第 18 回加藤記念講演

電解質溶液化学の進歩-特にイオンの溶媒和について

大瀧 仁志

1 序 論

電気化学は電解質の化学であり、対象とする物質の大部分は溶液相に存在している。溶媒に用いられる物質はさまざまあるが、その大半は水である。そして電流の運搬をになう物質はイオンである。

イオンは裸のままでは溶液相に存在しえない。なぜならばイオン間の静電的相互作用に打ち勝ち、正・負イオンを分離させるエネルギーの供給が必要であり、イオンの溶媒和エネルギーがその役割を担っている。電気化学は溶媒和して溶液中に存在するイオンが電子と反応する現象を研究する分野であるので、イオンの溶媒和に関する研究は電気化学におけるもっとも基本的な問題である。

2 Arrhenius 時代

Arrhenius が電離説¹⁾を発表してから 1 世紀が流れた。それまでは電解質は溶液中でイオンには解離しておらず、電気分解を行おうとして電流を流すとき、そこに生ずる電場によって始めて正・負イオンに解離するものと考えられていた。

1887 年に Arrhenius は『電離説』を発表した。この説は当時はなかなか受け入れられず、また Arrhenius 自身も静電的に強く結び付いている正・負イオンがどのような力によって分離することができるか説明することができなかった。Arrhenius の電離説は van't Hoff や Ostwald の支持によってようやく世の中に受け入れられるようになった。しかしなお正・負イオン間の相互作用を打ち消すためのエネルギーの根源については当時は謎に包まれていた。

3 電解質溶液化学の勃興と隆盛 (1920-1950 年代)

20 世紀初頭には van't Hoff, Kohlrausch, Arrhenius, Ostwald など溶液化学に関連した化学者が続々と輩出した。その多くは電気化学的手法を武器として近代化学の扉を開いてきている。

このころ、すなわち 1920 年代当時の電解質溶液化学に関するもっとも重要な研究の一つは Debye と Huckel による電解質溶液の活量係数に関する研究であろう²⁾。この理論は平衡論的観点からのみならず、溶液の電気伝導性やイオンの拡散といった非可逆的過程の物理量の理論に関しても貢献した。また溶媒和に関する Born の理論³⁾はその式の単純さと水以外にもアルコールなどの非水溶媒にうまく適用される理論として、電解質溶液化学者に歓迎された。しかしこれらの理論においては水はすべて一定の物理的性質をもった連続媒体と考えられており、媒体としての水には分子論的概念は導入されていない。

4 1957 年の Faraday Discussion

イオンの周囲に存在する水分子に、イオンと強く結合している水分子とそうでない水分子の 2 種類を考えるという、単純な 2 状態モデルを導入するということはむしろ自然におこなわれた。Bockris もそれに一役買った研究者である⁴⁾。かれは 1 次の水和、2 次の水和という考えを導入し、また 1 次水和している水分子はイオンに結合したまま動かない (permanent hydration) と考えた。この考えが正しくないことは Eigen らが水和水分子の交換反応速度を決定して⁵⁾明らかにした。

1957 年はしばしば溶液化学のルネッサンスの年といわれる。イギリス王立化学会が誇る、伝統のある Faraday Discussion はしばしばエポック・メイキングなイベントをおこなう。溶液化学にとって 1957 年の Faraday Discussion はまさにそのような年であった。1957 年は Arrhenius の電離説 70 周年に当る。この年にアメリカの Frank と Wen⁶⁾ およびロシアの Samoilov⁷⁾ が同時に、またまったく独立にイオンの水和に関する考察を発表した。Frank-Wen は構造形成、構造破壊という用語を導入し、Samoilov は通常の水和(特に正の水和とは呼んでいないが)に対して、水構造が壊されるようなイオンに対して「負の水和」という用語を提案した。かれらの考察は合理的で、今日でも全体像としては受け入れられ得る描像として認識されているが、構造破壊の領域の存在はまだ構造化学的には十分に確認されてはいない。またこのようなモデルから発生した「疎水的構造形成」という言葉の構造化学的証拠もまだ不十分である。

5 イオンの水和

イオンの水和に関する研究の第 1 期は 1930-1940 年代であったとみることができる。この時代には今日用いられているような手法の多くはまだ開発されていなかったため、その研究手段は熱力学や熱動力学的な古典的手法が主体であった。

イオンの水和数の決定法にはさまざまな方法が適用された (Table 1)。

これらの方法のうち、古典的な手法はいずれも電解質全体の水和数を求めようとする段階ですでに不十分な仮定を含んでおり、さらに各成分イオンに水和数を分割する段階でさらにかなり任意な仮定を導入しており、今日では信頼すべき結果とは考えられていない。1960 年代に入り、NMR を用いた研究が行われるようになってきた。今日の溶液化学の知識では、NMR の測定によって求められた陽イオンの水和数は、交換反応速度の大きいアルカリ金属イオンや一部の多価イオンを除けばほぼ妥当な値を与えているとされるが、陰イオンの水和に関しては全く合理的な値が示されていない。

Table 1 Methods for studies on ionic hydration and the hydration shells to be studied.

Method	Region
1. Diffraction (X-ray, neutron)	Mainly the 1st. shell. When the isomorphous substitution method was applied, the 2nd. shell can be studied.
2. X-ray absorption (EXAFS, XANES)	The 1st. shell.
3. Electron diffraction	The first shell of ions in quickly frozen solution (solid).
4. Computer simulations (Molecular dynamics, Monte Carlo)	The 1st. and 2nd. shells.
5. Spectroscopies	
a. Visible, ultraviolet, and infrared spectroscopies	The 1st. shell.
b. Raman spectroscopy	The 1st. shell.
c. NMR (chemical shift, line broadening)	The 1st. shell.
d. Mossbauer spectroscopy	The 1st. shell.
6. Thermodynamics	
a. Enthalpy and entropy of hydration.	Not clear.
b. Compressibility	Mainly the 1st. shell.
c. Activity	Mainly the 1st. shell, but not clear.
d. Vapor pressure, boiling and melting points.	Mainly the 1st. shell, but not clear.
e. Density	Not clear.
f. Solubility, salting out	Mainly the 1st. shell, but not clear.
7. Mobilities	
a. Transport number	Not clear.
b. Mobility, diffusion coefficient	Not clear.
8. Reaction kinetics	
a. Isotope dilution	The 1st. shell.
b. NMR	The 1st. shell.

イオンの水和数に関するもっとも信頼性の高い値は溶液 X 線回折法によって求められた。また水分子のイオンに対する配向については、イオン-酸素原子間距離 (X 線回折によって求められる) のみならず、イオン-水素原子間距離 (X 線回折法では求められない) に関する情報が必要である。

中性子散乱の測定は今日では溶媒と構造の研究よりもむしろ中性子の準弾性散乱 (Quasi-Elastic Neutron Scattering, QENS) を利用した水素原子等の軽い原子の動的挙動の観測に重点が向けられている。

溶液 X 線回折法の他に、今年では X 線の吸収端のスペクトルの解析からイオンの溶媒和構造を研究する手段が開発されている。これは X 線吸収端微細構造解析法 (Extended X-Ray Absorption Fine Structure; EXAFS) と呼ばれており、今日ではシンクロトロン放射光の利用が普及したために、広く利用されるようになってきている。

6 計算機シミュレーション法

こういった実験的手法のほか、近年急速に発展してきたのが計算機を用いたシミュレーション法である。溶液化学に適用される計算機シミュレーション法には大別して分子力場法 (Molecular Mechanics; MM) およびモンテ・カルロ法 (Monte Carlo; MC) の 2 つがある。これらの手法はすべて計算によるものであるから、つねにその結果の妥当性をチェックすることが必要である。そのチェックのための実験的データのかなりの部分は溶液 X 線回折法から得られた構造化学的結果から提供されているのが実情である。

7 イオンの水和に関する構造化学考察

イオンの水和構造や水和水分子の動的挙動についてはすで

に相当の蓄積がみられている。とくに単原子イオンの水和に関する構造化学的 (静的) 知見についてはほぼ完成された感がある。一方動的知見に関しては水和水分子の交換反応速度などについてはかなりの知識が得られている。これらのデータについてはすでにいくつかの成書⁸⁻¹⁴⁾ や Chem. Rev.^{15,16)} などの総説にまとめられている。

Fig. 1 は単原子イオンについて、イオンの水和数が決定されているものを示した (太枠内: 文献 16 参照)。今日では単原子イオンとして水溶液中に存在しうるほぼすべてのイオンの水和構造が決定されている。

中性子回折の結果によれば、水分子は必ずしもイオンの中心に双極子を向けて結合するのではなく、むしろ陽イオンに対しては双極子をいくらか傾けて結合していると観測されている ($\theta = \sim 50^\circ$; θ は $M \cdots O$ の直線と水分子の双極子とのなす角)。陰イオンに対する水分子の配向に関しては回折測定からはあまり明確な結論は得られていないが、分子動力学シミュレーションの結果によれば、 $X \cdots H-O$ 結合はほぼ直線的に配列している ($\Psi = 0-10^\circ$; Ψ は直線 $X \cdots H$ と $H-O$ とのなす角)。この値は Cl^- イオンに対して実測された結果とよく一致している (Cl^- : $\Psi = 0-6^\circ$)。

8 水和水分子の動的挙動

水和水分子の動的情報は主として反応速度論や動力学的研究からもたらされる。NMR 測定や水素原子に対する中性子弾性散乱測定 (QENS) あるいは分子動力学シミュレーション法 (MD) などが有力な手段となっている。

τ_{H_2O} はバルクの水分子の移動に関する滞在時間であり、およそ $(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-12}$ 秒程度と観測されている。 τ_0 および τ_H は第 1 水和圏における水分子中の酸素原子および水素原

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	n
1 H																	2 He	1
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5
55 Cs	56 Ba	57 71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6
87 Fr	88 Ra	89 103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	7
																		6
																		7

Fig. 1 Ions whose hydration structure have been determined by X-ray and neutron diffraction methods are shown within thick frames. Elements shown by open letters are those whose names have been decided at the 1997 IUPAC General Assembly.

子の滞在時間を示す。 τ_0 は同じ族に属するイオン (たとえばアルカリ金属イオン間やアルカリ土類金属イオン間) ではイオン半径が大きくなるほど小さくなる。この結果は Samoilov が考察した結果と一致する。また第 1 遷移元素に見られる不規則性は反応機構論から考察されている結果とよく対応している。

このように水和している水分子は固定されているのではなく、たえず外側の水分子と入れ替わっている。イオンの水和水分子交換反応速度定数の多くは NMR の測定により求められている。また、交換反応速度定数の温度依存性から反応の活性化のエンタルピー ($\Delta H^\ddagger$) と活性化のエントロピー ($\Delta S^\ddagger$) が求められる。反応速度の圧力依存性からは反応の活性化体積 ($\Delta V^\ddagger$) が求められる。また反応の活性化エントロピーと活性化体積から反応機構が推定されている。しかし反応の活性化パラメータと反応機構との間に明確な理論付けがなされているわけではなく、その解釈は全く図的表現を一步も出していない。

9 高温・高圧、超臨界状態におけるイオンの水和

イオンの水和反応に及ぼす温度・圧力依存性を知る上で、高温・高圧領域におけるイオンの水和に関するデータの蓄積は重要である。さらに超臨界領域における研究は基礎化学上の興味のみならず、反応工学的興味からも関心がもたれている。

水は臨界点 ($t_c = 374.2^\circ\text{C}$, $p_c = 22.1\text{ MPa}$) で 0.3228 g cm^{-3} の密度しかもたない。このような「希薄」な水のなかでは電解質は容易には溶解しえないし、イオン対も生成しやすくなる。たとえば常温付近では Sr^{2+} イオンは 7.3 個の水分子と結合していると報告されたが¹⁷⁾, 385°C , 27 MPa では水の密度はおよそ 0.4 g cm^{-3} 程度に希薄になっており、ここでは Sr^{2+} は 3.5 個の水分子としか結合していない¹⁷⁾。また NiBr_2 水溶液¹⁸⁾ では Ni^{2+} 当たり 6.1 個結合していた水分子

が 425°C , 690 bar (68.1 MPa) で 0.4 mol dm^{-3} 溶液中ではわずか 2.6 個しか結合しておらず、相当量の $\text{Ni}^{2+}\text{-Br}^-$ イオン対 (Ni-Br 原子間距離は 240 pm) の生成が認められている。この溶液の密度は 0.65 g cm^{-3} で、通常の場合に比べて約 $2/3$ 程度にまで減少している。

10 非水溶液中のイオンの溶媒和

多くの電解質は水に比べて非水溶液中ではあまり溶解しないので、非水溶液中におけるイオンの溶媒和構造に関する研究は水溶液中の研究にくらべてはるかに少ない。しかし、物理化学的あるいは非水溶液における物質製造や電解などの工業的見地から非水溶液系の重要性が認識されるようになってくると、反応のもっとも基本となるイオンの溶媒和構造に関心が向けられるようになり、観測手段の発展とともに、非水溶液中のイオンの溶媒和に関する研究例が増加してきた。しかし研究例としてはまだ Ag^+ (DMF, DMSO, AN 中), Co^{2+} (DMF, AN, 1, 2 の液体アミン), Ni^{2+} (AN), Cu^{2+} (DMF), ランタノイド(III) (DMF, DMA) など数例の報告があるにすぎない。

11 混合溶媒中におけるイオンの選択溶媒和

これまで混合溶媒を用いて電解質溶液の電気伝導度や粘性率を測定する研究は多く行われてきたが、これらの結果が溶液の誘電率や粘度の組成変化から単純には説明できない場合が多かった。多くの等誘電率あるいは等粘性率の混合溶媒でも、2 溶媒の混合により新たな溶媒分子間相互作用により、混合溶媒の誘電率や粘性率に加成性が成立しないのが普通である。さらに、イオンと溶媒の相互作用が 2 成分溶媒のそれぞれの溶媒分子で同一ではないので、イオンの溶媒和圏の組成 (モル分率 x) が溶媒組成 (x) とは異なった、いわゆる選択溶媒和を起こす。そのため、溶媒和イオンと溶媒との間の

分子論的摩擦などは溶媒組成によって複雑な変化をすることになる。しかしイオンの選択溶媒和に関する分子レベルでの知見はきわめて乏しい。また選択溶媒和に関する定量的な考察はこれまでほとんど行われていない。

われわれは溶液 X 線回折法を用いてイオンの第 1 配位圏に存在する溶媒分子の組成を決定し、溶媒組成の変化にともなうイオンの溶媒和圏における溶媒分子の組成の変化を観測した。選択溶媒和に関する定量的な考察を行うために、われわれはバルク (B) の溶媒組成と配位圏 (SS) における溶媒組成を比較する尺度として、つぎのような量を提案した¹⁹⁾。

$$K_{\text{PSQ}} = \frac{[A]_{\text{SS}} / [B]_{\text{SS}}}{[A]_{\text{B}} / [B]_{\text{B}}} = \frac{\bar{x}_A / (1 - \bar{x}_A)}{x_A / (1 - x_A)} \quad (1)$$

K_{PSQ} を選択溶媒和指数 (Preferential Solvation Quotient) と呼ぶことにする。この式で、 K_{PSQ} が 1 より大きい場合にはイオンは溶媒 B に比べて溶媒 A に選択的に溶媒和することを示す。

ジメチルホルムアミド (DMF)-アセトニトリル (AN) 混合溶媒中における銀(I)イオンの溶媒和圏における AN のモル分率 $\bar{x}_{\text{AN}}$ をバルクの AN のモル分率 x_{AN} に対してプロットしたのが Fig. 2 a である。

各点はほぼ $K_{\text{PSQ}} = 2$ としたときの計算値と一致する。いま、イオンの選択溶媒和の相違をイオンの溶媒和ギブズ自由エネルギー ΔG^0_{solv} の相違によるものと考え、その差 $\Delta \Delta G^0_{\text{solv}}$ をイオンの水からそれぞれの溶媒への移行のギブズ自由エネルギー $\Delta G^{\text{tr}}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Solvent})$ から求めたとすると、

$$-RT \ln K_{\text{PSQ}} = \Delta \Delta G^0_{\text{solv}} = \Delta G^{\text{tr}}_{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AN}) - \Delta G^{\text{tr}}_{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}) \quad (2)$$

となる。報告されている $\Delta G^{\text{tr}}_{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AN})$ および $\Delta G^{\text{tr}}_{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF})$ のそれぞれの値⁹⁾を用いると $\Delta \Delta G^0_{\text{solv}} = -2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。一方、 $K_{\text{PSQ}} = 2$ としたときの $-RT \ln K_{\text{PSQ}}$ の値は -1.7 kJ mol^{-1} となり、両者はきわめて近い値となる。すなわち、イオンの選択溶媒和は第 1 義的にはイオンの溶媒和ギブズ自由エネルギーの差として与えられることがわかる。

ジメチルスルホキシド (DMSO) と AN の混合溶媒中では、銀(I)イオンは混合溶媒和イオンとして存在する。DMSO 中では銀(I)イオンは $[\text{Ag}(\text{dms})_4]^+$ イオンとして存在するが、溶媒和している 4 個の DMSO 分子のうち、1 個は S 原子で、他の 3 個は O 原子で結合している¹⁹⁾。この溶液に AN を

添加して AN 分子が銀(I)イオンに結合する場合には、S 原子で配位していた DMSO 分子が AN 分子によって置換される。 $[\text{Ag}(\text{dms})_3(\text{an})]^+$ イオンが主成分として存在する溶媒組成は DMSO : AN = 1 : 1 で、銀(I)イオンに対しては DMSO が強く選択的に溶媒和する。しかし、一旦 S 原子で結合していた DMSO 分子がとれてしまうと (すなわち O 原子で配位している DMSO 分子のみになると)、DMSO の選択溶媒和性は急に低下してしまう。その様子を $\bar{x}_{\text{DMSO}}$ に対する x_{DMSO} のプロットと K_{PSQ} の値を用いて Fig. 2 b に示した。

このプロットから算定される K_{PSQ} の値は DMSO 濃度が高く DMSO 分子が S 原子で配位している場合には非常に大きな値 (≥ 100) となる。しかし S 原子配位の DMSO 分子が置換されたあとは DMSO の選択性はたかだか $K_{\text{PSQ}} = 2-3$ 程度になってしまう。銀(I)イオンの $\Delta G^{\text{tr}}_{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMSO})$ は $-34.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるので⁹⁾、 $\Delta \Delta G^0_{\text{solv}} = \Delta G^{\text{tr}}_{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMSO}) - \Delta G^{\text{tr}}_{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AN})$ の値は $-11.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。 $K_{\text{PSQ}} = 100$ としたときの $-RT \ln K_{\text{PSQ}}$ の値は $-11.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。

カルシウムイオンが DMSO と DMF の混合溶媒中に存在すると、 Ca^{2+} イオンはやや DMSO により選択的に溶媒和される (Fig. 2 c)¹⁹⁾。このプロットから算定される K_{PSQ} の値は約 2 で、したがって $-RT \ln K_{\text{PSQ}}$ は約 -1.7 kJ mol^{-1} となる。カルシウムイオンの水から DMSO および DMF への移行のギブズ自由エネルギーの報告はないが、アルカリ金属イオンでは $\Delta \Delta G^0_{\text{solv}}$ の値がおおよそ -0.5 kJ mol^{-1} (Rb^+) から -5.0 kJ mol^{-1} (Li^+) の範囲にあるので⁹⁾、もし Ca^{2+} イオンにおいてもほぼ同程度の値をとるとすれば、 K_{PSQ} の値は $\Delta \Delta G^0_{\text{solv}}$ の値から推定される選択溶媒和の程度とよく一致していることになる。

このように選択溶媒和指数はイオンの選択溶媒和の程度を見積もる簡単で重要な指数となるが、その値は単純な溶媒和反応においては純溶媒に対する溶媒和ギブズ自由エネルギー、あるいは移行のギブズ自由エネルギーから容易に算定されることになる。また、 K_{PSQ} の値が報告されている $\Delta \Delta G^0_{\text{solv}}$ の値から算定される数値と大きく異なる場合には、イオンの溶媒和反応において特異的なイオン-溶媒相互作用あるいは特異的な溶媒-溶媒相互作用が存在することを示唆するものとなる。

12 結 語

イオンの溶媒和に関する研究は古くて新しく、溶液の化学

Fig. 2 Graphical presentations of preferential solvation of ions. K_{PSQ} denotes the preferential solvation quotient, x and $\bar{x}$ are mole fractions of the solvent indicated by subscripts in the first coordination sphere of the ion and in the bulk, respectively. Broken lines are calculated solvent composition by using the K_{PSQ} values indicated in the figure. Open circles are experimental values. (a) Ag^+ -DMF-AN system, (b) Ag^+ -DMSO-AN system, (c) Ca^{2+} -DMSO-DMF system.

におけるもっとも基本的問題であり、常に研究者の関心を呼ぶテーマである。水溶液の問題から非水溶液に視野が拡大されると、水溶液の研究だけではよくわからなかった現象が一層よく理解できるようになる。また単一溶媒系から混合溶媒系に溶媒系の次元が拡張されるとさらに興味ある問題が浮かび上がり、新しい研究課題が生じてくる。イオンの溶媒和の問題は溶液の化学のみならず、電気化学、分析化学、物理化学、あるいは工業化学や環境化学の分野の基盤的研究課題である。今後はさらに緻密な研究により、広い温度、圧力、溶媒系に関しての研究が続けられ、多くの興味ある成果は見い出されていくであろう。

紙数の都合で水和イオンの構造化学的データを記載することができなかったが、詳細については文献16を参照されたい。

謝 辞

われわれの研究は長年にわたる多くの共同研究者、学生諸君らの協力のもとに展開されてきたものである。また一方、多くの方々がさまざまな形で支援してくださった。それらの方々のお名前を一々示すことはできないが、加藤記念講演を終わるに当たっては、とくにご支援、ご鞭撻くださった故武井武先生、故山崎貞一氏、故向正夫先生のお名前を挙げることを忘れることはできない。また名古屋大学、東京工業大学、分子科学研究所、立命館大学のそれぞれの研究室で研究遂行に協力してくださった、共同研究者の方々ならびに学生諸君の協力に深く感謝の意を表するものである。

文 献

- 1) S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, **1**, 631 (1887).
- 2) P. Debye and E. Huckel, *Phys. Z.*, **24**, 185, 305 (1923).
- 3) M. Born, *Z. Physik*, **1**, 45 (1920).
- 4) J. O'M. Bockris, *Quat. Rev.*, **3**, 173 (1949).
- 5) M. Eigen and L. DeMaeyer, *Z. Elektrochem.*, **59**, 986 (1955).
- 6) H. S. Frank and W.-Y. Wen, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 133

(1957).

- 7) O. Ya. Samoilov, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 141 (1957); O. Y. サモイロフ著, 上平 恒訳, イオンの水和, 地人書館 (1976).
- 8) J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, Eds., *Modern Electrochemistry, Ionics*, 2nd Ed., Vol. 1, Plenum, New York, N.Y. (1998).
- 9) Y. Marcus, *Ion Solvation*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (1985).
- 10) J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Ltd. New York, N.Y. (1978).
- 11) B. E. Conway, *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, Elsevier, Amsterdam (1981).
- 12) J. Burgess, *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interactions*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1988).
- 13) 大瀧仁志, 溶液化学, 裳華房 (1985); 溶液の化学, 大日本図書 (1987); イオンの水和, 共立出版 (1990).
- 14) M. Magini, Ed., G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, and G. Pinna, *X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions: Hydration and Complex Formation*, CRC Press, Boca Raton, Florida (1988).
- 15) Y. Marcus, *Chem. Rev.*, **88**, 1475 (1988).
- 16) H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev.*, **93**, 1157 (1993).
- 17) D. M. Pfund, J. G. Darab, J. L. Fulton, and Y. Ma, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13102 (1994).
- 18) S. L. Wallen, B. J. Palmer, and J. L. Fulton, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4039 (1998).
- 19) Unpublished data.

著者プロフィール

氏名：大瀧 仁志 Hitoshi OHTAKI
 所属：立命館大学理工学部化学科
 (〒525-8577 草津市野路東1-1-1)
 役職：教授，理工学研究所長
 東京工業大学名誉教授，日本学術会議
 第4部会員
 趣味：オペラ鑑賞，水泳，美味探索

編集委員会ページ

第400回編集委員会報告

第400回編集委員会が平成11年5月14日、電気化学会会議室（東京都千代田区）にて開催されました。主な議事内容は次のとおりです。

1. 会誌発行状況
2. 投稿論文について
3. Vol.67 No.7~8について
4. 依頼原稿について
5. 2000, 2001年企画について
6. 依頼原稿について
7. 特集について
8. 測定法について
9. 読物について
10. Headlineの企画について
11. 論文特集号について
12. 解説記事の英文執筆要領等の整備について
13. 論文担当委員の編集作業について
14. 編集委員の号担当について