

附 録

化学原子價に就て(講演)

堀 場 信 吉

(この講演は三年前京都學藝會に於て行つたものであるが其の後の思想の進歩を加味して増補訂正を行つたるものである)。

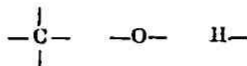
近時の科學の進歩の驚異と見るべきものは誰れが見ても相對性原理發見と量子論の發達の二つを擧げるだろうと思ふ。相對性原理は其の基礎が極めて嚴格なる論理の基に礎きあげられた城郭であるのに反して量子論は極めて不明なる假説の基に立つてゐる。勿論現時に於ては其の基礎を確實にすべく新しい量子力學が建設せられつゝあるが其の問題は別として量子論の應用その實驗的証明等科學の進歩にあたへた効績は相對性原理のそれに比して優とも決して劣るものではない。偕て之の量子論の著しい進歩は實に原子論と共に手を携へて進歩したものであつて原子論の進歩と量子論の進歩とは相離す事の出来ぬものである。1913年今では古典となつてゐるかの有名な Bohr の水素原子の模型の論文の發表から間もなく歐州大戰亂になつて學術の進歩は多大の妨害をせられたに係らず Bohr の原子論は段々と進歩して量子論の發達と共に絢爛日を奪ふばかりの發達を遂げた。今日はその原子模型を説明する事は目的ではない。之れは専門の方々の講演もあつた事と思ふが私は化學者の考へてゐる化學原子價と今日進歩せる原子模型との間に何の邊まで結び付け得られるかと云ふ事を見て見度いと思ふ。

化學者の原子價の考へも幾多の變遷を徑て今日の狀態に達したのである。誰れも知る如く古へは單に哲學的の思想であつた原子の考へを化學

的實驗的の立場を得る様にしたのは John Dalton (1766—1844) の原子説からである。この Dalton の思想を受け入れて化学親和力の基を電氣的説明したのは瑞典の化学者 Berzelius (1779—1848) である。Berzelius の考へは今日の原子價説と比較して大に興味を感ずるので今日の原子價説に入る前に其の説の一端を述べ様と思ふ。

Berzelius は化学親和力の基は電氣的の性質のものであると考へた。即ち凡ての化学的現象は原子の Polarity 即ち正又は負に電氣的の性質の分極して居る事によると考へたのである。電氣の本性は何んであつたにしても一つの原子が負の極性を有し他の原子が正の極性を有して居る時の両者が化合し化合物を作るのである。此の際熱も出て場合に依つては光も出る。かくして出来た化合物には必しも尚ほ完全に電氣的に中性にならず尚ほ極性を有してゐるものがある。例へば酸化加里の陽極性硫酸の陰極性の如きである。されば此の両者は再び化合して硫酸加里なる中性のものを作る。かくして出来た化合物には外から電氣を與へる事によつて再び分解が出来る。鹽類の溶液の電解はこの理由によると述べた。かくて Berzelius は各原素をば電氣的に分類して酸素を最も陰性なるものカリウムを最も陽性なるものとした。此の説 (Dualistic Theory) を以つて凡ての化学的現象を説明し様とした。この時代には水素窒素等の原子は考へるたが H_2 , N_2 と云ふ原子よりなる分子の存在に就ての知識が無かつたから同一の原子からいかにして分子が出来るかと云ふ Berzelius の説に對する一大障害は認められなかつた。其れでの説は當時大に有力であつたが有機化学の發達で Berzelius の説が全く破れてしまつた。

Kekulé (1829—1896) から有機化学の大發達が始つた。それはよく知られてゐるが如く構造化学の發達である。即ち

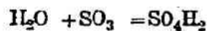


の如く各原子が手を出して引き合つてゐると云ふ考へて此の思想から有

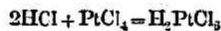
機化学が発達して無数の有機化合物の分析合成が成就せられた。Ie Bal (1875) van't Hoff (1875) はこれに加ふるに有機化合物の構造を立體的に考へるべき事を主張して其處に立體化学が出来上つて構造化学の上に一段の進歩を來らしめた。之の有機化学の進歩は實に科學發達の歴史の上に於て最も光輝あるものの一つである。然し此の構造化学全盛の時代には Berzelius の理論は顧みられぬ様になつた。然しながらこの構造説又は Bond theory (價標説) は無機化合物に用ゐる無意義になる事が多い。H—H O=O

と云ふ形に SO_4H_2 を書いて見ると $\text{H}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{O}-\text{H}$ となつてこの二つの H は

イオンになる。四つの O の中二つは構造の異つたものとなる。然しこれは確實に証明が出来ぬ。尙ほこの構造式を善いとした處で



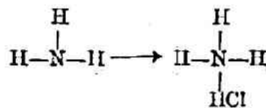
と類似式の



には如何なる構造式を與へるか。又



に對して



とかけば NH_4Cl の四個の H は N に對して全く同様の關係では無くなり實驗上の事實と相反する事となる。此の無機錯化合物の構造に對して Werner (1893) は新しい配位説を稱導して構造化学上又一段と新しい進歩を來らした。此の Werner の説は近頃の Lewis 等の説に含められるのでこゝには解説を除く。

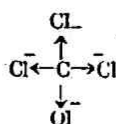
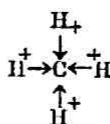
偖て有機化合物にも電氣的分極説を用ゐんとする試みもせられた。それは有機物の不分極性 (Non-polar) は分子内に分極が中和されてゐると考へた。

圖で示したならば

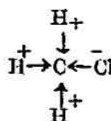
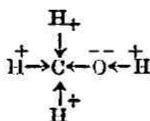
(158)

附

録



處が次の様の場合には



と記されはならず。C原子が三個の陰原子價を有し同時に一個の陽原子價を持つと云ふ事は不都合である。

然し物理学の方面で電子の研究が段々進歩して瓦斯のイオン又電解質のイオンの性質から考へて原子と原子との結合の場合即ち原子價は電子によつて結合せられるものと見られ其處に原子價電子(Valency electron)の存在を否む事が出来なくなつて來て此處に一度葬られた Berzelius の Dualistic theory が再び形を變へて現はれて來たのである。而して近時原子價論の組み立てられる様になつた。

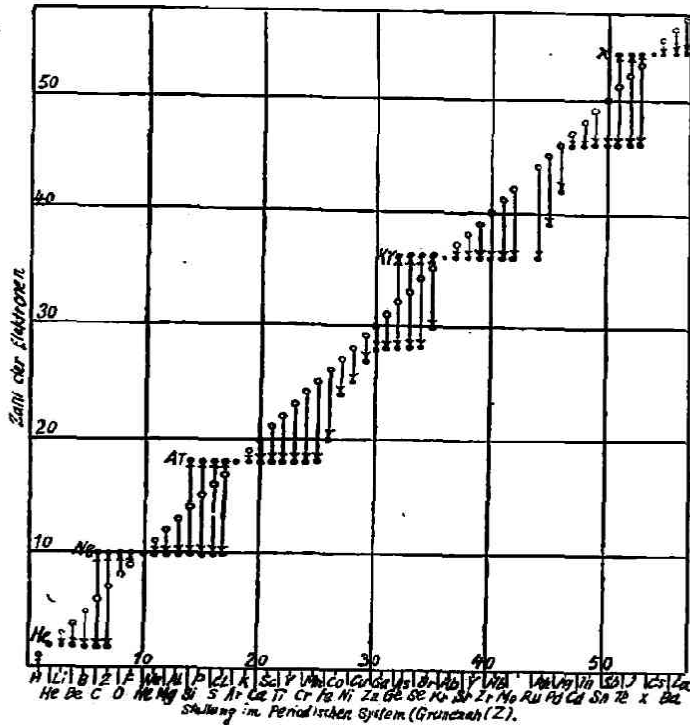
歴史的に見れば Stark (1910) の原子價説を説かならねのであるがこれを除いて直に 1916 年米の G.N. Lewis, 獨の Kossel が大戦中兩人各獨立に發表した原子價説から述べ様と思ふ。Lewis 及び Kossel の説は一言に云へば八個電子の法則と云ひ得様ふ。(Lewis は近時に至つて八個電子の法則と云ふより二個電子法則の方が尙ほ深い意義があると述べて居るが之は後に述べる處で自ら明かになる。) ことに Lewis-Kossel の説の大體を述べ様ふ。

Bohr の水素の原子模型では原子核に一個の陽電荷を有してゐると考へてゐる。水素以上原子量表によつて

He	Li	Be	B	C	N	O	F
(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)

と原子核の電荷を増加してゐる。その數を原子番號と云ふ。

第一圖

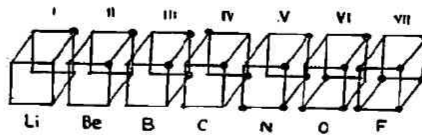


第一圖に於て此の原子番號を横軸にとり原子核の周りに廻る電子の數を縦軸に取れば勿論一つの直線にて示される。栞て各元素の原子の電子の消失又は補獲し得る極大數を指示する時は大抵不活性瓦斯 He, Ne, Ar, Kr, X, Nt (Rd Em) の電子の數になる。即ち不活性瓦斯の外側の電子の數は八個であつて他の元素の原子も此の八個の電子環を有する時安定となるものと考へられる。之が即ち八個電子の法則である。G. N. Lewis は已に 1902 年から此の考を持つてゐた。而して始めて 1916 年に發表したのであるが Lewis は此の電子の配列を六面體の各點にあるものとした。

(160)

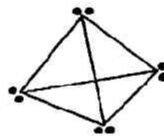
附 録

第 二 圖

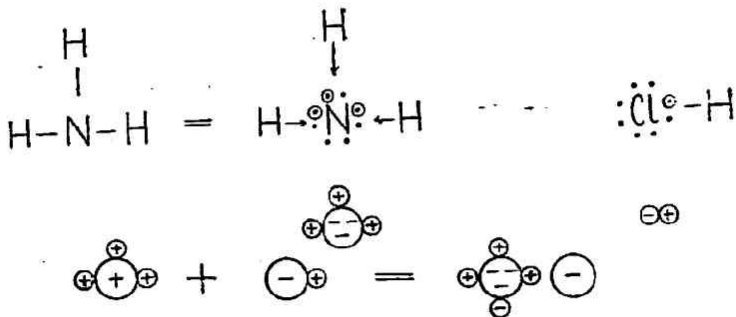


Langmuir はこの Lewis の考を發展せしめて Octet Theory を作りあげて六面體の角に電子の配列が安定のものとのべたが然し物理的何故にこの電子の排列が安定かは説明出来ぬ。其の後 Lewis は電子の排列が必しも六面體の角にあるを必要とは主張してゐぬ。例へば正四面體の頂點にあつてもよい。然し原子價電子は常に二個對に存在してゐる事が必要であると述べた。これは二個電子の法則と云ふべきで尙後にのべる。

第 三 圖



偖て此の如く八個の電子殻が安定であると見る時は原子價を全く電氣的に説明が出来る。



附

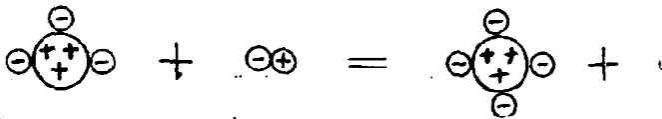
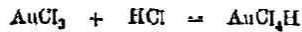
録

(161)

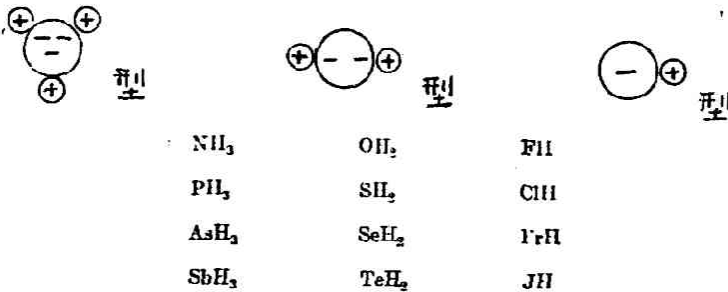
黒點は電子を示す。→⊙は他の原子より捕へたる電子。⊕⊖等は電子の出入にて生じた原子の電荷。

上述の圖示で NH_4Cl が NH_4^+Cl^- のイオンに解離する事が明かに説明せられる。之を Lewis の式に記せば $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} : \text{N} : \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right) \text{Cl}$ 之は皆て Werner 配位構造式

として與へた $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \text{N} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right) \text{Cl}$ に全く一致してゐる。 AuCl_4H の如き構造式から見ても NH_4Cl と同様と思へなかつたものが全く同様に説明がつく。



今陰性元素の水素に対する化合物を比較して見る。



陰電荷の原子の電荷の多い程水素原子の結合力が強い。上表の右の方は水素イオンを放ちやすく強い酸であり左の方は弱酸である。又上表は上より下に進む程原子容積が大になつて水素原子の結合力が減して酸性度が強くなる。一例を舉ぐれば

	K
OH_2	10^{-14}
SH_2	10^{-7}

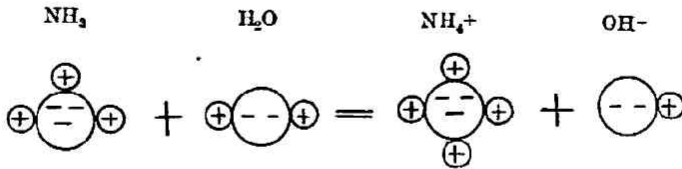
(162)

附 録

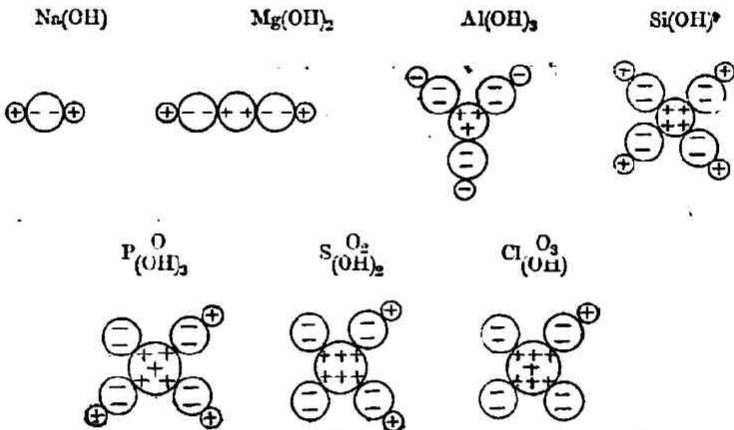
SeH_2 1,7.10⁻⁴

TeH_2 10⁻²

酸として解離恒数は漸次増加する。即ち酸性度が弱くなる。 NH_3 の様なのは水素に対して結合力が強く水溶液中で却つて H_2O の水素を取つて OH^- なるイオンを生ぜしめるのである。



水酸化物及び酸素酸の関係も原子の電荷より見る時は明かになる。



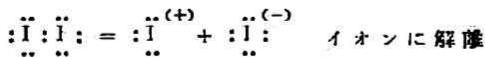
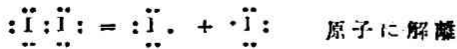
Na(OH) の OH は分離しやすく水素のイオンを出さない。然し中心原子の電荷の増加に従つて OH イオンを分離する事が難くなり S(OH)_2 , Cl(OH) の如きは却つて H イオン分離しやすく強酸となるのである。

上述の新しい形の Dualistic Theory は八個電子法側に皆従つてゐる。 Cl_2 は

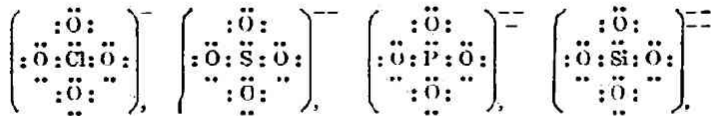
$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$

又は $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}$ 其の他 $\text{H:}\ddot{\text{O}}\text{:}\text{H}$, $\text{Na:}\ddot{\text{O}}\text{:}\text{H}$, $\text{H:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}$ 又は $[\text{H}]^+[\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}]^-$

と示す事が出来る。沃度の分子は



又上述の酸素酸は



の様にかける。即ち在來の Bond を電子の一對で置きかへればよい。原子と原子との結合力が何時も電子の一對で行はれると云ふのが Lewis の二個電子の法則である。偖て此の如く化學上より見たる原子價の考へが近時發達して來た物理學上よりの原子構造とその様に相關聯するであるふか。

Bohr はかれの水素原子模型より出發して量子數か 1, 2, 3, 4.....なる場合の電子の運動を考慮し且つ各元素原子よりの X 線のスペクトラムの結果を用ひて各元素の原子に於ける電子の配列を示した。其の後 Stoner の改正があり Mo Leunan 其の他の人々が現在與へてゐる原子内電子の配列は次表に示す如くである。

	K	L	M	N	O	P	Q
	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ 6 ₄ 6 ₅ 6 ₆	7 ₁ 7 ₂
1 H	1						
2 He	2						
3 Li	2	1					
4 Be	2	2					
5 B	2	2 1					
6 C	2	2 2					
7 N	2	2 3					

(164)

附

録

	K	L	M	N	O	P	Q
	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ 6 ₄ 6 ₅ 6 ₆	7 ₁ 7 ₂
8 O	2	2 4					
9 F	2	2 5					
10 Ne	2	2 6					
11 Na	2	2 6	1				
12 Mg	2	2 6	2				
13 Al	2	2 6	2 1				
14 Si	2	2 6	2 2				
15 P	2	2 6	2 3				
16 S	2	2 6	2 4				
17 Cl	2	2 6	2 5				
18 A	2	2 6	2 6				
19 K	2	2 6	2 6	1			
20 Ca	2	2 6	2 6	2			
21 Sc	2	2 6	2 6 1	2			
22 Ti	2	2 6	2 6 2	2			
23 V	2	2 6	2 6 3	2			
24 Cr	2	2 6	2 6 5	1			
			(4)	(2)			
			(3)	(2 1)			
25 Mn	2	2 6	2 6 5	2			
			(4)	(2 1)			
			(3)	(2 2)			
26 Fe	2	2 6	2 6 6	2			
			(5)	(2 1)			
			(4)	(2 2)			
27 Co	2	2 6	2 6 7	2			
			(6)	(2 1)			
			(5)	(2 2)			
			(10)				
			(9)	1			

附

録

(165)

	K	L	M	N	O	P	Q
	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ 6 ₄ 6 ₅ 6 ₆	7 ₁ 7 ₂
28 Ni	2	2 6	2 6 8 (7)	2 (2 1)			
			(6)	(2 2)			
29 Cu	2	2 6	2 6 10 (9)	1 (2)			
30 Zn	2	2 6	2 6 10	2			
31 Ga	2	2 6	2 6 10	2 1			
32 Ge	2	2 6	2 6 10	2 2			
33 As	2	2 6	2 6 10	2 3			
34 Se	2	2 6	2 6 10	2 4			
35 Br	2	2 6	2 6 10	2 5			
36 Kr	2	2 6	2 6 10	2 6			
37 Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
38 Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
39 Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
40 Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
41 Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
42 Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
				(4)	(2)		
				(3)	(2 1)		
				(2)	(2 2)		
				(1)	(2 3)		
43 Mn	2	2 6	1 6 10	2 6 6	1		
44 Ru	2	2 6	1 6 10	2 6 7	1		
				6	(2)		
				(5)	(2 1)		
				(4)	(2 2)		
				(2)	(2 4)		
				(1)	(2 5)		
45 Rh	2	2 6	1 6 10	2 8 6	1		

[166]

附

録

	K	L	M	N	O	P	R
	1,	2,2 ₂	3,3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ 6 ₄ 6 ₅	7 ₁ 7 ₂
				(7)	(2)		
				(6)	(2 1)		
				(5)	(2 2)		
46 Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10			
				(9)	(1)		
				(8)	(2)		
				(6)	(2 2)		
47 Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
48 Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
49 In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
50 Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
51 Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
52 Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
53 J	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
54 X	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
55 Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
56 Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57 La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
58 Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2	
59 Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6 1	2	
60 Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6 1	2	
61 Il	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6 1	2	
62 Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6 1	2	
63 Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6 1	2	
64 Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2	
65 Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 8	2 6 1	2	
66 Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6 1	2	
67 Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6 1	2	
68 Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6 1	2	
69 Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6 1	2	

附

録

(167)

	K	L	M	N	O	P	Q
	1,	2,2,	3,3,3,	4, 4, 4, 4,	5, 5, 5,5,5,	6,6,6,6,6,	7,7,
70 Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6 1	2	
71 Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
72 Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
73 Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2	
74 W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2	
					(2)	(2 3)	
					(1)	(2 3)	
75 Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2	
76 Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2	
					(5)	(2 1)	
					(4)	(2 2)	
77 Jr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
					(6)	2 1	
					(5)	2 2	
					(10)		
78 Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 8	2	
					(6)	2 2	
79 Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
					(9)	(2)	
					(8)	(2 1)	
80 Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
81 Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
82 Hb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
83 Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
84 Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
85 EkaI	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
86 Nt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87 EkaCs	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
88 Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
89 Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2

(168)

附

録

	K	L	M	N	O	P	Q
	1,	2, 2,	3, 3, 3,	4, 4, 4, 4,	5, 5, 5, 5, 5,	6, 6, 6, 6, 6,	7, 7,
90 Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2
91 Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 3	2
92 U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 4	2
118	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 10	2 6

こゝに K, L, M, N.....は電子殻を示すもので各全量子数或は主量子数が 1, 2, 3, 4.....なるものである。而して此等の殻は又副殻に分かたれる。一般の記號は n であるが主量子数を示し l は副量子数或はアチムート量子数と云ひこの副量子数は決して主量子数より大になり得ぬものである。最初に Bohr の與へた表は不活性瓦斯の八個電子殻の安定と云ふ事を口當にして配列されてゐたが今では各殻に於て電子の最大数は下の式にて示されるものとしてゐる。

$$2(2k-1)$$

l は副量子数、 k は副量子数 1, 2, 3, 4.....に従ひ電子最大数又は安定なる配置は 2, 6, 10, 14,.....であり L, M, N,.....各殻の電子の最大数は $\sum_{k=1}^n 2(2k-1)$ で示され Langmuir の電子殻の数としてあげた $2n^2$ に一致する。上表の電子の配列は凡てこの考に基いて擧げたものである。

猶て若し上述の電子配列を認める時には今迄の八個電子安定の考へを改めて 2, 6, 10, 14,.....電子配列安定とせねばならぬから原子と原子との結合の際の電子配列の移動に就ても幾分今迄の考を幾分改めたばならぬ。こゝに Nivern の與へた考へて分子の電子配列、從つて原子價の問題を少し考へて見様ふ。

先づ N_2 , O_2 等の分子に就て考へて見る。

N の電子配列は $\begin{Bmatrix} 1 & 2, 2 \\ 2 & 2 & 3 \end{Bmatrix}$ 電子殻 2_2 は 6 個の電子があつて始めて安定故一方の原子の電子殻 2_2 の 3 個が他に移つて 2_2 の 6 個殻を完成すると見る。

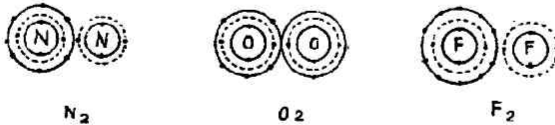
附

録

(189)

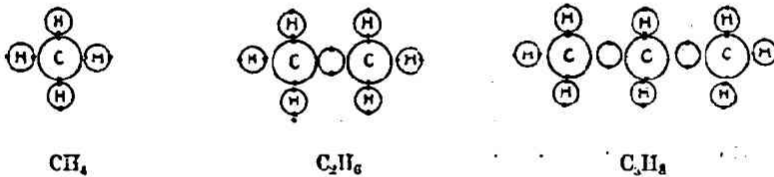
之は分子内の原子が對稱を失ふ事から帶スペクトラムの理論に合致せないかも知れぬ。然しもしこの考を許すならば次の様な形で書ける。

第 四 圖



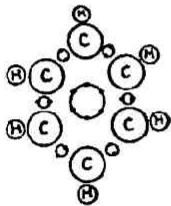
F_2 其の他のハロゲンの分子が10個の電子環を有とする時10個の電子環は副量子 $k=3$ の場合なれば其の分子は可なり不安定でなくてはならぬから此の點は疑問がある。然しNi e₁の考へて面白いと思ふのは炭素化

第 五 圖



合物の如く炭素と炭素との間の結合に2個電子環を考へてゐる。ベンゼ

第 六 圖



ンの如きは中央に6個電子環を考へてゐる。二個電子環が原子と原子との結合にあつがるはすでにLewisの述べた二個電子の法則であつて此の事には深い意義がある様に思はれる。

何れにして原子論の電子の配列は動力學的の模型から出發してゐるが其の結果を靜的電子の配列と見

て化學原子價の問題が解せられる様である。分子に於ける電子の配列は尙ほ今後の研究を俟たねばならぬ事が多く化學原子價の問題もなほ今發達の途中にある處である。

(昭和二年九月記す)