之と全く同様な結論が得られる。弱い酸である二酸化炭素が水に溶けた時の反應を今次の如く表はすと

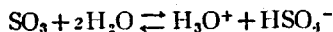


此の平衡恒數

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] \times [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

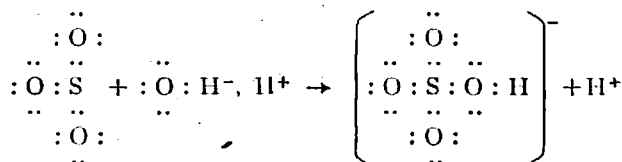
は二酸化炭素の酸としての強さを表す尺度となる。三酸化硫黄の如き強酸は全く鹽酸と同じ様な舉動を示す。即ち三酸化硫黄は鹽酸に於ける水素の如く水から一組の電子對を貰つてその最高配位數 2 を満足せんとする。更に之がイオンに別れる處は水分子が三酸化硫黄の爲に

分裂するので少々様子が異なるが、併し此の點は後述の如く今問題としてゐる理論には別に關係のない事である。要するに

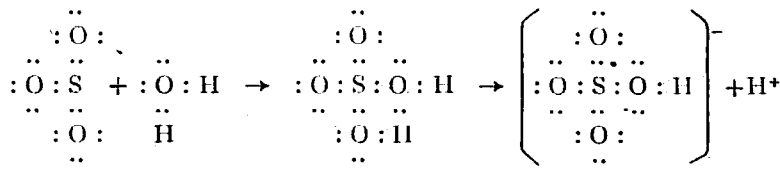


なる反應が著しく右邊の方へ進行する。鹽化硼素、鹽化アルミニウム、鹽化第二錫等の如き酸にも同じ様な考察が成立する。硼素及びアルミニウムの各原子は夫々電子對を貰つて八箇の電子からなる安定な殻を形成しようとする。錫原子は H_2SnCl_2 に於ける如く二組の電子對を受取つて十二個の電子からなる安定な殻を造らうとする。鹽酸や醋酸の電離と三酸化硫黄、二酸化炭素、鹽化第二錫等の加水分解はその本質に於て全く同種の反應であり、電離と加水分解と云ふ異なつた二つの呼び方を使用すべき正常な理由は見出されない。要するにその結果は溶媒のカチオンの濃度を増加するのである。水或は水に類する溶媒中に於ける酸及び鹽基のよく知られた諸性質は、その殆ど全部が斯かる溶媒カチオンの濃度の増加に基因するものであつて、之は上述の如く酸が鹽基から電子對を貰つて夫々特有の安定な電子排列を造らうとする性質を持つ爲である。

是等の反應の實際の機構は之を二通りに考へる事が出来る。即ち今三酸化硫黄と水との反應を例にとつて次の様な簡單化した反應式を考へると

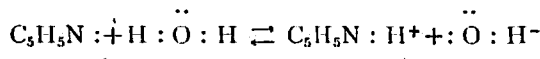


の如く三酸化硫黄と水酸基イオンとの間に直接反應が行はれるとするか、或は



の如く三酸化硫黄と水分子との間に直接反應が行はれるとするかである。併し孰れにしても結果は同じ事である。酸が十分に強い、或は溶媒の鹽基性が十分に強ければ、溶媒のカチオンの性質が増大する譯である。

電離性溶媒に溶解した鹽基に對しても酸の場合に對應した同様な結論が與へられる。即ち鹽基を溶解した溶液は純溶媒の場合よりもそのアニオンの濃度が増加する。又特定の溶媒に就て鹽基の強度を反應の平衡恒數から見積る事が出来る。例へば今ピリヂンを水に溶かすとピリヂン分子は鹽基として作用し水分子に電子對を與へる。



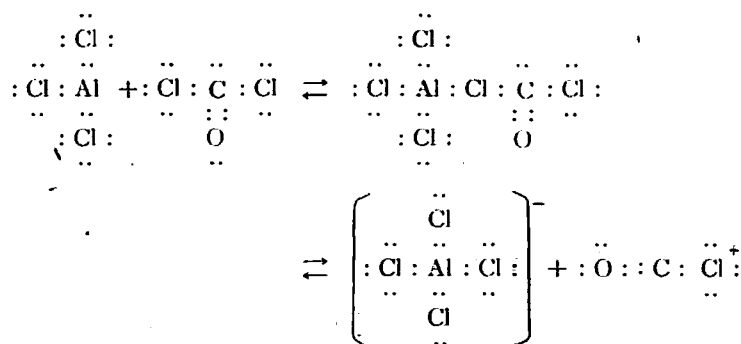
此の平衡恒數

$$K = \frac{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \times [\text{H}_2\text{O}]}$$

がピリヂンの鹽基度を定める尺度となる。

以上の例に於てはわざと水を溶媒とした場合を選び、溶媒の役割を「故意に抹殺」してゐない事を示した。解離恒数や傳導度の持つ意義は決して輕視されてゐない。Waldenの抗議は簡單には成立しない。充分に強い酸が水と反應すると水素イオンの濃度が増大し、充分に強い鹽基が水と反應すれば水酸基イオンの濃度が増加する。酸及び鹽基の「強さ」と云ふ事は酸が電子對を受取らうとする傾向、鹽基が電子對を與へようとする傾向の強さである。併し或る特定の溶媒に於ては、酸及び鹽基の強さを或る範圍内に於てその解離恒数から測定する事が出来るのである。水以外の溶媒に對しても此の結論を支持する様な實例が多數文獻に見出されるのである。

フオスゲン中の鹽化アルミニウムが典型的な酸の性質を示すのは全く溶媒カチオンの濃度増加の結果である³⁰⁾。是等の性質は此の章のC節に於て考察する事にする。Germannは鹽化アルミニウム溶液の傳導度がカルシウム鹽 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ のそれよりも小なる事を見出し、鹽化アルミニウムは酸として弱い事を結論した。鹽化アルミニウムはそのアルミニウム原子が電子對を貰つてオクテットを完成するのであるから確に酸である。フオスゲンは兩性化合物であり、此の反應に於ては鹽基として働いてゐる。炭素原子がオクテットを保持しようとする性質が強いから、反應の結果生ずるカチオンは溶媒和を受けると思はれる。實驗のデータからは鹽化アルミニウムとフオスゲンの反應機構を確實に決定出来ないが、今反應式を次の如く書いてみると



此の平衡恒数

$$K = \frac{[\text{COCl}^+] \times [\text{AlCl}_4^-]}{[\text{AlCl}_3] \times [\text{COCl}_2]}$$

をフオスゲン中の他の酸の解離恒数と比較する事に依り鹽化アルミニウムの酸としての強さを推定する事が出来やう。Germannの傳導度測定の結果によると此のKの値は小さいものである。従つてフオスゲン溶媒に關しては、鹽化アルミニウムはかなり弱い酸であると云ふことになる。他の人々の實驗結果に對しても之と同様な取扱をする事が出来る。

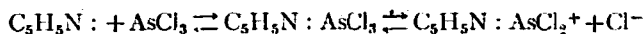
Meerwein³¹⁾はアルコールにアルミニウム・アルコレートを溶かすと恰もフオスゲンに於ける鹽化アルミニウムと同様に溶媒カチオンの濃度を増す事を見出した。



三弗化硼素の如き他の酸も有機酸中の水素イオン濃度を増加せしめる。Janderの二酸化硫黄に關する研究³²⁾、Smith及び其の他の人々の酸鹽化セレンに關する研究並に液態アムモニアに

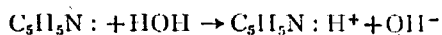
於ける種々の研究等は、その酸たると鹽基たるとを問はず全く上と同様に解釋する事が出来る。

Cady 及 Elsey が溶媒系の理論の定義を下した理由は明白である。即ち酸は一般に溶媒カチオンの濃度を増加せしめ、鹽基は一般に溶媒アニオンの濃度を増加せしめる。併し之が必ず成立するとは限らない。酸がエーテルやピリジンの様な溶媒と反應する時は、溶媒のカチオンの性質を發揮せしむべき電離が餘り認められない。Usanovich⁽¹⁰⁾ は砒素及びアンチモンの三鹽化物のエーテル溶液がその電氣傳導性に於て硫酸のエーテル溶液と似たものである事を示した。溶媒としてエーテルの代りに更に強い鹽基であるピリジンを用ひる時は溶液の傳導性が増大する。三鹽化砒素はピリジンと反應する時大量の熱を發し、過剰のピリジンを蒸發し去つた後には結晶性の化合物 $\text{AsCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ が得られる。ピリジンが鹽化亞鉛の如き Lewis の理論でかなり強い酸とされてゐる鹽類と結晶性化合物を造る事はよく知られてゐる。斯かる場合には溶媒が電離する事は不可能となる。反應は結局次の如く表はされる。



砒素の原子は窒素原子の持つ孤獨電子對から電子の分前に與つて電氣的に一層負となる。此の電氣的な歪みを是正する爲に鹽素原子の電離が起るのである。エーテルの場合にも大體同様な事が認められ、溶液中でオキソニウム鹽が造られる。エーテルやピリジンを溶媒と見る時、酸を是等の溶媒に溶かしても溶媒のカチオンの性質は出て來ない事が判る。

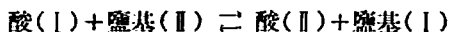
茲に述べたピリジンと水との反應



に對しても同様な結論を下す事が出来たわけである。何となれば今ピリジンを鹽基性溶媒、水を夫に溶かした酸と見るならば、上述の場合と同様溶媒分子が分裂して溶媒のカチオンの性質が現れると云ふ事が少しも起つてゐない。斯かる實例は酸及び鹽基を定義するにイオンを以てする事の不當なことを示してゐる。溶媒の或るものに於ては酸が溶媒のカチオンの濃度を増し、鹽基がそのアニオンの濃度を増すが、又他の溶媒にあつては斯かる現象が認められない。酸及び鹽基の電子理論はイオンなる語を以て述べられてゐないから、斯かる實驗的事實は酸、鹽基の電子理論に少しも影響しない。又此の理論は中和が行はれて後の電離現象の機構にも何等關係を持たない。此の理論は Brönsted の理論と同様に、酸及び鹽基の反應には屢々電離なる現象が少しも含まれてゐない事がある事を認めるものである。

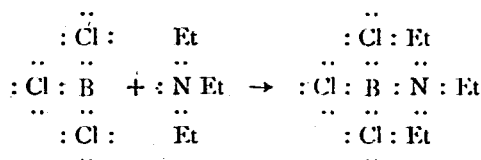
B. 中和現象と溶媒

中和現象は前に述べた如く酸と鹽基との間に配位結合が造られる事である。此の中和と云ふ語の本當の意味は電子理論に依つて始めて與へられるものであつて、Brönsted の理論では之に對して何等説明を與へてゐない。Brönsted の理論は屢々

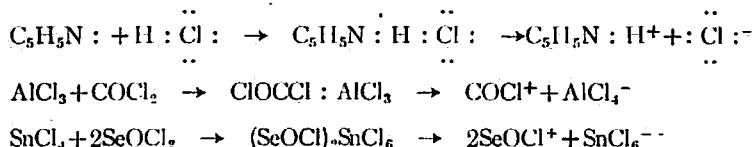


なる形式の反應を考へ、之によつて中和なる觀念を片附けてしまつた積でゐるが、吾々は第 II 章に於てその誤りを指摘するであらう。上式は酸や鹽基がより弱い酸や鹽基の化合物からそれらの酸や鹽基を置換する事を表はしてゐる。併し之で中和なる現象を消去してしまふ事は出来ない。

酸である三鹽化硼素と鹽基であるトリエチラミンとは、是等兩物質が氣態であらうと液態であらうと夫に拘らず中和反應を行ふ。



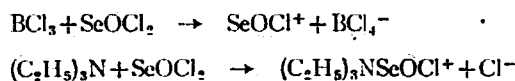
此の生成物は通常分子化合物又は加成化合物と呼ばれる。Lewis は之を擬鹽 (pseudo-salt) と呼び、斯かる化合物は電離し得ないと述べてゐる。併し Lewis は次の様な點を見逃してゐると思はれる。即ち此の化合物の鹽素原子の一個が電離する事は起り得ない事ではないと思はれる。今問題にしてゐる $\text{BCl}_3 \cdot \text{NEt}_3$ に於ては此の可能性は著しくないが、酸が中和により電子對から電子の前分を受取つて電氣的に充分な歪力を受けた場合には、當然電離が起るものと豫想される。斯かる電離の例は尠くないが、今三つばかり例を挙げると



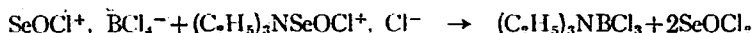
斯かる場合には中和反應の生成物は通常鹽と考へられてゐる。従つて「擬鹽」と云ふ様な名稱は不必要であると思はれる。

今酸-鹽基反應のみに就いて考へるものとする、溶媒は之を三種に分ける事が出来る。即ち(1)酸及び鹽基に對して殆ど不活性なもの、例へばベンゼン、クロロベンゼン、四鹽化炭素等。(2)電離し得るもの、例へば水、アムモニア、二酸化硫黄、フオスゲン、酸鹽化セレン等。(3)電離しないが酸及び鹽基と反應するもの、例へばエーテル、ピリジン等。三鹽化硼素とトリエチラミンとの反應を是等三種の溶媒中で行ふものとする、結局正味の結果は溶媒のない場合と同じ事になる。

溶媒が不活性な時には溶媒は單に稀釋劑として作用し中和物質が直接反應の結果として得られる。溶媒が電離する場合は中間に溶媒との反應が介在する。酸と鹽基の中孰れかゞ充分に強い場合又は兩者ともに充分強い場合、是等は尠くとも部分的には溶媒により中和される。例へば酸鹽化セレンを溶媒とした場合を考へると



此の二液を混合すると中和が起り溶媒が又遊離する。



即ち反應を直接行つた場合や或は不活性溶媒中に於て行つた場合と結局同一の反應生成物が得られる。

溶媒が電離しないで反應する時は、反應の相手は酸若しくは鹽基の孰れかであつて、兩者と反應する事は一般には見られない。此の様な溶媒は通常兩性的な性質を持たない。例へば三鹽化硼素をエーテル中でトリエチラミンを以て中和すると、三鹽化硼素は溶媒と反應するがト

リエチラミンは反應しない。エーテル中の酸素原子は電子對を與へてオキソニウム結合を造るが、エーテル中の水素原子は水素結合を造る性質を殆ど持たない²⁴⁾。



之にトリエチラミンを加へると、之がより弱い鹽基と置き代つて前と同じ生成物が得られる。



結局是等四つの場合の總べてを通じて反應生成物は常に同じである。然し乍ら此の結果を更に一般化する事は多少危険を作ふものと思はれる。何となれば斯かる反應は之に關與する酸や鹽基の相對的強度に支配されるからである。恐らく當面の試みとしては溶媒を不活性、兩性、非兩性の三種に分類する事に止むべきであらう。反應性に富むが電離しない性質の溶媒は、之を酸性とか鹽基性とか言はずに非兩性溶媒と呼ぶのが適當である。何となれば電離性の溶媒が一般に或る適當な條件の下では兩性的性質を保ち乍らしかも多分に酸性又は鹽基性の性質を持つからである。

C. 酸及び鹽基の典型的な反應

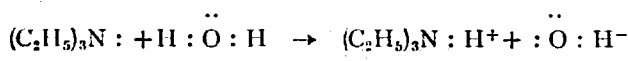
酸及び鹽基の代表的な性質は通常夫等の水溶液に於て見出される。是等の性質の大部分は溶媒のカチオン又はアニオンの濃度が酸又は鹽基を加へた事により増加する事に原因してゐる。此の作用に基く最もよく知られた反應は、遊離元素と酸又は鹽基の溶液との反應、電氣分解、兩性物質の反應等であらう。此の中最初の反應だけは他の溶媒に於ける類似の反應を考察する前に更に詳しく検討を加へる必要がある。

ナトリウムとかカルシウムとか云つた様な活性な金屬は純水に依り酸化される。鹽素、硫黄等の活性非金屬も亦水と反應するが是等の反應は更に複雑である。鹽素の場合は反應の結果鹽酸及次亜鹽素酸を生ずる。硫黄は水と共に加熱すると徐々に反應して種々の生成物を生ずる²⁵⁾。是等の反應は水素イオンや水酸基イオンが存在する爲であると考へられる。水素イオンは活性金屬を酸化して遊離の水素となる。水酸基イオンの活性非金屬との反應は左程簡單ではない。之は酸素原子が弗素原子を除いては電子に對する最大の親和力を持つからであらう。水素イオンは多數の金屬により還元されるが、水酸基イオンを酸化する非金屬は通常の條件では弗素以外にない。鹽素や硫黄は水酸基イオンから完全に電子を取り除く事は出来ない。

酸或は鹽基の添加により水素イオン或は水酸基イオンの濃度が増加すると是等の反應は著しく促進される。此の速度増加は一種の質量作用の結果であると思はれる。例へば



なる反應に於て、水素イオンの濃度の増加はそれが鹽酸添加の如く直接的に行はれやうが、三酸化硫黄の添加の如く間接的に行はれやうが、結局同一の効果を與へる。同様にして水酸基イオンの場合もその濃度を増加する方法の如何は問題でない。苛性曹達を添加して直接水酸基イオンを増してもよいし、リエチラミンの如きものを添加して間接に水酸基イオンを増してもよい。



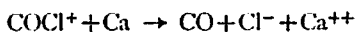
茲に注意すべきは、是等の代表的な反應に於て水素イオンや水酸基イオンは嚴密には酸や鹽

基として働いてゐない事である。水素イオンは一個の酸化劑として作用し、之と反應する金屬原子から完全に電子を奪取する。水酸基イオンは之から電子を奪取し得る唯一の元素(弗素)に對して還元劑として作用する。即ち

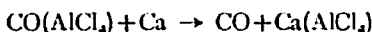


斯かる反應は電氣分解或は兩性的舉動の反應と同様に水以外の他の溶媒に於ても認められる。アムモニア⁽²²⁾⁻²⁵⁾、二酸化硫黄^(22), 57)-63), 104)、醋酸^(11)-15), 36)、硫化水素⁽⁶⁰⁾、弗化水素⁽²⁰⁾、フオスゲン⁽²⁰⁾⁻³¹⁾、酸鹽化セレン^(100), 107)、アルコール^(53), 91)、硫酸^(43), 44)等に於て水の場合と同様な反應が認められてゐる。是等の反應の或るものは溶媒系の理論により解釋され、又他の或るものはプロトン説により解釋されて來た。然し酸、鹽基の電子理論の立場からは、是等の反應の總べてがもつと明快に説明出来るのである。此處ではその二三の例を擧げるに止め度い。

鹽化アルミニウムのフオスゲン溶液は金屬を溶かし一酸化炭素を發生する。Lewis の理論に依る時は、鹽化アルミニウムは酸であつて溶媒から電子對を受取る。その電氣的な力が電離を起しその結果溶媒のカチオンが増加する。此の溶媒カチオンが金屬を酸化し、一酸化炭素を發生する。

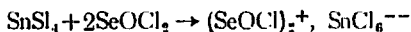


或は



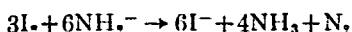
之は三酸化硫黄を水に溶かした時の舉動に似てゐる。三酸化硫黄は溶媒から電子對を貰つて溶媒のカチオンの濃度を著しく増大せしめる。此の溶媒カチオンが金屬を酸化し水素を發生する。

同様な反應は上述の他の溶媒に於ても見出される。殊に酸鹽化セレンを溶媒とした場合の反應はフオスゲンの場合と同様プロトンが存在しないから興味がある。その溶媒傳導度に就て報告されてゐる値⁽⁶⁰⁾は餘り大き過ぎる様に思はれるが、純粹の酸鹽化セレンのイオン濃度はかなり大きなものであらう。更に又此の溶媒のカチオンは水素イオンよりも酸化力が強い様に見える。併し鹽化第二錫の如き酸を酸鹽化セレンに溶かすと豫期の結果が得られる。⁽¹⁰⁰⁾ 純溶媒の場合よりも溶液の場合は金屬と烈しく反應する。之は溶媒のカチオンが増加する爲である。



Jander は二酸化硫黄に就ては未だ斯かる効果を調べてゐない。併し恐らく同じ様な舉動を示すものと思はれる。金屬が二酸化硫黄の酸溶液と反應する時は一酸化硫黄を發生すべきである。一酸化硫黄を得る一つの方法は鹽化スルフォールを金屬に作用せしめることである^(60), 20)。三酸化硫黄、三鹽化硼素等の強酸の作用は一酸化硫黄の發生を促進する筈である。

鹽基に於ける之と對應した反應即ち溶媒アニオンの還元作用は液態アムモニアに於て認められる。水中では水酸基イオンを酸化し得る活性非金屬は弗素だけであるが、液態アムモニア中では其の他のハロゲンもアミド・イオンを酸化する事が出来る。弗素が水素基イオンと反應する如く、沃素はアミド・イオンと反應して^(4), 20)



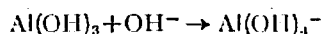
アムモニア單獨の場合よりもカリウムのアミドの溶液の場合の方が烈しく反應する。溶媒ア

ニオンの濃度増加を來す様な他の反應、例へば硫黄の如き非金屬との反應は更に複雑である。其の點に於て是等の反應は水中に於ける反應と似た處がある。即ち丁度水酸基イオンの様にアミド・イオンはその電子を中々完全に放して仕舞はない。

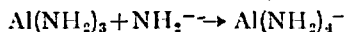
次に種々の溶媒に於ける電解反應を考へてみるに、どのイオンがどの極に放電するかと云ふ事を定める條件からは酸-鹽基現象に關する結論が得られない。例へば酸の水溶液を電解すると水素が陰極に發生するが、硫酸曹達或は苛性曹達の如きものを電解しても同じ結果が得られる。結局電氣分解の結果に就て言へる事は、是等の結果が溶媒のカチオン及びアニオンの性質に就き既に述べた處と矛盾しないと云ふ事である。例へば鹽化アルミニウムのフオスゲン溶液を電解すると一酸化炭素が陰極に放電する。鹽化第二錫の酸鹽化セレン溶液を電解すると陰極に二酸化セレンと一鹽化セレンが析出する。

Bagster 及 Cooling²⁾ の研究を電子理論の立場から解釋すると、彼等は電解に依り一酸化硫黄を得て居り乍らそれを知らなかつたものと思はれる。彼等はヒドロニウム・イオンの存在を示す事に熱中の餘り、一酸化硫黄の發見を齎したであらうと思はれる手懸りを見落したらしい。液狀二酸化硫黄に水を加へ氣態の臭化水素を通じると二層の液相が得られた。二酸化硫黄の層の方は之を電解すると陰極に水素、陽極に臭素を發生した。クーロメーターに析出した銀の量に比例した水が陰極に集るが、極で放電するイオンが H_3O^+ だけであるとする放電による水素の發生量が意外に少ない結果となつた。此の事はヒドロニウム・イオンの外に $SO(H_2O)_2^{++}$ なるイオンが放電してゐる事を暗示する。Bagster 及 Cooling は水素の量の少ない事を説明し得ずして、二酸化硫黄の層を水の層からサイフォンで分離し、二酸化硫黄のみの電解を試みた。その結果は傳導度が急激に低下し、硫黄が極に析出した。併し水は出なかつた。此の事から考へると溶媒和せる SO^{++} イオンが放電して一酸化硫黄を生じたものと思はれる。一酸化硫黄は容易に分解して硫黄と二酸化硫黄となる。

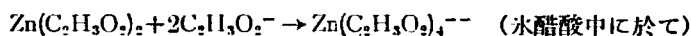
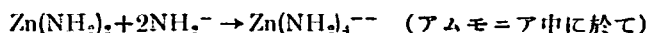
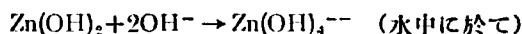
アルミニウム及び亜鉛の水酸化物の反應の如き兩性的性質の反應も亦他の溶媒に於て認められる。水中にある不溶の水酸化アルミニウムに苛性加里を加へると次の反應が起る。



此の $Al(OH)_4^-$ なるイオンは可溶性である。此のイオンが出来る譯は水酸化アルミニウムが酸性であつて、そのアルミニウム原子が電子對を受取つてオクテットを完成しようとするからである。之と全く同様な反應が液態アムモニア中では行はれる³⁾。即ち不溶性のアルミニウム・アミドにカリウム・アミドを加へて之を溶かすと



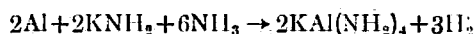
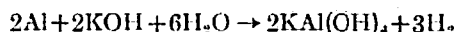
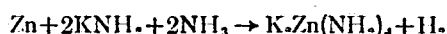
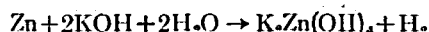
亜鉛のイオンは又かなり強い酸であつて、その溶媒との不溶性化合物は屢々兩性を示す。例へば水、液態アムモニア⁴⁾、氷醋酸⁵⁾等に於て夫々次の如き反應が行はれる。



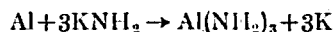
孰れの場合も生じた錯陰イオンは可溶性である。斯かる反應が起る理由は亜鉛やアルミニウムがかなり強い酸であり、夫々オクテットを完成しようとする強い傾向を持つからである。

以上の如く酸及び鹽基の電子理論は斯かる總べての現象をよく説明するものである。

他の典型的な鹽基性の一例に就て述べると、亜鉛、アルミニウム及び其の他の二三の金属は酸及び鹽基の孰れを加へる事に依つても水及び液態アムモニア³⁾に可溶ならしめる事が出来る。水の場合もアムモニアの場合も水素が発生し、曩の不溶性の溶媒ア=オンとの化合物を鹽基により溶かした場合と同じ錯陰イオンを生ずる。



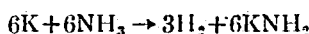
Bergstrom³⁾ は液態アムモニア中のアルミニウムとカリウム・アミドとの反應の機構を次の如く考へた。



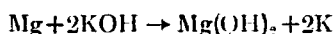
カリウムはアルミニウム原子よりも電子に対する親和力が小なるにも拘らず、上式に於て生じたアルミニウム・アミドが不溶性なる爲反應が右邊に進み結局カリウム・イオンが還元される。此のアルミニウム・アミドはアミド・イオンと反應して錯イオン $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ を造る。此の錯イオンが依然としてアルミニウム・イオンの濃度を低く保つ。



遊離のカリウムと溶媒との反應は通常遅い反應である。然るに之はアルミニウムに依り觸媒的に促進される。



Bergstrom に依れば水中に於ける同様な反應の機構も同じであつて、熔融せる苛性加里中にマグネシウムの棒を没す時認められる青色は次の反應に依り生じる遊離カリウムの存在を示すものである。



斯かる反應は併し典型的な鹽基性反應と呼べる程一般的なものではなからう。

此の節に於て論議した反應は總べて水の様に電離すると考へられる兩性溶媒を含むものである。是等の反應の大部分に於ては酸及び鹽基が溶媒のカチオン或はア=オンに對して水の場合と同じ作用を呈する。是等の反應は唯單に吾々にとり最も馴染み深い水中に於ける反應と類似してゐる爲に「典型的」な反應となつてゐるに過ぎない。從つて此の論法に従へば、ベンゼンの様な不活性溶媒、或はピリジンの様な非兩性溶媒に於ける酸及び鹽基の性質は「典型的」でないと思ふべきであらう。斯かる溶媒にあつては酸或は鹽基を加へても溶媒のカチオン或はア=オンの「典型的」な増加が認められない。ピリジンやエーテルの様な非兩性溶媒と酸又は鹽基が反應する時、イオンが出来る事は出来るがそのイオンは溶媒の特性を具へたイオンではない。本節に於ては最早或は以上説く必要はないが、唯 Lewis の理論の更に廣い應用の可能性を指摘しておきたい。それも一例を擧げるに止めよう。ピリジン⁸⁰⁾及びアミン^{18), 19)}中に於ける銀鹽の傳導度曲線の異常性がそれである。恐らく之は銀イオンがかなり強い酸であることに原因してゐると思はれる。銀鹽が酸性である事は周知の如く水中で $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ イオンを造る事から明らかである。銀イオンはアムモニア、ピリジン、アミン等の中性鹽基の各

一分子から夫々一對の電子を受取り全部で二組の電子對を受取る事が出来る。

酸及び鹽基を不活性溶媒に溶解した場合は一般にイオンは生じない。ベンゼン中に於て鹽酸と金屬とが反應しない事を説明する爲に「保護膜」⁽³⁰⁾の存在を假定する必要はない。水中に於ては酸が存在する時溶媒のカチオンの濃度が増加するから、酸があれば金屬は速く反應する。併し酸がなくても金屬は徐々に水と反應するのである。併しベンゼン中では金屬と反應する溶媒カチオンがないのであるからさう云ふ反應は起らない。不活性溶媒に溶解した酸は炭酸鹽と反應しないと云ふ事が時に言はれる。併し此の炭酸鹽との反應は溶媒カチオンには關係しないものであつて、炭酸鹽から二酸化炭素を置換するに要する酸の強さに支配されるものである。Lewis⁽³¹⁾は既に三鹽化硼素の如き強酸が四鹽化炭素とアセトンの混合物中に於て炭酸曹達から二酸化炭素を追出す事を指摘してゐる。

通常不活性溶媒中に於て酸が電離しない事は水中に於けるよりもその相對強度を定める上に都合がよい。水中に於ては過鹽素酸、沃化水素酸、臭化水素酸、鹽化水素酸、硝酸等は殆ど100%電離して居る爲に孰れも同じ強さの酸であるかの如く見える。是等は孰れも電子對を受取らんとする傾向が極めて強い爲に相手は水の場合は完全に反應が進行して仕舞ふのである。Hantzsch の用語を借れば、此の leveling effect の爲に水中では水素イオンよりも強い酸は存在しないと云ふ事になる。若し水素イオンよりも遙に強い酸があるとすれば水素イオンと完全に置き代るであらう。上述の如き強酸の強さを比較する一つの方法は不活性溶媒中で此の比較を行ふ事である。Hantzsch⁽⁴⁷⁾⁻⁽⁴⁹⁾は此の方法を試みて水素を持つた數種の強酸の強度に著しい差がある事を見出した。過鹽素酸が最も強く、之に續いて沃化水素酸、臭化水素酸、鹽化水素酸、硝酸と云ふ順序になつた。

以上により吾々は Lewis が酸及び鹽基の性質に關する溶媒の重要な役割を故意に抹殺したかの如く考へる Walden の疑懼は全く根據なきものである事を知つた。Lewis の酸及び鹽基は適當な兩性溶媒に溶解する時「典型的」な酸、鹽基の性質を示す。此の「典型的」な性質と云ふものは水溶液の化學の研究により吾々にとつて最も馴染み深いものとなつてゐるに過ぎない。扨て吾々は茲に於て他の方面に進展する事にしよう。其處で吾々は酸、鹽基の電子理論が今迄に提出された説の中で首尾一貫して妥當な唯一の理論であるとの信念を益々固くするであらう。

III. 酸及び鹽基の電子理論に更に含まれたる内容に就て

A. 酸-鹽基現象の廣さ

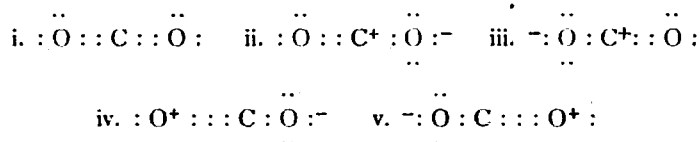
酸及び鹽基の電子理論に依り如何に廣い範圍の現象が相互に結び附けられるものであるかと云ふ事は、Sidgwick⁽⁵⁰⁾により電子對受納者及び賦與者と呼ばれた物質が結局總べて酸又は鹽基に外ならない事を思へば明らかである⁽⁵¹⁾。是等の物質を他の名稱で呼ぶ必要は少しも存在しない。Brönsted 及其の一派の連中が集めて表示した鹽基物質は Lewis の理論に依るものとよく一致する。併し Brönsted 流派の人々は餘りにプロトン崇拜に熱中し過ぎる爲に何故是等の物質が鹽基性を持つかと云ふ理由を明瞭に把握し得ない。Lewis も述べてゐる様に、酸と呼び得る物質を水素含有物質に限定する事は、酸化劑と云ふ語の使用を酸素含有物質に限定する事と同様化學の系統的な理解に全く反するやり方である⁽⁵²⁾。酸を電子對受納者、鹽基を電子對賦與者として認識する事は、酸化劑を電子受納者、還元劑を電子賦與者として認識する

事に劣らぬ大きな體系化を行ふ事になる。のみならず茲に於て始めて此の二つの現象を相互に關聯せしめる可能性が見出される譯である。此の點に就ては本章のD節に於て述べる事にする。

Lewis は分子に鹽基性を賦與し得る様な元素原子は極く少數しかない事を指摘してゐる。即ち是等は主として窒素、酸素、弗素族のものである。此の他に「不活性」氣體の原子も亦時に鹽基として作用し^{61, 62} 充分強い酸に對しては一組乃至夫以上の電子對を賦與する。然るに之に對して稀有氣體並にアルカリ及びアルカリ土金屬の原子量の大なるものを除く他の總べての元素は酸として作用し得るものである。尤も是等の中には極めて弱いものもある。併しナトリウム・イオンですら電子對を受取らうとする性質をいくらか持つものである。是等の原子は其の酸或は鹽基としての性質を原子、イオン、分子等の種々の形で現はす。例へば三酸化硫黄はその硫黄原子が電子對を貰つて安定なオクテットを造らうとする(硫酸イオンの形成)性質が強いから強酸であるが、 S^{2-} イオンは反對にかなり強い鹽基である。前にも述べた様にDavy が酸性と云ふものは特定の元素の存在に依りきまるものでなく、原子の排置に依り定まるものであると言つた事は此の點からみて眞實に近い⁵⁹。

一般に分子の電子的構造を調べる事に依りその分子が酸性であるか鹽基性であるかを判別し得るであらう。更に又夫等の酸又は鹽基としての強さも亦略々推定し得る事が多いであらう。是等の酸及び鹽基はその強さに差があつても何等の抵抗もなく結合する事が實驗的に知られてゐる⁷⁹。Lewis は斯かる酸及び鹽基を第一級のものとな附けてゐる。第一級の酸と第一級の鹽基との中和には活性化熱を少しも要しない。之に反して或種の物質例へば二酸化炭素、有機酸のハライド等の如き物質は、通常是等に對して與へられる電子構造からは何としても是等が電子對受納者として働らく可能性が窺はれない。是等の物質の中和反應は又充分測定出来る位遅いのが常である⁷⁹⁻⁸⁰。Lewis は斯かる酸及び鹽基を第二級のものとな附けてゐる。第二級の酸と第二級の鹽基との中和には活性化熱が必要である。Lewis の考へに依れば、是等の第二級の酸及び鹽基は最もエネルギーの低い正規状態に於ては夫等に對して通常與へられる電子構造の示す如く夫々酸でも鹽基でもないのであるが、一度勵起されると酸又は鹽基の性質を帯びるものである。是等の物質は電子構造式からは酸或は鹽基の性質を推定出来ないに拘らず、通常の酸及び鹽基の如く舉動する(尤も中和は上述の如く遅いのであるが)のであるから、恐らくその電子構造式に難點が存在するものと思はれる。此の結論は實際 Pauling の研究に依り支持される⁸¹。

Pauling に依れば二酸化炭素に於ては次の五種の電子構造が相互に共鳴状態にある。



これで見ると第二と第三の構造に於ける炭素原子は更に電子對を受取つて安定なオクテットを完成する事が出来る。斯くして共鳴現象を考へる事により、二酸化炭素の第二級の酸としての舉動に合致する様な電子構造を賣す事が出来る。此の事は有機酸のハライドに就ても全く同様に成立する。

炭素と酸素の二重結合の性質が通常與へられる構造式に依つてはよく表はされない事は相

當前から知られてゐた。Lowry は既に1923年にアルデヒドやケトンのカーボニル基の構造を $R_2C::O:$ でなくして $R_2C^+ : O^-$ として表はさなければならぬと唱へた。Pauling は是等の二種の構造の共鳴に於て後者が前者に劣らず重要である事を示した。後の半イオンの構造に於ては炭素原子は尙電子對を受取る事が出来るから、酸としての性質を持ち得る事が豫想される。斯くの如き二重結合を持つ化合物は兩性的舉動を示すべきである。電子理論の立場からみれば、よく知られたアルデヒドの反應の多くは正に此の結論を實證してゐる。有機酸のハライドの方は一面に於て更に明瞭に「典型的」な酸性を現はす。と云ふのは此の物質は水と反應して水素イオンの濃度を増大せしめるからである。

此の他に「第二級」的舉動としては、兩性分子が部分的に或は完全に相互に中和を行ふ時、或は又是等の分子が溶媒に依り中和される時に現れるものがある。例へば今 A なる酸を弱鹽基 B に溶解して中和を行ひ、酸性原子の電子配置は鹽基から電子對を貰つて安定なものとなつたとする。處が此處へより強い鹽基 B_1 を加へると之が弱鹽基と入り代つて酸と結合する。



斯かる反應は通常活性化を必要とする。併し多くの場合その活性化熱は小さく無視出来る程度である⁷⁹⁾。

酸及び鹽基の考への擴張として尙有機化合物に於ける酸性及び鹽基性原子團を含める事が出来る⁷⁸⁾。例へばベンゼン環に於ける置換に際して置換の位置をオルト及びパラの位置に方向附ける原子團としてよく知られたものは一般に鹽基性である。是等の原子團は隣の原子に賦與し得る電子對を持つてゐる。之に對して置換の位置をメタに方向附ける原子團は酸性であつて、是等の原子團は隣の原子に屬してゐた電子對を得て之を共有する事が出来る。置換の位置を方向附ける是等の酸性或は鹽基性原子團の作用は Ingold⁸⁰⁾, Pauling⁸¹⁾ 等に依り共鳴の考へから説明されてゐる。

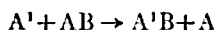
既に述べたところに依り明らかな如く、兩性的舉動は電子理論に基く時は一層満足な説明を與へる事が出来る。兩性現象は實に廣汎である。Hantzsch⁷⁹⁾, 81) が指摘した如く、硝酸の如き強酸でさへ兩性的舉動を示す。鹽酸も亦兩性を持ち、鹽化第二錫の如き強酸に對しては鹽基として作用し、 H_2SnCl_6 の如き化合物を造る。斯かる現象の説明は別に困難ではない。何となれば分子中の一個乃至夫以上の原子が電子對を受取る性質を持つてゐても、一方に於て又他の原子は逆に電子對を與へる性質を持つてゐるだらうから。既に多くの溶媒の兩性的舉動が Sidwick⁸²⁾ に依り斯かる立場から説明された。兩性溶媒に特有な會合現象も亦斯くして説明された。エーテルやピリチンは兩性でないから會合を起さない。明らかに非常に多くの物質が反應の條件に依り酸としても、又鹽基としても働らくものである。

以上の如きは酸及び鹽基の電子理論の非常に廣汎な適用性を示すほんの二三の例に過ぎない。

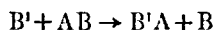
B. 酸及び鹽基の強さ

Lewis の理論に依れば酸の強さは鹽基から電子對を受取らうとする傾向の強さに當る譯である。同様に鹽基の強さは酸に電子對を與へんとする傾向の強さに當る。強酸と強鹽基は相互に結合して安定な化合物を造る。強酸と強鹽基は夫々弱鹽基、弱酸と結合しかなり安定な化合物を造り得るが、弱酸と弱鹽基相互の結合に依つては通常安定な化合物は得られない。一般

に強酸 (A') は酸と鹽基の結合化合物から弱酸を追出して置き代る.

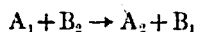


同様に強鹽基 (B') は弱鹽基を置換して

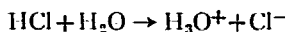


例へば鹽化第二錫を酸鹽化セレンに溶解すると溶媒と結合する. そこへビリヂンの如き酸鹽化セレンよりも強い鹽基を加へると, 酸鹽化セレンが置換されより安定な化合物が出来る¹⁰⁰⁾.

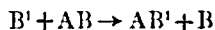
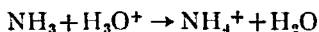
此の置換なる概念は屢々 Brönsted の與へた次の形式に該當する.



併しこれよりも更に正確である. 加ふるに Brönsted の如く中和なる概念を放棄する必要もない. 中和は酸と鹽基とが結合する時行はれる. 併し其處へより強い酸が來ると最初の酸が置換される. 此の順序を式で示すと次の如くなる.



所謂水素結合に依り生じた水と鹽酸との間の配位結合は 非常な電氣的重を生じ, 其の結果殆ど全部の分子がイオンに分裂する. 中和は最初の配位結合を生じた時に済んで居るのであつて, その後どう云ふ事が起らうとそれは中和には無關係である. 溶液のリトマス其の他の指示薬に對する「酸性」反應の如きは相對的なものに過ぎない. 溶液が純水に就ては酸性であると云ふに過ぎない. 若し水よりも更に強い鹽基を加へるならば水とプロトンとの結合が破れて NH_3 に依る置換が行はれる.



アムモニウム・イオンはヒドロニウム・イオンよりも更に安定である.

適當な注意を以て行へば, 第 II 章 A 節に於て既に述べた如く, 吾々は斯かる置換反應によつて屢々酸及び鹽基の強さを測定する事が出来る. 此の方法の興味ある一例は Sisler 及 Audrieth が行つた三酸化硫黄の加成化合物に對する液態アムモニアの作用の研究である⁹⁹⁾. 彼等自身はさう云ふ積で實驗したのではなかつたが, その研究は強鹽基による弱鹽基の置換を示す好個の例であると思はれる. 三酸化硫黄は最も強い酸として知られてゐるものの一つである. 此のものは鹽化水素の如き弱い鹽基とも化合物を造る. 上記研究者は此の三酸化硫黄とビリヂン, チメチルアニリン, チオキサン, 鹽化ナトリウム, 鹽化水素の五種の鹽基との化合物を更に強い鹽基である液態アムモニアに加へた. 反應速度は上に並べた順に大きくなつた. 殊に鹽化ナトリウム及び鹽化水素と三酸化硫黄との加成化合物の反應速度は極めて猛烈であつた.

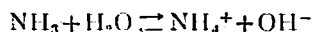
置換法の便利なやり方は指示薬を酸又は鹽基の一種として用ひる事である^{127, 321, 401, 421, 491, 501, 681, 711}. 酸及び鹽基の強さを測定する方法としては尙傳導度測定^{191, 701, 1031}或は觸媒的活性の測定^{481, 491}等の如き他の方法による解離恒数の決定がある. Hantzsch は後者の方法を用ひて不活性溶媒中に於ける水素含有酸の強さの順を次の如く決定した. $HClO_4 > HI > HBr > RSO_2OH > HCl > HNO_3 > CCl_3COOH$. Kolthoff 及 Willman⁷⁰⁾ は傳導度法により氷醋酸中の過鹽素酸, 臭化水素酸, 鹽化水素酸, 硝酸の強さを測定し上と同じ順序を得た. 電動力測定も或る場合には使用し得るであらう^{341, 801}. 茲に興味ある事は Hall 及 Werner³⁴⁾ が見出した「異常」傳導

度曲線が其の後 Fouss 及 Kraus^{77), 78), 79)}の研究に依り説明された事である。

一般に酸及び鹽基をその強さの順に整理する事は出来さうに思へるが、實際の處はさう明瞭には行かない。混亂の起る三大原因は leveling effect, Lewis^{79), 80)} が述べてゐる様な特性的な反應の存在、最後に濃度の影響である。leveling effect は稀薄水溶液に於ける過鹽素酸と鹽酸と云ふ様な酸の強さの差を區別し得ないものとする。二種の酸は孰れも充分に強い酸であり、又は等に對して水は充分に強い鹽基として作用し、稀薄溶液では水と是等の酸との反應が完全に進行してしまふのである。溶媒の鹽基度が大なる程酸に對する此の leveling effect は大きくなる。例へば液態アムモニア中に於ては醋酸と鹽化水素は同じ強さの酸であるかの如く見える⁸⁰⁾。之はアムモニアが充分強い鹽基である爲にアムモニウム・イオンと醋酸イオンを造る反應が完結してしまふからである。之に反して溶媒の鹽基度が充分低い時は酸の強さの差が認められるに至る。醋酸中では過鹽素酸、臭化水素、鹽化水素等の強さの差が現れて来る^{129), 70)}。不活性溶媒を使用する事が出来る場合には此の leveling effect から生ずる困難を免れる事が出来る。併し或る特定の溶媒に就ての仕事が或る範圍に限られるならば之は別に必要な事ではない。多くの弱酸の強さの順序は水中で定めても又クロロベンゼンの如き不活性溶媒中で定めても同じ事である⁸⁰⁾。

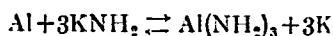
Lewis の理論に對する唯一の重要な批判は Shatenstein⁸¹⁾ の與へたものである。彼は Lewis が特性反應を強調する事は酸又は鹽基が化合物から夫々弱酸又は弱鹽基を置換すると云ふ彼の「現象論的規準」と矛盾するものであると主張する。若しも斯かる例外の反應が Lewis が主張する(様に思へる)程數多存在するものとすれば、さう云ふ例外が頻發する事を説明する何か一貫した理由でもない限り Shatenstein の批判は正しいものゝ様に思はれる。恐らくその中の或る場合には濃度の影響がよく考慮されてゐなかつたのではあるまいか。Lewis に依つて斯かる特性的舉動の例として擧げられてゐる次の場合は正に斯かる原因に基くものと思はれる。

Lewis⁷⁹⁾ は銀イオンの如き多くの重金屬イオンは水或は水酸基イオンに對するよりもアムモニアに對して、より強酸として作用すると述べてゐる。彼に依れば是等のイオンは水酸基イオンと結合する性質は殆どなく、之に對してアムモニアと結合する傾向は非常に強い。しかも次の反應の平衡恒數から判る様に水素イオンに對しては水酸基イオンはアムモニアよりも稍々強い鹽基であると云ふのである。



Lewis は此の銀イオンを例にとつて酸を簡單な強さの順に排列する事の如何に困難なるかを示し、彼の特性反應なる考へを展開した。彼が斯かる相對強度を溶媒並に個々の酸及び鹽基の種類に依つて定まるものと信じるに至つた主な理由が實に此の銀イオンの場合から來てゐるのである。

然るに筆者の見解によれば、此の銀イオンの反應に對する Lewis の考へは誤りである様に思はれる。然りとすれば、斯かる誤りは一體何處から生じたものであらうか。此の反應の平衡に對する濃度の影響を充分慎重に考慮しなかつた事に原因するのではなからうか。酸化劑並に還元劑は一定濃度に於てはその強さに應じて一つの系列に排置される。吾々は斯かる電氣化學的系列を見て、カリウムはアルミニウムよりも還元力が強いと言ふ。併し液態アムモニア中に於てはアルミニウムが逆にカリウム・イオンを還元する事がある。即ち今



なる反應の平衡を考へると、アルミニウム・アミドの溶解度は小さく従つてアルミニウム・イオンの濃度は極めて小となり、反應は殆ど右邊に進行して仕舞ふ。電氣化學的系列に對する斯かる見掛け上の例外はさう珍らしい事ではなく、銀と沃化水素酸との反應、ダニエル電池の反轉等他に種々の例を擧げる事が出来る。若し斯かる濃度の影響が考慮されてゐなかつたとすれば、電氣化學系列の如きはとつくの昔に捨てゝ顧られなかつた事であらう、之と同じ事が酸及び鹽基に就ても言へるのではないかと思はれる。

斯かる濃度の影響を慎重に考慮する時、水酸基イオン及びアムモニアに對する重金屬イオンの舉動は、酸と鹽基を單純な系列に排列出来ないと云ふ Lewis の所説を決して支持しないものとなる。第一に Lewis は水と水酸基イオンとの鹽基性の差を認めてゐない⁷⁹⁾。アムモニアと結合する重金屬イオンは水溶液(例へば硝酸銀水溶液)に於ては水酸基イオンと結合する性質は殆ど認められないと Lewis は述べてゐる。是等のイオンの中の或るものに於ては、水から水素を置換して水酸基イオンと結合する性質が餘り強くない事は事實である。併し是等のイオンの水に對する反應と水酸基イオンに對する反應とは慎重に區別されなければならない。水酸基イオンとアムモニアは共に水に比べて遙に強い鹽基である。アムモニアと水酸基イオンの比較は兩者の濃度が略々同程度の状態にある時でなければ行へない。處が兩者の濃度が同程度の状態にある時、我々は重金屬イオンが水酸基イオンと結合せんとする傾向の大いさがアムモニアと結合せんとする傾向の大いさと略々同程度のものである事を知つてゐる。例へば第二銅イオンは水酸基イオンと結合して沈澱を生ずる。兩者に於ける主な相違は一方の鹽基が電荷を持つに反し他は電荷を持たない點にある。水酸基イオンの持つ負の電荷はアムモニアを配位結合する場合の如く多數の水酸基イオンをカチオンに配位結合する事を通常許さない。

アムモニア溶液が是等の重金屬イオンの水酸化物を一度は沈澱せしめ、更にアムモニアを加へると再び之を溶解すると云ふ周知の現象は、種々のイオン並に分子の濃度の變化の影響と云ふものを總べて考慮しない限り説明が附かない。斯かる濃度の影響を考慮に入れる時アムモニアと結合する重金屬イオンは決して水酸基イオンに對するよりもアムモニアに對してより強い酸性を示すものでない事が判る。例へばアムモニア溶液を硝酸銀の溶液に滴々加へて行くと褐色の沈澱を生ずる。此の沈澱は恐らく水酸化銀であり、脱水すると黒色の酸化銀となる。その分子式が AgOH であらうと又なからうと、その沈澱は次の反應に依り生じた低濃度の水酸基イオンに原因するものである。

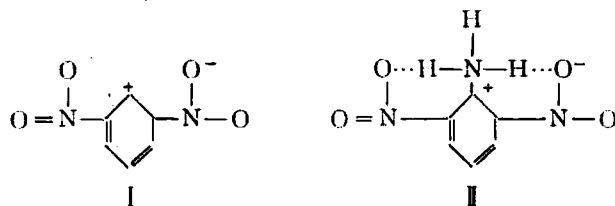


此の平衡は通常の用法に於てはアムモニアが水酸基イオンよりも遙に高濃度にある状態にある。最初アムモニアを加へた時に沈澱が起る事は、水酸基イオンが水素イオンに對してアムモニアよりも強い鹽基であるのと同様に、銀イオンに對してもアムモニアより強い鹽基として作用する事を示してゐる。更に之にアムモニアを加へると、水酸基イオンに就て見れば、混合物中のアムモニアの濃度は前よりも遙に増加した状態となり、沈澱が溶解して銀とアムモニアの酯化合物が出来る。鹽基としての強さから言へば水酸基イオンの方がアムモニアよりも稍々強いにも拘らず斯かる反應が起るのはアムモニアの濃度がそれ程増大する爲である。斯

かる現象は、電気化学系列に於て銀が水素よりも下位にあるにも拘らずダニエル電池の反轉や銀と沃化水素酸との反應が起る事と類似してゐる。

上記の例に於て、アムモニアを數滴ばかり過剰に加へ過ぎたとすれば、苛性曹達溶液を數滴添加する事に依り再び水酸化銀の沈澱を取戻す事が出来る。アムモニアを多量に加へた後に於ても、固態の苛性曹達を加へて溶液中の水酸基イオンの濃度を充分高めさせれば沈澱を再現する事が出来る。固態の苛性曹達の量を過剰に用ひて水酸基イオンの濃度を高く保つ時は、水酸化銀の沈澱は最早何としても溶解しない。アムモニアの濃厚溶液を加へて振ると猛烈な泡立が認められる。之は水酸基イオンの濃度が高い爲にアムモニアの一部が逃げて仕舞ふからである。その結果沈澱は黒變する。併し過剰の固態苛性曹達により水酸基イオンの濃度が保たれる限り沈澱は溶解しない。充分に多量の水を加へて固態苛性曹達を溶解せる後に於ては、之に充分なアムモニアを加へ水酸基イオンの濃度よりもアムモニアの濃度を大ならしめる時、再び沈澱が溶解する。斯くの如く重金屬イオンの水酸基イオン及びアムモニアに対する舉動は酸及び鹽基を單一な強さの系列に排置し得ずとなす Lewis の結論を支持しない。斯かる反應に対する濃度の影響を考慮する時、吾々は尠くとも電気化学系列と同程度に信頼すべき酸、鹽基の強度系列が得られるだらうとの感じを強くする。

今の處問題は酸化、還元剤よりも酸、鹽基の場合の方がより困難である。Lewis は特性反應に就て尙他の例を擧げてゐる。その中 chelation を含む場合が特に興味がある^{79), 81)}。例へばアムモニアはトリエチラミンよりは弱い鹽基である。然るに此のアムモニアが m-チニトロベンゼンに對しては遂に強い鹽基として作用する。此の説明として Lewis 及 Seaborg⁸¹⁾ が與へたのは double chelation なる考へである。

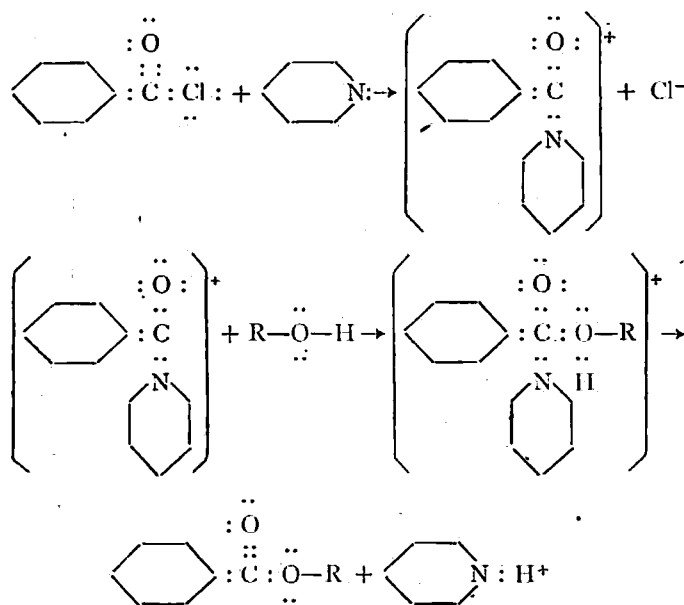


I は m-チニトロベンゼンの共鳴構造の一つを表はし、II はアムモニアの添加により形成せられた化合物の構造を表はす。斯かる chelation に基く他の例に就ては Lewis の論文を参照され度い。次に、比較される二種の鹽基が電氣的に同じ性質のものであれば問題はないが、醋酸イオン及びアニリンの如く二種の鹽基の一方が中性で他方が電荷を持つてゐる様な場合、是等二種の鹽基の相對強度が溶媒の變化により影響される事はあり得る事と思はれる⁸²⁾。酸及び鹽基の溶液を複雑ならしめる他の一つの因子は溶媒の電媒常數である。同じ物質でも電媒常數の高い溶媒中では解離し、反對にベンゼンの如き溶媒中では高度に會合するであらう。此の際解離度は酸又は鹽基と溶媒の強さとの差に溶媒の電媒常數に依り支配される。恐らく今の處は、同じ電荷の型を持つたものに就いてのみ比較すると云つた様な或る程度の制限を設ける事に依り問題を簡單化する事が必要であらう。

斯かる制限の下に於て、更に leveling effect に關する適當な注意を怠らないものとすれば、酸及び鹽基の強さに就いて電気化学系列に劣らず有用な一つの系列を造り出す事は不可能事ではなからう。併し乍ら現在に於ては未だ之を明瞭に決定し得る程實驗的の資料が充分完全でない。恐らく今の處此の問題はきまらないものと思はれる。或る種の特性反應の爲に酸

する電氣的歪みは生成分子を不安定ならしめ、原子の再編制が行はれてトルエンが生まれる。Wohl 及 Wertyporoch⁽⁴⁸⁾ の研究の結果は此の反應の途中に於て電離が起る事を示してゐる。

W. Hückel⁽⁵⁰⁾ は鹽基觸媒作用の興味ある一例を提出してゐる。アルコールと鹽化ベンゾイルとの反應はピリジン中では非常に速に行はれ、傳導度の測定から電離が起る事が判つてゐる。鹽化ベンゾイル (第二級の酸) とピリジンとの反應の結果次の如く電離が起るものの如くである。



斯かる實例は、觸媒作用の廣い領域を系統的に理解する上に酸、鹽基の電子理論が非常な助けとなる事を示すものである。

D. 酸-鹽基現象と酸化-還元との關係

酸と酸化劑、鹽基と還元劑との間の實驗的關係は極めて密接である。第Ⅱ章のC節に於て示した如く、金屬に對する酸の「特性」は溶媒カチオンの酸化作用に基くものである。Usanovich⁽⁴⁹⁾ は酸化なる現象を酸の性質の特殊な場合として之に含める事により兩者の關係を説明しようとした。Ingold^{(54), (55)} は又多くの反應を electrophilic なものと nucleophilic なものとに分類した。彼は眞理の發見の一步手前に迄臨み乍ら「プロトン崇拜」に囚はれてもう一步の前進が出来なかつた。酸及び鹽基の電子理論こそ此の問題を明快に解決するものである。酸化、還元劑と酸、鹽基との關係を根底から理解する時は化學の全領域がより密接な關係に結ばれ、其處に此の電子理論の論理的な優越が最もよく示される。著者の知る範圍に於ては、此の二つの現象の相互關係を取扱つたのはこれが最初であると思はれる。

或る與へられた物質が夫々適當な條件の下に於て酸として、鹽基として、酸化劑として、又還元劑として働き得る事は實驗的に明らかな事實である。例へば水はアムモニアに對しては酸として作用し、鹽化水素に對しては鹽基として作用し、活性金屬に對しては酸化劑として作用し、弗素に對しては還元劑として作用する。斯く相對性に種々の程度が認められる。併し酸、鹽基、酸化、還元等の語を夫々問題としゐる特定の反應に於てその物質が示す實驗的舉動

に應じて使ひ分けるならば其處に何らの困難も生じて來ない。

Ingold⁽⁵⁰⁾ は鹽素、ヒドロニウム・イオン等の如く電子に対して吸引力を持つ反應物質を electrophilic と呼んだ。之に対してアムモニア、ナトリウム等の如く電子を他に與へる性質を持つものは nucleophilic と呼ばれた。electrophilic なる名稱は此の名を冠せられた反應物質の理論的な作用をよく表はして居り、今後も使用するべき優れた名稱である。然し乍らナトリウム其の他の強い還元剤の性質を nucleophilic なる名稱を以て實際に表はす事は困難である。電子を失ふか又は與へる性質をより端的に表はす名稱の方が適當と思はれる。electrodomic (希臘語で *didomi* は與へるの意)とすれば言葉の調子もよく、又理論的に electrophilic に丁度對應させる事が出来る。*

酸と酸化剤は共に電子受納者である。酸は鹽基の持つてゐる電子對を分與されて之を共有する。之に対して酸化剤は還元剤から與へられた電子を完全に頂戴して取込んで仕舞ふ。次に又鹽基と還元剤は共に電子賦與者である。然し鹽基は自己の所有する電子對を酸に分與して之を共有し、還元剤は酸化剤に対して電子を完全に譲渡して仕舞ふ。electrophilic な反應物質の或るもの例へば H_3O^+ の如きは場合々々の條件に依り酸として作用する事もあり、酸化剤として作用する事もある。併し一方に於て他の物質例へば三弗化硼素の如きは直接酸化剤として作用する事はなく、又過マンガン酸イオンの如く決して酸としては作用しないものもある。electrodomic な反應物質の或るもの例へば S^{2-} イオンの如きは鹽基として作用すると共に還元剤としても作用する。然し他のもの例へばナトリウムの如きは決して鹽基としては作用しない。第三表は斯かる種々の關係を明瞭ならしめる助けとなるであらう。表中反應物

第三表

Electrophilic な反應物質 (酸及び酸化剤)			Electrodomic な反應物質 (鹽基及び還元剤)		
反應物質	受納電子數		反應物質	賦與電子數	
	電子を共有し酸として作用する場合	電子を完全に受納し酸化剤として作用する場合		電子を共有し鹽基として作用する場合	電子を完全に賦與し還元剤として作用する場合
MnO_4^-		5	Na		1
Cl_2		2	Sn^{4+}		2
Fe^{+3}	6, 8 (1), 10	1, 3	SO_2	2, 4	2
H_2O	2	2	H_2O	2	2
H_3O^+	2	1	CN^-	2	1
Be^{+2}	4	2	S^{2-}	2, 4, 6, 8	2
HI	2		NH_3	2	3
BF_3	2		OH^-	2, 4	2

質の並べ方は電子を與へ又は取る性質の強さに依つたものではなく、さう云ふ電子の遣り取りの性質の最大限度を明瞭ならしめたものである。併し酸及び鹽基の強さは大體に於て孰れも下位にあるもの程強くなつてゐる。

酸及び酸化剤は electrophilic な物質である。electrophilic な物質は electrodomic な物質から電子を受取る。鹽基及び還元剤は electrodomic な物質である。若しも electrophilic な物質と electrodomic な物質との反應が電子の完全な移行を伴ふ時は酸化還元反應である。若しもその反應に依り electrodomic な物質から electrophilic な物質へ賦與される電子が双方の物質に

* N. F. Hall (J. Am. Chem. Soc., 63, 883 (1941)) は electrodomic よりも electrodotic とすべきであると云つてゐる。(譯者註)

依り共有される時は、此の反應は酸と鹽基との反應であつて之即ち中和に外ならぬ。

斯くして酸及び鹽基の電子理論は最初 Lewis が提案した以上に大きく化學の領域を體系附けるものである。

IV. 結 論

酸及び鹽基の電子理論は他の如何なる説よりも合理的且つ根本的な説明を與へるものである。此の理論に於ては實驗的事實の一部分たりとも無視されてゐない。此の理論は全く實驗に立脚して組立てられて居り、酸性なるものを或る特殊の元素の存在に基因するものとなす先入的觀念は毫も含まれてゐない。此の理論の與へる一般的な定義に依る時は、酸及び鹽基の明確な性質が溶媒には關係なく各物質の分子自身に歸せられる。此の理論に依る時は是等の酸及び鹽基の性質が夫々の分子の電子構造に於ける簡単な固有の相違に基くものとして説明される。近年酸及び鹽基に對して行はれてゐる他の二つの説は寧ろ此の電子理論の局部的な一面を表はすものに過ぎない。

Brönsted のプロトン受納者は、アムモニア分子の如くプロトン又は其の他の酸と配位結合を造り得る様な電子對を所有するからプロトンを受取るのである。實驗的な立場からは、鹽酸を酸と呼ぶならば三酸化硫黄や鹽化アルミニウムも酸と呼ぶべきであつて、特に鹽酸だけを酸と呼ぶべき正當な理由は認められない。

次に又溶媒系の理論は兩性溶媒中に於ける酸及び鹽基の舉動を記述するものに過ぎない。如何なる酸でも兩性溶媒から電子對を與へられる時は溶媒カチオンの濃度を増大せしめる。又如何なる鹽基でも兩性溶媒に電子對を與へる時溶媒アニオンの濃度増加を來すものである。水中の苛性曹達、液態アムモニア中のナトリウム・アミドが孰れも典型的な鹽基であるのは、溶媒アニオンの濃度がそのイオンの直接添加に依り増大するからである。

酸及び鹽基の「典型的」性質と云ふものは大部分斯かる兩性溶媒に對する酸及び鹽基の作用に基くものである。吾々が餘りに長く水中に於ける酸及び鹽基の性質にのみ注意して來た爲に、是等の性質が典型的なものと考へられるに至つたのである。然し斯かる典型的性質すら吾人の新しい電子理論に依る時は更によく理解されるのである。

電子理論は觸媒作用の今後の研究に貢獻する處多大なるものがある。此の理論は又中和現象の意義に關する困難を解決するものである。現在或る一派の考へ方に依ると、中和現象は鹽の生成と不可分のものである。併し又他の一派は、中和等と云ふものは實は存在しない、唯酸と鹽基が反應して常に新しい種類の酸と鹽基を生ずるに過ぎないと主張する。新しい電子理論は斯かる二つの極端な考へ方を融合せしめるものである。即ち中和現象とは酸が鹽基から電子對を賦與され兩者の間に配位結合が生成する事に外ならない。然し乍らその後には於てもより強い酸又は鹽基により酸又は鹽基が置換される可能性が存在するのである。

酸及び鹽基なるものは Sidgwick の電子對受納者及び賦與者と全く同じものである。酸及び鹽基に關する概念を斯くの如く擴張する時は、酸化、還元 of 概念を同様に擴張せる結果と同じく非常に廣範圍の現象の相互關係を明瞭ならしめるものである。のみならず斯かる新しい考へ方に依り吾々は酸、鹽基、酸化劑、還元劑の間の關係を明瞭に理解する事が出來、從つて全般に亙り在來よりも更に高度の體系化を行ふ事が出来る。酸性と酸化力は單に原子、分子、或はイオンの持つ electrophilic な傾向の現れ方の相違に依つて區別されるに過ぎない。同様に

して鹽基性と還元力と云ふものも亦夫々原子, 分子, 或はイオンの持つ electrodomic な性質の異なつた現れ方である。

文

- 1) Axelrod 及 Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 33 (1940).
- 2) Bagster 及 Cooling, *J. Chem. Soc.*, 117, 693 (1920).
- 3) Bergstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 2788 (1923).
- 4) Bergstrom, *J. Phys. Chem.*, 30, 12 (1926).
- 5) Bjerrum, *Chem. Rev.*, 16, 287 (1935).
- 6) Booth 及 Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2273 (1937).
- 7) Brönsted, *J. Phys. Chem.*, 30, 777 (1926).
- 8) Brönsted, *Chem. Rev.*, 5, 231 (1928).
- 9) Cady 及 Elsey, *J. Chem. Education*, 5, 1425 (1928).
- 10) Collie 及 Tickel, *J. Chem. Soc.*, 75, 710 (1899).
- 11) Conant 及 Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3047 (1927).
- 12) Conant 及 Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3062 (1927).
- 13) Conant 及 Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 4436 (1930).
- 14) Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1890 (1928).
- 15) Davidson, *Chem. Rev.*, 8, 175 (1931).
- 16) Dermer 及 Fernelius, *Z. anorg. Chem.*, 221, 83 (1934).
- 17) Egloff, Wilson, Hulla 及 Van Arsdell, *Chem. Rev.*, 20, 345 (1937).
- 18) Elsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 2080 (1920).
- 19) Elsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 2454 (1920).
- 20) Emeléus 及 Anderson, *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. (1939).
- 21) Folin 及 Flanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 774 (1912).
- 22) Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, 27, 820 (1905).
- 23) Franklin, *Am. Chem. J.*, 47, 285 (1912).
- 24) Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 2137 (1924).
- 25) Franklin, *The Nitrogen System of Compounds*. (1935).
- 26) Fredenhagen 及 Cadenbach, *Z. physik. Chem.*, A146, 245 (1930).

獻

- 27) Fross 及 Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2387 (1933).
- 28) Fuoss 及 Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3614 (1933).
- 29) Germann 及 Timpany, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 2275 (1925).
- 30) Germann, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 2461 (1925).
- 31) Germann, *Science*, 61, 70 (1925).
- 32) Griffiths, *J. Chem. Soc.*, 1938, 818.
- 33) Guss 及 Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1494 (1940).
- 34) Hall 及 Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2367 (1928).
- 35) Hall, *J. Chem. Education*, 7, 782 (1930).
- 36) Hall, *Chem. Rev.*, 8, 191 (1931).
- 37) Hall, *Chem. Rev.*, 19, 89 (1936).
- 38) Hall, *J. Chem. Education*, 17, 124 (1940).
- 39) Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2666 (1928).
- 40) Hammett 及 Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2721 (1932).
- 41) Hammett 及 Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1900 (1933).
- 42) Hammett, *Chem. Rev.*, 13, 61 (1933).
- 43) Hantzsch, *Z. physik. Chem.*, 61, 257 (1908).
- 44) Hantzsch, *Z. physik. Chem.*, 65, 41 (1909).
- 45) Hantzsch, *Z. Electrochem.*, 24, 201 (1918).
- 46) Hantzsch, *Z. Electrochem.*, 29, 221 (1923).
- 47) Hantzsch, *Ber.*, 60B, 1933 (1927).
- 48) Hantzsch 及 Weissberger, *Z. physik. Chem.*, 125, 251 (1927).
- 49) Hantzsch, *Z. physik. Chem.*, 134, 406 (1928).
- 50) Hantzsch 及 Voigt, *Ber.*, 62B, 970 (1929).
- 51) Hantzsch, *Ber.*, 63B, 1789 (1930).
- 52) Hantzsch, *Helv.*, 14, 665 (1931).
- 53) Hückel, *Ann.*, 540, 274 (1939).
- 54) Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1120.
- 55) Ingold, *Chem. Rev.*, 15, 225 (1934).
- 56) Jackson 及 Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 544 (1940).

- 57) Jander 及 Wickert, *Z. physik. Chem.*, A178, 57 (1936).
- 58) Jander 及 Immig, *Z. anorg. Chem.*, 233, 295 (1937).
- 59) Jander, Knoll 及 Immig, *Z. anorg. Chem.*, 232, 229 (1937).
- 60) Jander 及 Ullman, *Z. anorg. Chem.*, 230, 405 (1937).
- 61) Jander 及 Ruppolt, *Z. physik. Chem.*, A179, 43 (1937).
- 62) Jander 及 Mesech, *Z. physik. Chem.*, A183, 121 (1938).
- 63) Jander 及 Mesech, *Z. physik. Chem.*, A183, 255 (1939).
- 64) Jander 及 Mesech, *Z. physik. Chem.*, A183, 277 (1939).
- 65) Jander, *Naturwiss.*, 26, 779 (1938).
- 66) Julien, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1799 (1925).
- 67) Kilpatrick 及 Rushton, *J. Phys. Chem.*, 34, 2180 (1930).
- 68) Kilpatrick 及 Kilpatric, *Chem. Rev.*, 13, 131 (1933).
- 69) Kolthoff, *Rec. trav. chim.*, 49, 401 (1930).
- 70) Kolthoff 及 Willman, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1007 (1934).
- 71) LaMer 及 Downes, *Chem. Rev.*, 13, 47 (1933).
- 72) Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 107, 857 (1915).
- 73) Lenher, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 2499 (1920).
- 74) Lenher, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 32 (1921).
- 75) Lenher, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1664 (1922).
- 76) Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 762 (1916).
- 77) Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*. (1923).
- 78) Lewis, *J. Franklin Inst.*, 226, 293 (1938).
- 79) Lewis 及 Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1886 (1939).
- 80) Lewis 及 Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1894 (1939).
- 81) Lewis 及 Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2122 (1940).
- 82) Livingstone, *J. Chem. Education*, 7, 2887 (1930).
- 83) Lowry, *J. Chem. Soc.*, 123, 822 (1923).
- 84) Lowry, *J. Chem. Soc.*, 127, 1371 (1925).
- 85) Luder, Kraus, Kraus 及 Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 255 (1936).
- 86) Luder, *Ph. D. Thesis, Brown Univ.* (1937).
- 87) Luder, *Rept. New Engl. Assoc. Chem. Teachers*, 41, 111 (1940).
- 88) Maron 及 LaMer, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2588 (1938).
- 89) McKenna 及 Sowa, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1204 (1937).
- 90) McReynolds, *J. Chem. Education*, 17, 116 (1940).
- 91) Meerwein, *Ann.*, 455, 227 (1927).
- 92) Muehlberger 及 Lenher, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1842 (1925).
- 93) Nikitin, *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.*, 24, 562 (1939).
- 94) Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. (1939).
- 95) Schenk 及 Platz, *Z. anorg. Chem.*, 215, 113 (1933).
- 96) Schwarzenbach, *Helv.*, 13, 870 (1930).
- 97) Shatenstein, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, 9, 1603 (1939).
- 98) Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency*. (1927).
- 99) Sisler 及 Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3392 (1939).
- 100) Smith, *Chem. Rev.*, 23, 165 (1938).
- 101) Usanovich, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, 9, 182 (1939).
- 102) Walden, *Salts, Acids, and Bases*. (1929).
- 103) Walden, *Z. physik. Chem.*, A168, 419 (1934).
- 104) Wickert 及 Jander, *Ber.*, 70, 251 (1937).
- 105) Wickert, *Z. physik. Chem.*, A178, 361 (1937).
- 106) Wilkinson, *Chem. Rev.*, 8, 237 (1931).
- 107) Wise, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1233 (1923).
- 108) Wohl 及 Wertyporoch, *Ber.*, 64, 135 (1931).
- 109) Wynne-Jones, *J. Chem. Soc.*, 1930, 1064.