

# 海水中のアルカリ・アルカリ土類 及びハロゲン元素の溶存量の規則性\*

西川 泰治\*\*、重松 恒信\*\*\*

## 1. はじめに

海水とは何か。これは海水をどう捕えるかに関わる重要な問題である。現在、海水は“一般に地球表面での水の移動過程における准平衡にある均一系とみて、また主成分ならびに微量元素をはじめ全元素を含む溶液”と考えられている [1]。

1950年代になると海水中の元素の賦存量が次々に明かにされ、これに伴って海水中の元素を周期律の族と周期を基に、とくに元素群を族として化学的性質から賦存に関する法則と規則性を見出すべく、石橋研究室を挙げて論じられるようになった。

石橋研究室では“海水とは何か？”を解明するために、海洋を特性づける次の二つの規則性 (1) と (2) に注目していた。すなわち、海水とは何かを明かにするために、溶存化学種の本性と真理を理論的に探究することに主力がおかれていた。

### (1) 石橋・原田の規則性 (1944年 [2])

周期律における第1、2族及び第7族元素の海水中溶存量 (m.mol) の対数と原子番号の間には直線関係が成立すること、また第2族の場合、ラジウムがこの直線からはずれることの原因を述べ

て、海水中元素の存在量に関する規則性を明かにしている。

### (2) 石橋・重松の規則性 (1951年 [3])

微量元素の地殻並びに海水中存在量の比の対数とその元素のイオン化ポテンシャルとの間に誤差曲線状の分布曲線を発見し、この曲線を基にして未知元素の存在量の予測ができることを明かにした。

一般に、元素の地殻中存在量が、海水中の元素の挙動や量を決定するとすれば、石橋・原田の規則性は、海水中の元素の原子数  $\log (m.mol)$  と周期律の各族における化学的性質を代表する原子番号 ( $Z$ ) との相関性 (直線性) が存すると考え、これを整然とした規則として明示したものである。一方、石橋・重松の規則性は元素の地殻存在量並びに海水中濃度  $\log (m.mol)$  値とイオン化ポテンシャル ( $Z/r$ ) の相関性について論じたものである。この両者を理論的 (量子論的、熱力学的) にどのようにして融合し、発展させて、自然界における元素の分布を解明することができるであろうか。その1つは、原子番号 ( $Z$ )  $\rightarrow$  元素の結晶半径 ( $R$ )  $\rightarrow$  イオン化ポテンシャル ( $Z/r$ ) 水和イオン半径 ( $r'$ ) 補正  $\rightarrow (Z/r')$  とたどって、合理

\* 第118回京都化学者クラブ例会 [2000年4月1日] 講演

\*\* 近畿大学名誉教授 〒604-8141 京都市中京区蛸薬師高倉西入ル泉正寺町328

\*\*\* 京都大学名誉教授 〒612-8012 京都市伏見区桃山町遠山81-2

的な解析に至るものである。本稿では、規則性 (1) および (2) の原報の概略を紹介すると共に、結晶半径と水和物の概念を導入し、これらのパラメータを次のように融合する解析法を試みた。

## 2. 石橋・原田－規則性の温故知新と結晶のイオン半径の導入

この規則性が明かにされた頃 (1944)、周期律第2族初員のベリリウム (Be) の分析値は未知であった。またフッ素 (F) は T.G.Thompson [4] 及び H.Wattenberg [5] の総説論文より引用し、第1表に示した分析値及び Fig.1 の結果を得ている。この論文は、次のように驚くべき規則性が存在することが分明的として示している。すなわち、

(a) 海水中に溶存する元素の量は、表1

に示す如く、同族元素にありては下段の元素ほどその含有量が減少する。その減少の割合は Fig.1 に示すが如く、既に定量の行われているアルカリ金属元素、アルカリ土金属、ハロゲン属元素等においては殆ど直線的になっている。

(b) 但し、同族元素中最上段の元素、例えば、Li、F (Be の濃度は未知) は何れも、他の化学的及び物理的性質と同様に、全く例外的な量を示している。

ここで、元素の周期律における同族列内の最上段の元素は、何故に例外的であるか。よく“長男、長女は同じ兄弟とは性質が少し違う”に譬えられるのが何故かは、諸現象の化学的考察上

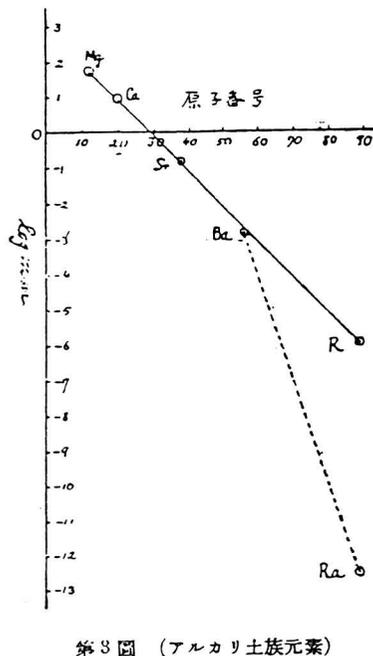
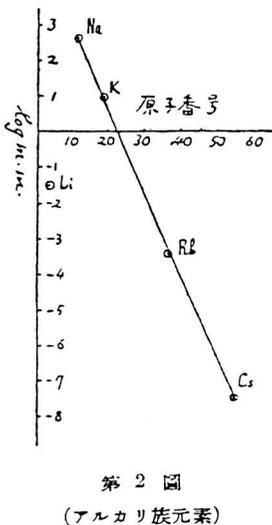
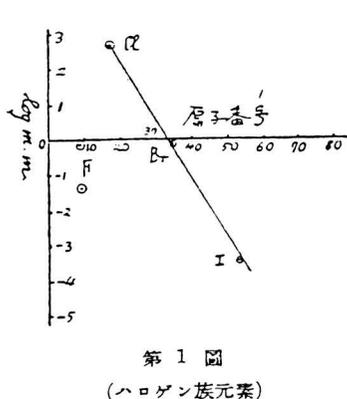


Fig.1 The regularities of amounts of elements dissolving in sea-water. ([2] より転載)

表 1. 石橋・原田 [2] による

元素	原子番号	g/L	m.mol/L	log m.mol.
F	9	0.000822 0.0014	0.043 0.74 (0.074) *	- 1.367 Carnot - 0.131 (- 1.13) Wattenberg
Cl	17	18.42	519.6	2.7567.
Br	35	0.063	0.97	- 0.102
I	53	0.00005	0.00038	- 3.420
Ecal	85	—	—	—
Li	3	0.0002	0.029	- 1.538
Na	11	10.16	432.0	2.635
K	19	0.37	9.4	0.973
Rb	37	0.0000035**	0.0004**	- 3.398** (- 4.388)
Cs	55	~10 <sup>-9</sup>	~10 <sup>-8</sup>	- 7 ~ - 8
EcaCs	87	—	—	—
Be	4	—	—	—
Mg	12	1.24	51.0	1.708
Ca	20	0.40	10.0	1.000
Sr	38	0.013	0.15	- 0.824
Ba	56	0.0002	0.0015	- 2.824
Ra	88	~ 10 <sup>13</sup>	~ 10 <sup>-13</sup>	- 12 × - 13

\* 原報誤植を ( ) の値に修正、\*\*それぞれ 0.035、0.4095、- 4.388 に修正。

重要な問題である。これは、L.Pauling [6] のイオンの大きさとイオン結晶の構造に関する量子論的計算によるイオンの結晶半径の極小に基づいて説明される。

リウム (I) では、Fig.2のような相関になる。すなわち、各族の初員は、Li<sup>+</sup>=0.60 Å、Be<sup>2+</sup>=0.31 Å、F<sup>-</sup>=1.36 Å となって、同族の他のイオンに比して著しく小さ

### 2.1 イオンの大きさと結晶半径

表 2 は、Pauling が  $r_0 = 1.40 \text{ \AA}$  を基礎にとり、同様の標準結晶に用いられるように設計した結晶半径の実験値を示したものである。この一部は、Goldschmidt の値に適当な小補正を行って求めたものである。

これらの値を縦軸に、また今問題にしている原子番号 (Z) を横軸にとって図示すると、アルカリイオン、アルカリ土類イオン、ハロゲンイオン及びタ

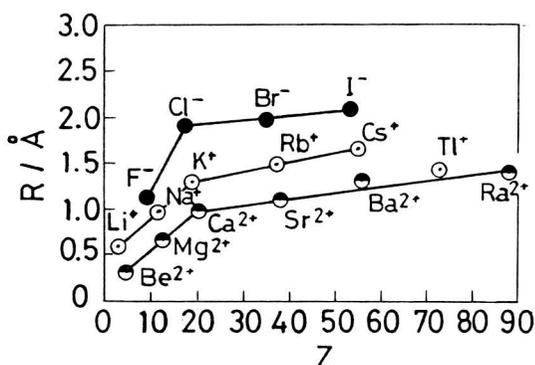


Fig. 2 The crystal radii of ions as a function of Z

い。そこで石橋・原田 (Fig.1) は、 $\log(m.mol)$  を縦軸に、イオン半径 ( $R$ ) を横軸にとって、Fig.3のように、各族の初員を極小とする見事な規則性 (直線性) を得ることに成功している。

ここで、イオンの大きさは、Fig.2に示したように  $R$  対  $Z$  の相関性、さらには有効核電荷 (effective nuclear charge)、すなわち実際の核電荷から内殻電子の遮蔽効果による補正を差し引いた値によって決まるのである。実際の核電荷  $Z$  よりも幾分低い有効核電荷  $Z^*$ 、あるいは  $Z_{eff} = Z - S$  として決まるものと考えられる。ここで、 $Z$  は核電荷、また、 $S$  は電子の遮蔽定数 (screening constant) であって、Slater 則を使って簡単に求めることができる。

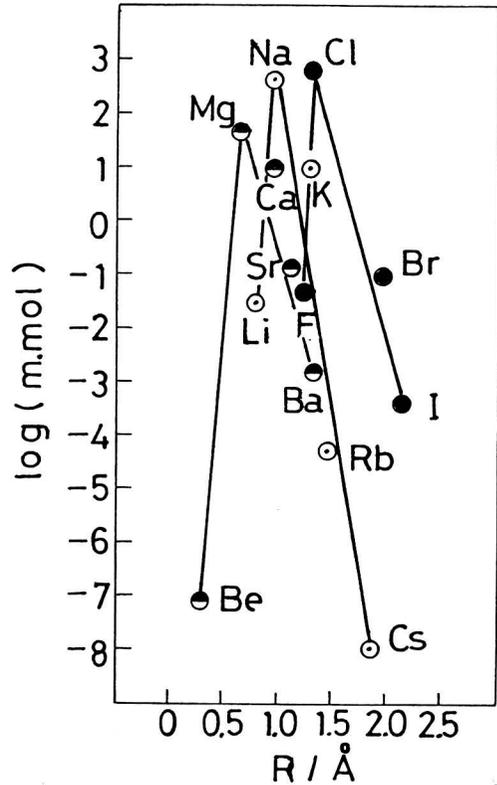


Fig. 3  $\log(m.mol)$  vs.  $R/\text{\AA}$  の相関

## 2.2 Slater 則による $Z^*$ の計算 [7, 8]

原子及びイオンの大きさは、動径方向分布関数からわかるように、最も確

表 2. イオンの結晶半径と Goldschmidt の値 ( $G$  値) との比較 /  $\text{\AA}$

		Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>		
		0.60	0.31		
		G.78	0.34		
O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>
1.40	1.36	0.95	0.65	0.50	0.41
G 1.32	1.33	0.98	0.78	0.57	0.39
	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>		
	1.81	1.33	0.99		
	Br <sup>-</sup>	Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>		
	1.95	1.48	1.13		
G	1.96	1.49	1.29		
	I <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	(Tl <sup>+</sup> ) *	
	2.16	1.69	1.35	(1.40)	
G	2.20	1.65	1.43	(Ra <sup>2+</sup> 1.40)	

\* Pauling [6] p.518 より引用.

からしい半径は主量子数  $n$  の増加と共に増加する。この傾向に逆らっているのは、有効核電荷の増加による効果であり、これが軌道を収縮する。

$Z^*$  ( $Z_{\text{eff}} = Z - S$ ) 計算法の規約：

(1) 電子配置を次のように組分けする。

$1s : 2s, 2p : 3s, 3p : 3d : 4s, 4p : 4d : 4f : 5s, 5p \dots$

同じ組の他の電子からの寄与は

a)  $1s$  のみは  $0.30$  とする。

b)  $s$  と  $p$  のときは、主量子数が  $1$  だけ小さい数の各電子の寄与は  $0.85$  とする。同じ組の他の電子からの寄与は  $0.35$  とする。

c) その他の内側の各電子の寄与は  $1.00$  とする。

d)  $d, f$  のときは、それより内側の各電子からの寄与を  $1.00$  とする。

(2)  $S$  は各電子の寄与の和とする。

Li  $1s^2 2s^1$

$$Z_{\text{eff}} = 3 - 0.85 \times 2 = 1.70$$

Be  $1s^2 s^2$

$$Z_{\text{eff}} = 4 - 0.85 \times 2 - 0.35 = 1.95$$

F  $1s^2 2s^2 2p^5$

$$(1s)^2 (2s, 2p)^7$$

$$Z_{\text{eff}} = 9 - (0.85 \times 2) + (0.35 \times 6) = 5.20$$

Na  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

$$Z_{\text{eff}} = 11 - (1 \times 2) + (0.85 \times 8) = 2.2$$

K  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$$Z_{\text{eff}} = 19 - (1 \times 2) + (1 \times 8) + (0.85 \times 8) = 2.2$$

Rb  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$

$$Z_{\text{eff}} = 37 - (1 \times 2) + (1 \times 8) + (1 \times 8) + (1 \times 10) + (0.85 \times 8) = 2.2$$

Cs  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$

$$Z_{\text{eff}} = 55 - (1 \times 2) + (1 \times 8) + (1 \times 8) + (10) + (1 \times 8) + (10) + (0.58 \times 8) = 2.2$$

Tl<sup>+</sup>  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$

$$Z_{\text{eff}} = 81 - (1 \times 2) + (1 \times 8) + (1 \times 8) + (10) + (1 \times 8) + (10) + (14) + (0.85 \times 8) = 3.85$$

このようにして計算した周期律第 1、2 族、第 7 族及び Tl<sup>+</sup> の  $Z_{\text{eff}}$  値と Pauling のイオンの結晶半径を表 3 に示す。Fig.4 は  $R$  と  $Z_{\text{eff}}$  の関係を図示したものである。

Fig.4 から分かるように (i) ある族の原子は、一つの周期 (周期律の横の列) から次の周期へ移ると、大きさが増す。

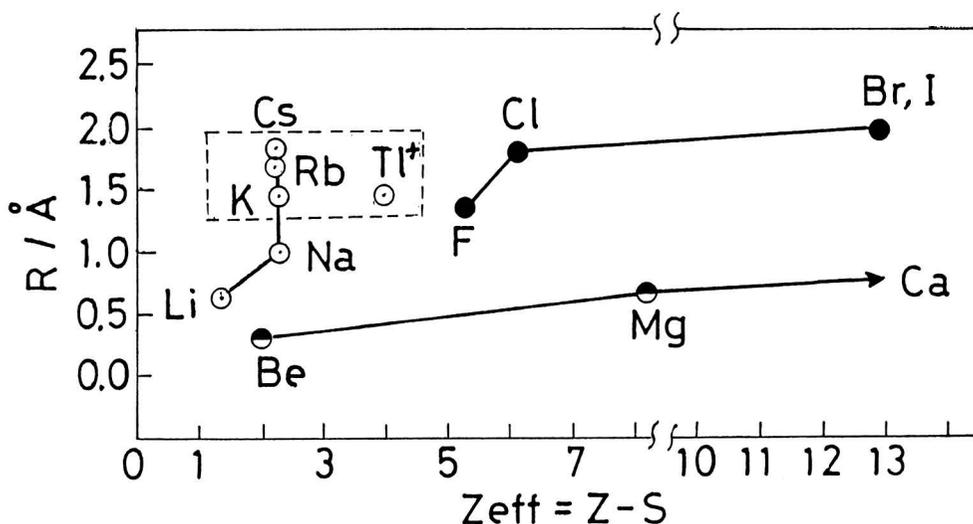


Fig. 4 The crystal radii and  $Z_{\text{eff}}$  of ions.

表3 イオンの結晶半径と  $Z_{\text{eff}}$  値

	R/ Å	$Z_{\text{eff}}$		R/ Å	$Z_{\text{eff}}$		R/ Å	$Z_{\text{eff}}$
Li	0.60	1.3	Be	0.31	1.95	F	1.36	5.2
Na	0.95	2.2	Mg	0.65	8.2	Cl	1.81	6.1
K	1.33	2.2	Ca	0.99	16.2	Br	1.95	12.9
Rb	1.48	2.2	Ba	1.35		I	2.16	14.1
Cs	1.69	2.2						
Tl	1.40	3.85						

遮蔽効果が働いて、 $Z^*$  は、一つの周期から次の周期へと、極めてゆっくり増加する。例えば Slater 則を用いると  $Z^*$  の値は次のようになる。

$H = 1.0, Li = 1.3, Na = 2.2,$

$K = 2.2, Rb = 2.2, Cs = 2.2$

$n$  と  $Z^*$  との相反する傾向の結果、原子の大きさは 1 族を下方にたどるにつれて増大してゆく。(ii) ある特定の周期だけについていえば、 $n$  は変化しない。また  $Z^*$  は順次増加してゆく。これは、原子価殻に入っていく電子のお互い同士の遮蔽が非常に小さいからである。(iii) 結果として、Fig.4 に示したように、周期律の左から右へと順次収縮してゆく。上から下へ、さらに左から右への傾向が組み合って、原子の大きさが不連続に変化する。(iv) 以上の結果より、原子番号  $Z$  のみならず、 $Z^*$  ( $Z_{\text{eff}}$ ) とイオンの大きさとの相関を理解できる。

### 2.3 タリウム (I) とアルカリ金属イオン (特に $K^+$ ) との化学的挙動の類似性

アルカリ金属イオンと  $Tl^+$  の化学的性質は極めて類似し、かつ、それぞれの産出状態もよく共通している [9]。

すなわち “タリウムは極めて僅微に産するものにして種々の硫化鉍中に、

又は、カリウムに随伴して Carnallite 及び Sylvite 中に、或いは多くのリチウム雲母及び多くの鉍泉中に発見せられる。” “第一タリウム塩：タリウムはそのハロゲン化物の不溶性なる点等で鉛に類似しているが、一方、その水酸化物及び炭酸塩の可溶性なること並びにその溶液が、アルカリ性を呈すること等の点に於いてはアルカリに類似する。尚、不溶性の塩化白金酸塩、明礬及び不溶性の亜硝酸コバルト塩を生成する点に於いても亦アルカリに類似する。”

類似性の一例を挙げると、亜硝酸コバルトイオン  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$  は  $Tl^+, K^+, Cs^+$  と各々次のように不溶性塩を生成する。

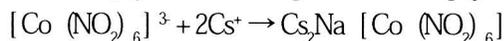
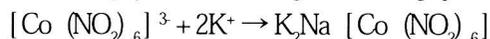
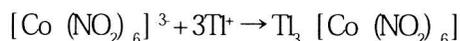


Fig. 4 より分かるように、 $Tl^+$  は  $K^+$  と結晶半径も近似し、結晶半径及び  $Z_{\text{eff}}$  の近似により、その化学的挙動がアルカリ金属イオンと類似していることが理解できる。

### 3. 石橋・重松—規則性の熱力学的考察と水和イオンの概念の導入

本規則性は、海水中の常量元素及び微量元素が地殻のクラーク数と関係し

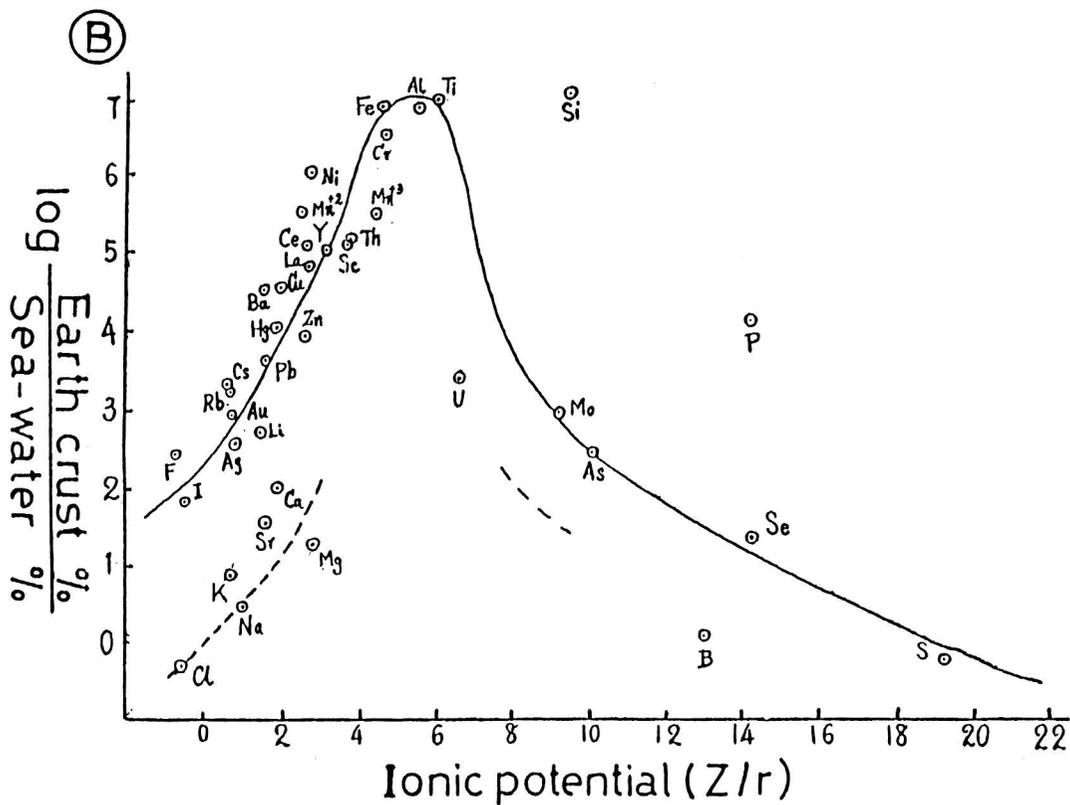
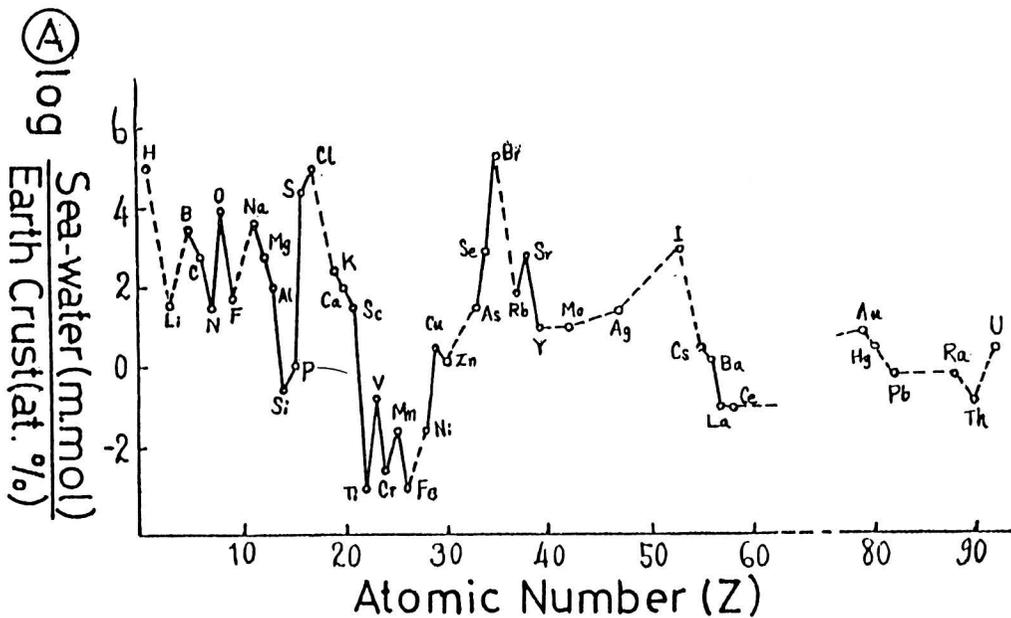


Fig.5 Regularity of dissolved ions in sea-water [3]

表 4 Calculated from the regularity in sea-water [3]

Element	Calculated from the regularity $\mu\text{g/L}$	Element	Calculated from the regularity $\mu\text{g/L}$
F	$2.2 \times 10^3$	Be	$6 \times 10^{-4}$
Cl	$1.8_9 \times 10^7$	Mg	$5.6_4 \times 10^3$
Br	$6.5 \times 10^4$	Ca	$3.5 \times 10^2$
I	2	Sr	78
Li	19	Ba	80
Na	$2.4 \times 10^4$	Ra	$2.5 \times 10^7$
K	$3.0_8 \times 10^3$	Tl	$3 \times 10^3$
Rb	$3.7_8 \times 10^2$		$(3 \times 10^{-2})$
Cs	9.8	$\Sigma$ 68 elements	

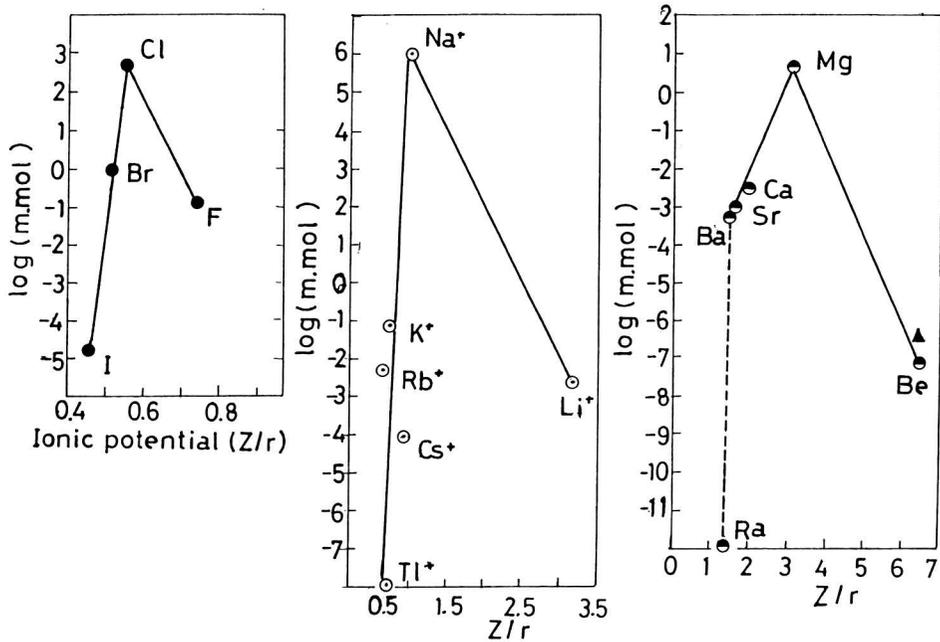


Fig. 6 Regularity of dissolved ions in sea-water (log m.mol vs.  $Z/r$ )

て、イオン化ポテンシャル ( $Z/r$ ) と間に明確な相関性があることを示したものである。この  $Z/r$  の意義はなにか。これは、恐らく、海水中でイオンが安定に存在するには、水和イオンの  $Z/r$  値にもとづく熱力学的なパラメータに依存するとの考えであったと思われる。

本規則性を適用すると、Fig. 5-(B) に

示した誤差曲線の分布曲線から、海水中の溶存元素量が算出できる。周期律第1、2族および第7族の溶存量を算出した結果を表4に示した。なお、原報には68元素の海水中の溶存量が示されている。

表4の値を用いて、縦軸に海水中の溶存量  $\log(\text{m.mol})$  を、横軸にイオン化ポテンシャル  $Z/r$  をとってFig. 6を得た。計算

値  $\log(m.mol)$  と  $Z/r$  の相関性はほぼ直線性を保っているが、アルカリ元素では若干のバラツキはいなめない。しかし、Fig. 1 に示した  $\log(m.mol)$  と原子番号  $Z$  との相関は見事である。

Fig. 5 の横軸  $Z/r$  は、イオンの種類（単イオン、錯イオン、水和イオンなど化学形あるいは結晶形によって  $r$  が異なる）に依存して変化する。ここに取り扱ったイオンは、水和イオンを形成しやすいイオン群である。従って  $r$  を少なくとも第一水和圏の水和イオンの大きさとして補正すれば、上記の規則性の正確度が立証されると思われる。これを立証するために水和イオンの熱力学的考察をおこなった。

### 3.1 熱力学的考察

一般に、イオンのモルエントロピーは電荷が増すにつれ、また半径が小さくなるにつれて減少する（表5参照）。このことに関して、Powell と Latimer は経験式 (1-1) を提出し、定量化した [10]。イオンを気相から水相へ移すときには、その標準モルエントロピーは著しく減少する。この減少量は、イオンが小さいほど、またその電荷が大きいほど大きく、溶液中では、イオンとの相互作用

のために隣接した極性水分子の運動が束縛されることと関連している。

仮に、水和プロトンのモルエントロピーをゼロにおくと、単原子イオンのモルエントロピー ( $S^0$ ) に対して、次式が近似的に成立する。

$$S^0 = (3/2) R \ln M - \{270 \cdot Z / (r + x)\}^2 + 37 \quad (1-1)$$

ここで、 $Z$  はイオンの電荷、 $r$  は Å 単位で表わした Pauling の結晶半径、 $x$  は陰イオンに対して 1.00 Å、また陽イオンに対して 2.00 Å という定数、 $M$  は原子量である。式 (1-1) を用いて各種イオンのモルエントロピー ( $S^0$ ) を計算した結果を、表 5 と Fig. 7 に示した。

Latimer はさらに、陽イオンの水和エンタルピーは溶解度と密接に関係するとし、陽イオンの水和エンタルピー ( $\Delta H$ ) はイオンの“有効イオン半径 ( $r_{\text{eff}}$ )”と式 (1-2) によって関係づけられることを見い出している [12] (Fig. 9 参照)。

$$\Delta H = -69500 (Z^2/r_{\text{eff}}) \text{ kJmol}^{-1} \quad (r_{\text{eff}} \text{ は } \text{\AA} \text{ 単位}) \quad (1-2)$$

この関係が成り立つ理由はかなり明

表 5 Thermodynamic data of alkali, alkali-earth, and halogen ions

ion	$S^0/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	ion	$S^0/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	ion	$S^0/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
F	25.24	Be <sup>2+</sup>	-60.50	Li <sup>+</sup>	21.22
Cl	47.30 <sub>7</sub>	Mg <sup>2+</sup>	-0.09 <sub>7</sub>	Na <sup>+</sup>	45.07
Br	60.61	Ca <sup>2+</sup>	22.62 <sub>9</sub>	K <sup>+</sup>	58.37
I	64.03 <sub>8</sub>	Sr <sup>2+</sup>	37.66 <sub>6</sub>	Rb <sup>+</sup>	70.18
		Ba <sup>2+</sup>	50.27	Cs <sup>+</sup>	78.15
				Tl <sup>+</sup>	79.99

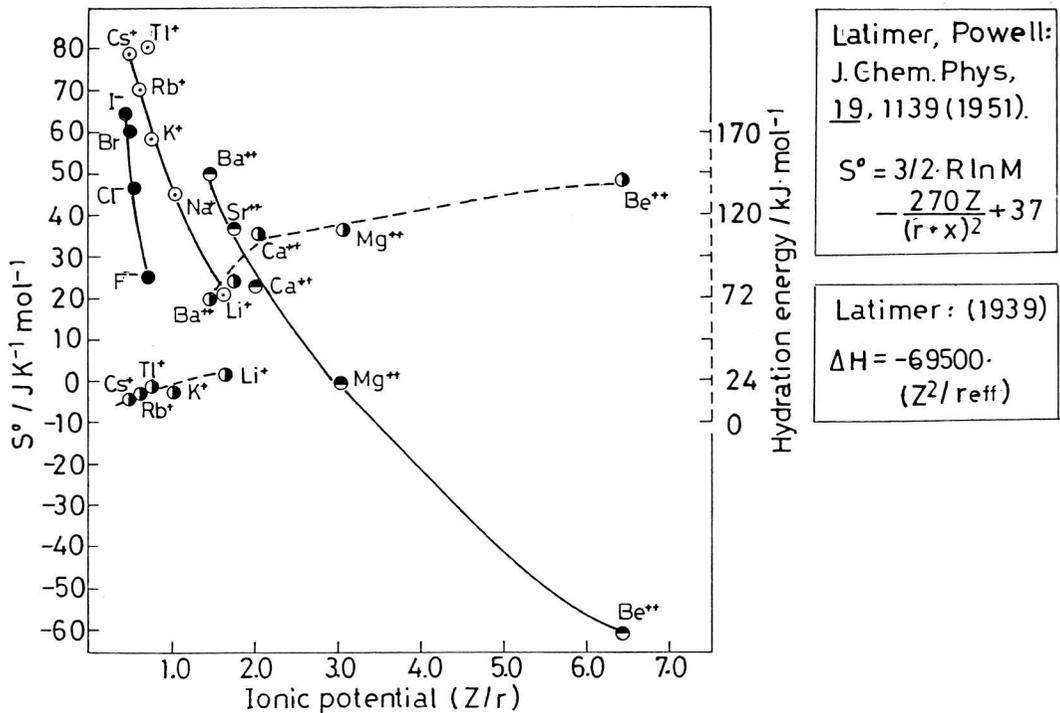


Fig. 7 Variation of hydration enthalpy ( $\Delta H_{\text{hyd}}$ ) and entropy ( $S^\circ$ ) of ions as a function of  $(Z/r)$  .

らからである。パラメータ  $r_{\text{eff}}$  はイオン半径に定数 850 Å を加えたものであり、この定数は水の酸素原子の半径である。従って、 $r_{\text{eff}}$  は結果的には水和物中の原子間距離であると解釈される。Fig. 7 に式 (1-1) と (1-2) から求めた  $S^\circ$  及び  $\Delta H$  を示した。これから分かるように、電荷が大きくなるにつれて、また  $r$  が小さくなるにつれて、水和のモルエントロピー  $S^\circ$  は減少する。また、 $r$  が小さくなり、 $Z/r$  が大きくなると、水和のエンタルピー ( $\Delta H_{\text{hyd}}$ ) の絶対値は増大する。

一般に電荷が釣り合っている等温イオン反応では、常に式 (1-3) が成立する。

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{生成物}) - \sum S^\circ (\text{反応物}) \quad (1-3)$$

イオンを気相へ移すときには、その標準モルエントロピー  $S^\circ$  は著しく減少する。この減少量はイオンが小さいほど、またその電荷が大きいほど大きく、溶液中ではイオンの相互作用のために隣接した極性水分子の運動が束縛されることと関連している。

次に、式 (1-1) の第 2 項の  $Z/r$  に着目して、イオンの水和数との関連性を考慮する必要がある。すなわち、 $r$  が小さいために、 $Z/r$  が小さい水和イオンでは水和数は小さくなる傾向がある。表 6 に、 $(Z/r)$  値と各イオンの水和数を示した。イオン半径の最も小さい  $\text{Li}^+$  では水和数 ( $Z/r: 3.22$ )  $\rightarrow 3.3$ ;  $\text{Be}^{2+}$  では ( $Z/r: 6.45$ )  $\rightarrow 4$ ;  $\text{F}^-$  では ( $Z/r: 0.73$ )  $\rightarrow 6$  となる。この  $Z/r$  は、イオンが海水中で水和イオンとして安定に存在するための熱

表6 Bondlength of hydration ions and the ionic potential (Z/r')

	Ionic radii R/ Å	No. hyd- ration	Bond- length ( $r_{MO} \cdot r_{XO}$ ) / Å		Radii of hydration ions/ Å	Z/r'	log m.mol/L (from the regularity)
Li <sup>+</sup>	0.60	3.3	1.95	N	2.55	0.392	-2.56
		5.5		X			
Na <sup>+</sup>	0.95	6	~2.44	X	~3.393	0.295	6.01 <sub>8</sub>
			2.48		3.43	0.292	
K <sup>+</sup>	1.33	6	2.80	X	4.13	0.242	-1.10
Rb <sup>+</sup>	1.48	8	(2.88)		4.36	0.229	-2.35 <sub>4</sub>
Cs <sup>+</sup>	1.69	8	2.95	N	4.64	0.216	-4.13 <sub>2</sub>
Tl <sup>+</sup>	1.40		(2.23 <sub>5</sub> )	X	3.63	0.275	-7.98 <sub>3</sub>
Be <sup>2+</sup>	0.31	4	1.67	X	1.98	1.010	-7.17 <sub>6</sub> (-6.30) [17]
Mg <sup>2+</sup>	0.65	6	2.12	X	2.77	0.722	0.63 <sub>4</sub>
Ca <sup>2+</sup>	0.99	6	2.44	X	3.43	0.583	-2.57 <sub>9</sub>
		5.5	2.40	N	3.39	0.592	
Sr <sup>2+</sup>	1.13	8	2.64	X	3.77	0.530	-3.05 <sub>0</sub>
Ba <sup>2+</sup>	1.35	9.5	2.90	X	4.25	0.470	-3.23 <sub>4</sub>
Ra <sup>2+</sup>	1.40	8	(3.20)		4.60	0.435	-11.95 <sub>6</sub>
		10	(3.30)		4.70	0.426	
F	1.38	6	2.69	X	4.03	0.249	-0.93 <sub>6</sub>
Cl	1.81	~5.3	2.22	N	~4.03	~0.248	2.72 <sub>7</sub>
		6.2	2.26		4.07	0.246	
Br	1.95	8	3.20	X	5.15	0.194	-0.08 <sub>9</sub>
I	2.16	8.3	3.58	X	5.74	0.174	-4.80 <sub>2</sub>

力学的なパラメータ (Z/r) に依存するとの考え方である。したがって、石橋・重松の規則性におけるイオンのイオン化ポテンシャル (Z/r)、あるいは水和イオンのそれ (Z/r' 値) は海水中における水和イオンの安定性に関係することを示唆している。

石橋・重松の規則性から誘導した Fig. 8によると陽イオンの大きさと電荷の関数  $Z/r_{eff}$  と示した水和エネルギーとの関係が如何に重要であるか (アルカ

リ金属: Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> < アルカリ土類金属: Ra<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup> の順位が整然である) が容易に理解できる。ここでアルカリ金属イオンと Tl<sup>+</sup> は、イオン半径を始め (Fig. 4 の点線枠内参照)、その化学的性質、水和イオンの溶解度、水和イオンのエネルギーが互いに極めて類似し、このことはタリウムがリチウムや他のアルカリ金属と共に燐雲母、その他の雲母鉱物などに随伴する事実と同義で

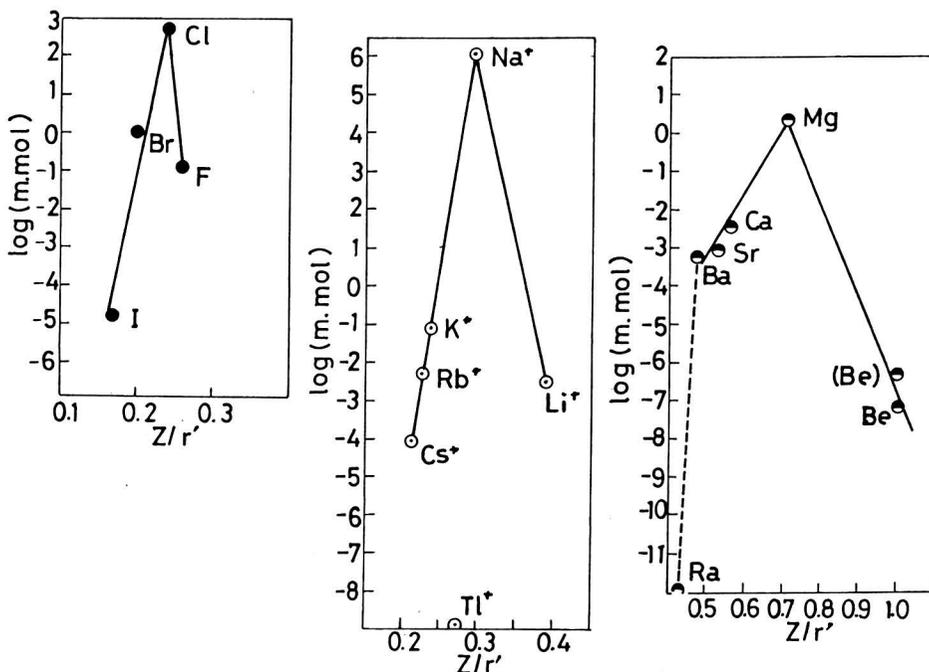


Fig. 8 Regularity of hydrated ions in sea-water (log m.mol v.s.  $Z/r'$ )

ある。すなわちアルカリ金属の海洋、地殻鉱物の地球化学におけるこれらの元素の分布則を支配する  $Z/r$  の熱力学的関数の考察は重要である。

このように、石橋・重松の規則性は、 $Tl^+$  をアルカリ金属とともに  $Z^2/r_{eff}$  のイオンの水和エネルギーの関数として、これを評価しているものである。

なお、Fig. 9 から、電荷  $Z$  が増加し、有効イオン半径  $Z_{eff}$  が“アルカリ金属イオン ( $Z=1$ ) →アルカリ土類金属イオン ( $Z=2$ ) →希土類元素イオン ( $Z=3$ )”のように小さくなると、陽イオンの水和エネルギーの絶対値は直線的に増大し、かつ各族の初員 ( $K^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ) は、イオン半径と水和数が小さくなり、同系列の他の陽イオンから水和数は順次大きくなる。換言すれば、水

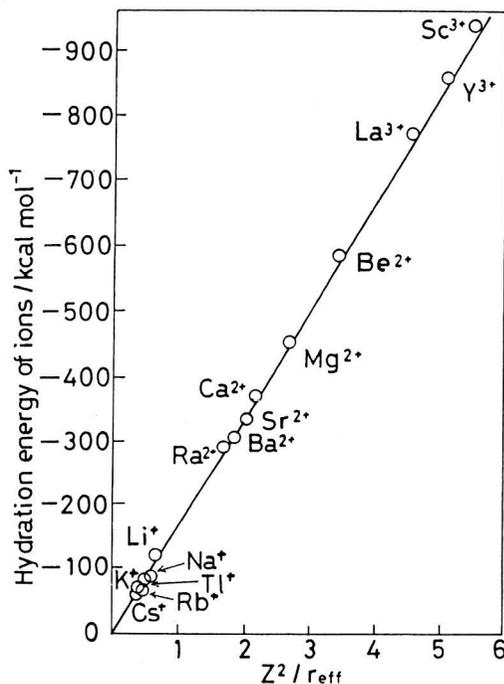


Fig. 9 Hydration energy of cations as a function of  $Z^2/r_{eff}$ . [13] より転載

和のモルエンタルピー ( $\Delta H_{\text{hyd}}$ ) の絶対値が増大すれば水和数は減少する。これよりこれらのイオンは水溶液中におけるイオンの安定化、水和イオンの溶存の優位性を熱力学的に意味すると解釈される。

### 3.2 水和イオンの半径と $Z/r$ 値

海水中のイオンは溶媒とどのように相互作用し、安定に海水中の溶存種として存在するのか。この分子論的解明は今日かなり明確にされてきたので、海水とは何かとの問題の解決、真実の姿に到達する機会も遠からず解決できるであろう。如上のように、海水中のイオンは水和イオンを形成して安定に存在すると仮定すれば、水和イオンの構造及び水和数の決定や正確なイオンの原子間距離の測定値が必要となり、これより石橋・重松の規則性を一層正確に評価できる。イオンとイオン近傍に存在する水分子数及びこれの結合距離は、イオン半径と水分子の van der Waals 半径 (14 Å) の和に極めて近いとされている。現在、NMR 法と X 線及び中性子回折並びに EXAFS 法等で多くのイオンについての水和数並びに中心イオン (あるいは原子) と水と水分子の酸素原子の距離 ( $r_{\text{M-O}} \cdot r_{\text{X-O}}$ ) がかなり正確に求められている [14, 15]。そこで、イオンの第一配位圏におけるこれらのデータを用いて、水和イオンの水和数及び ( $Z/r$ ) を計算し、その結果を表 6 に示した。

この表に示した第 1 配位圏の水和イオン (原子) の結合距離を加えて水和イオンの大きさ ( $r$ ) を算出し、そのイオン化ポテンシャルを計算した結果を

Fig. 8 に示した。Fig. 9 のように、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン元素族はいずれ完全に直線上にプロットされ、Fig. 6 と比較すればいかに  $Z/r$  値より水和イオンの  $Z/r$  値に対してよく合致するかが示唆される。これにより、海水中のアルカリ金属群、アルカリ土類金属群、ハロゲン元素群の化学形が、水和イオンであることが推定できる。

## 4. 結語

昭和 21 年 (1946 年) に石橋雅義先生が海洋化学研究所を設立されて、53 年を経過した。石橋先生はこれより先、海水中のアルカリ元素、アルカリ土類元素ならびにハロゲン元素の分析化学的研究を研究室をあげて遂行され、さらには微量元素の研究を継続された。この間、海水中に未だその存在が確認されていなかった微量元素の探索が相当長期間にわたって実施された。

昨年 (1999 年 12 月 4 日)、楽友会館において、下記の催しがあった。[キンカ 京都化学者クラブ例会 (第 113 回)]、話題提供: 「海水とは何か (その 1) 海水中の希アルカリ元素について」、講演: 同志社大学元学長 原正氏、京都大学名誉教授 藤永太一郎氏。

海水中の溶存イオン量や溶存化学種を量子論や熱力学的に考察することは、物理化学、無機化学の進展とともに、現在ではかなり詳細な情報が得られるようになった。石橋研究室より提出された海水中の溶存化学種の規則性は、この種の問題を考察する上で、格別に有益な知見を与えることとなった。

最近、近畿大学工学部の森重清利助教授と吉田征樹理学修士はICP-AES法により海水中の希土類元素を定量し、ランタニド収縮の水和イオンの半径 ( $Zr$ ) と水合のエンタルピーに関する相関性を明かにした [16]。それによれば、ランタニド元素の溶存量と上記熱力学的知見及びその扱いは互いに矛盾なく、よく一致する。なお、本研究に用いた海水中のベリリウム分析値は重松研究室の田伏正之博士によるものであることを付記しておく [17]。

終わりに本稿の執筆にあたり、貴重な文献の入手にご協力を賜った京都大学総合人間学部 杉山雅人、近畿大学工学部 平木敬三、合田四郎、森重清利、中口譲の各氏に厚く感謝の意を表す。また貴重な実験データの提供を受けた吉田征樹氏に感謝する。

### 参考文献

- [1] L. G. Sillén, 松井義人訳 “海水と配位化学”, 化学の領域, **18**, 1-12 (1964) .
- [2] 石橋雅義、原田保男、日本海洋学会誌, **3**, 84 (1944) .
- [3] M. Ishibashi, T. Shigematsu, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **27**, 42 (1951) .
- [4] T. G. Thompson, R. J. Robinson, *Bull. National Research Council*, No. 86, 114 (1932) .
- [5] H. Wattenberg, *Z. anorg. allgem. Chim.*, **236**, 346 (1938) .
- [6] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond - And the Structure of Molecules and Crystals" (3rd Ed) , Cornell University Press (1959) .
- [7] 中原勝巖著 “電子構造と周期律”, 培風館 (1976) .
- [8] 小玉剛二、中沢浩訳 “ヒューイ無機化学 (上)”, 東京化学同人 (1984) .
- [9] 石橋雅義著 “定性分析化学 (上巻)” 掌華房 (1947) .
- [10] R. E. Powell, W. M. Latimer, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1139 (1951) .
- [11] Latimer, "The Oxydation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution" 2nd ed. Prentice-Hall, New Jersey.
- [12] W. M. Latimer, *J. Chem. Phys.*, **7**, 108 (1939) .
- [13] C. S. G. Philips and R. P. Williams, "Inorganic Chemistry" Clarendon Press, Oxford (1965) .
- [14] A. Fratiello, R. E. Lee, and R. E. Schuster, *Inorg. Chem.*, **9**, 391 (1970) .
- [15] 大滝仁志、海洋化学研究, **12**, 87-111 (1999) .
- [16] 犬石貴博、吉田征樹、森重清利、日本分析化学会第 48 年会講演要旨集, p.39 (1999) .
- [17] 重松恒信 田伏正之、磯島文雄、分析化学, **11**, 752 (1962) .